

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **2MGE Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Benoit VION-DURY**

Thèse dirigée par **Marian CHATENET** et  
codirigée par **Laure GUETAZ**

préparée au sein du **LEPMI, 1130 av de la piscine, 38402 SMH**  
dans **IMPEP2 (Ingénierie- Matériaux Mécanique Energétique**  
**Environnement Procédés Production)**

# Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC

Thèse soutenue publiquement le **09 Décembre 2011**,  
devant le jury composé de :

**Dr. Jacques FOULETIER**

Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble, Président, HDR

**Pr. Christophe COUTANCEAU**

Professeur, Université de Poitiers, Poitiers, Rapporteur, HDR

**Dr. Sandrine BERTHON-FABRY**

Docteur, Mines ParisTech, Sophia-Antipolis, Rapporteur, HDR

**Dr. Serge BESSE**

Ingénieur, Helion Hydrogen Power, Aix en Provence, examinateur

**Pr. Marian CHATENET**

Directeur de thèse, Professeur Grenoble-INP, HDR

**Dr. Laure GUETAZ**

Codirectrice de thèse, Ingénieur CEA Grenoble



---

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »*

*Albert Einstein*

---

# Remerciements

---

Ce rapport marque la fin de trois années de thèses qui ont été très enrichissantes à la fois en connaissances, en voyages et en rencontres.

En tout premier lieu je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse Marian Chatenet pour le temps qu'il m'a donné et la patience dont il a fait preuve. Son management et sa rigueur scientifique resteront pour moi des modèles pour la suite. Je remercie aussi particulièrement Laure Guétaz (elle aussi) pour sa rigueur scientifique et son souci du détail. Elle a tenu un rôle primordial tout au long de ces travaux.

Je tiens ensuite à remercier les différents membres de mon jury de thèse : Christophe Coutanceau du laboratoire LACCO de Poitiers et Sandrine Berthon-Fabry des Mines ParisTech pour avoir acceptés de rapporter ce travail de thèse ; ainsi que Serge Besse de la société Hélion pour avoir accepté de l'examiner. Enfin, je remercie Jacques Fouletier d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Ayant passé la plupart de mon temps au LEPMI, j'ai une pensée pour tous les permanents et étudiants que j'ai pu croiser au cours de mon séjour. En particulier aux « habitants » du 348, dans le passé (et ça remonte à loin : Mica, Roulio, Chrystelle, Fabrice, bien sur ma 2eme mère Belen, et mon poulain Pierre-Marie), le présent (Zuzhen et Bruno) et le futur. Qu'il reste le plus beau bureau du LEPMI ! Je pense aussi aux autres thésards avec qui j'ai partagé les galères pendant ces années, Benoit, Nico, et puis jusqu'à la fin, Manu (on en a bavé mais on l'a faite cette formation !), Thiago, Pascal (bonne chance pour la fin) et bien sur Julien (la star de l'ECS). Enfin j'aimerais remercier particulièrement Fred, Guy, Claire, Augustine et Ricardo pour leurs rôles respectifs dans l'équipe/labo et leur contact avec les thésards.

A MINATEC, j'aimerais remercier Cyril Cayron pour m'avoir accueilli dans son équipe. Equipe de la plateforme Nanocarac à qui je souhaite bonne chance pour la suite, à tous ces membres, permanents, techniciens ... J'ai une pensée particulière pour Guillaume, avec qui j'ai pu partager beaucoup en début de thèse. Je ne peux passer à la suite sans écrire le nom d'Alex dit Tany pour tous les bons moments passés devant un MEB ou une descente.

Au CEA, j'ai une pensée particulière à tous les membres de l'équipe LCPEM. Et en particulier mes anciens colocataires de bureau, Jenny, et Nassim, et à Nicolas Guillet pour ses conseils toujours appréciables en toutes circonstances. Mais je n'oublie pas les autres thésards et techniciens avec qui j'ai profité de belles pauses café et de pots en tous genre pour différentes occasions, ils sont bien trop nombreux pour tous les citer.

A Liège je tiens à remercier tout particulièrement Nathalie Job du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège qui m'a permis de réaliser des expériences intéressantes et m'a accordé beaucoup de son temps pendant ce séjour. Je veux aussi remercier René Pirard, qui m'a transmis ses connaissances avec bonne humeur, ainsi que tous les membres du labo qui m'ont fait visiter aussi bien leurs locaux que leurs bars locaux.

---

A Sao Carlos, je tiens à remercier particulièrement le Professeur Fabio Lima, et « Scooby » pour m'avoir accueillis dans des conditions optimales ainsi que tous les étudiants, thésard, post doctorants et techniciens de l'Instituto de Química de São Carlos mais aussi mes colocataires de la « Republica ».

C'est sans compter qu'en dehors du travail, de nombreuses personnes ont énormément comptées pour moi au cours de ces trois excellentes années. Je pense à mes parents, Marion, Seb, papa Hervé et kiky, Ced et Auré, Nathalie et William, Dom, Jacques, Fred et Charlotte, Belen et Lorenzo et tous les enfants.

Bien sur j'aimerais finir par la meilleure, celle sans qui cette thèse aurait été beaucoup plus difficile, Chrystelle.

Je m'excuse d'avance auprès de ceux que j'aurai omis de citer dans l'instant, alors Merci à tous.



# Sommaire général

---

<b>Notations et abréviations</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I - Etat de l'art</b>	<b>11</b>
<b>I. Généralités et principes des Piles à Combustible</b>	<b>13</b>
A. <i>Economie de l'hydrogène et de la pile à combustible</i>	13
B. <i>Principes de la Pile à Combustible type PEMFC</i>	14
1. Principe	14
2. Mécanismes des réactions mises en jeu dans les couches actives	16
a) A l'anode	16
b) A la cathode	17
3. Constituants principaux d'une pile à combustible	17
a) La membrane	17
b) Les couches actives (électrodes)	19
c) Les couches de diffusion	25
d) Les plaques bipolaires	25
e) Le stack (empilement) et le système	26
<b>II. Phénomènes de vieillissement dans les piles à Combustible</b>	<b>27</b>
<i>Avant propos</i>	27
A. <i>Corrélation entre vieillissement et pertes de performances</i>	28
1. Etudes réalisées en PEMFC	29
2. Etudes réalisées en cellule électrochimique	31
a) Potentiel constant	32
b) Cyclage en potentiel	32
B. <i>Mécanismes de dégradation du carbone et du catalyseur</i>	35
1. Mécanismes d'agglomération/coalescence	36
a) Corrosion du carbone	36
b) Migration et Coalescence	39
2. Mécanismes de dissolution électrochimique du platine	39
a) Mécanisme d'Ostwald	43
b) Dissolution et précipitation dans la membrane (ou sur l'anode)	44
<b>Conclusion</b>	<b>45</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre II - Méthodes expérimentales : présentation, limites et influences</b>	<b>51</b>
<b>I. Caractérisation Electrochimique en milieu liquide</b>	<b>53</b>
A. <i>Présentation de la cellule d'électrochimie en milieu acide liquide</i>	53
B. <i>Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel</i>	54
1. Adsorption/désorption d'hydrogène	55
2. Détermination de la surface active par CO stripping	58
3. Marqueurs de l'électrochimie	59
C. <i>Présentation des tests de vieillissement</i>	61

<b>II. Caractérisations physiques</b>	<b>63</b>
A. <i>Méthodes physiques couplées à l'électrochimie : le DEMS</i>	63
1. Principe	63
2. Présentation de la cellule de caractérisation	65
3. Présentation des essais de DEMS	65
4. Limites de la technique	66
B. <i>Caractérisation microstructurale par microscopie</i>	67
1. Microscopie Electronique à Balayage	67
2. Microscopie Electronique en Transmission	68
3. Préparation et observation des échantillons	70
4. Identical Location Microscopie Electronique en Transmission	71
5. Marqueurs tirés des observations par microscopie	75
<b>III. Le catalyseur de la Couche Active</b>	<b>77</b>
A. <i>Evolution des marqueurs en fonction des mécanismes de vieillissement</i>	77
1. Corrosion du carbone	78
2. Migration/coalescence sur le carbone	79
3. Mûrissement d'Ostwald	79
4. Dissolution et précipitation (hors de la couche active)	80
5. Récapitulatif et précautions	81
B. <i>Catalyseurs de l'étude</i>	81
<b>Conclusion</b>	<b>86</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>87</b>
<b>Chapitre III - Artefacts de mesure</b>	<b>89</b>
<b>I. Effet de l'observation par microscopie électronique</b>	<b>91</b>
A. <i>Contamination dans un microscope</i>	91
1. Chauffage au TEM JEOL 3010	91
2. Chauffage au SEM LEO 1530	96
B. <i>Détérioration du catalyseur Pt/C sous le faisceau d'électrons</i>	98
1. Décomposition du support carboné	99
2. Agglomération/coalescence des nanoparticules sous le faisceau	102
C. <i>Conclusions et précautions</i>	105
<b>II. Effet de la mesure électrochimique</b>	<b>105</b>
A. <i>Effets liés à la nature de la grille de microscopie</i>	105
1. Choix de la grille	106
2. Influence de la grille de microscopie sur les données électrochimiques	107
B. <i>Effet de l'électrolyte</i>	108
C. <i>Effet du CO stripping sur la mesure</i>	112
1. Etude préliminaire, l'effet du CO stripping	112
2. Etude complémentaire, effet des paramètres	116
3. Discussion	120
<b>Conclusion</b>	<b>123</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>124</b>

## **Chapitre IV - Effets des paramètres de vieillissement 127**

<b>I. Résultats</b>	<b>129</b>
A. <i>Gammes de potentiels</i>	129
1. Potentiel de corrosion du carbone	129
2. Effet du potentiel en potentiostatique	136
3. Effet du potentiel lors de sauts de potentiel	137
4. Conclusions	146
B. <i>Période des sauts de potentiel</i>	146
1. Effet du temps passé à 0,1 V et 0,9 V	146
2. Effet de la période des sauts sur les données électrochimiques	149
3. Conclusions	152
C. <i>Durée du vieillissement</i>	152
D. <i>Différences entre les catalyseurs.</i>	154
1. Comparaison en DEMS de 3 catalyseurs commerciaux	154
2. Comparaison E-tek/Tanaka sur des essais longs	156
3. Conclusions	159
E. <i>Influence du gaz de bullage</i>	159
1. Effet du gaz sur les vieillissements	159
2. Mesures DEMS en présence d'argon et oxygène	163
3. Conclusion	164
<b>II. Conclusion</b>	<b>165</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>169</b>

## **Conclusion 173**

## **Annexe 1 - Guide des expériences 179**

<b>A. Préparation des embouts d'électrode</b>	<b>180</b>
1. L'embout d'électrode	180
2. Cycle ultrasons	180
3. Polissage	181
4. Préparation encre	181
5. Dépôt encre	181
<b>B. Préparation de la cellule électrochimique</b>	<b>181</b>
1. Préparation d'une solution d'acide sulfurique	181
2. Montage de la cellule	181
3. Manipulation du potentiostat	182
<b>C. Manipulation en microscopie</b>	<b>183</b>
1. Manipulation des grilles	183
2. Localisation de zones en ILTEM	184
3. Précautions à prendre avec les microscopes	186
<b>Bibliographie</b>	<b>187</b>

## **Annexe 2 - Elaboration et caractérisation d'un catalyseur innovant 189**



<b>I. Elaboration de catalyseurs sur carbone Xérogel</b>	<b>190</b>
A. <i>Synthèse du carbone Xérogel</i>	190
1. Imprégnation	191
2. Limites de la technique	193
<b>II. Porosité du carbone</b>	<b>193</b>
A. <i>Principe de la porosimétrie mercure.</i>	193
B. <i>Présentation de l'Isotherme d'adsorption-désorption d'azote, BET</i>	196
<b>Conclusion</b>	<b>201</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>201</b>
<b>Annexe 3 - Développement d'une cellule sèche UMEC</b>	<b>203</b>
<b>I. Présentation de l'Ultra Micro Electrode à Cavité</b>	<b>204</b>
<b>II. Présentation de la Cellule sèche</b>	<b>205</b>
A. <i>Etude bibliographique</i>	205
B. <i>Présentation de la cellule sèche développée</i>	206
<b>III. Premiers résultats expérimentaux</b>	<b>209</b>
<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>212</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>213</b>
<b>Annexe 4 - Récapitulatif des essai</b>	<b>215</b>

# Notations et abréviations

---

$E$ :	Potentiel électrique (V)
$E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ :	Potentiel standard d'un couple Oxydant/Réducteur (V)
$I$ :	Courant électrique (A)
$j$ :	Densité de courant rapportée à l'aire géométrique, $\text{A cm}^{-2}$
$j_{\text{Pt}}$ :	Densité de courant rapportée à l'aire spécifique de platine, $\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$
$\eta$ :	Surtension électrochimique, V
$S$ :	Surface géométrique, $\text{cm}^2$
$C_{\text{dc}}$ :	Capacité de double couche (F ou $\text{F cm}^{-2}$ )
$F$ :	Constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )
$M$ :	Masse molaire, $\text{g mol}^{-1}$
$n_{\text{e-}}$ :	Nombre d'électrons échangés dans une réaction électrochimique
$R$ :	Constante des gaz parfaits ( $8,31451 \text{ J K}^{-1}$ )
$v_b$ :	Vitesse linéaire de balayage en potentiel, $\text{mV s}^{-1}$
$X_{\text{ads}}$ :	Espèce X adsorbée sur une surface ( $X = \text{CO}, \text{H}, \text{O}, \text{OH}\dots$ )
$K^*$ :	Constante de cellule du DEMS
$N$ :	Efficacité du transfert en DEMS
$D$ :	Diamètre
AFM :	Atomic Force Microscopy, Microscope à force atomique
AME :	Assemblage Membrane Electrodes
BET :	Brunauer Emmett et Teller (Méthode / Théorie de)
BSE :	Back-scattered electrons, électrons rétro diffusés
CA :	Couche active
CMTC :	Consortium des Moyens Technologiques Communs
CV :	Cyclic Voltametry : Voltampérométrie cyclique
DEMS :	Differential Electrochemical Mass Spectrometry, spectrométrie de masse électrochimique différentielle
DOE :	Department Of Energy
DRX :	Diffraction des Rayons X
ECS :	Electrode au Calomel saturé
ECSA :	Electrochemical surface Area, Surface Active Electrochimique
FE-SEM :	Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy, microscopie électronique à balayage avec un canon à effet de champ
GDL :	Gas Diffusion Layer, couche de diffusion des gaz
HOR :	Hydrogen Oxidation Reaction, réaction d'électrooxydation de l'hydrogène
HRTEM :	High Resolution Transmission Electron Microscopy, Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution

ILTEM :	Identical Location TEM
MQ :	Eau produite par Millipore Elix <sup>®</sup> et MilliQ gradient <sup>®</sup> , 18,2 MΩ cm, TOC < 3 ppb
ORR :	Oxygen Reduction Reaction, réaction d'électroreduction de l'oxygène
OCV :	Open circuit Voltage, tension en circuit ouvert
PAC :	Pile A Combustible
PEMFC :	Proton Exchange Membrane Fuel Cell, pile à combustible à membrane échangeuse de proton
RDE :	Rotating Disk Electrode, électrode à disque tournant
RHE :	Reversible Hydrogen Electrode, électrode réversible à hydrogène
SE :	Secondary Electron, électrons secondaires
SEM :	Scanning Electron Microscopy, microscopie électronique à balayage
STEM HAADF :	Scanning Transmission Electron Microscopy High Angle Annular Dark Field, MET en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle
TEC10 E505E :	Catalyseur de la société Tanaka TKK, Pt/C chargé à 50 % en masse Pt/(Pt+C), déposé sur un noir de carbone de grande surface active (800 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
TEM :	Transmission Electron Microscopy, microscopie électronique en transmission
XPS :	X-ray Photoelectrons Spectrometry, spectrométrie de photoélectrons X

---

# Introduction générale.

---

Les piles à combustible dites à basse température telles que les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC, pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) sont des systèmes électrochimiques ouverts prometteurs en vue de produire de l'électricité pour des applications nomades ou stationnaires. De nombreuses recherches ont été menées au cours des dernières années dans le but de consolider la technologie. Cependant, plusieurs obstacles entravent encore leur développement technologique et économique. Par exemple, le gain de performances est l'objet de multiples études pour essayer d'optimiser les systèmes. L'intérêt de la science pour la durabilité des matériaux de pile est plus récent, puisque ceux-ci ne paraissaient pas particulièrement dégradables à première vue. Contrairement aux matériaux d'électrodes d'accumulateurs ceux de PAC (Pile à Combustible) ne sont pas censés être modifier en fonctionnement. Cependant la PEMFC correspond à des conditions d'utilisation sévères, et les matériaux sont soumis à des atmosphères particulièrement destructrices qui les endommagent de manière irréversible. Pour surmonter ces difficultés, il est nécessaire de réaliser des tests en pile permettant de définir les caractéristiques générales du vieillissement. Ces mesures, bien qu'incontournables n'évaluent cependant pas l'importance de l'étude des mécanismes en amont, en conditions simplifiées, de manière plus théorique pour réduire les paramètres. Ce travail s'inscrit dans cette dynamique de compréhension des mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de PEMFC.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au catalyseur des couches actives et en particulier à l'étude de leur dégradation. Notre choix c'est tourné vers la technologie actuellement la plus fiable et la plus proche de l'industrialisation, les nanoparticules de platine déposées sur substrat carboné de grande aire spécifique (Pt/C). Nous avons tenté de coupler des techniques reconnues et puissantes de caractérisation, tout en abordant le traitement des données d'une manière innovante.

Le chapitre 1 sera consacré à la présentation succincte du principe de fonctionnement d'une PEMFC. Nous détaillerons ensuite les phénomènes responsables du vieillissement des systèmes PAC que nous utiliserons par la suite. Pour finir nous nous pencherons plus particulièrement sur la dégradation des couches actives telle qu'elle est observée dans la littérature en milieu pile dans un premier temps, puis en milieu électrochimique modèle dans un deuxième temps. Nos expériences s'inspireront de cette même littérature afin d'être originales et pertinentes.

Le chapitre 2 portera sur la description des différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. L'utilisation de techniques couplées à l'électrochimie, telles que la spectrométrie de masse *in situ* (DEMS pour Differential Electrochemical Mass Spectrometry) et la microscopie (TEM/ILTEM pour Identical Location Transmission Electron Microscopy), a permis de comprendre les phénomènes se déroulant à l'interface platine / carbone, et de quantifier les changements de structure des électrocatalyseurs de type Pt/C. Au cours de ce chapitre seront proposés

---

différents marqueurs pertinents pour les techniques électrochimiques et microscopiques. Ces marqueurs permettront dans un premier temps de caractériser de manière très précise un catalyseur à l'état initial. Dans un second temps, leur utilisation permettra de mettre en évidence et quantifier les dégradations advenant au cours du vieillissement, puis d'y associer des mécanismes simples de dégradation, en adéquation avec ce qui est communément observé dans la littérature en milieu modèle (électrolyte liquide) ou PEMFC. Ces vieillissements seront explicités et discutés en regard de la littérature pertinente.

Cependant, la caractérisation n'est pas toujours sans effet sur la mesure, et il semble important de vérifier l'indépendance ou l'effet de la mesure par rapport à l'expérience. Cet aspect est particulièrement important dans le cas présent, dans la mesure où nous souhaitons évaluer en temps réel (en cours puis à l'issue du vieillissement) la nature comme la magnitude des dégradations structurales des électrocatalyseurs Pt/C. En ce sens, le chapitre 3 présentera les différents artéfacts de mesures que nous avons rencontrés au cours de ce travail de thèse et les solutions trouvées pour s'en affranchir. Ainsi les résultats que nous proposerons seront autant que possible indépendants de la technique de mesure.

Le chapitre 4 abordera la durabilité des matériaux Pt/C, en particulier du catalyseur Tanaka TEC10 E50E, dans différentes conditions et tests de vieillissement électrochimiques accélérés. Seront traités les effets du potentiel appliqué à l'échantillon, pour différents profils de vieillissement (sauts ou balayage ou maintien de potentiel, durée de vieillissement,). Pour ces différents vieillissements, les analyses par DEMS nous permettront de suivre plus précisément la corrosion du carbone tandis que les observations par microscopie et les mesures électrochimiques donneront des informations sur la coalescence des nanoparticules. Les effets de la nature du catalyseur (type et surface développée du substrat carbone, chargement en Pt, nature du fournisseur) et des gaz en contact avec l'échantillon (en milieu électrolyte liquide) seront aussi caractérisés. Les mécanismes de dégradation des catalyseurs seront ensuite discutés pour chaque vieillissement à l'aide des marqueurs proposés au chapitre 2, et nous tenterons de proposer un bilan cohérent de ces expériences.

Enfin le manuscrit se clôturera par une conclusion générale quant aux résultats obtenus et énoncera quelques perspectives pertinentes de ce travail.





# Chapitre 1. Etat de l'art

Ce chapitre décrit les problématiques liées aux électrocatalyseurs dans les piles à combustible (PAC) à membrane échangeuse de proton (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel cell). Après avoir posé le contexte technique et économique dans lequel se situent les PEMFC, nous présenterons leur principe de fonctionnement et leurs principaux composants. Nous détaillerons ensuite les phénomènes responsables du vieillissement des systèmes PAC, et pour finir nous nous pencherons plus particulièrement sur la dégradation des couches actives.

<b>I. Généralités et principes des Piles à Combustible</b>	<b>13</b>
A. <i>Economie de l'hydrogène et de la pile à combustible</i>	13
B. <i>Principes de la Pile à Combustible type PEMFC</i>	14
1. Principe	14
2. Mécanismes des réactions mises en jeu dans les couches actives	16
a) A l'anode	16
b) A la cathode	17
3. Constituants principaux d'une pile à combustible	17
a) La membrane	17
b) Les couches actives (électrodes)	19
c) Les couches de diffusion	25
d) Les plaques bipolaires	25
e) Le stack (empilement) et le système	26
<b>II. Phénomènes de vieillissement dans les piles à Combustible</b>	<b>27</b>
<i>Avant propos</i>	27
A. <i>Corrélation entre vieillissement et pertes de performances</i>	28
1. Etudes réalisées en PEMFC	30
2. Etudes réalisées en cellule électrochimique	31
a) Potentiel constant	32
b) Cyclage en potentiel	32
B. <i>Mécanismes de dégradation du carbone et du catalyseur</i>	36
1. Mécanismes de migration/coalescence	36
a) Corrosion du carbone	36
b) Migration et Coalescence	39
2. Mécanismes de dissolution électrochimique du platine	39
a) Mécanisme d'Ostwald	43
b) Dissolution et précipitation dans la membrane (ou sur l'anode)	44
<b>Conclusion</b>	<b>45</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>47</b>





## I. Généralités et principes des Piles à Combustible

### A. Economie de l'hydrogène et de la pile à combustible

Comment résoudre ce paradoxe : augmenter la production d'énergie pour satisfaire la hausse de la demande, tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre ? La solution passe par la recherche d'un vecteur énergétique pouvant être produit à partir de différentes sources d'énergies primaires dites "propres" qui soit transportable, stockable et distribuable, et facilement convertible en énergie électrique sur site. L'hydrogène pourrait être ce vecteur pour les applications stationnaires ou nomades (automobile, électronique portative).

Les PAC (Piles à Combustible) seraient alors le moyen idéal pour convertir cet hydrogène en électricité, sachant que la meilleure stratégie serait de produire l'hydrogène par l'électrolyse à partir d'énergie verte (solaire, éolien...).

En 1839 Sir William Grove découvre le principe de la pile à combustible et démontre comment générer un courant électrique entre deux électrodes de platine à partir de  $H_2$  et  $O_2$ . Plus de cent ans plus tard, en 1953, la première pile industrielle est montée par Francis T. Bacon [1]. Elle délivre 1 kW, puis 5 kW en 1959. Elle servira de base aux futures piles à combustibles Alcalines des missions spatiales Apollo. C'est en 1965 que les astronautes des capsules Gemini utilisent pour la première fois des piles à combustibles (à membrane échangeuse de protons), pour une utilisation concrète. Les piles PEMFC furent inventées au début des années 1960 par Willard Thomas Grubb et Lee Niedrach de la société General Electric. Dans un premier temps, ce sont des membranes en polystyrène sulfoné qui furent utilisées comme électrolytes, jusqu'à l'invention du Nafion® en 1966. Supérieur en performance et durabilité, il allait avantageusement les remplacer. Cependant, les PAC demeurent limitées à une utilisation de niche par leur coût, et restent pendant longtemps des curiosités de laboratoire. Les recherches sur les piles seront même progressivement arrêtées en France au début des années 80 pour des raisons économiques, technologiques et politiques. Ce n'est qu'au milieu des années 90 que les recherches vont reprendre (dans l'automobile notamment) et en 1999 le réseau de recherche technologique "pile à combustible" est créé par l'Etat. Il rassemble de nombreuses entreprises, centres de recherche et universités françaises, dont le CNRS et le CEA. A travers le monde, de nombreux prototypes verront le jour, comme le Bus Citaro, fabriqué par Evobus, présenté en 2002, qui est capable de déplacer 70 passagers. En parallèle, de nombreux constructeurs automobiles font des recherches plus ou moins poussées dans le domaine, qui aboutissent en général à des prototypes, faisant avancer la recherche et connaître la pile à combustible du grand public. Les plus actifs dans le domaine sont : Daimler qui a construit le plus grand nombre de véhicules utilisant une pile à combustible ; General Motors avec HydroGen4 dont les performances s'approchent des voitures à batteries Lithium ; Honda qui commercialise la première voiture de série, au Japon et en Californie, et enfin Toyota qui dispose d'une expérience en hybridation des énergies sur les véhicules de tourisme.

Le développement économique des PEMFC se heurte cependant à un certain nombre de problèmes dont les plus importants sont le coût, la durabilité et le stockage/distribution de l' $H_2$ . Le coût élevé de la pile à combustible est dû en grande partie aux matériaux utilisés. Dans l'Assemblage Membrane Electrode (AME), l'électrolyte revient à plus de 1000 \$ le  $m^2$  [2] et le cours du platine, qui est un métal précieux plus rare que l'or, est passé au dessus des 1800 \$ l'once avant la crise de la dette de 2011 [3], soit plus de 60 € le gramme (1 once = 31,103 g, cf. Figure 1).

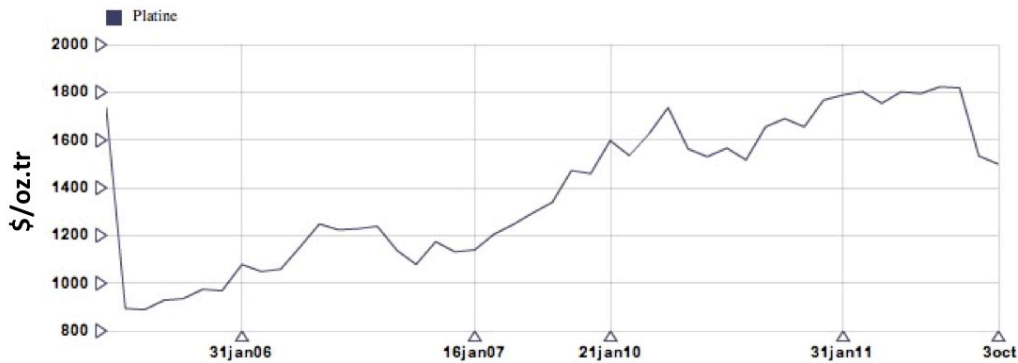


Figure 1. Cours du platine en once fin 2011 d'après [3].

Des recherches ont été faites sur toutes les applications de l'économie de l'hydrogène, en particulier l'infrastructure de production et d'approvisionnement. Ce type d'application souffre toutefois de la concurrence du moteur à explosion, beaucoup plus abouti industriellement. De plus, des problématiques de durée de vie, d'encombrement, de disponibilité du combustible et surtout de coût, restent à surmonter. Par ailleurs les applications stationnaires des PAC sont concurrencées par les réseaux électriques de distribution existant. Toutefois, l'utilisation de la technologie PAC peut s'avérer intéressante dans le cas de sites isolés ou de besoins pour une alimentation d'appoint. Leur emploi à plus grande échelle repose néanmoins sur leur **fiabilité** et leur **durée de vie**. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse.

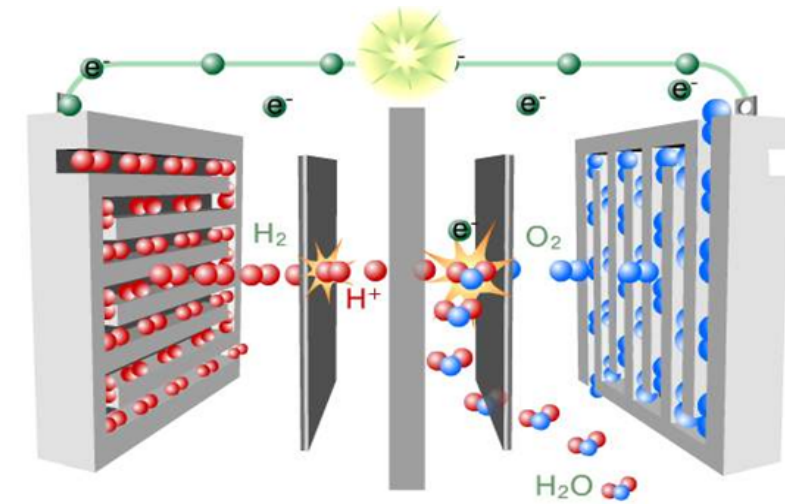
## B. Principes de la Pile à Combustible type PEMFC

A la différence des batteries, les PAC et en particulier la PEMFC sont des **générateurs électrochimiques ouverts** : les réactifs sont stockés à l'extérieur du système. Comme tout système électrochimique la PEMFC comprend deux électrodes, qui sont le lieu des réactions électrochimiques de conversion du combustible en énergie électrique, et un électrolyte. Dans le cas des PEMFC, l'électrolyte est un polymère conducteur ionique et isolant électrique. La cathode, siège de la réduction, constitue l'électrode positive, tandis que l'anode, siège de l'oxydation, constitue l'électrode négative.

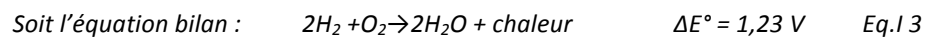
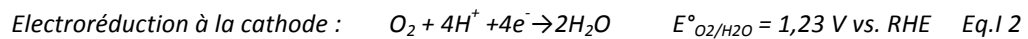
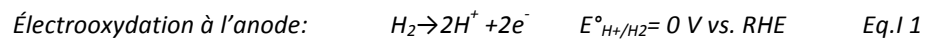
### 1. Principe

Le principe de la pile à hydrogène à membrane échangeuse de protons, présenté dans la Figure 2, repose sur la réaction de formation d'eau à partir de  $H_2$  et  $O_2$  en milieu acide. A l'**anode** (§ I.B.2.a), l'électrooxydation de  $H_2$  (HOR Hydrogen Oxydation Reaction) produit deux protons et deux électrons par molécule  $H_2$  (Eq.1 1). Ceux-ci vont à la **cathode** (§ I.B.2.b) respectivement à travers l'électrolyte et par le circuit

extérieur, afin de participer à l'électroréduction de l'oxygène de l'air, ORR (Oxygen Reduction Reaction), Eq.1 2. Le produit de cette réaction est l'eau (Eq.1 3). De part et d'autres des **électrodes, les couches de diffusion** (§ I.B.3.c) servent à l'apport en réactifs (gaz), au transport des électrons et de la chaleur ainsi qu'à l'évacuation des produits de la réaction (H<sub>2</sub>O et chaleur).



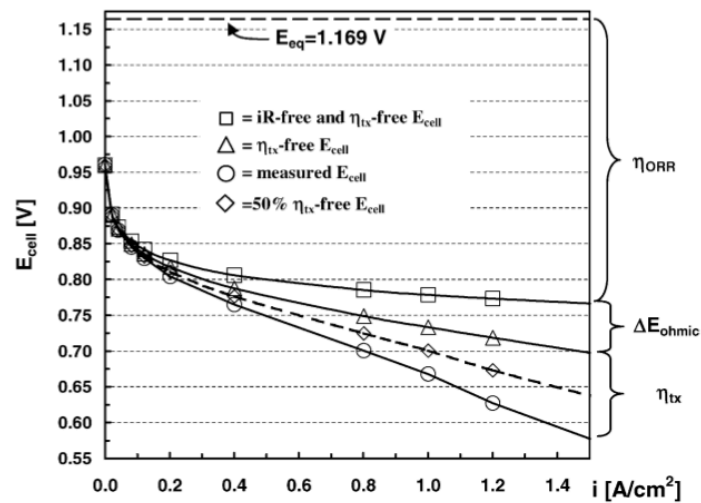
**Figure 2. Schéma de principe d'une PEMFC [4]. En rouge l'atome d'hydrogène et en bleu l'atome d'oxygène, en vert les électrons, et en noir les couches actives où ont lieu les réactions.**



D'un point de vue thermodynamique, la force électromotrice (f.é.m.) théorique ( $E_{i=0}$ ) de cette pile vaut 1,23 V dans les conditions standards (pression, température, humidification). L'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  de la réaction globale, Eq.1 3, qui correspond au travail électrique fourni au milieu extérieur, vaut  $-237 \text{ kJ mol}^{-1}$  à 25°C. Hors équilibre, lorsque la pile débite du courant, il existe des surtensions aux électrodes,  $\eta_a$  et  $\eta_c$  respectivement positives et négatives. Ainsi la différence de potentiel s'écrit (Eq.1 4) :

$$\Delta E(I) = \Delta E_{i=0} - \eta_a + \eta_c \quad \text{Eq.1 4}$$

Les piles sont souvent caractérisées par une courbe de polarisation qui représente leur réponse en tension à un courant imposé (Figure 3). Cette courbe de polarisation fait apparaître la chute de la tension réelle  $E_{\text{cell}} = \Delta E(I)$  par rapport à la f.é.m. théorique ; elle traduit l'irréversibilité des processus d'activation, ohmique et de transport de masse.



**Figure 3. Courbe de polarisation densité de courant-potential pour une PEMFC avec (a) Symboles ronds : performances d'une cellule H<sub>2</sub>/air 50 cm<sup>2</sup> à T=80°C (b) symboles carrés : E<sub>cell</sub> vs. i avec correction de la limitation due au transport de matière et correction ohmique de la courbe (a). (c) Symboles triangulaires : Ajout des pertes ohmiques, ΔE<sub>ohmic</sub> à la courbe de polarisation illustrée sur la courbe (b). (d) Symboles losange: courbe E<sub>cell</sub>/i (a) corrigée de 50% des pertes de transport de masse.**

Il est essentiel de comprendre les différents termes de perte de tension, c'est à dire, de quantifier la contribution de perte de tension à partir de : (i) la cinétique lente de réduction de O<sub>2</sub>, appelé surtension cathodique, η<sub>ORR</sub> ; (ii) les pertes ohmiques, ΔE<sub>ohmic</sub>, causées par les résistances de contact électronique ainsi que la résistance à la conduction de protons à travers la membrane ou le ionomère et des électrons à travers les électrodes ; et (iii) les pertes dues au transport de matière, η<sub>tx</sub>, causées par le transport de O<sub>2</sub> à travers la couche de diffusion et de l'électrode et du transport des H<sup>+</sup> dans le ionomère des électrodes. En général, les pertes cinétiques et de transport de masse à l'électrode d'hydrogène peuvent être négligées [5]. Par conséquent, la tension de cellule, E<sub>cell</sub> d'une pile à combustible H<sub>2</sub>/air peut finalement s'écrire selon l' Eq.1 5:

$$E_{cell} = E_{rev(pH_2, PO_2, T)} - \Delta E_{ohmic} - \eta_{ORR} - \eta_{tx} \quad \text{Eq.1 5}$$

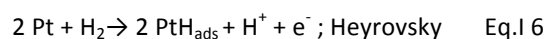
Où η<sub>ORR</sub> est égale à la valeur absolue de la surtension de la cathode [5]. En général, le point de fonctionnement de la pile se trouve dans la zone de densité de courant entre 0,2 et 1,0 A cm<sup>-2</sup> où le compromis rendement/puissance est le plus favorable.

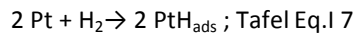
## 2. Mécanismes des réactions mises en jeu dans les couches actives

Les réactions électrochimiques se déroulent dans la zone des couches actives que nous présenterons au paragraphe suivant. Ce paragraphe décrit les mécanismes réactionnels ayant lieu à chacune des électrodes.

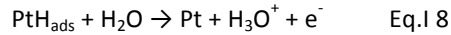
### a) A l'anode

A l'anode a lieu l'électrooxydation de H<sub>2</sub> sur Pt. La réaction anodique Eq.1 1 peut être développée en deux étapes : l'adsorption de l'hydrogène sur le platine selon les mécanismes d'Heyrovsky Eq.1 6 ou Tafel Eq.1 7:





Puis dans un second temps, la réaction avec l'eau pour libérer un proton et un électron (étape de Volmer, Eq.I 8)



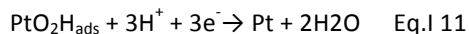
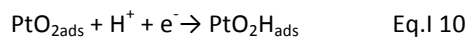
Cette réaction dite HOR est considérée comme rapide sur la surface de l'électrocatalyseur.

**b) A la cathode**

A la cathode l'oxygène s'adsorbe lui aussi sur le platine selon (Eq.I 9)

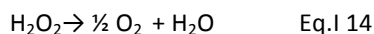
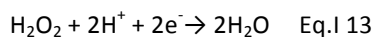
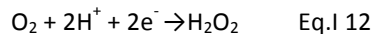


Les protons passent à la cathode en traversant la membrane Nafion®, les électrons par le circuit extérieur, et réagissent avec l'oxygène adsorbé Eq.I 10. La réaction avec les protons et les électrons donne de l'eau et libère la surface de platine, qui devient ainsi à nouveau disponible pour la réaction, comme proposée par Antoine *et coll.* [6] (Eq.I 11).



Le bilan des équations Eq.I 9 à Eq.I 11 donne l' Eq.I 2, et correspond à un mécanisme à quatre électrons par molécule d'O<sub>2</sub>.

Cependant un autre mécanisme à deux électrons est possible [7] ; il induit la production de peroxyde d'hydrogène ( Eq.I 12) et son électroréduction ( Eq.I 13) ou sa décomposition chimique ( Eq.I 14).



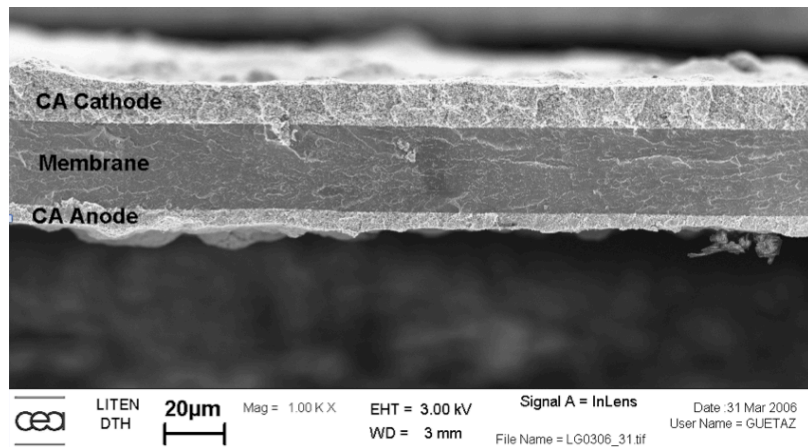
Les étapes cathodiques étant cinétiquement plus lentes que les étapes anodiques, on dit qu'elles sont limitantes.

**3. Constituants principaux d'une pile à combustible**

Les différents constituants de la pile sont, la membrane (§ I.B.2.a), les couches actives (§ I.B.2.b) composées de platine et de carbone, et les couches de diffusion (§ I.B.2.c) qui sont assemblées autour des plaques bipolaires et intégrées dans la cellule unitaire (§ I.B.2.d). Plusieurs cellules unitaires peuvent être assemblées en module (stack, § I.B.2.e), qui sera alors géré par un système complexe (pompe, humidificateurs, ventilateurs de refroidissement, ...).

**a) La membrane**

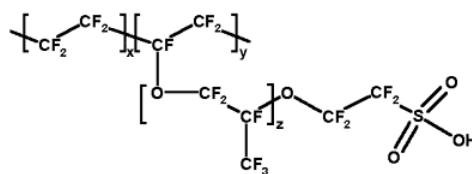
La membrane polymère est au centre de chaque cellule. La Figure 4 présente la coupe d'un AME (Assemblage Membrane Electrode), présentant la membrane au centre.



**Figure 4. Coupe d'un Assemblage Membrane Electrode (Nafion et Pt/C) observé au SEM.**

Cette membrane a pour propriété principale de permettre le transport / l'échange de cations (protons dans le cas présent), donnant son nom à la PEMFC. La membrane doit permettre le transfert des protons de l'anode vers la cathode, mais aussi avoir une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électronique. Depuis la fin des années 60, la membrane la plus utilisée est la membrane Nafion®, qui est actuellement la plus à même de remplir toutes ces caractéristiques. La recherche sur des membranes alternatives au Nafion® (potentiellement moins coûteuses) est abondante [8, 9], mais elles ne seront pas traitées dans ce manuscrit. Le Nafion® est de structure polymérisée et présente des groupements sulfoniques,  $\text{SO}_3^-$  superacides échangeurs de protons (ou d'autres cations de tailles réduites). La concentration typique en groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  est de 1 millimole pour 1,1 g de polymère sec. La structure générique du Nafion® est représentée dans la Figure 5.

L'épaisseur de la membrane polymère échangeuse d'ions est généralement comprise entre 25 et 150  $\mu\text{m}$ . Elle résulte d'un compromis entre divers paramètres : les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméation des gaz, les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication. La résistivité ionique de la membrane polymère conditionne en grande partie la résistance interne d'un générateur et donc le rendement de la pile, même si une portion non négligeable de la résistance interne est imputable aux électrodes et en particulier au ionomère qui entre dans leur composition [5]. La résistivité des matériaux polymères conducteurs de protons dépend de différents facteurs tels que la concentration en groupements ioniques, la température, et le taux d'humidification. C'est cette caractéristique qui montre l'importance de l'humidité relative et de la température de fonctionnement sur les performances de la membrane de la pile.

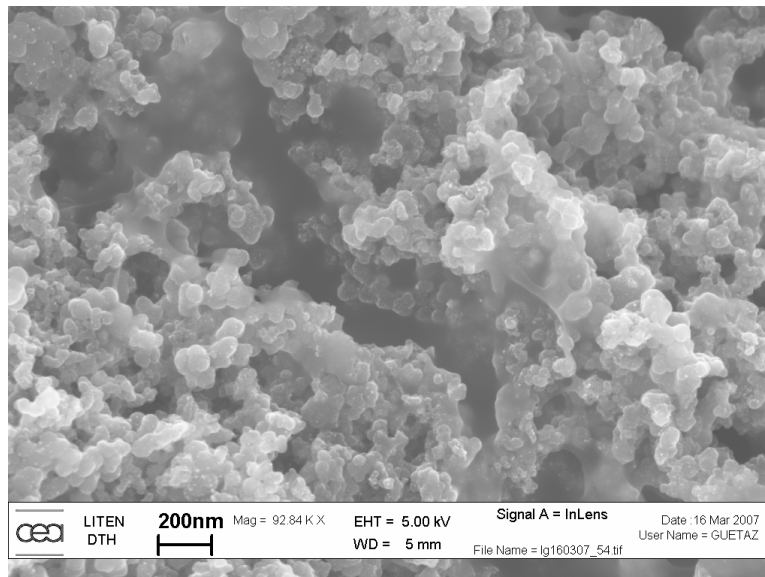


**Figure 5. Structure chimique générique du Nafion®.**

Dans l'absolu, les membranes ne sont pas étanches aux gaz : la perméation des gaz varie en fonction de la nature du gaz, du gradient de pression et des conditions de fonctionnement de la pile. L'utilisation des membranes Nafion® devient problématique à température supérieure à 90°C, notamment à cause de la vaporisation excessive de l'eau qui conduit à l'assèchement de la PEM et de la température de transition vitreuse relativement basse du Nafion® ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ) qui amenuise ses propriétés mécaniques. Enfin, le coût de ces membranes perfluorosulfonées reste un problème de taille puisqu'il est aujourd'hui particulièrement élevé ( $\approx 1000$  \$ par  $\text{m}^2$  pour le Nafion®).

### **b) Les couches actives (électrodes)**

Les électrodes, présentes de part et d'autre de la membrane (Figure 4), sont le siège des réactions anodiques et cathodiques énoncées ci-dessus (§ I.B.1 a et b). Elles doivent combiner plusieurs caractéristiques antagonistes : en plus de supporter le catalyseur de la réaction, elles doivent permettre (i) la diffusion des gaz, c'est à dire l'accessibilité des gaz au catalyseur, (ii) la conduction ionique, *i.e.* le déplacement des protons de l'anode vers la cathode via la membrane grâce à la dispersion d'électrolyte, (iii) et la conduction électronique, *i.e.* le passage des électrons de l'anode à la cathode par circuit extérieur grâce à un support carboné conducteur. Ces couches actives sont donc des milieux poreux et multifonctionnels de structure complexe (Figure 6).



**Figure 6. Image de couche active Pt/C présentant le Nafion® et la porosité réalisée au SEM.**

Ces couches actives sont élaborées par dépôt d'un mélange de poudre de carbone supportant les nanoparticules de platine (la teneur en platine varie entre 0,01 et  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  d'électrode), et d'électrolyte polymère en solution [10]. Une électrode doit être préparée avec pour objectif de posséder dans l'ensemble de son volume la coexistence de zones dans lesquelles le carbone, le platine, le polymère et des pores sont réunis (Figure 7). Il est nécessaire de bien disperser les trois matériaux (dont les teneurs sont déterminés afin d'avoir cette bonne percolation) pour obtenir un maximum de ces zones dites de triple contact (Figure 7), dont la bonne répartition est indispensable aux réactions électrochimiques [11].



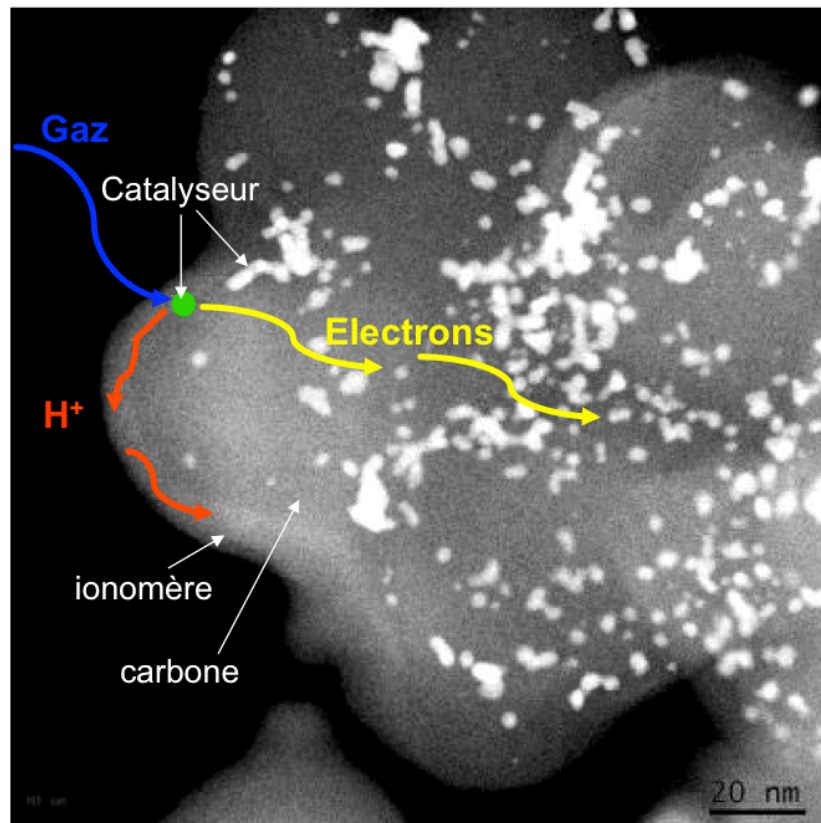


Figure 7. Zone de triple contact Pt/C/Nafion sur une image STEM/HAADF.

(1) Les nanoparticules de platine

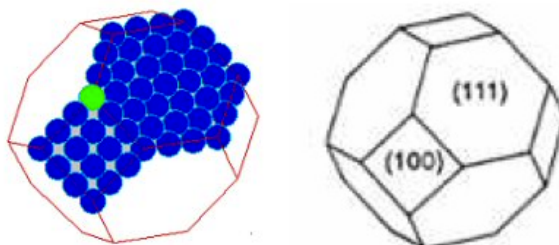
Dans ce paragraphe, nous allons définir au mieux les caractéristiques des nanoparticules de platine qui pourront être utiles pour la compréhension des mécanismes que nous observerons par la suite.

Le platine, matériau cher et rare, joue le rôle d'électrocatalyseur, siège de la réaction ; l'objectif est de maximiser la surface active pour une masse (et donc un coût) donnée de ce métal précieux (cf. § A). Or plus une particule est petite, plus la proportion des atomes en surface est grande en rapport aux atomes de volume ; c'est pourquoi le platine est dispersé sous forme de nanoparticules. Les caractéristiques physiques du platine pur massif sont présentées dans le Tableau 1. Cependant, comme le font remarquer de nombreuses publications dans les années 90 [12-17], les nanoparticules de Pt ont des propriétés considérablement différentes du Pt massif. Les données du Tableau 1 sont donc à prendre avec précaution. Pour exemple, Shandiz *et coll.*[18] ont démontré que la température de fusion du platine varie avec la taille des nanoparticules. Ceci s'explique par les énergies de surface qui sont plus importantes pour des nanoparticules que pour le métal massif. Ainsi, le rapport surface sur volume d'une nanoparticule est non négligeable et la considération de l'énergie de surface devient primordiale pour comprendre les différentes propriétés des nanoparticules.

**Tableau 1. Caractéristiques physiques et physicochimiques du platine massif selon [12].**

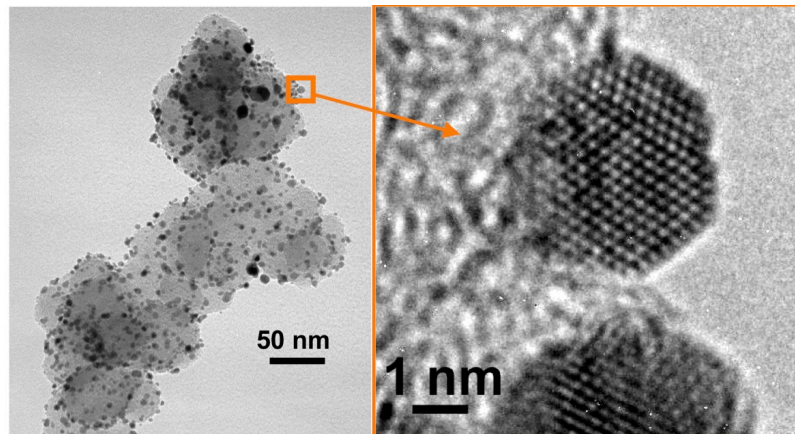
Propriétés atomiques	Numéro atomique	78
	Configuration électronique	(Xe)4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
	Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	195,09
	Rayon atomique (nm)	0,139
	Rayon ionique (nm)	(+4) 0,065
	Degrés d'oxydation	+2 ; +4
Données cristallographiques	Système cristallin	Cubique à faces centrées
	Groupe spatial	F m 3 m
	Paramètre de maille (nm)	0,392
	Nombre de premier voisins	12
	Distance inter atomique (nm)	0,2774
	Nombre d'atomes par maille	4
Propriétés physiques	Electronégativité de Pauling	2,28
	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	21,45
	Température de fusion (°C)	1769
	Température d'ébullition (°C)	3827
	Résistivité (Ω.m)	10,5.10 <sup>-6</sup>
	Conductivité thermique (W.m.°C)	73

Dans le cas d'un réseau cristallin cubique à faces centrées, celui où cristallise le platine, les nanoparticules s'équilibrent sous la forme thermodynamiquement stable d'un octaèdre tronqué. Un schéma des différentes faces d'une particule cubo-octaédrique est présenté dans la Figure 8. La structure présente huit faces hexagonales d'orientation cristalline {111} et six faces carrées orientées {100} qui sont représentées en bleu.

**Figure 8. Faces {100} et {111} d'une nanoparticule cubo-octaédrique.**

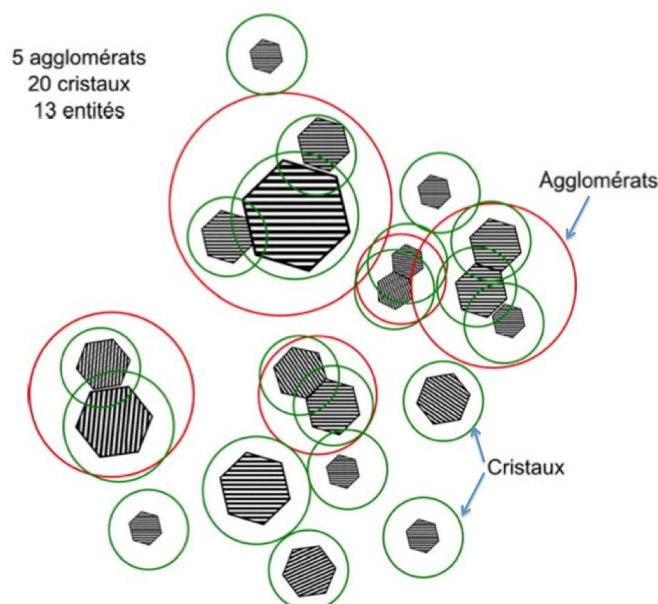
Cette considération, bien que théorique, a une importance majeure puisque le rapport entre les différentes faces va varier en fonction de la taille des particules [13]. En outre, les énergies d'adsorption ou de dissociation des espèces à la surface des nanoparticules vont dépendre de la coordination des sites de surface. Ce biais conduit au désormais classique « effet de taille » des nanoparticules mis en évidence pour la réduction de l'oxygène [13, 14, 16, 17] ou l'oxydation de CO [19]. D'un point de vue durabilité, les recherches de Komanicky *et coll.* [20] vont aussi dans le sens d'une importance majeure de la morphologie des nanoparticules sur la dissolution, comme nous le verrons dans la partie suivante.

L'observation d'un catalyseur en TEM Haute Résolution (HRTEM) montre bien le caractère cristallin et facetté des nanoparticules (Figure 9).



**Figure 9. Image HRTEM d'un catalyseur Pt/C.**

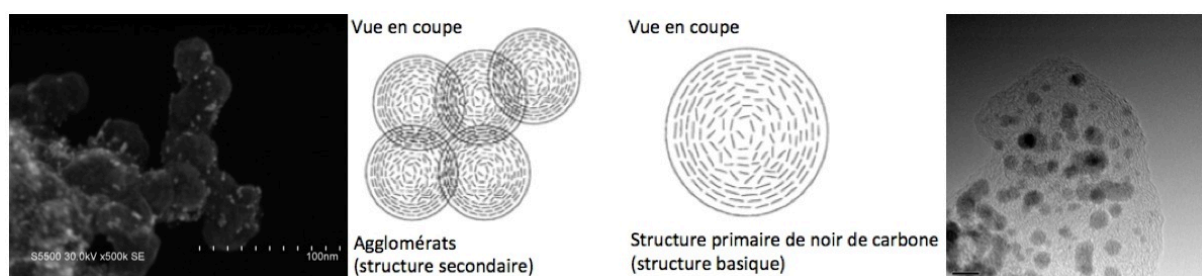
L'utilisation de poudres de nanoparticules de Pt/C, électrocatalyseur classique de PEMFC, conduit souvent à l'agglomération du Pt. Sur les images TEM conventionnelles, il n'est pas toujours facile de différencier par contraste une nanoparticule d'un agglomérat. Sellin [21] définit de manière claire les différentes entités (qui sont des objets métalliques dont la structure cristallographique n'est pas précisée). Les termes de cristal ou cristallite désignent des zones cristallines définies, isolées ou présentes au sein d'agglomérats. L'agglomérat désigne quant à lui un assemblage de cristallites indépendamment de la taille, et du nombre de cristallites de la structure. Ces définitions sont illustrées dans la Figure 10, qui présente de manière synthétique toutes les formes de cristaux qui peuvent être rencontrés dans un échantillon d'électrocatalyseurs de Pt/C. Ces remarques auront une influence au moment du traitement des images de microscopie que nous verrons au chapitre 2.



**Figure 10. Schéma des différents types de cristallites et agglomérats présentés dans [21].**

(2) Le carbone support

Le matériau support des couches actives des PEMFC est en général le noir de carbone (carbon black). Ces carbones sont des billes de 30 à 100 nm liées entre elles par des interactions de Van Der Waals pour former des agglomérats de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres de longueur (Figure 11). La structure de billes est quasi-organisée à l'ordre local, avec la présence de nano-domaines graphitiques (espace inter plan de graphène de l'ordre de 0,35 nm) séparés les uns des autres par des régions amorphes. Ces nano-domaines graphitisés sont organisés en couches incurvées et parallèles formant une structure concentrique appelée « oignons » [22]. La morphologie et la granulométrie du carbone vont avoir une influence importante quant à la surface spécifique de ces grains.



**Figure 11. Structure schématique des grains de carbone [22] et photo illustrative en SEM et TEM de nanoparticules de platine supportées sur des noirs de carbone.**

La surface des particules de carbone est composée de plans (et des bords de plans) de graphène présentant des groupements liés aux atomes de carbone qui dépendent des réactifs introduits pendant la fabrication. Par exemple la présence de groupements oxygénés induit un dégagement de CO<sub>2</sub> et CO entre 100 et 1200°C [23]. Les groupements acides et les produits désorbés sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 2. Produits désorbés en fonction de la température.**

Groupements	Carboxyles	Anhydrides	Lactones	Phénols	Carbonyles
Produit désorbé	CO <sub>2</sub>	CO + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CO
T° de désorption	100-400°C	350-630°C	190-650°C	600-700°C	700-900°C

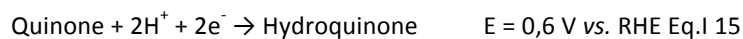
Ce support permet d'avoir une surface spécifique importante, une bonne conduction électronique et d'être relativement stable dans les situations qui concernent la pile à combustible, le tout pour un coût peu élevé en comparaison avec d'autres supports développés. Certains de ces carbones sont présentés dans les travaux de Maillard *et coll.* [24]. Le carbone le plus utilisé, sans pour autant qu'il soit le plus adapté, est le Vulcan XC72 qui sera présenté plus en détails au Chapitre II (§ III.B).

(3) Le Pt/C

Les interactions entre le platine et le carbone jouent un rôle prédominant dans les propriétés de la couche active [25], puisqu'elles vont jouer (i) sur la diffusion des espèces entre le carbone et le platine, (ii) la

résistance de transfert électronique, (iii) la mobilité des particules de platine sur le substrat, et par extension sur (iv) la résistance à la corrosion du Pt. La liaison platine/carbone ou des grains de carbone entre eux, est de type interaction électrostatique (Van Der Waals) [26, 27]. Ces liaisons étant de nature faible, cela explique en partie les problématiques de vieillissement liées à la mobilité des nanoparticules sur le support ou leur détachement, dont les mécanismes seront expliqués dans la section II.

Pour fabriquer le matériau de couche active, tel que présenté au paragraphe précédent, le platine est déposé sur le carbone par la réduction électrochimique d'un sel de platine. La poudre de catalyseur est préparée à partir de noir de carbone (par exemple Vulcan XC72), et d'hexachloroplatinique  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , qui est mélangé finement avec du mélange eau-alcool. Le  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  se comporte comme un acide fort et en solution les anions  $\text{PtCl}_6^{2-}$  sont majoritaires. Les sites privilégiés d'adsorption pour  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en solution acide sont sans doute les sites anioniques correspondants aux groupements oxygénés basiques en surface du carbone et aux plans de graphène. La présence de groupements à la surface du carbone et la propreté de la fabrication aura des effets importants sur la stabilité de la liaison Pt-C [10, 28-30]. Il faut éliminer les fonctions hydroquinone pour s'affranchir d'une réduction du précurseur de platine (pic des quinones / hydroquinones).



Certains paramètres peuvent être optimisés, comme la nature de l'interaction entre le sel et le carbone, qui peut-être modifiée par des traitements thermiques, le mode de germination et la possibilité de contrôler la taille des particules pour obtenir des caractéristiques différentes. La principale caractéristique qui doit être prise en compte dans l'évaluation des métaux sur support carbone est la distribution microscopique des particules sur leur support appelée dispersion ou fraction exposée. Elle est reliée à la taille des particules de métal [10].

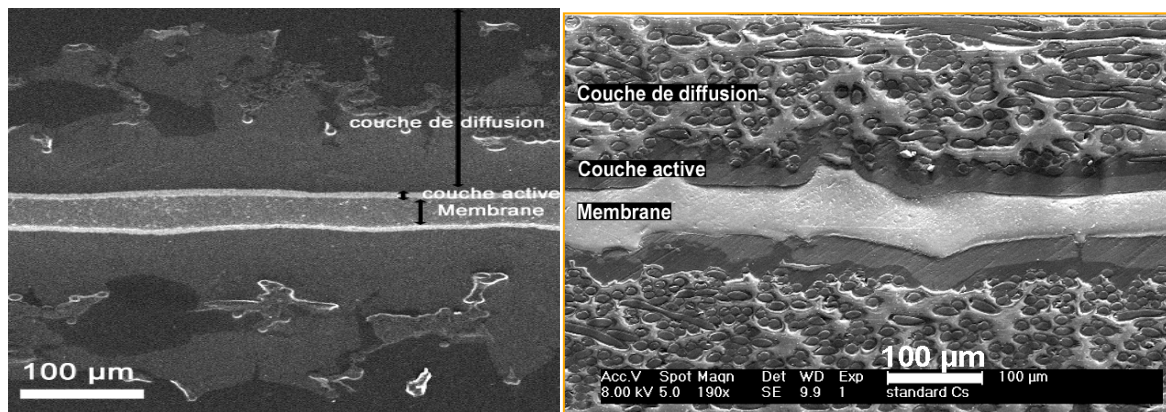
Par définition, la catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but de modifier sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et donc en théorie conservé à la fin de la réaction [31]. Cependant, dans le cas des piles à combustibles, le catalyseur est sous forme de nanoparticules dont l'optimisation est sujette à débat. D'une part l'optimisation de la Masse Active (MA) demande de réduire la taille à environ 3 nm [13, 14, 16, 17, 32], et d'autre part pour éviter un vieillissement prématuré (donc augmenter la stabilité) et préserver la Surface Active (SA), il est conseillé d'utiliser des particules de taille supérieure à 3 nm (selon la relation de Gibbs-Thomson, les petits cristallites ont tendance à se dissoudre plus facilement que les gros cristallites [33]). Il faut par ailleurs maintenir une dispersion optimale du platine, ce qui revient à proscrire l'agglomération des nanoparticules. Dans le même temps, l'électrocatalyseur Pt/C doit être suffisamment chargé (de l'ordre de 40 wt% Pt/(Pt + C) afin de maintenir l'épaisseur des couches actives le plus faible possible (qui doivent contenir environ 0,1 à 0,4 mg de Pt par  $\text{cm}^2$  géométrique d'électrode pour catalyser efficacement l'ORR, réaction lente [5]) pour que les limitations par le transport de l'oxygène de l'air soient raisonnables. Les différentes propriétés idéales des nanoparticules de Pt/C sont donc difficilement compatibles entre elles, et les technologies proposées à ce jour résultent de compromis. De plus, les propriétés physiques

et chimiques de ces nanoparticules et des électrodes dans lesquelles elles sont utilisées évoluent en cours du fonctionnement. L'étude de ces phénomènes est précisément l'objet de ce travail de thèse.

### **c) Les couches de diffusion**

Les couches de diffusion des gaz (GDL, Gas Diffusion Layer), font le lien entre l'AME (Assemblage Membrane / Electrodes) et la plaque bipolaire (§ d) de part et d'autre de la cellule (Figure 12).

Les différentes fonctions que doit assurer une GDL au bon fonctionnement d'une cellule/AME sont donc : (i) l'hydrophobicité, pour maîtriser la gestion de l'eau sans assécher la membrane ou noyer la couche active (ii) la perméabilité aux gaz, dont celle de la vapeur d'eau, (iii) la conductivité électronique, (iv) la tenue mécanique (rigidité à la flexion) et (v) une résistance à l'oxydation renforcée. Ces performances doivent en outre être durables et homogènes sur la surface de la couche active pour diverses conditions d'exploitations [34]. Pour ce faire, la GDL est composée d'un macroporeux en fibres de carbone traitées hydrophobes et d'un microporeux constitué de noir de carbone et PTFE, qui fait le lien avec la couche active. Le tout doit être d'une épaisseur limitée de l'ordre de 100 à 300  $\mu\text{m}$ . La Figure 12 présente une image SEM (Scanning Electron Microscope) d'un AME et ses GDL observés en coupe.



**Figure 12. Image SEM d'une coupes d'AME + GDL en électrons secondaires et rétrodiffusés.**

Le coût d'une GDL représente environ 20% du prix total de l'AME + GDL, et environ 5 % du prix du système pile à combustible.

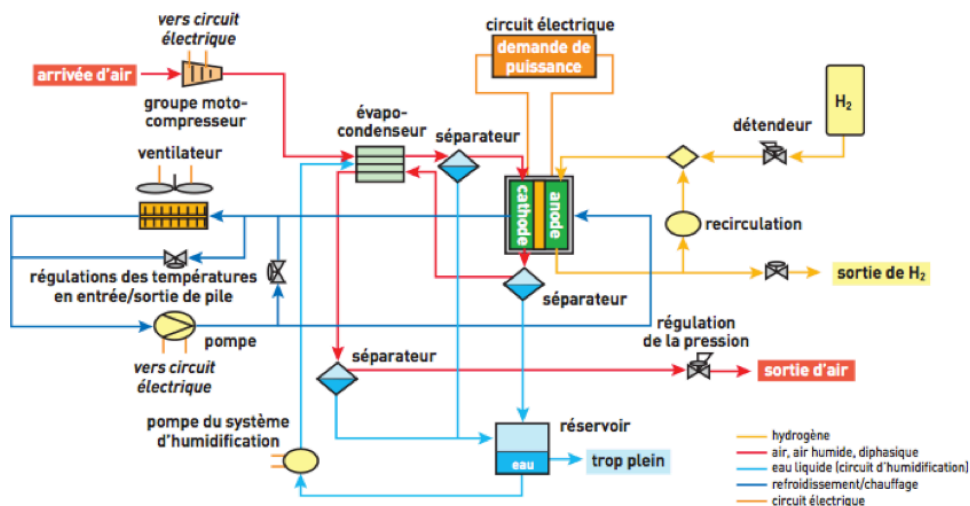
### **d) Les plaques bipolaires**

L'ensemble AME + GDL est maintenu par les plaques bipolaires. Elles assurent la collection du courant et la connexion électrique entre les différentes cellules d'un stack. Elles servent aussi à l'apport en gaz depuis un circuit extérieur, en général, par un système de canaux gravés sur les deux faces de la plaque. Les plaques bipolaires peuvent être réalisées en graphite non poreux, en métal revêtu (ou non), ou en composite à base de métal ou de carbone [35]. Le matériau dans lequel elles sont élaborées influe sur leurs propriétés, leur épaisseur et leur durabilité [35].

**e) Le stack (empilement) et le système**

Produire une énergie suffisante pour alimenter un système nécessite l'assemblage de plusieurs cellules unitaires en empilement (en anglais, *stack*). Cet empilement est maintenu en pression par des tirants traversant l'ensemble des cellules. Les gaz sont mis en pression par des compresseurs et peuvent être humidifiés. La gestion du système consomme une part non négligeable de l'énergie fournie par la pile. Le refroidissement, destiné à maintenir la température du stack et préserver sa durabilité, nécessite des pompes pour gérer les fluides caloporteurs (air ou liquide). Enfin, des générateurs auxiliaires sont nécessaires pour aider la pile à démarrer. Une fois la pile en fonctionnement, tous ces systèmes annexes tendent à en faire diminuer de manière significative le rendement, puisque l'énergie pour les faire fonctionner est puisée directement dans l'énergie fournie par la pile. Du côté de l'air (à la cathode), la nécessité d'évacuer l'eau formée et la pression partielle de l'oxygène relativement faible obligent à travailler avec des débits relativement importants : environ deux fois la stœchiométrie. Les performances de la pile augmentent fortement avec la pression d'air, mais le coût énergétique de cette compression est important. Du côté de l'hydrogène (à l'anode), le débit de gaz peut correspondre exactement à la consommation d'hydrogène de la pile : soit  $0,015 \text{ g s}^{-1} \text{ kW}^{-1}$  (à une tension de pile de 0,7 V). La géométrie des cellules unitaires, le nombre de cellules par *stack* (architecture) et les moyens de les alimenter dépendent du constructeur.

Finalement cette brève description montre que la pile est un ensemble complexe. Par exemple pour une puissance de 10 kW, une pile « état de l'art » nécessite plus de  $5 \text{ m}^2$  d'électrode,  $5,71 \text{ g}$  de Pt,  $3,14 \text{ m}^2$  de membrane répartis en 14 cellules, 13 plaques bipolaires, GDL et AME ; et 2 plaques terminales.



**Figure 13. Schéma simplifié du système complexe de pile à combustible pour le véhicule Hydro-Gen développé en collaboration entre le CEA et PSA**

Toutes ces caractéristiques font de la pile un système dont le rendement peut facilement passer de 70 % sur un point de fonctionnement optimisé à moins de 35 % en mode transitoire (utilisation mobile par exemple).

Les piles ont aujourd'hui des performances initiales compatibles avec leur déploiement industriel. Dans ce contexte, notre étude se penche sur la problématique de leur durabilité, qui constitue un des défis majeurs empêchant un tel déploiement industriel. Le paragraphe suivant, présente l'état de la littérature quant aux phénomènes de vieillissement des matériaux de piles à Combustible PEMFC.

## II. Phénomènes de vieillissement dans les piles à Combustible

Nous utiliserons le terme de vieillissement pour décrire le protocole d'étude de l'usure d'une pile. Tout vieillissement donnera lieu à des dégradations physiques irréversibles des matériaux de la pile, donc des composants, et à des problèmes de gestion du système qui conduiront à la dégradation parfois réversible des performances. Enfin le mécanisme sera la cause ou l'ensemble des causes qui induisent un comportement du matériau et va aboutir à une dégradation suite à un vieillissement.

### Avant propos

Actuellement les performances des piles à combustible sont satisfaisantes à l'état initial. Cependant une dégradation au cours du temps est constatée. La compréhension des mécanismes de dégradations est un point clé pour prétendre passer à l'étape industrielle. En effet, lors de son fonctionnement, et surtout dans le cas d'une utilisation nomade, la pile subit irrémédiablement des arrêts et des démarrages répétés. Cela implique que les cellules répondent à des demandes de puissance variables, une large gamme de potentiels, de taux d'humidité relative locaux et de températures, qui entraînent une accélération du vieillissement. Ce vieillissement résulte d'une dégradation importante des matériaux des différentes parties de la pile décrites précédemment. On peut distinguer les dégradations spécifiques à la membrane, ou plus généralement de l'ensemble de cœur de pile (AME), et celle des plaques de serrage. Dans ce paragraphe nous allons traiter rapidement les types de dégradations qui ont lieu dans ces différentes parties, mais dans la suite, ce chapitre s'intéressera en particulier aux dégradations des couches actives.

Un certain nombre de processus différents, induisent une dégradation physique du **cœur de pile** par des changements morphologiques / de composition des matériaux. Par exemple, un critère que les cellules de PEMFC sont tenues de respecter pour l'application automobile est la capacité de survivre et démarrer à des températures inférieures à zéro degrés [36]. Dans certains cas, c'est la dégradation d'un élément de la pile qui va induire un changement sur le catalyseur. Les traitements physiques (comme l'historique thermique subit par l'AME avant son vieillissement, la présence d'eau au cours des étapes de traitement, les effets de l'échange d'ions avec des sites acides et l'ajout d'additifs, le taux d'humidification, et la température) et électrochimiques subis par l'AME avant et pendant leur utilisation sont autant d'informations à ne pas négliger pour bien comprendre la dégradation des systèmes lors de leur utilisation. Enfin, l'empilement en stack peut induire des dysfonctionnements au niveau de l'alimentation en réactifs, de la gestion de l'eau et de la chaleur et du passage du courant, ces phénomènes pouvant tous conduire à la dégradation prématurée des matériaux d'AME [35].



Pendant le fonctionnement normal d'une pile à combustible, l'**AME** subit une force de compression entre les plaques bipolaires. Le fluage de la **membrane** sous cette contrainte mécanique peut conduire à son amincissement, qui peut localement conduire à la formation de trous, en particulier dans une région où le serrage est supérieur [37]. D'autre part, La dégradation du **polymère** n'est pas négligeable en conditions de fonctionnement dans les PEMFC [38, 39] ; elle conduit à la libération d'oligomères ou de molécules fluorées dont l'acidité s'ajoute à celle de la membrane. La dégradation chimique des **membranes** en cours de fonctionnement s'explique en partie par la perméation des molécules d'oxygène à travers la membrane du côté de la cathode qui sont réduites au niveau du catalyseur Pt anodique pour former du peroxyde d'hydrogène. Il est connu que la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la réduction de l'oxygène sur le platine polycristallin et monocristallin ainsi que sur le catalyseur Pt/C est grandement améliorée dans la région de potentiel anodique, où l'hydrogène atomique est adsorbé sur Pt [40]. La génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et celle induite de radicaux peroxydes accélère la dégradation physique du cœur de pile, et en particulier de la **membrane** et par extension des polymères du cœur de pile (PTFE des GDL, joints [41]).

En outre, les **électrocatalyseurs** sont sensibles aux impuretés produites par ces dégradations et celles présentes dans les gaz [37], comme par exemple le CO [42].

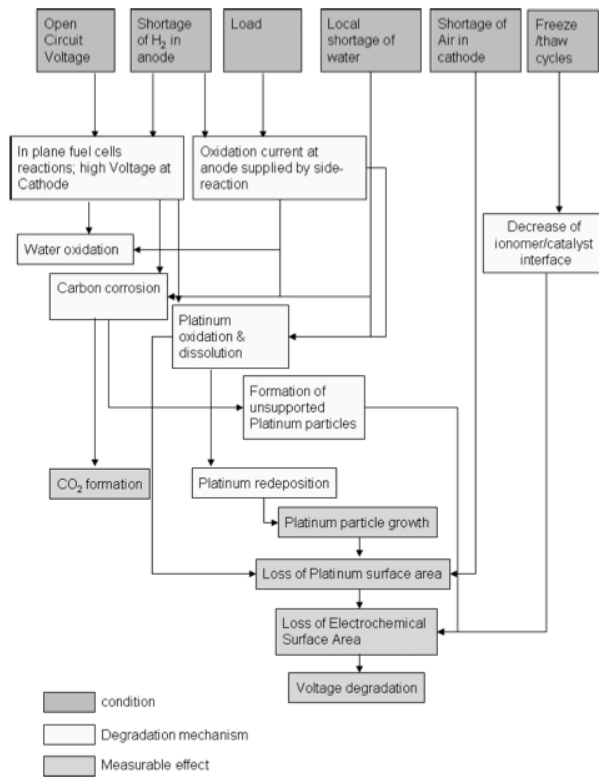
Les **plaques de serrage** sont aussi une source de contamination [43]. Cette dégradation a une incidence directe sur les performances de la membrane ionomère et peut aller jusqu'à sa rupture [38, 44, 45].

Cette brève revue bibliographique montre donc que de nombreux facteurs sont susceptibles de faire baisser les performances des piles en monocellule ou en stack de manière réversible ou irréversible, suivant que les matériaux sont affectés physiquement ou non. Le lecteur intéressé pourra se référer aux revues de Borup et De Bruijn pour plus d'informations [37, 46]. Ce manuscrit va quant à lui se limiter aux sollicitations en potentiel des matériaux de couches actives. La partie suivante a pour objectif de mieux comprendre les problématiques de tels vieillissements dans les piles à combustible en présentant les différents types de dégradations observées, leur(s) cause(s) connue(s) ou supposée(s) et les interactions de phénomènes qui pourraient aussi être mis en jeu.

## A. Corrélation entre vieillissement et pertes de performances

Deux façons d'étudier le vieillissement des PEMFC soumises à des sollicitations en potentiel peuvent être définies. D'une part, faire varier les paramètres sur un système complet (stack ou cellule unitaire), et, d'autre part, caractériser chaque paramètre de manière indépendante dans des configurations reproduisant les conditions de fonctionnement mais permettant une étude d'un seul paramètre à la fois, sans influence sur les autres. Il est évident qu'une utilisation réelle dans des conditions normales de fonctionnement fournit des données plus pertinentes, à même d'expliquer les phénomènes « réels » de dégradation des PEMFC. Cependant cette démarche rend difficile le découplage des effets connexes. Pour illustrer cette difficulté, De Bruijn *et coll.* [46] présentent un schéma liant les processus de dégradation de l'AME et les effets mesurables (Figure 14). Quelles que soient les conditions d'utilisations et les mécanismes de dégradation mis en jeu, un

effet mesurable est toujours la perte de surface active. Cela se traduit en termes de performances de la pile par une perte de potentiel de cellule à une densité de courant donnée.



**Figure 14. Conditions de dégradation, mécanismes et effets sur les électrodes proposé par De Bruijn et coll. [46].**

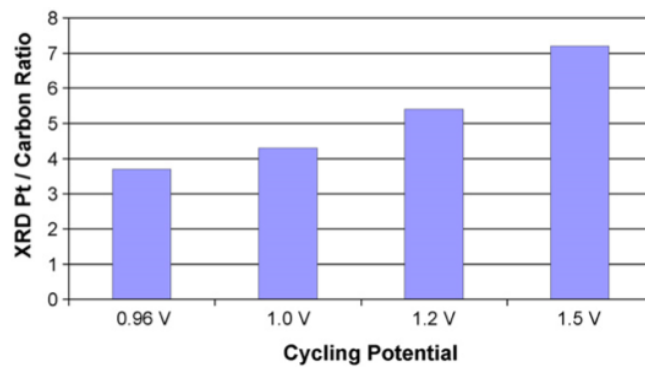
Les méthodes d'analyses existantes pour caractériser les vieillissements sont multiples. On retrouve certaines techniques « non-destructives » réalisables sans démanteler la pile : la mesure cellule de résistance *in situ* par impédance, la voltampérométrie cyclique sous atmosphère inerte, le tracé de courbes de polarisation sous gaz réactifs, la mesure du courant de « crossover » (perméabilité à H<sub>2</sub>). D'autres analyses *post mortem* permettent la caractérisation des matériaux de cœur de pile, par exemple à l'aide de la microscopie optique, électronique (MEB, MET), de la diffraction des rayons X (qui peut aussi être employée de manière *in situ*), ou d'analyses électrochimiques sur les matériaux de cœur de pile (membrane, couches actives). Cette liste est non exhaustive.

Dans les paragraphes qui suivent nous allons séparer les études réalisées en pile ou en stack (A.1) de celles réalisées en milieu électrolyte liquide support (A.2). Dans la première partie, nous détaillerons les vieillissements qui conduisent à des dégradations sur la membrane, les plaques bipolaires et les couches actives assemblées. Nous centrerons ensuite notre étude sur l'évolution de la couche active en milieu électrolyte liquide, essentiellement à la suite de sollicitations en potentiel. L'effet de chaque vieillissement sur la dégradation du Pt/C (II.B) sera ensuite détaillé.

## 1. Etudes réalisées en PEMFC

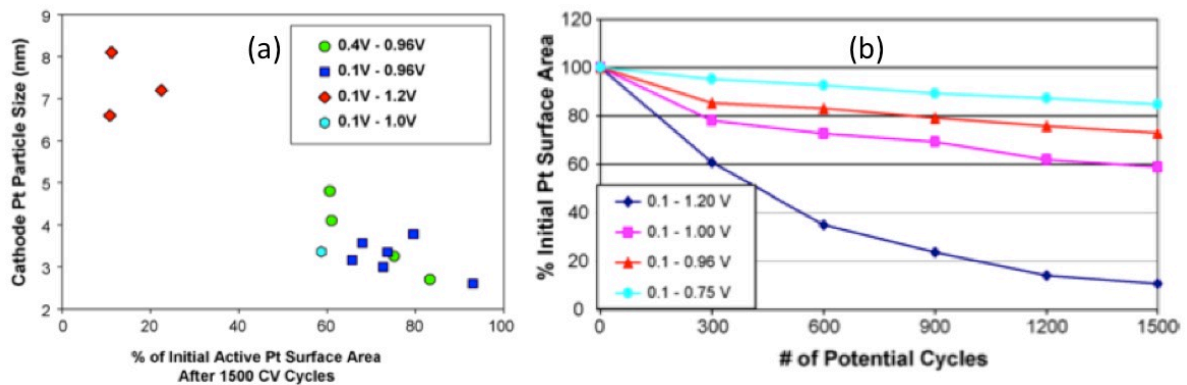
La durabilité des PEMFC est essentiellement caractérisée en monocellule, dispositif réduit plus facile à caractériser que des modules ou « systèmes pile » entiers. Dans le cas de monocellules cyclées en potentiel, les températures de fonctionnement varient généralement de 50 à 80°C, pour des conditions généralement humidifiées. Les courants ou tension appliqués sont en adéquation avec les applications ciblées de la pile à combustible ; ainsi, les vieillissements types sont réalisés à des tensions variant entre l'OCV et 0,5 V ou à des densités de courant de 0,2 à 1 A m<sup>2</sup> [37]. La durée de vie est alors de quelques milliers d'heures, ce qui est à la fois encore insuffisant pour une application réelle, et trop pour une étude scientifique rapide. C'est de ce constat que des tests dits accélérés ont été mis en place. Les conditions qui sont utilisés dans des tests de vieillissement accélérés ont été normalisées par le Department of Energy (DOE) [47] ; bien que ces conditions accélérées varient avec l'application visée (automobile, stationnaire backup, etc.), ces protocoles accélérés sont en général effectués à : (i) une température élevée, (ii) une humidité réduite, (iii) une borne de tension correspondant à la tension en circuit ouvert (Open Circuit Voltage : OCV), et (iv) des cycles d'humidité relative (HR), de température, de potentiel, gel / dégel, ou start / stop. Les vieillissements en potentiels permettent de simuler des conditions stationnaires ou des cycles de charge d'une PEMFC comme par exemple des conditions d'arrêt/démarrage. Ils consistent à faire varier le potentiel demandé à la pile et à observer l'état de la pile après plusieurs cycles / heures d'un tel traitement. Plusieurs auteurs rapportent des résultats d'AME cyclées en potentiel [48]. Certains utilisent un cycle de conduite simulée (en conditions de cyclage artificiel) [26], mais il y a également des études en circuit ouvert [26, 49].

Dans tous les cas, la baisse la plus rapide de l'aire spécifique de platine ECSA (ElectroChemical Surface Area exprimée en m<sup>2</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) advient à la cathode. Les résultats suggèrent aussi que l'ECSA diminue plus rapidement à la suite de cyclages à tension élevée et que cette diminution est plus marquée à mesure que le maximum de la tension appliquée augmente (de 0,86 à 1,5 V). Ceci peut être illustré par des données de Ferreira *et coll.* [49]. La cathode est cyclée entre 0,6 et 1,0 V vs. RHE, à une vitesse de 20 mV s<sup>-1</sup>. Une perte de 46 % de l'ECSA a été mesurée après 2000 h à 0,2 A cm<sup>-2</sup> (0,75 V). Un maintien à l'OCV (0,95 V) a quant à lui conduit à une perte de 75 % pour la même durée. Cependant, après 10 000 cycles entre 0,87 et 1,2 V en seulement 100 h, 69 % de l'ECSA de Pt a été perdue soit une surface passant de 63 m<sup>2</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> dans la cathode vierge à 23 m<sup>2</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>. De la même façon, l'équipe de Bi *et coll.* [48] a montré que pour un AME soumis à 3000 cycles entre 0,87 et 1,2 V vs. RHE sous H<sub>2</sub>/air, l'aire active de la cathode a perdu 15,6 % de sa valeur, tandis que celle de l'anode seulement 6,3 %. Pour un AME soumis à 3000 cycles de potentiel équivalents sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, la cathode et l'anode ont perdu respectivement 26 % et 4 % de leur ECSA initiale. De même, les travaux de Borup en 2006 [26] montrent des résultats intéressants de cyclages en potentiels. Le potentiel cathodique a été balayé linéairement avec le temps à partir d'une tension initiale (généralement 0,1 V) jusqu'à une tension limite supérieure, qui varie de 0,8 à 1,5 V, pendant 300 cycles. Le ratio Pt/carbone calculé à partir du signal DRX (diffraction des rayons X) en fonction du potentiel augmente avec la borne supérieure du cyclage de potentiel (Figure 15) ce qui est en phase avec une corrosion significative du carbone et/ou un accroissement de la taille des cristallites de platine.



**Figure 15. Ratio de Pt par rapport au carbone calculé par DRX après des cycles de potentiel entre 0.1 V et la valeur indiquée en abscisse [26].**

La Figure 16-b [26] montre que la perte de surface active est non seulement dépendante des bornes de potentiel de cyclage mais aussi du nombre de cycles, que ce soit pour les performances mesurées par électrochimie ou pour la taille des cristallites mesurées par DRX (Figure 16-a). D'autre part, la mesure de la taille des cristallites par DRX montre que la perte d'ECSA est liée à l'augmentation du diamètre des nanoparticules (Figure 16-a).



**Figure 16. (a) tailles de cristallites déterminée par DRX en fonction de la perte de la surface active et mesurées en électrochimie pour différents cyclages; (b) effet du cyclage en potentiel sur des courbes perte de surface active vs. nombre de cycles [26].**

Ces études montrent que les cyclages en potentiels induisent une dégradation plus importante des matériaux que les conditions stationnaires. De plus ce phénomène est plus marqué à la cathode. Tandis que la borne supérieure de potentiel lors de cycles semble avoir un effet majeur sur la dégradation.

## 2. Etudes réalisées en cellule électrochimique

Pour décorrélérer les différents mécanismes ayant lieu aux électrodes, une méthode pertinente est l'électrochimie en milieu liquide. Cette méthode simple est adaptée à l'étude des matériaux de couches actives indépendamment des autres composants et permet un contrôle strict de la polarisation appliquée à l'électrode étudiée (montage à trois électrodes). Pour être plus précis, la méthode consiste à élaborer une couche active « simplifiée » (à base de Pt/C et de Nafion®) que l'on dépose sur une électrode de travail tournante, pour

laquelle (i) il est possible de s'affranchir de limitations par le transport de matière, (ii) mesurer / corriger de la chute ohmique et finalement, (iii) mesurer l'électro-activité intrinsèque de la matière active (Pt/C) sans que celle-ci ne soit masquée par la réponse capacitive, ohmiques ou faradiques des autres composants utilisés en PEMFC (GDL, membranes, autre électrode de l'assemblage, etc.). Ce montage permet en particulier d'étudier de manière « fine » l'effet du potentiel appliqué sur la dégradation des matériaux de type Pt/C.

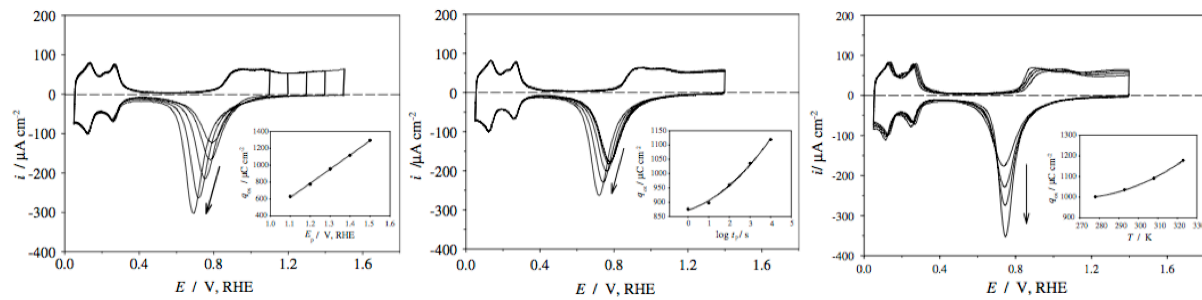
**a) Potentiel constant**

Certaines études sont réalisées à potentiel constant comme dans le cas de Komanicky *et coll.*[20] qui ont étudié la dissolution du platine sur différentes facettes de monocristaux étendus comportant des trous et des terrasses (plans de base du platine {100} {101} {111}) dans HClO<sub>4</sub> (0,6 M), à 3 potentiels : 0,65, 0,95 et 1.15 V vs. RHE. Dès 0,65V, des mesures en microscopie à force atomique (AFM) sur la surface étendue Pt {111} montrent la dissolution de Pt à partir des arrêtes induisant l'élargissement de « trous » existants, tandis que les terrasses sont stables. La dissolution est cependant inhibée à 0,95 V en raison de la formation d'oxyde de platine sur les arrêtes, mais recommence à 1,15 V, et lorsque les terrasses deviennent irréversiblement rugueuses. Pour les facettes Pt {100} et {110}, la dissolution diminue avec une augmentation du potentiel en raison de la formation d'une couche passive sur leurs surfaces. Cette étude corrobore les résultats obtenus sur des nanoparticules de Pt, pour lesquelles les arrêtes et les coins, avec leurs sites de faible coordination, ont une plus grande tendance à se dissoudre par rapport aux surfaces planes. Cette étude montre donc un rôle important de la structure des nanoparticules sur leur stabilité électrochimique.

**b) Cyclage en potentiel**

Un grand nombre d'études sur les composants de couches actives sont réalisées en cyclage de potentiel, conditions dynamiques qui permettent une dégradation « accélérée » des électrocatalyseurs et sont plus représentatives des arrêts/démarrages des piles en conditions nomades. Dans ce cas, le catalyseur est sujet à des cycles d'oxydation / réduction alternatifs.

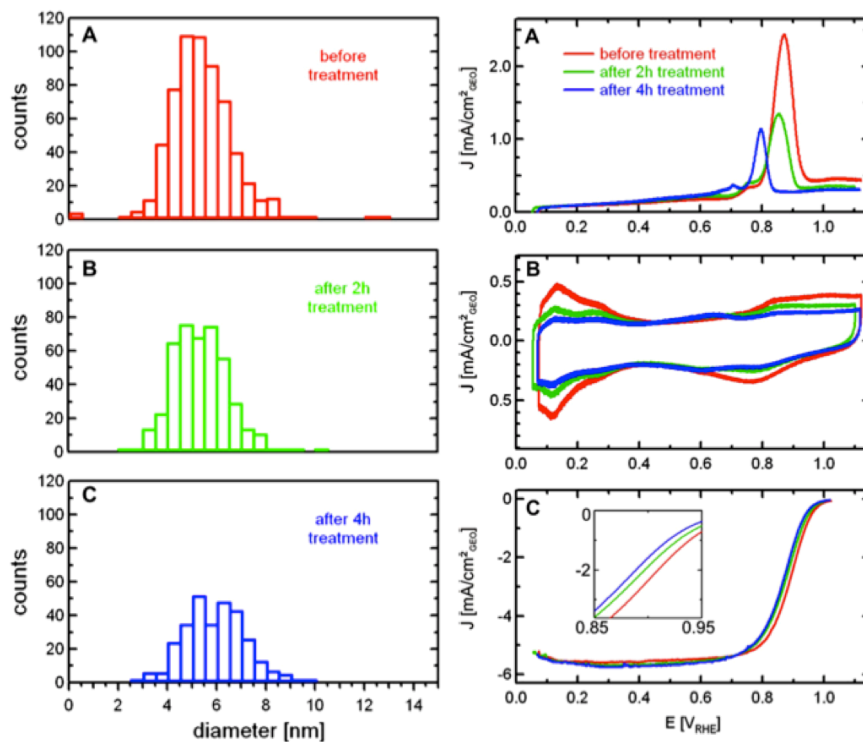
Alsabet *et coll.* [50] ont réalisé 200 cycles entre 0,05 et 1,50 V dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sur du platine polycristallin poli miroir, pour lesquels ils ont étudié le pic de réduction des oxydes de platine. La réduction des oxydes de platine est étudiée en fonction de la borne supérieure de balayage a), du temps passé à 1,4 V b) et de la température c) (Figure 17). Le pic de réduction des oxydes est la seule caractéristique pour laquelle est observé un changement des profils d'oxydoréduction des voltampérogrammes (CV). L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le potentiel (entre 1,1 et 1,5 V, deux fois plus à 1,5 V), le temps passé à 1,4 V, et la température. Le potentiel a toutefois plus d'influence que le temps.



**Figure 17. CV enregistrées sur fil de platine à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en fonction a) de la borne supérieure, b) du temps passé à 1,4 V et c) de la température [50].**

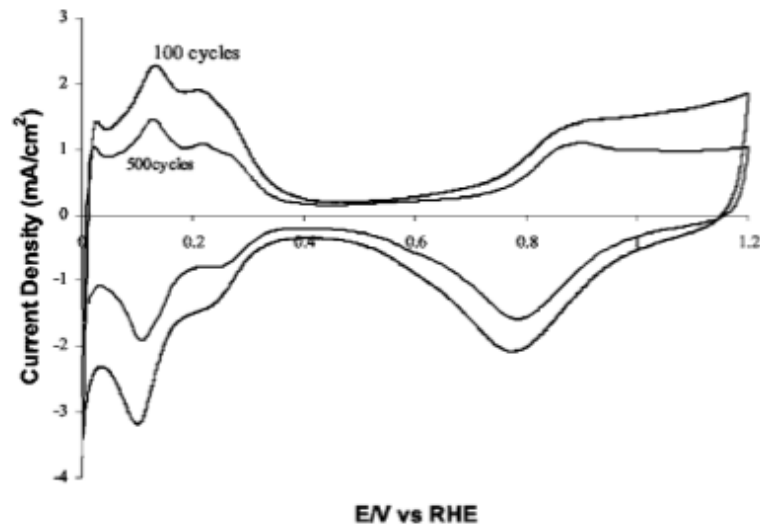
Mayrhofer *et coll.* [51] montrent aussi l'influence de la borne supérieure en potentiel pour des études sur des nanoparticules Pt/C (Tanaka 50 %). Les cycles appliqués vont de 0,05 V vs. RHE (borne inférieure) à 1,0–1,4 V/RHE (borne supérieure). Ces auteurs montrent que le pic de CO stripping enregistré se décale vers les potentiels négatifs quand la borne supérieure du potentiel augmente, avec un palier très net à 1,4 V. Ce résultat signifie que la taille des nanoparticules augmente, comme nous le verrons dans le chapitre 2 [19, 52]. Dans un autre travail, Mayrhofer *et coll.* ont réalisé des essais de vieillissement accélérés sur les mêmes catalyseurs, en cyclant le potentiel entre 0,4 V et 1,0 V à  $1,4 \text{ V s}^{-1}$  pendant 2 et 4 h, soit 3600 cycles par traitement à température ambiante [53]. La répartition en taille de nanoparticules de platine sur les histogrammes de distribution des tailles tirés de clichés TEM est présentée dans la Figure 18. A gauche le graphe correspond à la distribution de taille (A) avant le traitement électrochimique en rouge, (B) après 2 h de traitement en vert, et (C) après un total de 4 h de traitement en bleu. La Figure 18 (à droite) montre la comparaison des courbes de CO-stripping (A), les courbes de polarisation sous argon (B) et d'ORR (C). Le nombre de nanoparticules diminue à environ 71% du nombre initial après le premier traitement (B) et à environ 47 % après le deuxième traitement (C). La taille moyenne du diamètre n'augmente que légèrement durant la même période, passant de 4,9 nm pour A à 5,0 nm et 5,6 nm pour B et C respectivement.

*Remarque : Les auteurs démontrent l'impact de tests accélérés et proposent un nouveau mécanisme de corrosion en électrolyte liquide, où les particules de platine se détachent du support et se dissolvent dans l'électrolyte sans redéposition. Cependant ce mécanisme sera favorisé en électrolyte liquide où le transport des particules dans la solution est possible. Dans l'environnement pile ce mécanisme paraît moins pertinent, les particules s'étant détachées étant naturellement piégées dans le réseau de carbone et de Nafion® présent au sein des couches actives.*



**Figure 18. (Gauche) Histogrammes en taille des particules pour des vieillissements cyclant le potentiel entre 0,4 V et 1,0 V à  $1,4 \text{ V s}^{-1}$  pendant 2 et 4 h, soit 3600 cycles par traitement. (Droite) Mesures électrochimiques pour les mêmes vieillissements, La vitesse de balayage pour toutes les courbes est de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . La vitesse de rotation pour les ORR est de  $1600 \text{ tr min}^{-1}$ [53].**

Ces résultats sont en accord avec ceux de More *et coll.* [54] qui voient le diamètre moyen des nanoparticules d'AME en Vulcan XC-72 (20% Pt/C, E-TEK), passer de 2,1 nm à l'état neuf à 2,6 nm après 1500 h de cycles 0,1-0,7 V, 3,6 nm et 4,3 nm pour le même nombre de cycles respectivement entre 0,1-1,0 V et 0,1-1,2 V en PEMFC. Les expériences sur des catalyseurs Tanaka 50 % Pt, montrent l'effet de 100 ou 500 cycles de potentiel entre 0 et 1,2 V (Figure 19) pour du Pt dans  $\text{HClO}_4$  0,5 M [55]. La perte de surface active de platine induite par ces cycles de potentiel est de 20 à 30%.



**Figure 19. CV enregistrées à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  montrant l'effet du cyclage en potentiel [55].**

Shao-Horn *et coll.* [56] cyclent la cathode 10 000 fois entre 0,6 V et 1,0 V à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  pour comparer deux catalyseurs de chargements équivalents déposés sur deux types de carbone. Dans ces conditions, les nanoparticules de Pt sur carbone Vulcan voient leur taille passer de 2,3 à 10,4 nm ( $\times 4,5$ ) tandis que celles sur le carbone à haute surface active ( $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) passent de 2,1 à 8,5 nm ( $\times 4$ ), ce qui constitue une amélioration de la résistance à la dégradation. Darling et Meyers en 2003 [33] et 2005 [57] ont réalisé des simulations mathématiques de variations de potentiel en créneau entre 0,8 et 1,2 V avec des paliers de 60 secondes, ainsi que des simulations en dent de scie entre 0 et 1,2 V. Leurs résultats permettent d'expliquer des modifications dramatiques obtenues dans ces conditions, nous décrivons les phénomènes se produisant dans la section B.

Cette brève revue bibliographique donne une idée des vieillissements appliqués aux matériaux de l'AME et des pertes qu'ils occasionnent. De la même manière qu'en pile, l'augmentation de la taille des nanoparticules est supérieure en cyclage qu'en potentiostatique, et la borne supérieure de potentiel a un effet majeur sur la dégradation. Nous verrons à la fin de ce chapitre comment et pourquoi nos travaux se sont inspirés de ces vieillissements. Cependant, il apparaît difficile de suivre les dégradations et différencier les mécanismes en utilisant la technique classique de caractérisation des nanoparticules de Pt/C (imagerie TEM « statistique »). C'est pour cette raison que l'équipe de Mayrhofer [51] a développé une méthode d'observation en TEM, nommée ILTEM (Identical Location-TEM), permettant de suivre l'évolution de grains de carbone et de nanoparticules de platine au cours d'un vieillissement. Nous détaillerons cette technique au chapitre 2.



## B. Mécanismes de dégradation du carbone et du catalyseur

Comme nous avons vu dans les paragraphes précédents, les PEMFC sont soumises à une perte de performances en fonction du temps, en partie due à la diminution graduelle de la surface active électrochimique (ECSA) du Pt/C à la cathode. La principale raison de cette perte d'ECSA à la cathode est la dégradation des nanoparticules de Pt et la corrosion du carbone, en particulier dans certaines conditions de cyclage en potentiel. Ce sont ces mécanismes que nous allons détailler.

Shao-Horn *et coll.* [58] ont proposé une classification de quatre mécanismes de dégradation pour la diminution de la ECSA. Nous avons choisis de les classer en deux sous-catégories : d'une part les phénomènes engendrant de la migration/coalescence des cristallites (§ II.B.1) et d'autre part les phénomènes qui concernent plutôt la dissolution du platine (§ II.B.2).

### 1. Mécanismes de migration/coalescence

Il existe deux mécanismes engendrant la migration/coalescence des nanoparticules de platine : la corrosion du carbone qui va rapprocher les nanoparticules de platine et le mouvement de ces particules sur le support carboné.

#### a) Corrosion du carbone

La corrosion du support carboné peut causer une isolation électrique ou une agglomération du platine, ce qui engendre dans les deux cas une diminution de l'ECSA. En solution aqueuse, la corrosion du carbone peut s'écrire selon deux équations ayant pour produit le CO<sub>2</sub> (Eq.I.16) [32] ou le CO (Eq.I.17) [59].



Elles montrent que le carbone peut thermodynamiquement s'oxyder dès 0,2 V. En réalité en dessous de 0,9 V à moins de 100°C, la réaction est considérée comme raisonnablement lente. Cependant lors des essais sur le long terme, il arrive que la corrosion du carbone soit un phénomène majeur du vieillissement [60].

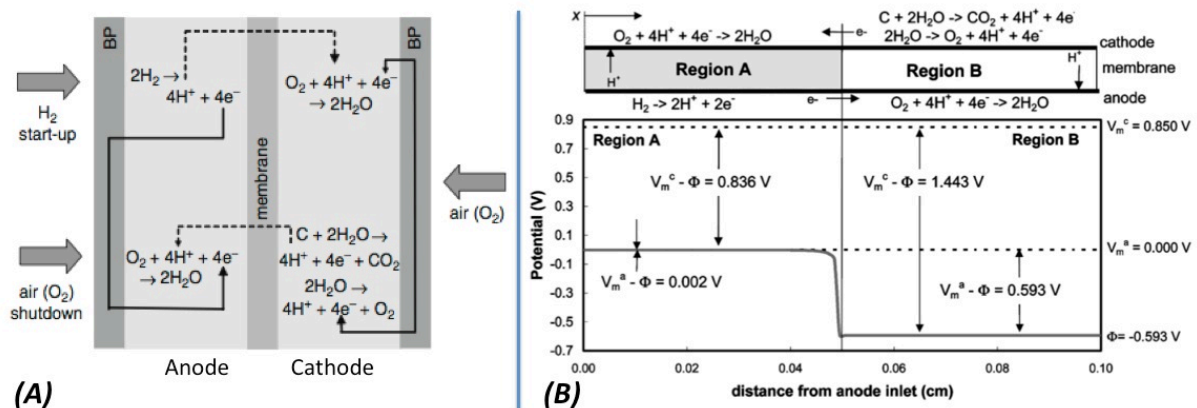
Lors de tests en pile le phénomène de corrosion du carbone est plus complexe. La vitesse de corrosion dépend du type de carbone, du potentiel d'électrode dans la pile, de la température et de l'humidité, voire de l'uniformité de la distribution en gaz. Il existe deux raisons de corrosion du carbone en pile [61], que nous allons décrire.

La **première raison de corrosion** advient en conditions « normales », où le carbone n'est pas stable thermodynamiquement (Eq.I.16). Selon Roen *et coll.*, le platine catalyse et donc accélère la réaction de corrosion [62]. Ainsi la corrosion est considérée comme négligeable en dessous de 0,8 V et problématique au dessus de 1,1 V [62]. Mathias *et coll.* [63] ont étudié la cinétique de la corrosion du carbone en fonction de la température, du potentiel, et du temps. Ils estiment que 5 % en poids de carbone (Ketjen noir) seraient perdu après plusieurs milliers d'heures à la tension en circuit ouvert (0,9 V). Leur étude suggère de développer des supports de catalyseur stable qui ont une meilleure résistance à la corrosion à hauts potentiels. Les travaux de

Fujii *et coll.* [64] réalisés sur des PEMFC et avec des mesures en spectromètre de masse (Differential Electrochemical Mass Spectrometry, DEMS) et au microscope électronique à balayage (SEM) ont montré que les cycles de charge détériorent le rendement des piles à combustible. L'analyse de coupes transverses d'AME en SEM ne donne aucune différence marquée sur les AME avant et après le cycle de charge de 0,5 à 0,9 V, bien que les résultats DEMS révèlent des pics d'émission de CO<sub>2</sub> (m/Z = 44), suggérant que la corrosion du carbone est favorisée par le catalyseur Pt. Ce qu'il est possible de conclure de cette étude est que la corrosion du carbone en CO<sub>2</sub> peut advenir et dégrader les performances des AME / électrodes, sans que la structure « macroscopique » (étudiée en SEM) ne semble changer. Cela montre indirectement l'intérêt d'étudier la corrosion du carbone à une échelle beaucoup plus « locale », par exemple par TEM, au voisinage des nanoparticules de Pt ; c'est précisément l'objet de ce travail.

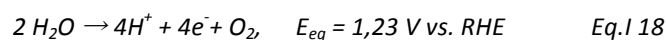
La **deuxième raison de corrosion** du carbone dans les PEMFC est liée au mécanisme dit de courant inverse (reverse current) longuement référencé dans la littérature [62, 65]. Les très forts potentiels générés par ce mécanisme, même pour une courte période, peuvent gravement endommager la cathode par dissolution du platine et corrosion du carbone. Le principe de ce type de vieillissement est amplement décrit dans les articles de Roen et Reiser [62, 65].

Brièvement, pendant le démarrage et l'arrêt d'une cellule, l'anode peut localement être sous air. Ainsi, dans un compartiment anodique, les réactions d'oxydation de l'hydrogène et d'ORR peuvent avoir lieu simultanément mais dans deux régions distinctes de l'anode [65] (Figure 20 A).



**Figure 20. (A) Corrosion du carbone provoquée à la cathode par les démarrages/arrêts quand l'air s'introduit en partie à l'anode ( $C + 2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + CO_2$ ) [62]. Ligne pleine : chemin des électrons, ligne pointillée : chemin des protons. (B) Distributions de potentiel le long du chemin d'écoulement dans des conditions anodiques de courant inverse selon [65].  $V_m^a$  le potentiel du métal de l'anode,  $V_m^c$  le potentiel du métal de la cathode et  $\Phi$  le potentiel de l'électrolyte.**

Dans le compartiment cathodique il y a alors possibilité de corrosion du carbone et/ou dégagement d'oxygène (Eq.I.18) en regard de la région faisant face à la région « sans hydrogène » de l'anode :



Le flux des électrons et les protons générés sont désignés respectivement par les lignes continues et les lignes pointillées sur la Figure 20-A.

Reiser *et coll.* [65] expliquent ce phénomène en termes de différence de potentiels électrode / électrolyte. Ils suggèrent que des conditions transitoires, ou des défauts de combustible localisés, peuvent induire des différences de potentiel locales entre l'électrode à air et l'électrolyte significativement supérieur à 1 V et, par conséquent, provoquer la corrosion du carbone support et entraîner une perte irréversible de la surface électrochimiquement active (Figure 20 B). Dans ces conditions, la tension de la pile reste néanmoins dans la gamme des conditions prévues (1 V aux bornes) ; des dommages importants sont donc possibles à la cathode même sans être directement observables d'un point de vue de la mesure de tension de pile [66, 67]. Ce mécanisme suggère aussi que les plaques bipolaires très conductrices permettent une redistribution suffisante de courant dans le plan des collecteurs de courant pour que toutes les zones de cellule aient la même différence de potentiel entre les 2 électrodes. En résumé, les régions de la cellule où le carburant est présent sur l'anode fonctionnent en mode « générateur » (pile à combustible) tandis que celles où le carburant est absent fonctionnent en mode « récepteur » (électrolyseur, conduisant à la corrosion du carbone et au dégagement de l'oxygène). De manière plus précise, avant le démarrage quand l'anode et la cathode sont exposées à l'air, le potentiel du métal de l'anode ( $V_m^a$ ) et le potentiel du métal de la cathode ( $V_m^c$ ) sont proches du potentiel d'équilibre de l'oxygène (1,23 V) par rapport au potentiel de l'électrolyte ( $\Phi$ ). Ce qui entraîne une tension de cellule nulle. Le fait que la réaction d'oxydation de l'hydrogène soit rapide implique que le potentiel dans les régions riches en carburant restera proche de l'équilibre et que ces régions seront capables de fournir des courants élevés jusqu'à ce que l'hydrogène soit consommé. Dans les régions de la cellule où il n'y a pas de carburant, il n'existe pas de source de protons ou d'électrons à faible potentiel. La différence de potentiel imposée par la partie active de la cellule inverse donc cette zone de l'AME et ainsi, un courant inverse est établi : le courant est dévié de l'électrode positive vers l'électrode négative dans la région en manque de carburant, en face de la direction du courant normal dans la partie active de la cellule. Les seules réactions que peut supporter ce courant dans la région de pénurie de carburant sont le dégagement d'oxygène et la corrosion du carbone sur l'électrode positive, et la réduction de l'oxygène de la liaison sur l'électrode négative. Il y a donc une concurrence pile / électrolyseur au sein même de la pile. Tanigushi *et coll.* [42] montrent qu'un tel mode va entraîner des dommages irréversibles de la couche de catalyseur anodique (30 wt.% Pt/C/15 wt.% Ru/C Johnson Matthey) de l'ordre de 100 mV sur la courbe de polarisation à une densité de courant de 345 mA cm<sup>-2</sup> à 80°C.

Ce mécanisme de courant inverse existe aussi pendant le fonctionnement normal des cellules même pendant une panne de carburant localisée dans une très petite région, ce qui arrive sans doute tout simplement lorsque l'alimentation en carburant est bloquée localement (par exemple par apparition d'un bouchon d'eau), ce qui peut advenir aisément dans les piles à canal « single-flow » [61, 68, 69]. Dans les applications automobiles, où l'usage implique de nombreux cycles de démarrage/arrêt, ce phénomène serait d'autant plus fréquent.

Sur le long terme, les effets négatifs de la corrosion du carbone (décrits ci-dessus) favorisent la perte d'hydrophobicité de la surface de carbone oxydé, la réduction des sites de Pt en contact, et de la modification de la perméabilité aux gaz de la couche de diffusion des gaz. En général, la diminution de l'ECSA est plus lente pour les carbones de plus faible surface spécifique, et le carbone graphitisé [59]. Ce bon comportement des carbones graphitisés peut-être dû non seulement à la plus grande taille initiale des particules de platine à leur surface, mais aussi être liée à une baisse du taux de corrosion de ce carbone.

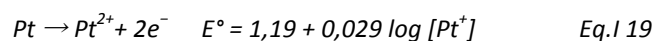
La corrosion du carbone, si elle est dominante peut diminuer la taille des grains de manière drastique. Ce phénomène va donner lieu à une agglomération des nanoparticules de platine présentes à la surface des grains de carbone. Nous verrons en détails à quoi peut ressembler ce mécanisme dans les chapitres 2 et 3.

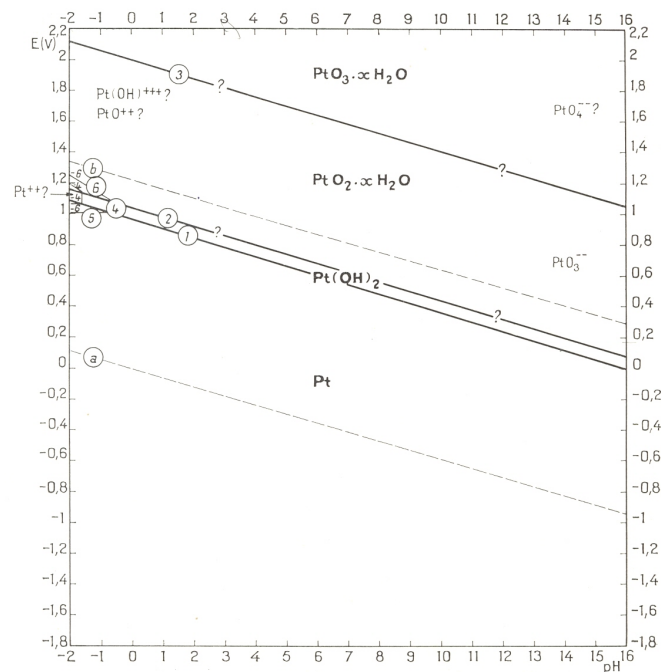
### **b) Migration et Coalescence**

Le mécanisme de migration des nanoparticules sur le support est un phénomène souvent envisagé pour expliquer l'agglomération du platine. Cette agglomération tend à minimiser l'énergie de surface totale des nanoparticules, ce qui la rend énergétiquement plus favorable. La plupart des études évoquant ce mécanisme ont été réalisées en dessous de 0,8 V, potentiel auquel il est admis que la dissolution du platine n'est pas dominante. Ce mécanisme génère une distribution en taille des nanoparticules à la forme spécifique qui passe alors d'un pic symétrique à un pic aux petites tailles avec un étirement vers les grosses particules (Figure 25). Wilson *et coll.* [70] ont enregistré une telle distribution en taille des nanoparticules de platine à la cathode par TEM. Ils ont suggéré que la croissance des particules dans les PEMFC est causée par le mécanisme de migration cristalline et non par un processus de dissolution-redéposition (*cf.* §II.B.2.b). Dans les expériences de Bi *et coll.* [48], la faible perte d'ECSA à l'anode est attribuée à l'agglomération du catalyseur Pt par diffusion de surface. La dissolution du Pt est généralement considérée comme insignifiante en raison du faible potentiel et de l'environnement de réduction de l'hydrogène à l'anode.

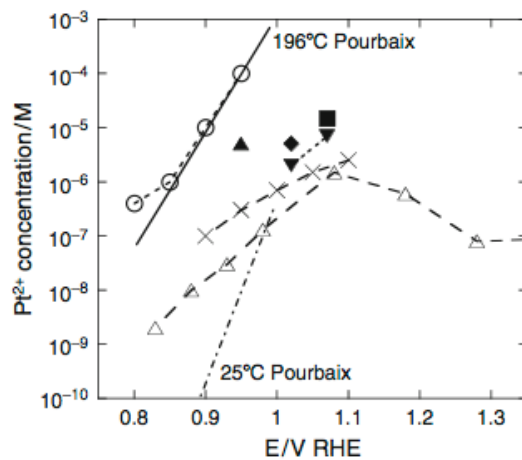
## **2. Mécanismes de dissolution électrochimique du platine**

Le diagramme de Pourbaix du Pt [71] de la Figure 21 indique que la thermodynamique prévoit une dissolution du platine massif à 25°C dans une région restreinte (mais non nulle) du diagramme. Elle peut se faire soit directement en une seule étape (Eq.I 19), soit en deux étapes par la production d'un film d'oxydes (Eq.I 20) suivi d'une réaction chimique en milieu acide (Eq.I 21). Ces conditions correspondent typiquement à celles rencontrées dans une cathode de PEMFC à faible courant ou en circuit ouvert.





**Figure 21. Diagramme d'équilibre E-pH (ou diagramme de Pourbaix) du système platine-eau à 25°C d'après Pourbaix [71].**

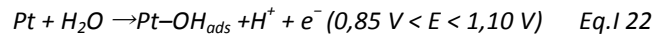


**Figure 22. Dissolution du platine en fonction du potentiel [72]. Les croix dans  $H_2SO_4$  1 M à 76°C [49], triangles vides dans  $HClO_4$  0,57 M à 23°C [73, 74], les cercles dans  $H_3PO_4$  concentré à 196°C [75], triangles remplis inversés dans  $H_2SO_4$  1 M à 23°C, triangle vertical rempli dans  $H_2SO_4$  1 M à 35°C, carré dans  $H_2SO_4$  1 M à 51°C, le diamant dans  $H_2SO_4$  1 M à 76°C [76, 77]. Les lignes pointillées et les traits pleins ont été calculés à partir du diagramme de Pourbaix à 25°C et 196°C, respectivement.**

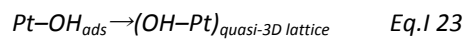
En plus du potentiel et du pH, la solubilité varie avec les composants de l'électrolyte et la température comme le montre la Figure 22. Cependant la dissolution du platine dépend aussi de l'orientation cristalline (cf. § II.A.2.a [20]).

L'oxydation du platine lors de la montée en potentiel ralentit la dissolution du platine. Conway *et coll.* [78] ont décrit ce qui advient du Pt dans les différentes régions de potentiel en milieu  $H_2SO_4$  (zone de double

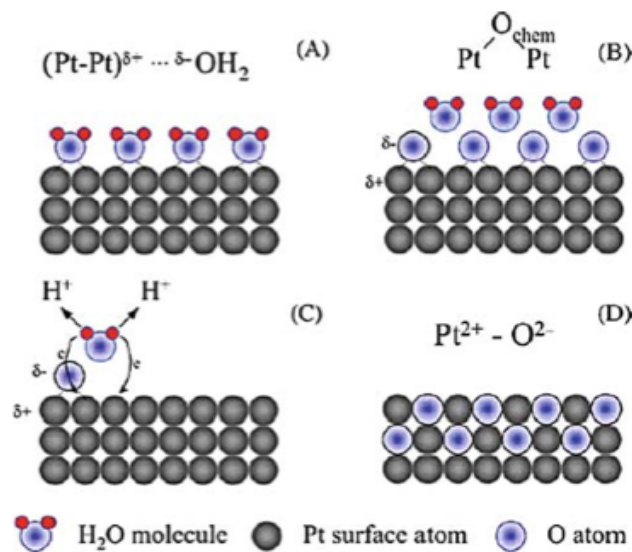
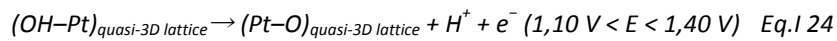
couche et ces oxydes de platine). Dans la gamme de potentiel  $0,27 \text{ V vs. RHE} \leq E \leq 0,85 \text{ V vs. RHE}$ , les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  interagissent avec la surface du platine (Figure 23, A). Dans la gamme  $0,85 \leq E \leq 1,15 \text{ V vs. RHE}$ , il y a rejet d'une demi monocouche de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et la formation d'une demi-monocouche d'atomes d'oxygène,  $\text{O}_{\text{chem}}$  adsorbées à la surface du Pt (Figure 23, B). Des espèces  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sont formées par l'oxydation de l'eau (Eq.I 22).



Pour  $E \approx 1,15 \text{ V/RHE}$ , on assiste à la décharge de la deuxième moitié de monocouche de molécules  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce processus est accompagné par le développement des interactions répulsives entre  $(\text{Pt-Pt})^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$  des espèces en surface qui stimulent la formation de sites d'échange entre  $\text{O}_{\text{chem}}$  et les atomes de platine en surface (Figure 23-C). Il y a alors échange entre les  $\text{HO}_{\text{ads}}$  et les atomes de platine en surface formant un réseau quasi-3D (Eq.I 23).



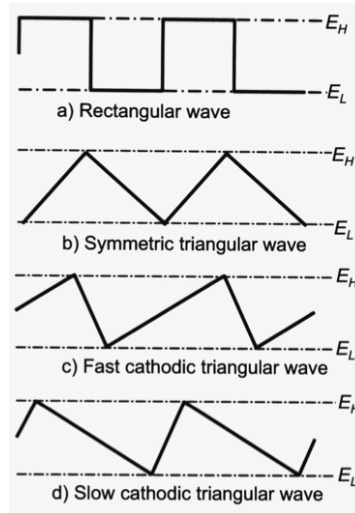
A plus haut potentiel ( $E > 1,15 \text{ V}$ ), les espèces OH présentes dans la matrice sont oxydées, formant un réseau de surface quasi-3D de PtO comprenant de fractions de  $\text{Pt}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . (Eq.I 24) (Figure 23 D) [79].



**Figure 23. Mécanisme de croissance des oxydes de Pt proposé par Jerkiewicz [79]. (A)  $0,27 \text{ V} \leq E \leq 0,85 \text{ V}$ . (B)  $0,85 \leq E \leq 1,15 \text{ V}$ . (C)  $E > 1,15 \text{ V}$ , (D) Formation d'un réseau de surface quasi-3D PtO comprenant de fractions de  $\text{Pt}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .**

Mitsushima *et coll.*[76] ont réalisé une étude de vieillissements drastiques (jusqu'à des potentiels de  $1,8 \text{ V vs. RHE}$ ) en cellule électrochimique sous  $\text{N}_2$  et dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ M}$  sur des fils de platine. Cette étude bien que n'étant pas réalisée sur des nanoparticules permet de montrer l'effet de ces conditions sur la dissolution du platine massif. Les auteurs proposent une série de profils de vieillissement en potentiel (Figure 24) représentatifs des types de cyclages possibles. Des vieillissements consistent en 900 000 cycles par variation de potentiel : a) par sauts de potentiels en rectangles à une fréquence de  $50 \text{ Hz}$ , b) triangulaire symétrique à une vitesse de  $100 \text{ V s}^{-1}$ , c) triangulaire anodique lent et cathodique rapide, d) triangulaire anodique rapide et

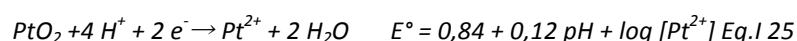
cathodique lent, où le balayage rapide est réalisé à  $20 \text{ V s}^{-1}$  et le balayage lent à  $5 \text{ V s}^{-1}$ . Pour étudier l'effet de La borne supérieure,  $E_H$  varie de 1,5 à 2,4 V vs. RHE et  $E_L$  est fixée à 0,5 V vs. RHE. Pour étudier l'effet de La borne inférieure,  $E_L$  varie de 0,2 à 0,8 V vs. RHE et  $E_H$  est fixée à 1,8 V vs. RHE.



**Figure 24. Différents profils de cyclage en potentiel [76].**

La vitesse de dissolution du platine augmente avec la limite supérieure de potentiel jusqu'à 1,8 V puis est stable. Elle est plus élevée pour le vieillissement en triangle b) que pour les sauts de potentiels a). La vitesse passe par un maximum quand le potentiel inférieur est à 0,5 V. La dégradation triangulaire à « grande vitesse cathodique » d) est jusqu'à 10 fois supérieure à celle issue d'un vieillissement à « grande vitesse anodique » c). Le potentiel de cathode conditionne plusieurs propriétés des matériaux d'électrode, notamment le degré de couverture d'oxydes de platine, et l'hydrophobicité des surfaces. Dans leurs travaux Darling et Meyers [33, 57] ont élaboré un modèle mathématique basé sur les réactions Eq.I 19- Eq.I 21 permettant d'étudier la dissolution et le mouvement du platine dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) au cours de cyclages en potentiel de 0,87 à 1,2 V vs. RHE. Il a été trouvé que la présence de films d'oxydes sur le Pt retarde sa dissolution de façon prononcée. La dissolution est importante lorsque le potentiel est supérieur à 1,2 V, mais elle s'arrête dès qu'une monocouche de PtO est déposée. La baisse la plus rapide de l'ECSA est généralement attribuée à l'accélération de la dissolution de Pt à potentiel plus élevé et en cycle, mis en avant par le mécanisme de dissolution / redéposition [48]. De plus, la perte de l'ECSA lors du cyclage sous  $\text{H}_2/\text{air}$  est inférieure à la perte d'ECSA sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . Cela peut être causé par le plus grand recouvrement de la surface par des oxydes de Pt et à une vitesse de dissolution de Pt plus faible sous air que sous  $\text{N}_2$  à la cathode [48].

Un mécanisme de dissolution "cathodique" a aussi été suggéré par Johnson *et coll.* [80]. Les auteurs ont réalisé une étude sur électrode à disque-anneau en rotation pendant un balayage vers les potentiels négatifs dans une solution de 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Ils ont détecté des ions  $\text{Pt(II)}$ , ces espèces  $\text{Pt(II)}$  se formant par la réduction de l'oxyde  $\text{PtO}_2$  [76] selon l' Eq.I 25.



Cela montre que la différence entre la vitesse d'oxydation et de réduction pendant des cycles de potentiels est proportionnelle au taux de consommation de Pt en dessous de 1,8 V.

Mitsushima *et coll.* [77] ont aussi comparé les taux de dissolution de platine dans l'acide sulfurique au cours du cyclage de potentiel avec quatre profils de potentiels différents. Parmi eux, le balayage cathodique triangulaire lent (20 mV s<sup>-1</sup> anodique et de 0,5 mV s<sup>-1</sup> cathodique) a montré un taux de dissolution significativement augmenté, atteignant plus de 20 ng cm<sup>-2</sup> par cycle et un nombre de transfert d'électrons de 2 (indiquant que l'espèce dissoute est Pt(II)). Avec un autre mode de cyclage en vagues de potentiel, le taux de dissolution est resté autour de quelques ng cm<sup>-2</sup> par cycle avec un nombre de transfert d'électrons de 4, ce qui indique que l'espèce est dissoute en Pt(IV). Le mécanisme de dissolution cathodique représenté dans Eq.1 25 est suivi par la dissolution du platine, renforcée durant les balayages cathodiques lents. Il faut noter que ces espèces Pt<sup>2+</sup> et Pt<sup>4+</sup> ont aussi été mises en évidence dans la membrane par spectroscopie UV-visible par Guilminot *et coll.* [60] après un vieillissement en stack de 529 h, ce qui démontre que les mesures en électrolyte liquide sont, de ce point de vue, représentatives des dégradations en PEMFC. Les travaux de Wang *et coll.* [73, 74] ont montré que le taux de dissolution en cyclage de potentiel est 3 ou 4 fois supérieur à celui obtenu à potentiel constant.

#### **a) Mécanisme d'Ostwald**

La dissolution-redéposition de platine sur des supports de carbone est considéré comme une analogie du mécanisme de mûrissement chimique d'Ostwald [81] largement étudié dans la littérature des alliages métalliques (mécanisme de grossissement des précipités). Cependant dans notre cas il s'accompagne de la dissolution électrochimique du Pt et est à ce titre parfois appelé « maturation électrochimique d'Ostwald » [82]. Si le platine est soluble dans le milieu acide du Nafion® ou de solutions concentrées, les petites particules vont se dissoudre au profit des plus larges car leur potentiel chimique est supérieur [33, 57, 83], le moteur de la dissolution étant la minimisation de l'énergie totale (et en particulier de surface) du système. Les ions platine dissous sont transportés en solution par l'électrolyte liquide ou le ionomère contenu dans la couche active, tandis que les électrons passent par le carbone. Ainsi le platine précipite sur les particules voisines de tailles supérieures en suivant la cristallinité, créant ainsi des particules monocristallines de plus grande taille. Le phénomène s'amplifie au fur et à mesure que la différence de potentiel chimique augmente entre les « petites » et « grandes » nanoparticules.

Il est possible de séparer les contributions (i) de la migration des cristallites et de leur coalescence, de (ii) la maturation Oswald dans la perte de la ECSA dans les PEMFC : en effet, la DRX couplée au TEM, comme l'analyse des voltampérogrammes de CO-stripping sont des techniques qui permettent de différencier si le Pt est polycristallin (agglomération) ou monocristallin (maturation d'Ostwald). Les histogrammes de distributions de taille des particules de platine sont aussi parfois utilisés pour les différencier (*cf.* chapitre 2). Le processus de maturation d'Ostwald électrochimique est caractérisé par une répartition asymétrique dont le pic se décale progressivement (avec la durée de vieillissement) vers les grandes particules avec un étirement vers les petites particules en raison de leur « consommation », tandis que la migration des cristallites et la coalescence



conduisent plutôt à un étirement vers les grosses particules [56, 84]. Cependant, certains chercheurs ont observé une distribution bimodale de la taille des particules au cours du cyclage potentiel [85], ce qui suggère une combinaison de ces deux processus.

**b) Dissolution et précipitation dans la membrane (ou sur l'anode)**

Ce mécanisme implique aussi la dissolution du platine, mais les ions platine diffusent alors dans la membrane (voire jusqu'à l'anode) où ils sont réduits chimiquement par l'hydrogène s'infiltrant depuis l'anode. La preuve directe de ce mécanisme est l'observation des particules de platine dans la membrane après le fonctionnement en pile. Les forces motrices qui induisent le transport des espèces de platine dissoutes dans la membrane sont le déplacement électro-osmotique et/ou le gradient de concentration [60, 84]. Certains contre-anions des cations  $Pt^{Z+}$  ont été identifiés en pile. Si les groupes pendant  $SO_3^-$  sont par nature capables de favoriser le transport des cations (entre autres  $Pt^{Z+}$ ), les produits de dégradation de la membrane, tels que les anions fluorures [86] ou sulfates [39, 85, 86] peuvent éventuellement être des ligands complexant pour  $Pt^{Z+}$ , ces espèces anioniques étant habituellement détectées dans les « eaux de piles » de PEMFC après un fonctionnement prolongé. Une preuve solide en faveur de ce scénario a été obtenue par des mesures en X-EDS par Guilminot *et coll.* [84] : la concentration de fluorure autour des nanoparticules de platine dans une membrane vieillie est supérieure à celle d'une membrane neuve. D'autres contre-anions potentiels seraient les ions halogénures, tels que les chlorures et les bromures, laissés sur les surfaces de carbone et le platine au cours de la synthèse du catalyseur (les précurseurs de platine sont en effet très souvent des sels halogénés de  $Pt^{Z+}$ ). De manière concomitante, les cations (très mobiles) Pt(II) et Pt(IV) ont été détectés par spectroscopie UV-visible dans les assemblages membrane-électrodes neufs et vieillis, leur concentration augmentant significativement après le vieillissement. Leur présence, conjointe à celle de  $H_2$  (crossover) conduit à la formation d'une bande de nanoparticules monocristallines de platine dans la membrane. Certaines études combinant des données expérimentales et des modèles mathématiques ont révélé que l'emplacement de la bande de platine dans la membrane sous tension en circuit ouvert (OCV) et en conditions de cyclage dépendent de la pression partielle, de la perméabilité de  $H_2$  et  $O_2$  et des  $Pt^{Z+}$  à travers la membrane [48, 87, 88]. La bande a ainsi été mise en évidence près de l'interface entre la membrane et la cathode dans le cas de cyclages en atmosphère  $H_2/N_2$  [49, 89-91], ou plus loin de la cathode dans le cas d'un cyclage en atmosphère  $H_2/O_2$  (air) [48, 87, 89, 90]. Le platine peut même se déplacer jusqu'à l'anode en absence de  $H_2$  [89, 90] ou en l'absence d'un crossover de  $H_2$  important [60, 84].

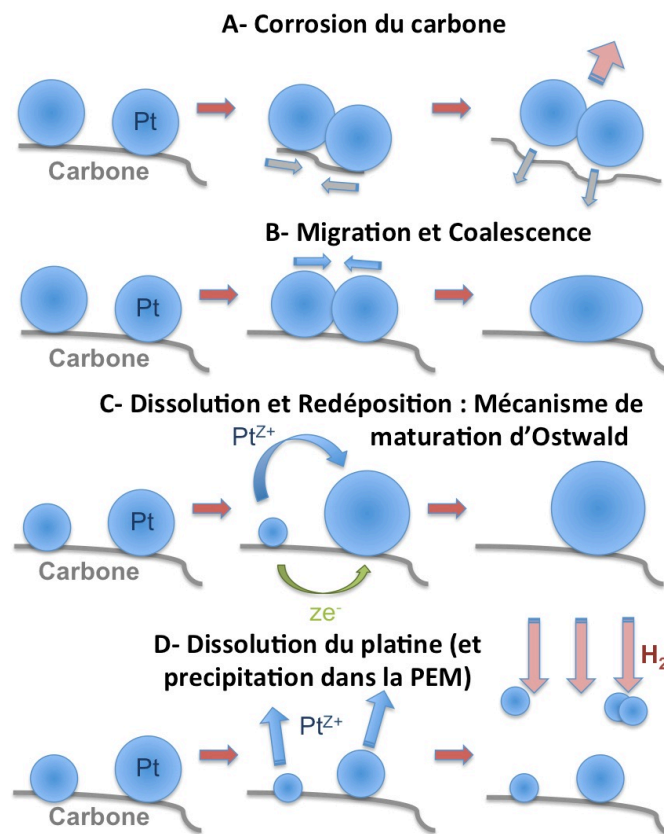
## Conclusion

Malgré des performances initiales acceptables, les PEMFC ne sont actuellement pas aptes à être mises sur un marché où la concurrence (batterie lithium) est réputée fiable et économiquement favorable. En effet, le prix des matériaux constituant le centre de l'AME est pour le moment cher, et de plus, de nombreuses études menées ces dix dernières années montrent que ceux-ci ont un vieillissement important et mal contrôlé. Son issue peut même être l'arrêt complet de la pile, ou au mieux des performances très en deçà de celles espérées sur le long terme.

Ces dernières années de nombreuses études visent à remplacer ces matériaux d'AME par d'autres de coût inférieur et/ou de durabilité accrue. A titre d'exemple, les voies consistant en la substitution du platine en partie ou intégralement par un métal moins noble, en cherchant des supports plus résistants que le carbone ou en remplaçant le Nafion® par d'autres membranes polymères sont massivement étudiées. Mais à ce jour, toutes les PEMFC commercialisées dans les marchés de niche, où la concurrence de ce système avec les autres sources d'énergie électrique est rude, fonctionnent avec des électrocatalyseurs Pt/C et une membrane Nafion®. Il est donc important de continuer la recherche et le développement dans ce domaine.

Le plus souvent les dégradations observés au niveau de la couche active se traduisent par une perte de surface active drastique due aux cyclages des paramètres (température, humidité mais surtout potentiel) imposés par l'utilisation. Cette perte résulte de mécanismes d'altération des nanoparticules de platine et de leur support carboné. Ces mécanismes de dégradation des nanoparticules de platine sur support carboné mis en évidence dans une PEMFC en fonctionnement [84] sont résumés dans la Figure 25. La dissolution par mécanisme d'Ostwald donnera des particules monocristallines quasi-sphériques, la migration/coalescence sur le support aura plutôt tendance à présenter des particules agglomérées tandis que la corrosion du carbone présentera des agglomérats polycristallins massifs de tailles plus importantes et une altération majeure du carbone. Enfin la dissolution du Pt sans redépôt sur le Pt/C engendrera une diminution de taille des nanoparticules.

Dans ce contexte il est important de comprendre au mieux les phénomènes physico-chimiques associés au vieillissement s'appliquant aux nanoparticules de platine supportées sur carbone. Cette compréhension peut être grandement améliorée en couplant au mieux des techniques appropriées à leur étude. Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à suivre un grain de carbone, avec sa population de nanoparticules associée, de son élaboration en encre jusqu'à la fin de son vieillissement en cellule électrochimique. Pour cela ont été utilisés des techniques telles que la microscopie ILTEM et le tracé de voltampérogrammes de CO stripping, ainsi que la technique de DEMS (Differential Electrochemistry Mass Spectrometry).



**Figure 25. Mécanismes de dégradation des nanoparticules Pt/C dans les PEMFC. (A) Corrosion du support carboné ; (B) Migration et coalescence des particules ; (C) Mûrissement d'Ostwald ou dissolution du platine des petites particules et redéposition sur les plus grandes ; et (D) Dissolution du platine et précipitation dans la membrane par le flux d'hydrogène venant de l'anode.**

Le chapitre 2 va présenter les différentes méthodes mises en place pour avoir une vision la plus juste possible sur les phénomènes mis en jeu.

Cette étude bibliographique nous a permis de définir précisément nos conditions de vieillissements. Les paramètres qui ont été choisis pour nos travaux se sont axés autour de quatre potentiels permettant d'observer les phénomènes dans une large gamme : 0,1, 0,6, 0,9, et 1,4 V comme nous le verrons au chapitre 4. Nous avons tenté de mettre en évidence les mécanismes présentés en jouant sur 3 types de vieillissements : le potentiel constant, les sauts de potentiels et les cyclages. Cependant les techniques choisies demandent à être utilisées en connaissant leurs effets sur le catalyseur, qui n'est peut-être pas toujours nul, ce que nous verrons au chapitre 3 avec les limites de ces méthodes.

## Bibliographie

- [1] F.T. Bacon, *Electrochim. Acta*, 14 (1969) 569-585.
- [2] ionpower, ionPower, inc. website - prix du Nafion in, 04/2011.
- [3] cours-des-metaux.fr, site internet du prix et du cours du Platine, in, 03/2010.
- [4] Helion, Helion web site, in, 04/2011.
- [5] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B: Environmental*, 56 (2005) 9-35.
- [6] O. Antoine, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 839-844.
- [7] A. Schneider, L. Colmenares, Y.E. Seidel, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 1931-1943.
- [8] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *Journal of Membrane Science*, 259 (2005) 10-26.
- [9] C. Perrot, Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible, in: Thèse de sciences des polymères, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2006.
- [10] E. Antolini, *J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 2995-3005.
- [11] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, F. Maillard, *Catalysis Today*, 156 (2010) 76-86.
- [12] C. Grolleau, Etude d'électrocatalyseurs pour PEMFC en couche mince, in: Ecole doctorale Ingénierie Chimique Biologique Géologique, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers, 2009.
- [13] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 845-848.
- [14] Y. Takasu, N. Ohashi, X.G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2595-2600.
- [15] S. Mukerjee, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 537-548.
- [16] A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1994) 251-254.
- [17] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 307-314.
- [18] M. Attarian Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z.H. Barber, *J. Phys. and Chem. of Solids*, 68 (2007) 1396-1399.
- [19] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.*, 125 (2004) 357-377.
- [20] V. Komanicky, K.C. Chang, A. Menzel, N.M. Markovic, H. You, X. Wang, D. Myers, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) B446-B451.
- [21] R. Sellin, Dégradation de catalyseurs Pt/C sous des conditions mimant celles d'une PEMFC en fonctionnement, in: Ecole doctorale : Ingénierie Chimique Biologique Géologique, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers, 2009.
- [22] F. Atamny, A. Baiker, *Appl. Catal. A: General*, 173 (1998) 201-230.
- [23] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. "rf,,o, *Carbon*, 37 (1999) 1379-1389.
- [24] F. Maillard, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp and J. L. Figueiredo (Ed.) ed., Wiley, Hoboken, 2009.
- [25] M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C.S.-M. De Lecea, H. Yamashita, M. Anpo, *Carbon*, 33 (1995) 3-13.
- [26] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, *J. Power Sources*, 163 (2006) 76-81.
- [27] X.W. Yu, S.Y. Ye, *J. Power Sources*, 172 (2007) 133-144.
- [28] E. Antolini, F. Cardellini, E. Giacometti, G. Squadrito, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 133-139.
- [29] P.L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocke, H. Kim, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 58-65.
- [30] F. Coloma, A. Sepulvedaescribano, J.L.G. Fierro, F. Rodriguezreinoso, *Langmuir*, 10 (1994) 750-755.
- [31] Le petit Robert, Editis, 2007.
- [32] K. Kinoshita, J.T. Lundquist, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, 48 (1973) 157-166.
- [33] R.M. Darling, J.P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1523-A1527.
- [34] L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, *J. Power Sources*, 194 (2009) 146-160.
- [35] N. Caqué, Plaques bipolaires métalliques non-revêtues pour pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC), in, Université de Grenoble, Grenoble, 2010.
- [36] E. Cho, J.-J. Ko, H.Y. Ha, S.-A. Hong, K.-Y. Lee, T.-W. Lim, I.-H. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1667-A1670.
- [37] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K.

- Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.I. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 3904-3951.
- [38] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, *Fuel Cells*, 5 (2005) 302-308.
- [39] K. Teranishi, K. Kawata, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (2006) A475-A477.
- [40] N.M. Markovic, C.A. Lucas, A. Rodes, V. Stamenkovi, P.N. Ross, *Surf. Sci.*, 499 (2002) L149-L158.
- [41] M. Schulze, T. Kn<sup>^</sup>ri, A. Schneider, E. G. Izow, *J. Power Sources*, 127 (2004) 222-229.
- [42] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *J. Power Sources*, 130 (2004) 42-49.
- [43] A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1543-1549.
- [44] M. Chatenet, L. Guetaz, F. Maillard, Electron microscopy to study membrane electrode assembly (MEA) materials and structure degradation, in: J.W. Sons (Ed.) *Handbook of Fuel Cells*, vol. 6, Chichester, 2009, pp. 844-860.
- [45] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M. Nazrul Islam, M. Hori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 373-378.
- [46] F.A. De Bruijn, V.A.T. Dam, G.J.M. and Janssen, *Fuel cells*, (2008) 3-22.
- [47] [www.energy.gov/](http://www.energy.gov/), in, 2011.
- [48] W. Bi, G.E. Gray, T.F. Fuller, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) B101-B104.
- [49] P.J. Ferreira, G.J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2256-A2271.
- [50] M. Alsabet, M. Grden, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, 589 (2006) 120-127.
- [51] K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K.H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Power Sources*, 185 (2008) 734-739.
- [52] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 599 (2007) 221-232.
- [53] K.J.J. Mayrhofer, J.C. Meier, S.J. Ashton, G.K.H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1144-1147.
- [54] K. More, R. Borup, K. Reeves, *ECS Transactions*, 3 (2006) 717-733.
- [55] B. Merzougui, S. Swathirajan, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A2220-A2226.
- [56] Y. Shao-Horn, P. Ferreira, G.J. la O, D. Morgan, H.A. Gasteiger, R. Makharia, *ECS Transactions*, 1 (2006) 185-195.
- [57] R.M. Darling, J.P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A242-A247.
- [58] Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, *Top. Catal.*, 46 (2007) 285-305.
- [59] D.A. Stevens, M.T. Hicks, G.M. Haugen, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2309-A2315.
- [60] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B96-B105.
- [61] T. Fuller, G. Gray, *ECS Transactions*, 1 (2006) 345-353.
- [62] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvic, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7 (2004) A19-A22.
- [63] M.F. Mathias, R. Makharia, H.A. Gasteiger, J.J. Conley, T.J. Fuller, C.J. Gittleman, S.S. Kocha, D.P. Miller, C.K. Mittelsteadt, T. Xie, S.G. Yan, P.T. Yu, *Interface*, 14 (2005) 24-35.
- [64] Y. Fujii, S. Tsushima, K. Teranishi, K. Kawata, T. Nanjo, S. Hirai, *ECS Transactions*, 3 (2006) 735-741.
- [65] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D.L. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) A273-A276.
- [66] G. Maranzana, C. Moynes, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, *J. Power Sources*, 195 (2010) 5990-5995.
- [67] S. Didierjean, O. Lottin, G. Maranzana, T. Geneston, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7313-7320.
- [68] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner, *J. Power Sources*, 129 (2004) 238-245.
- [69] T.W. Patterson, R.M. Darling, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (2006) A183-A185.
- [70] M.S. Wilson, F.H. Garzon, K.E. Sickafus, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2872-2877.
- [71] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars & Cie Editeur Paris ed., Gauthier-Villars & Cie Editeur Paris, 1963.
- [72] K. Sasaki, M.a. Shao, A. R., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability - Dissolution and Stabilization of Platinum in Oxygen Cathodes*, Springer, 2009.
- [73] X. Wang, W.Z. Li, Z.W. Chen, M. Waje, Y.S. Yan, *J. Power Sources*, 158 (2006) 154-159.
- [74] X.P. Wang, R. Kumar, D.J. Myers, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (2006) A225-A227.
- [75] P. Bindra, S.J. Clouser, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1631-1632.
- [76] S. Mitsushima, S. Kawahara, K.-i. Ota, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B153-B158.
- [77] S. Mitsushima, Y. Koizumi, K. Ota, N. Kamiya, *Electrochemistry*, 75 (2007) 155-158.
- [78] B.E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, 49 (1995) 331-452.
- [79] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M.P. Soriaga, Y.S. Park, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1451-1459.

- [80] D.C. Johnson, D.T. Napp, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 1493-1509.
- [81] P.W. Voorhees, *Journal of Statistical Physics*, 38 (1985) 231-252.
- [82] A. Honji, T. Mori, K. Tamura, Y. Hishinuma, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 355-359.
- [83] A.V. Virkar, Y.K. Zhou, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B540-B547.
- [84] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B1106-B1114.
- [85] J. Xie, D.L. Wood, K.L. More, P. Atanassov, R.L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1011-A1020.
- [86] J. Xie, D.L. Wood, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov, R.L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A104-A113.
- [87] J.X. Zhang, B.A. Litterer, W. Gu, H. Liu, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B1006-B1011.
- [88] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R.R. Adzic, *Science*, 315 (2007) 220-222.
- [89] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1599-A1603.
- [90] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 746-752.
- [91] P.J. Ferreira, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) B60-B63.



# Chapitre 2. Méthodes expérimentales : présentation, limites et influences

Ce chapitre présente les différentes méthodes utilisées au cours de cette thèse pour l'étude du vieillissement d'électrocatalyseurs de PEMFC de type nanoparticules de Pt déposées sur carbone de grande aire spécifique. Dans la première partie nous présenterons les montages et conditions utilisées en électrochimie. Dans la deuxième partie seront présentées les caractérisations physiques couplées à l'électrochimie, telles que la technique de spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie (DEMS) et la microscopie électronique à balayage et en transmission. Pour chacune des techniques présentées dans ce chapitre, nous présenterons des marqueurs permettant la caractérisation fine du catalyseur. Pour plus de clarté, il a été choisi de faire un inventaire complet des marqueurs choisis sous forme de liste. Enfin, dans sa troisième partie, le chapitre détaillera la technique de traitement des résultats utilisée, ce qui permettra finalement de débattre sur le choix des catalyseurs sélectionnés pour l'étude.

<b>I. Caractérisation Electrochimique en milieu liquide</b>	<b>53</b>
A. <i>Présentation de la cellule d'électrochimie en milieu acide liquide</i>	53
B. <i>Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel</i>	54
1. Adsorption/désorption d'hydrogène	55
2. Détermination de la surface active par CO stripping	58
3. Marqueurs de l'électrochimie	60
C. <i>Présentation des tests de vieillissement</i>	61
<b>II. Caractérisations physiques</b>	<b>63</b>
A. <i>Méthodes physiques couplées à l'électrochimie : le DEMS</i>	63
1. Principe	64
2. Présentation de la cellule de caractérisation	65
3. Présentation des essais de DEMS	66
4. Limites de la technique	67
B. <i>Caractérisation microstructurale par microscopie</i>	67
1. Microscopie Electronique à Balayage	67
2. Microscopie Electronique en Transmission	69
3. Préparation et observation des échantillons	71
4. Identical Location Microscopie Electronique en Transmission	71
5. Marqueurs tirés des observations par microscopie	76
<b>III. Le catalyseur de la Couche Active</b>	<b>78</b>
A. <i>Evolution des marqueurs en fonction des mécanismes de vieillissement</i>	78
1. Corrosion du carbone	78
2. Migration/coalescence sur le carbone	79
3. Mûrissement d'Ostwald	80
4. Dissolution et précipitation (hors de la couche active)	81
5. Récapitulatif et précautions	82
B. <i>Catalyseurs de l'étude</i>	82
<b>Conclusion</b>	<b>86</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>87</b>





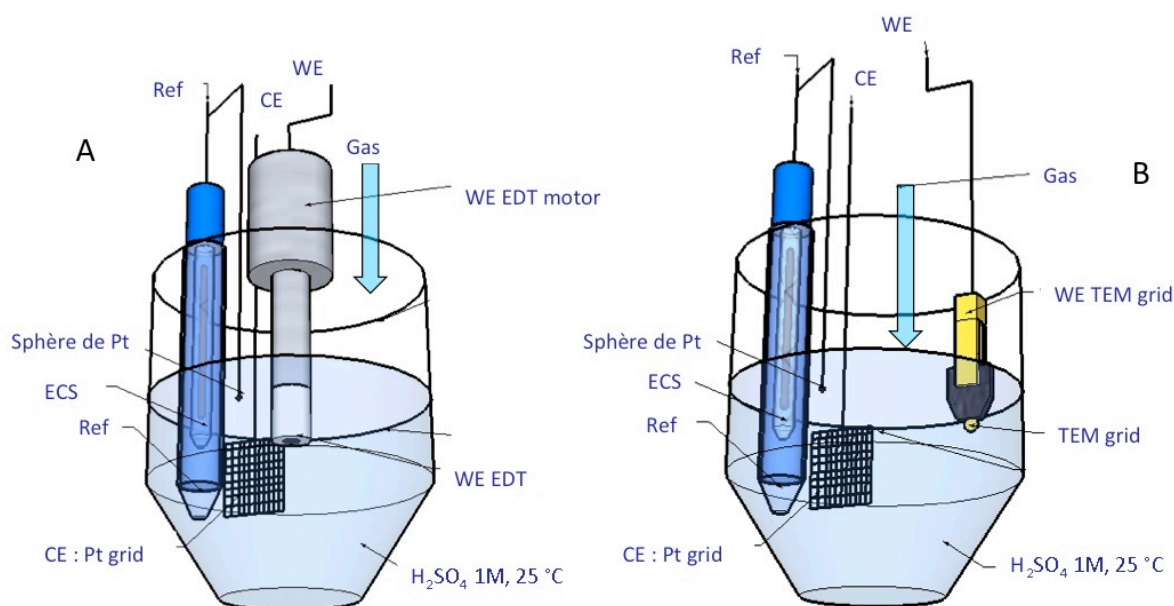
## I. Caractérisation Electrochimique en milieu liquide

L'électrochimie en milieu acide liquide est de loin la plus utilisée pour étudier les catalyseurs de pile à combustible type PEMFC. La voltampérométrie cyclique (CV, cyclic voltametry) mise en œuvre en électrolyte support, permet l'évaluation de la surface active de platine par adsorption/désorption de l'hydrogène ou électrooxydation de CO préalablement adsorbé en absence de CO libre en solution (appelé plus tard « CO-stripping » pour des raisons évidentes de concision). Le principe de cette technique sera détaillé à partir des considérations théoriques puis nous expliquerons comment nous l'avons mise en œuvre en pratique pour déterminer la surface active et caractériser la morphologie des électrocatalyseurs Pt/C.

### A. Présentation de la cellule d'électrochimie en milieu acide liquide

Deux cellules en verre à 4 électrodes ont été utilisées pour réaliser les expériences en électrolyte liquide (Figure 1). Elles se composent de :

- Une **électrode de travail** de forme disque plan pour la première cellule (Figure 1-A) qui servira à l'obtention des courbes électrochimiques, constituée par la section droite d'un disque de carbone vitreux de 5 mm de diamètre (surface géométriques de  $0,196 \text{ cm}^2$ ), enrobé dans une tige de Téflon® ou de Kel-F®, qui pourra être montée en disque tournant (EDT 101, Radiometer Copenhagen). Le catalyseur Pt/C est déposé sous forme d'encre (avec du Nafion® pour liant) sur l'embout de carbone vitreux.
- Une grille de microscopie comme **électrode de travail** dans la seconde cellule (Figure 1-B), utilisée pour les expériences de vieillissement réalisées en Identical Location TEM (ILTEM). Une pince en carbone permettant de tenir une grille de microscopie en or (ce choix sera discuté au chapitre 3 § II.A) sur laquelle est déposée une faible quantité d'encre de Pt/C. Ces expériences seront décrites plus précisément au § II.B.4.
- Une **électrode de référence**, de type Electrode Réversible à Hydrogène, RHE (Reversible Hydrogen Electrode) ou Electrode au Calomel Saturé (ECS). Dans cette étude les potentiels seront tous exprimés en fonction de RHE.
- Une **contre-électrode** (grille de platine) possédant une grande surface active comparée à l'électrode de travail.
- Une **électrode auxiliaire** (sphère de platine) connectée à l'électrode de référence au travers d'un pont de capacité. Ce montage agit comme un filtre passe-bas et atténue le bruit électrique environnant [1].
- Un barboteur et un bulleur permettant le travail sous atmosphère contrôlée (Ar, O<sub>2</sub> ou CO).



**Figure 1. Schéma représentatif des cellules à quatre électrodes en électrolyte liquide  $H_2SO_4$  1 M (A) avec une RDE en électrode de travail et (B) avec une grille de microscopie en électrode de travail.**

Pour les expériences réalisées au cours de ces travaux, les électrodes ont été plongées dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 1 M préparée à partir d'acide Merck ultrapur 98 % et d'eau ultrapure milliQ (18,2 M $\Omega$  cm ; < 5 ppb COT).

L'encre qui est déposée sur l'électrode de travail est constituée de poudre de catalyseur Pt/C avec un chargement en platine de 0,20 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, de solution d'oligomère de Nafion® et d'éthanol mélangés dans de l'eau ultrapure. L'encre doit être homogène afin d'assurer la répétabilité des mesures. Pour plus de renseignements sur la méthodologie expérimentale le lecteur pourra se référer à l'Annexe 1 : Guide des expériences.

## B. Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel

La voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel consiste à appliquer à l'électrode de travail une rampe de potentiel à une vitesse de variation linéaire de potentiel donnée  $v_b$  et de mesurer la réponse en courant. Cette technique permet d'obtenir une signature électrochimique du système, puisque le potentiel des pics est relié au potentiel standard des couples redox qui réagissent. L'électrode de travail est ainsi de manière répétitive anode et cathode. Cela permet donc d'observer les différentes réactions se produisant à la surface des échantillons.

L'aire de surface active de platine (ou pour simplifier, la surface active de platine : ECSA) et la taille des nanoparticules peuvent être évaluées à partir de mesures par voltampérométrie cyclique mettant en jeu deux réactions différentes se limitant à la surface. Les réactifs de ces réactions de surface qui permettent d'évaluer l'aire de surface du catalyseur sont appelés sondes de surface.

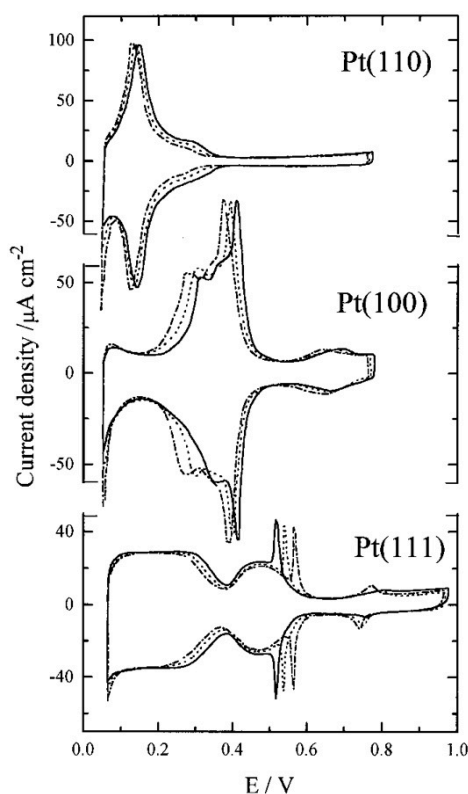
### 1. Adsorption/désorption d'hydrogène

Le platine adsorbe l'hydrogène à des potentiels supérieurs au potentiel thermodynamique de dégagement de l'hydrogène selon la réaction de l' Eq.II 1 :



Par analogie avec les dépôts en sous-tension de métaux (pour des potentiels supérieurs au potentiel de Nernst), appelés couramment UPD (underpotential deposition), nous parlons d'UPD de l'hydrogène sur le platine ou  $H_{UPD}$ . L'influence de la structure cristallographique de l'électrode sur la forme des voltampérogrammes réalisés en milieu acide en fonction du pH de la solution et des anions présents a fait l'objet de nombreuses études (par exemple Markovic et coll. [2]). La sensibilité à la structure cristallographique du processus d'adsorption de l'hydrogène sur le platine se traduit par l'apparition de pics caractéristiques selon les orientations (hkl) des facettes monocristallines présentes à la surface de l'électrode de Pt considérée. La Figure 2 représente les réponses usuelles obtenues en Voltampérométrie cyclique pour les 3 orientations principales du cristal de platine. La connaissance de ces réponses permet de caractériser la structure cristallographique d'une surface quelconque de platine (polycristalline par exemple), par identification des potentiels de pics, et d'estimer la proportion de ces diverses orientations.

Le calcul de coulométrie des pics correspondant à l'adsorption de l'hydrogène permet d'évaluer expérimentalement la surface active de l'électrode. En effet pour chaque face, nous pouvons calculer le nombre d'atome de platine par unité de surface. En postulant que le recouvrement de la surface pour une couche complète d'hydrogène correspond à un atome d'hydrogène par atome de platine, nous pouvons calculer la quantité de charge mise en jeu par unité de surface de platine. Le Tableau 1 rassemble ces données pour chacune des trois faces.



**Figure 2. CV de l'adsorption/désorption de l'hydrogène pour les plans monocristallins (110), (100) et (111) dans  $H_2SO_4$  0,05 M selon [2].**

L'adsorption de l'atome d'hydrogène sur le platine massif polycristallin se traduit donc par une coulométrie spécifique de  $210 \mu C cm^{-2}$  [3]. Nous ferons l'hypothèse que cette valeur de coulométrie est applicable aux nanoparticules de platine comme c'est en général le cas [4]. Cela implique que l'adsorption se fasse au même potentiel sur les nanoparticules et sur le métal massif, mais aussi que la stœchiométrie d'adsorption et le taux de recouvrement en  $H_{UPD}$  soient les mêmes (un atome  $H_{UPD}$  par atome de platine), ce qui peut toutefois être discuté, surtout pour les nanoparticules de Pt de diamètre inférieur à 3 nm [5].

**Tableau 1. Coulométrie de la désorption de l'hydrogène sur monocristaux de platine d'indice de Miller (111), (100) et (110) et pour les nanoparticules selon [2].**

Plans de bas indice de Miller	Nombre d'atomes $cm^{-2}$	Charge théorique ( $\mu C cm^{-2}$ )
Pt (111)	$1,5 \cdot 10^{15}$	240
Pt (100)	$1,3 \cdot 10^{15}$	225
Pt (110)	$4,6 \cdot 10^{15}$	147
<b>Pt polycristallin</b>		<b>210</b>

Le voltampérogramme de Pt réalisé sur un catalyseur TEC10 E50E sur carbone de la Figure 3 présente les caractéristiques électrochimiques rapportées dans la littérature dans des conditions similaires [6]. Dans notre cas les courbes ont été réalisées pour une concentration d'acide sulfurique de 1 M. Nous distinguons les pics réversibles à environ 0,120 V vs. RHE et 0,248 V vs. RHE correspondant respectivement aux faces

d'orientation (110), (100) [7]. Le courant mis en jeu pour la face (111) est couvert par la réponse des faces (100) et (110). Dans la zone de potentiel comprise entre  $0,4 < E < 0,6$  V vs. RHE, on observe la zone dite « de double couche ». Le courant quasi-constant mesuré provient des phénomènes capacitifs à l'interface Pt | électrolyte ( Eq.II 2).

$$I_{DC} = C_{DC} S dE/dt \quad \text{Eq.II 2}$$

Avec  $I_{DC}$  et  $C_{DC}$  courant et la capacité de double couche,  $S$  la surface. Au-delà de  $0,6$  V vs. RHE apparaissent les pics de formation des oxydes de platine. Vers  $1$  V vs. RHE, nous observons un palier juste avant le dégagement de l'oxygène qui a lieu vers  $1,2$  V vs. RHE. En présence d'impuretés organiques, les courants au niveau de ce palier sont plus élevés et correspondent à l'oxydation des impuretés organiques présentes ou qui viennent s'adsorber à la surface de l'électrode par diffusion au sein de la solution. En balayage cathodique, nous constatons la présence du pic de réduction des oxydes du platine dont le potentiel de pic ( $\sim 0,8$  V vs. RHE) dépend de la borne anodique, de la vitesse de variation linéaire de potentiel  $v_b$  et de la taille des cristallites de platine. Nous notons la forte irréversibilité liée à la cinétique de réduction de cette réaction. La vitesse de variation linéaire de potentiel choisie pour ces travaux est de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

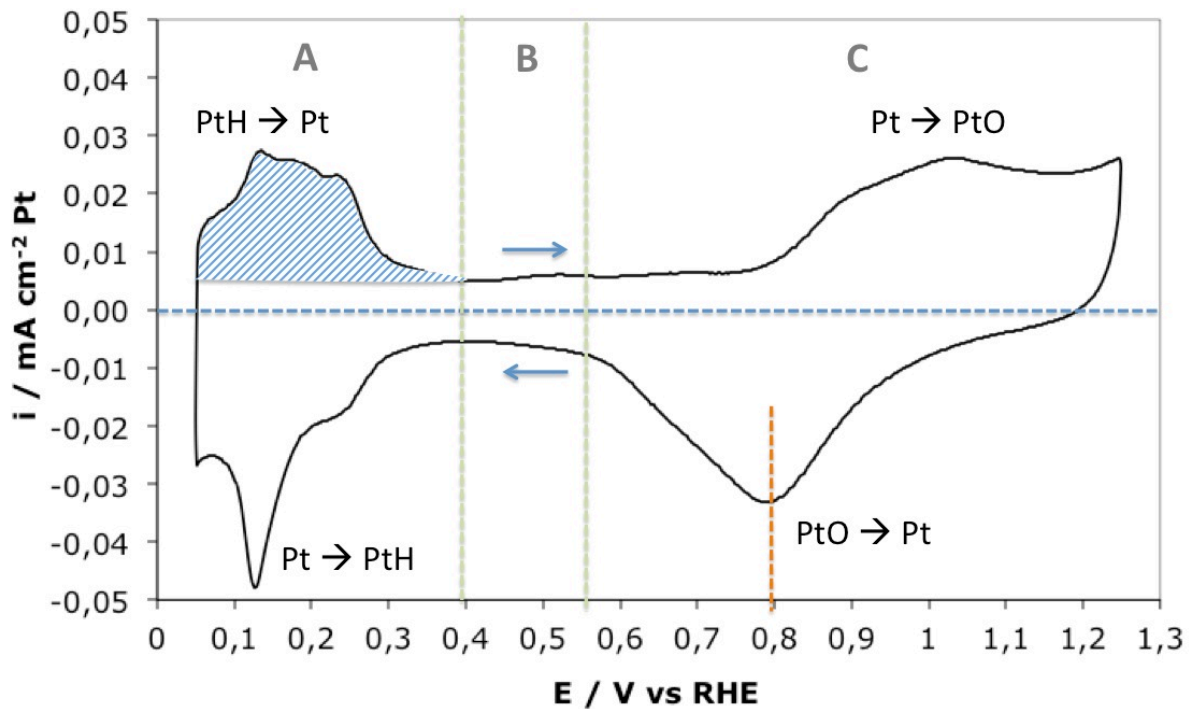


Figure 3. Voltampérogramme du platine entre  $0,05$  et  $1,2$  V Pt/C à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en milieu acide liquide, montrant les pics d'HUPD. Catalyseur TEC10 E50E dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ M}$ . A : adsorption/désorption de l'hydrogène ; B : zone de double couche ; C : formation et réduction des oxydes.

Cette technique nous a permis d'obtenir l'aire active de l'électrode, c'est à dire de la surface de platine accessible aux réactifs pour la réaction, ou surface spécifique de platine. Pour cela nous mesurerons la coulométrie nécessaire à l'adsorption/désorption de l'hydrogène en sous tension ( $Q_{\text{Hads}}/Q_{\text{Hdes}}$ ) sur les sites

catalytiques du Pt (\*Pt) dans la zone de potentiel comprise entre 0,05 et 0,4 V vs. RHE. L' Eq.II 3 permet d'estimer l'aire spécifique de platine (SA).

$$Q_{Hdes} = \int i dt \text{ pour } H^+ + e^- + *Pt \leftrightarrow Pt-H_{ads} \text{ Eq.II 3}$$

Cette surface active électrochimique (ECSA) est calculée selon l' Eq.II 3 en soustrayant la valeur du courant de double couche, essentiellement due au support carboné, au courant de désorption d'hydrogène. Ainsi la surface active, ECSA, est déterminée par :

$$ECSA = \frac{Q_{Hdes}}{Q_{monocouche}} = \frac{\frac{1}{v_b} \int i dE}{Q_{monocouche}} \quad \text{Eq.II 4}$$

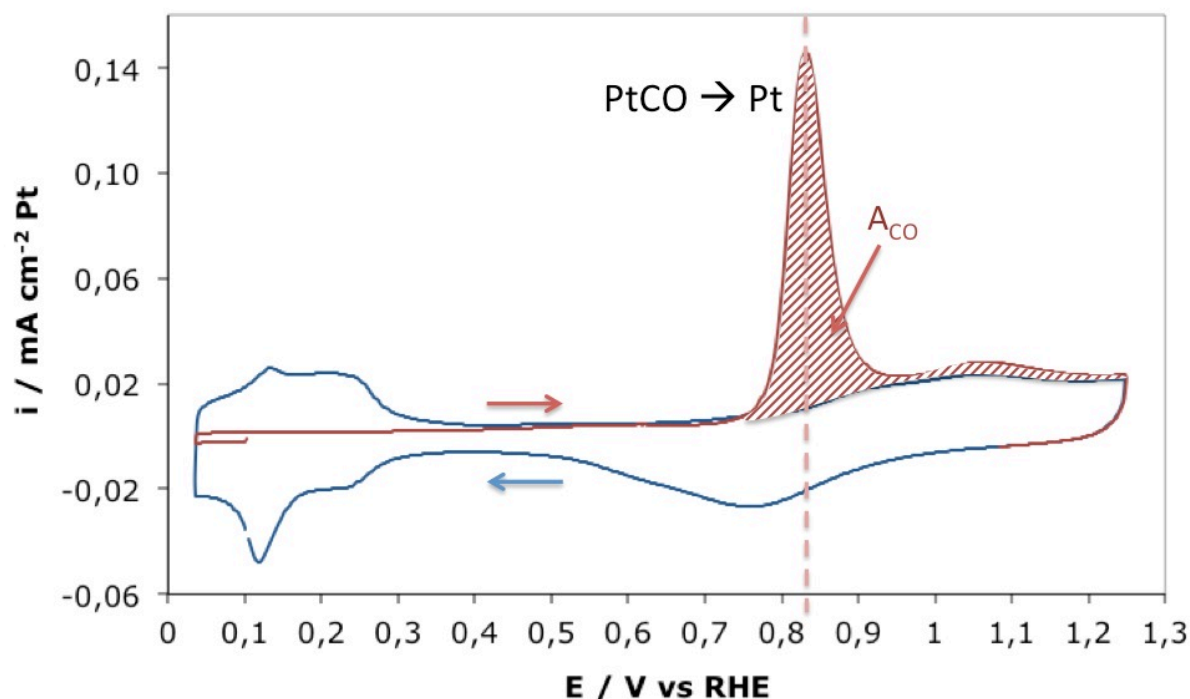
Où  $Q_{Hdes}$  est la charge nécessaire à la désorption des protons ;  $Q_{monocouche}$  correspond à la coulométrie de la désorption d'une monocouche de protons sur du platine polycristallin soit  $210 \mu C cm^{-2}$  ;  $v_b$  est la vitesse de variation linéaire de potentiel ;  $i$  le courant et  $E$  le potentiel.

Si le taux de charge en platine de la poudre catalytique utilisée et le volume d'encre déposé sur l'électrode sont connus, la surface peut être rapportée à la quantité de platine déposé sur l'embout. La valeur obtenue est la surface spécifique qui dans le cas de catalyseurs Pt/C pour les applications visées est de l'ordre de la dizaine de  $m^2 g^{-1}_{Pt}$ .

En plus de la détermination de la surface active, les voltampérogrammes d'adsorption/désorption d'hydrogène ont été utilisés pour comparer qualitativement les catalyseurs entre eux, ou le même catalyseur avant et après vieillissement. Enfin, de tels voltampérogrammes en milieu support donnent une information sur l'orientation cristalline des nanoparticules (Figure 2), la propreté du milieu, et la formation des oxydes sur les nanoparticules, ce qui sera détaillé dans la partie II.A.

## 2. Détermination de la surface active par CO stripping

Une autre méthode utilisée pour calculer la surface active de platine accessible aux réactifs est le CO stripping. Il s'agit ici d'électro-oxyder une monocouche de CO adsorbé à la surface du catalyseur en l'absence de CO libre en solution (à l'opposé du CO annealing ). Le CO stripping consiste à polariser le catalyseur à un potentiel où il ne subit pas de réaction faradique et où le CO ne s'oxyde pas (typiquement 0,1 V vs. RHE, pour le platine, valeur de potentiel que nous avons choisi dans ce travail) sous flux de CO, ce qui conduit à l'adsorption du CO sur les sites superficiels du Pt. Nous avons déterminé que le temps de bullage du CO à ce potentiel doit être de 6 minutes au minimum pour recouvrir toute la surface de platine. La cellule subit ensuite un bullage d'argon pendant un temps suffisant pour éliminer le CO en solution (25 minutes).



**Figure 4.** Voltampérométrie du platine entre 0,05 et 1,2 V à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en milieu acide liquide. Premier cycle du CO stripping montrant le pic de désorption du CO entre 0,8 et 0,9 V en rouge. Catalyseur TKK TEC50E dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1 M.

L'expérience de voltampérométrie cyclique pour le CO stripping comporte 3 cycles à  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (Figure 4). Le premier cycle permet d'électro-oxider le CO en  $\text{CO}_2$ , ce qui libère la surface de Pt (en rouge sur la Figure 4) par un balayage entre 0,05 V vs. RHE (borne inférieure) et 1,2 V vs. RHE (borne supérieure). Dans ce cas, il est admis que la désorption d'une monocouche de CO sur le platine nécessite deux électrons et que la coulométrie spécifique  $Q_{\text{CO}}$  vaut  $420 \mu\text{C cm}^{-2}$  [8]. L'absence des pics de désorption de  $\text{H}_{\text{ads}}$  au premier cycle lors de ce balayage vers les potentiels positifs résulte du blocage des sites catalytiques par le  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , qui couvre toute la surface « active » du Pt. Le pic principal d'électrooxydation de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  est situé à  $E_{\text{pic}}(\text{CO}) = 0,82 \text{ V vs. RHE}$ , cette valeur de potentiel dépendant de la vitesse de variation linéaire de potentiel et de la taille des nanoparticules de Pt [8, 9]. Il peut être accompagné d'un (ou plusieurs) épaulement(s) à plus ou moins haut potentiel, suivant la distribution de taille des nanoparticules ou leur degré d'agglomération [8, 9]. Les deux autres cycles sont des voltampérométries « classiques » en milieu support, comme décrits dans le paragraphe précédent. La courbe du dernier cycle soustraite à la courbe du premier cycle permet de remonter à la coulométrie due à la seule désorption du CO (rayures rouges sur la Figure 4) pour en déduire la surface active de platine [9]. Le calcul de la surface active est obtenu comme pour l'hydrogène (eqII4) mais en utilisant la charge spécifique  $Q_{\text{CO}}$ . **Pour ces travaux le CO stripping a été préféré pour déterminer la surface active de catalyseur**, en raison des limitations inhérentes à la détermination par coulométrie de désorption de l'hydrogène [5].



### 3. Marqueurs de l'électrochimie

La caractérisation par électrochimie permet d'obtenir deux voltampérogramme, de CO *stripping* ou d'adsorption/désorption de l'hydrogène, qui contient aussi une information sur la formation des oxydes et leur dissolution (Figure 5). Nous avons alors défini sur la Figure 5 les marqueurs dépendant de l'adsorption/stripping du CO (en rouge, marqueurs 14 à 16), ceux dépendant de l'adsorption/désorption de l'hydrogène (bleu, marqueurs 17 et 18) et des oxydes (marqueur 19), et le courant de double couche électrochimique (en vert, marqueur 20). Tous ces marqueurs sont représentatifs d'une moyenne globale de l'échantillon.

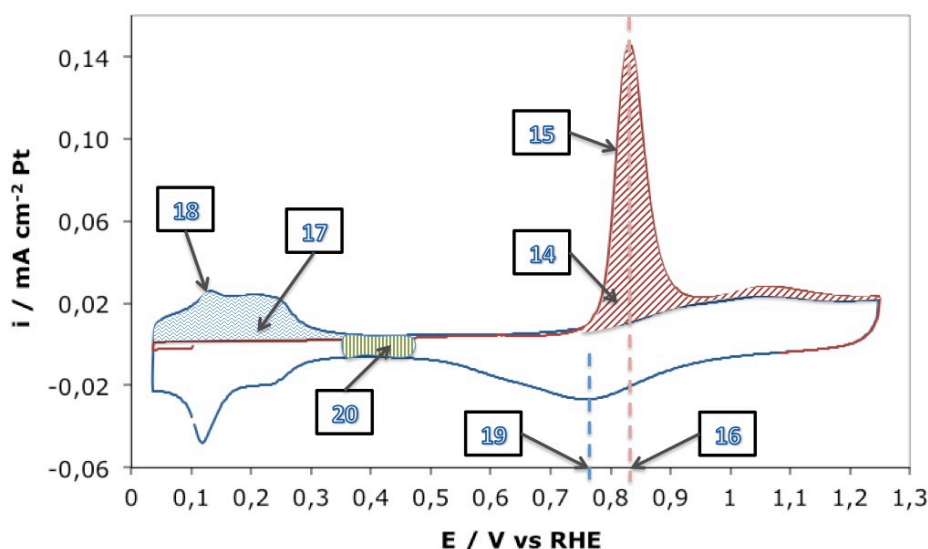


Figure 5. Marqueurs obtenus avec la caractérisation électrochimique.

La liste de ces marqueurs est alors :

14. **Perte d'ECSA par CO stripping ( $\text{cm}^2$ )** : C'est l'aire sous le pic de CO *stripping*. Sa diminution traduit une baisse globale de surface active.
15. **Forme du pic de CO stripping** : Le pic de CO *stripping* peut être soit symétrique, soit posséder un pré-pic aux potentiels les plus bas. Le pré-pic est synonyme d'agglomérat [8] tandis qu'une bonne symétrie équivaut à une faible dispersion en taille.
16. **Position du pic de CO stripping (V)** : Plus le potentiel du sommet du pic est positif plus les particules sont petites [8]. A contrario un pic à potentiel plus bas représente des tailles de particules plus grandes.
17. **Perte d'ECSA par HUPD ( $\text{cm}^2$ )**: La diminution de l'aire sous le pic de H<sub>UPD</sub> traduit une baisse de surface active. Ce marqueur est à relier directement au marqueur 14.
18. **Forme des pics HUPD** : Les pics d'adsorption/désorption doivent être symétriques. Les pics des faces (110) et (100) se détachent. Plus les pics sont visibles, plus les facettes de nanoparticules sont grandes, ce qui équivaut à une grande taille de particules [10, 11] (Figure 2).
19. **Position du pic des oxydes (V)** : Le potentiel du sommet du pic. Plus le potentiel de pic est positif, plus les particules sont grosses [10, 11].

20. **Double couche (mA)** : Zone entre la courbe aller et la courbe retour entre 0,3 et 0,6 V. Elle donne une information sur le carbone qui est qualitative à un temps donné et quantitative si variation il y a. Si le courant de double couche augmente, ceci traduit une fonctionnalisation du carbone, donc un début d'oxydation [10, 11].

### C. Présentation des tests de vieillissement

Les vieillissements imposés au cours de ces travaux sont résumés dans les figures suivantes. Les CO stripping en début et fin permettent la caractérisation électrochimique (en bleu sur la Figure 6). Le premier type de vieillissement que nous avons utilisé et que nous utiliserons comme référence sont les sauts de potentiel (Figure 6 et Figure 7-I). Il sont définis par le temps en abscisse, la période  $T$  qui se compose d'un temps au potentiel inférieur ( $t_{inf}$ ) et un temps au potentiel supérieur ( $t_{sup}$ ), et les bornes supérieures ( $E_{sup}$ ) et inférieures ( $E_{inf}$ ) de potentiel, qui seront les paramètres ajustables.

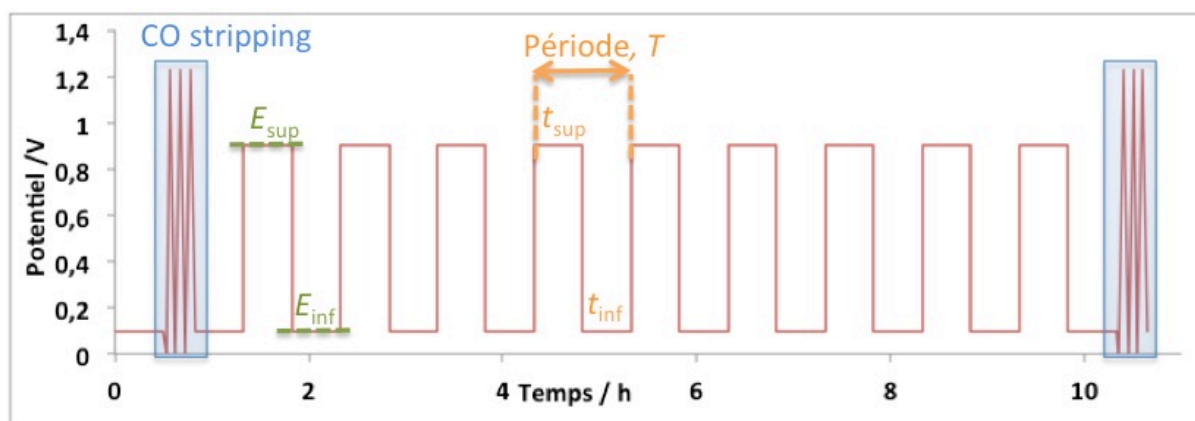


Figure 6. Profil de vieillissement en créneau entre  $E_{max}$  et  $E_{min}$  (vert), à une Période  $T$  (orange) et avec une caractérisation par CO stripping (carré bleu).

Les différents types de vieillissements que nous avons utilisés sont résumés dans la Figure 7 pour une valeur de potentiel de vieillissement de 0,9 V :

-Créneaux entre deux potentiels (Figure 7-I) utilisé comme vieillissement de référence. Différentes périodes ont pu être appliquées.

-CV (dents de scie) entre deux potentiels à différentes périodes (Figure 7-II) tel qu'utilisé couramment dans la littérature. Les paramètres de réglage sont les mêmes que pour le vieillissement I en créneau.

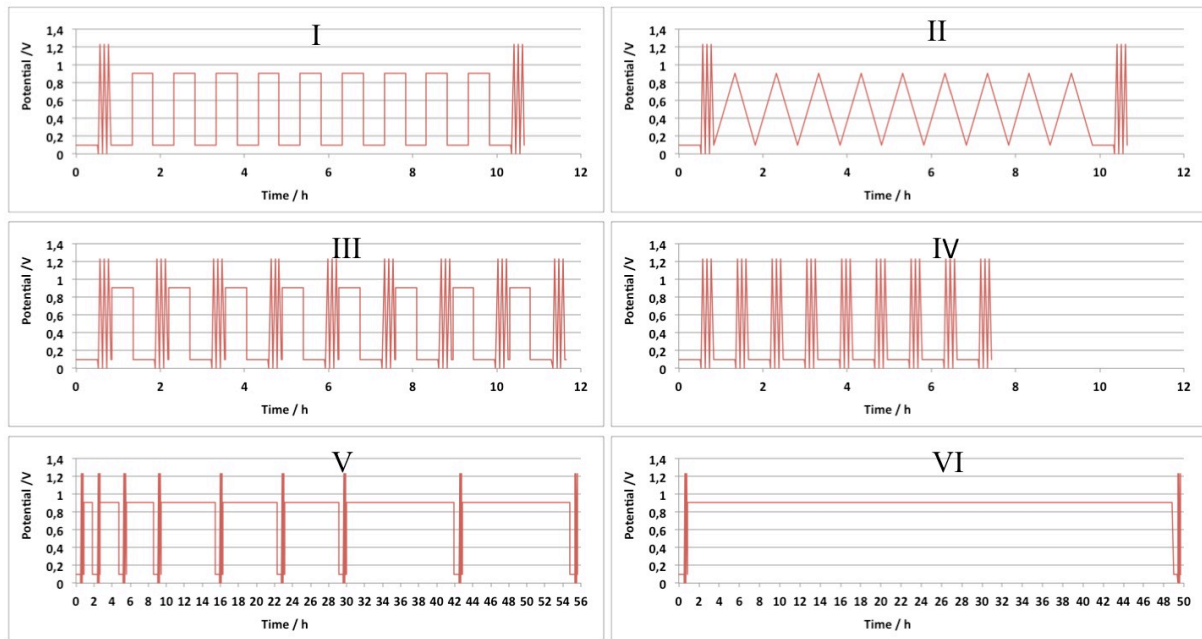
-Potentiel constant à 0,9 V interrompu par des CO stripping qui imposent 9 sauts de potentiel de 0,9 V à 0,1 V vs. RHE toutes les 30 minutes, il est quasiment identique au vieillissement V (Figure 7-III).

-9 CO stripping successifs (Figure 7-IV) pour vérifier l'effet de la mesure par CO stripping sur le catalyseur (chapitre 3).

-Potentiel constant à 0,9 V interrompu par des CO stripping qui imposent 9 sauts de potentiel de 0,9 V à 0,1 V vs. RHE à 1, 3, 6, 12, 18, 24, 36, et 48 heures (Figure 7-V).

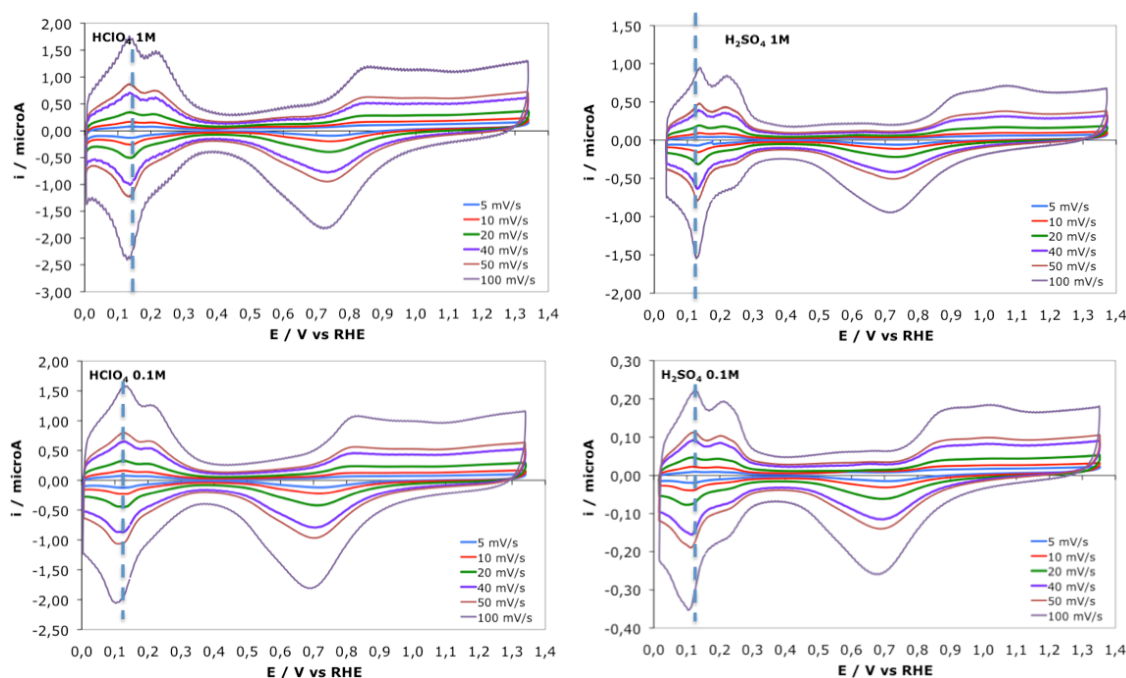
-Potentiel constant (Figure 7-VI) reproduisant des conditions stationnaires. Le vieillissement en potentiostatique sera défini seulement par le temps d'essai (48h dans la Figure 7-III) et le potentiel appliqué.

Les essais de vieillissement suivront donc un de ces six profils.



**Figure 7. Profils de vieillissement utilisés au cours de ces travaux.**

Pour se rapprocher du milieu Nafion® rencontré en pile, les études menées en milieu électrochimique modèle doivent être réalisées dans un milieu acide. Dans la littérature, l'ensemble des vieillissements sont réalisés soit en milieu sulfurique soit en milieu perchlorique, à des concentrations variant en général de 0,1 M à 1 M. Nous avons réalisé des essais comparatifs de CV dans ces 2 milieux à différentes concentrations (Figure 8) sur une électrode UMEC (cf. Annexe 3).



**Figure 8. Influence de la concentration l'électrolyte acide liquide pour  $H_2SO_4$  et  $HClO_4$  à 0,1 et 1 M à différentes vitesses de balayage de 5, 10, 20, 40, 50, et  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .**

Il apparaît que la réponse électrochimique du platine ( $H_{UPD}$ ) est mieux définie dans le milieu acide  $H_2SO_4$  que pour l'acide  $HClO_4$  car les sulfates s'adsorbent ce qui augmente la résolution de la signature du platine. Les perchlorates s'adsorbent moins facilement à la surface du catalyseur. Cet effet est particulièrement visible à 0,1 M. De plus, le choix du CO stripping va dans le même sens, puisque la forme du pic de CO stripping est moins bien définie en milieu  $HClO_4$ . En conséquence, nous avons fait le choix de réaliser les vieillissements dans un milieu acide sulfurique 1 M.

## II. Caractérisations physiques

Une seconde partie de ce travail a consisté à caractériser les matériaux Pt/C au niveau physique, par des méthodes *ex situ* et *in situ*, ces informations issues de ces techniques sont complémentaires de celles obtenues par les méthodes électrochimiques. Les informations microstructurales issues de l'imagerie de nos couches actives (B), permettent le suivi de la dégradation du carbone et par extension des nanoparticules de platine (A).

### A. Méthodes physiques couplées à l'électrochimie : le DEMS

Le **DEMS** (Differential Electrochemical Mass Spectrometry) consiste à recueillir les produits gazeux d'une réaction électrochimique dans un système sous vide avant de les détecter par spectrométrie de masse en utilisant l'ionisation par impact d'électrons. Nous avons utilisé cette technique en collaboration avec Pr.

Fabio H.B. Lima de l'Institut de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, au cours de deux séjours dans leurs locaux, pour déterminer l'effet du potentiel d'électrode et de ses changements sur la dégradation du carbone en CO<sub>2</sub>.

### 1. Principe

Un **spectromètre de masse** permet la détermination et la quantification en temps réel (temps de réponse d'environ 50 ms) des produits gazeux formés par une réaction électrochimique. La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de remonter à la structure moléculaire des espèces analysées. Son principe est le suivant : un composé gazeux introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle se fait selon des mécanismes bien déterminés. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

Couplé aux informations obtenues par voltampérométrie cyclique, la spectrométrie de masse permet une caractérisation très approfondie de certains mécanismes de réactions impliquées en électrocatalyse. La partie essentielle et caractéristique du DEMS est sa membrane qui sépare le système électrolyte / électrode du vide, mais qui est perméable aux espèces volatiles. Dans le cas présent, une membrane poreuse en Téflon® (Gore-Tex®) est utilisée à l'interface entre les électrocatalyseurs et le compartiment sous vide du spectromètre de masse. La membrane en Téflon®, généralement supportée par un fritté en acier, a une épaisseur de 75 µm et une largeur nominale des pores de 20 nm, avec une porosité de 50%. Cette porosité élevée est compatible avec la détection en temps court par le système de vide, ce qui permet la détection en ligne de produits volatils d'une réaction électrochimique. Cette mesure se fait en temps réel au cours de la caractérisation électrochimique (dans notre cas, une voltampérométrie cyclique ou une succession de paliers de potentiel). Dans le cas présent, la détection des produits de désorption correspond à environ une monocouche d'espèces adsorbées à l'électrode poreuse. Pour un transfert rapide de l'espèce à la membrane, l'électrode doit être très mince et à proximité de la membrane, de sorte que le transport par diffusion soit suffisamment rapide pour ne pas être limitant.

Le taux de formation des produits est contrôlé par l'enregistrement de l'ion correspondant. La spectrométrie de masse permet de déterminer l'intensité  $I_i$  du signal associé à l'ion, qui est directement proportionnelle au débit entrant  $J_i = dn/dt$  en mol s<sup>-1</sup> de l'espèce  $i$  et donc [12] :

$$I_i = K^\circ J_i \quad \text{Eq. II 5}$$

$K^\circ$  est la constante de cellule du spectromètre de masse ; elle dépend de paramètres géométriques, de la qualité du vide, des propriétés de la membrane PTFE/fritté acier et la probabilité d'ionisation de l'espèce

correspondante. Lorsque l'espèce est produite par voie électrochimique,  $J_i$  est donnée par le courant faradique  $I_F$  correspondant à ce processus :

$$J_i = N \cdot I_F / (zF) \quad \text{Eq.II 6}$$

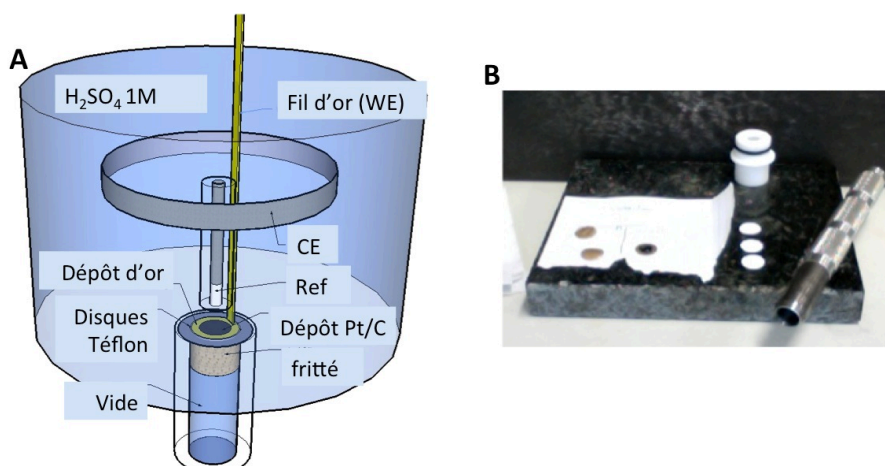
Où  $z$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  est la constante de Faraday et  $N$  est l'efficacité du transfert, soit le rapport entre la quantité d'espèces détectées par spectrométrie de masse sur la quantité totale des espèces produites par voie électrochimique.  $N$  peut être inférieure à 1 car une partie des espèces produites diffuse loin de l'électrode dans l'électrolyte [12]. Lorsque le rendement de courant n'est pas égal à 100%,  $I_F$  doit être remplacée par son produit avec le courant efficace, par conséquent :

$$I_i = (K^* / z) I_F, \quad \text{avec } K^* = K^\circ N / F \quad \text{Eq.II 7}$$

L'étalonnage est possible en utilisant une réaction électrochimique connue, tels que le dégagement d'hydrogène ou de  $\text{CO}_2$  lors d'un voltampérogramme de CO-stripping. Dans le cas de l'hydrogène, le signal observé est alors  $m/Z = 2$  [13].  $K^*$  et  $N^\circ K^\circ$  sont ainsi obtenus immédiatement. Dans notre cas nous avons utilisé l'oxydation du CO adsorbé sur les électrodes de platine (CO stripping) pour calibrer le spectromètre de masse pour le  $\text{CO}_2$ . Un CO stripping est réalisé en début de chaque essai. Le signal observé est alors  $m/Z = 44$ . Le courant électrochimique de la désorption de CO est donné par la mesure électrochimique tandis que son équivalent dans le spectromètre de masse est observé sur la mesure DEMS. Le rapport des deux donne la valeur de la constante de « calibration » de l'appareil DEMS  $K^*$ , qui permet ensuite de quantifier le signal  $m/Z$  par rapport au courant faradique équivalent (de dégagement de  $\text{CO}_2$  dans le cas présent).

## 2. Présentation de la cellule de caractérisation

La cellule des expériences DEMS est présentée dans la Figure 9 A. Le corps de la cellule est en verre et le montage électrique repose sur le même principe que pour la cellule classique d'électrochimie décrite au paragraphe précédent. L'électrode de travail est composée d'une membrane Téflon® recouverte par une fine couche d'or déposée par pulvérisation atomique (sputtering). Elle est supportée mécaniquement par un fritté en acier permettant le passage des gaz vers le spectromètre de masse. La couche d'électrocatalyseur platine sur carbone, est déposée sur la couche d'or pulvérisée, et reliée électriquement au potentiostat au moyen d'un fil d'or. La couche de catalyseur qui en résulte a généralement une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, pour 20 à 50  $\mu\text{L}$  d'encre déposée. Trois disques de Téflon® (Figure 9 B) de même diamètre sont placés entre l'électrode et le vide pour assurer l'étanchéité. L'électrolyte est un volume de 20 mL d'acide sulfurique 1 M. Le temps de réponse de l'ensemble du montage entre le signal électrochimique et la détection par le spectromètre a été établi à environ 0,1 secondes, ce qui est beaucoup plus grand que celle d'un système de vide classique, mais toujours assez faible pour la plupart des expériences électrochimiques. L'étanchéité doit être vérifiée avant de connecter la cellule au système de pompage du DEMS pour éviter une fuite d'électrolyte à travers la membrane Téflon® qui pourrait endommager le système de pompage.



**Figure 9.A) Schéma simplifié de la cellule DEMS et B) exemple d'une électrode de travail avec le catalyseur et de 3 disques de Téflon® prêts à l'emploi.**

Cette technique va être utilisée pour déterminer les potentiels auxquels advient la corrosion du carbone et pour comparer le dégagement de  $CO_2$  d'un vieillissement à l'autre ou les différences entre catalyseurs.

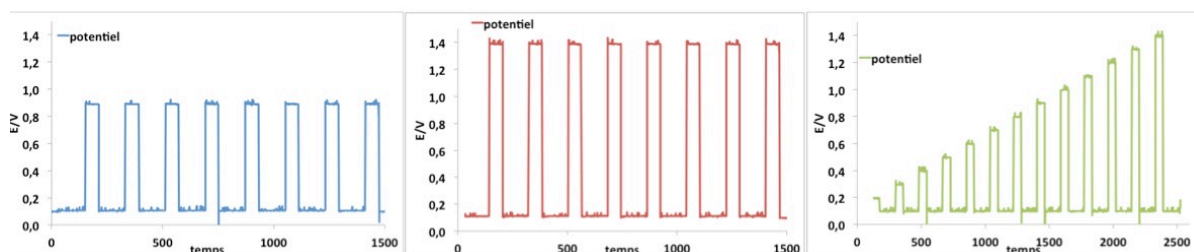
### 3. Présentation des essais de DEMS

Plusieurs types de vieillissements ont été appliqués pour les expériences en DEMS. La plupart sont fondés sur des sauts de potentiel dont les limites varient d'un test à l'autre, ou des CV à différentes vitesses. Pour la comparaison d'échantillons, les vieillissements imposés sont dans l'ordre :

-Des sauts de potentiel entre 0,1 (120 s) et 0,9 V (60 s) (Figure 10 en bleu).

-Des sauts de potentiel entre 0,1 (120 s) et 1.4 V (60 s) (Figure 10 en rouge).

-Un escalier de potentiel par sauts de hauteur croissante de 0,1 valeur fixe (120 s) à 1,4 V valeur incrémentée (60 s) (Figure 10 en vert).



**Figure 10. Vieillissements imposés aux catalyseurs. En bleu des sauts de potentiel entre 0,1-0,9 V, en rouge : des sauts de 0,1-1,4 V et en vert pour une montée en créneaux de 0,1 à 1,4 V.**

Les résultats de la moyenne des deux premiers vieillissements (bleu et rouge) et du maximum pour le troisième (vert) atteint par le signal  $m/Z = 44$  sont relevés et comparés. Ces tests sont représentatifs des essais que nous avons menés en électrochimie et présentés au cours des chapitres 3 et 4. Notre vieillissement de référence étant une succession de sauts, d'un potentiel de 0,1 V vs. RHE à un potentiel de 0,9 V vs. RHE correspondant au premier vieillissement imposé en DEMS.

#### 4. Limites de la technique

Dans le cas d'électrodes plus épaisses, l'épaisseur de l'électrode poreuse peut être comparable à l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst (limitée par la diffusion). De ce fait, la concentration d'espèce à détecter dans l'électrode poreuse (par exemple  $\text{CO}_2$ ) peut être différente du côté de l'électrolyte (face avant) et à l'interface de la membrane en Téflon® (face arrière). Cela peut induire une erreur dans la mesure. De plus la vitesse d'acquisition du DEMS reste une contrainte de taille. Nous avons observé lors de tests préliminaires que si celle ci est trop rapide le signal se perd dans le bruit, à l'inverse, si elle est beaucoup plus lente que la réaction, les pics les plus petits peuvent être absents du signal enregistré. Ce résultat est visualisé sur la Figure 11 pour des vitesses de balayage de  $v_b$  1 et 100  $\text{mV s}^{-1}$  et une vitesse d'acquisition du DEMS de 200ms par signal (4 signaux).

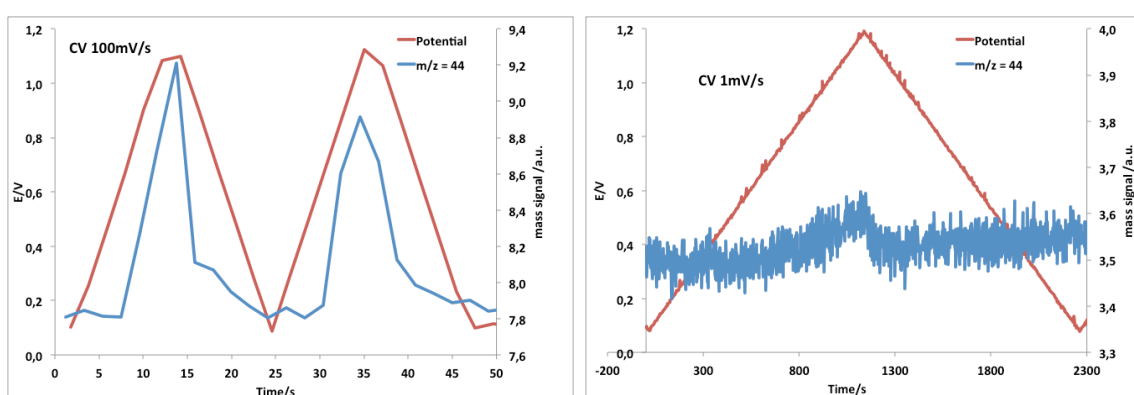


Figure 11. Enregistrement du signal  $m/Z = 44$  pour un catalyseur TKK E50E sur des CV à 1 et 100  $\text{mV s}^{-1}$ .

Nous avons choisi une vitesse de variation linéaire de potentiel  $v_b$  10  $\text{mV s}^{-1}$ , vitesse à laquelle la réponse du signal  $m/Z = 44$  est la plus adaptée à la cellule, au catalyseur et au potentiostat.

## B. Caractérisation microstructurale par microscopie

Au cours de ces travaux de nombreuses observations du catalyseur ont été réalisées à l'aide des microscopes électroniques en transmission ou à balayage (les acronymes Anglais TEM et SEM seront utilisés) du Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble (CEA) ou du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) de Grenoble-INP. Des méthodes spécifiques ont été développées autour de ces techniques pour l'analyse des résultats. Nous allons maintenant en expliquer le principe et présenter notre méthodologie pour l'exploitation des résultats.

### 1. Microscopie Electronique à Balayage

Le **SEM** (Scanning Electron Microscopy), microscope électronique à balayage est l'un des instruments les plus polyvalents et des plus faciles d'utilisation pour observer des objets solides [14].

L'image en SEM est obtenue en balayant un faisceau d'électrons, dont l'énergie est comprise généralement entre 1 et 40 keV, sur un échantillon. Le principe de l'imagerie réside sur l'interaction électron-matière. Lors du contact entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, différents signaux sont générés : (i) les



électrons rétrodiffusés (BSE) et (ii) les électrons secondaires (SE) utilisés pour imager l'échantillon ; ou (iii) la fluorescence des rayons X (analyse chimique).

Les BSE, (Figure 12 A) électrons rétrodiffusés, sont des électrons du faisceau incident qui ont été déviés lors de leur collision (interaction élastique) avec les atomes de l'échantillon à observer. L'intensité BSE augmente avec le numéro atomique de l'échantillon. Le contraste de l'image dépend du contraste de numéro atomique  $Z$  de l'atome sondé, et donne une information qualitative sur la composition de l'échantillon (les éléments les plus lourds émettant plus d'électrons rétrodiffusés apparaîtront alors en clair sur l'image). Les BSE sont surtout utilisés pour imager des coupes d'AME (Figure 12 A).

Les électrons secondaires sont des électrons du cœur des atomes sondés qui ont été éjectés lors des interactions inélastiques entre le faisceau électronique et l'échantillon. Ces électrons ayant une faible énergie (comprise entre 5 et 10 eV), leur volume d'émission est limité autour de la zone d'impact du faisceau et la détection des SE dépend de l'inclinaison locale de la surface de l'échantillon. Par conséquent, l'image SE donne une très bonne information topographique soulignée par un effet d'ombre. L'image SE permet d'observer la répartition des nanoparticules sur les grains de carbone ainsi que la porosité de la structure carbonée (Figure 12 B).

La résolution d'un SEM classique est de l'ordre de 10 nm, insuffisante pour l'analyse de nanoparticules d'électrocatalyseurs de PEMFC. Cependant les nouveaux microscopes à émission de champ (Field Emission Gun, FEG), dits FEG-SEM, permettent à la fois une plus grande luminosité et une plus petite dispersion en énergie des électrons, réduisant ainsi l'aberration chromatique et conduisant à une résolution pouvant atteindre 1 nm (Figure 12 B). Dans ces microscopes, le filament de tungstène dont sont généralement extraits les électrons des SEM « classiques », est remplacé par une pointe en  $\text{LaB}_6$  permettant un faisceau très fin et très lumineux. Les progrès dans l'optique des microscopes permettent de travailler aujourd'hui à des tensions d'accélération beaucoup plus basses ( $<1$  kV), ce qui réduit l'effet de charge sur les matériaux non conducteurs ou leur dégradation sous le faisceau. Ces caractéristiques permettent l'observation de matériaux normalement altérés par le faisceau, ce qui est le cas pour les polymères (PTFE, Nafion<sup>®</sup>) contenus dans la couche active ou les GDL des PEMFC.

Des détecteurs annulaires situés au dessous de l'échantillon ont été récemment mis au point pour les FEG-SEM ; ils permettent la détection des électrons transmis à travers des lames minces et d'obtenir un contraste chimique et/ou d'épaisseur, équivalent à celui obtenu en microscopie électronique en transmission (TEM, §II.B.2). Cette technique, dite STEM, permet d'observer très facilement des catalyseurs avec cependant une résolution plus faible que sur un TEM. Cette méthode STEM pourra par exemple donner des informations sur la porosité de la couche active préparée en lame mince (Figure 12 C).

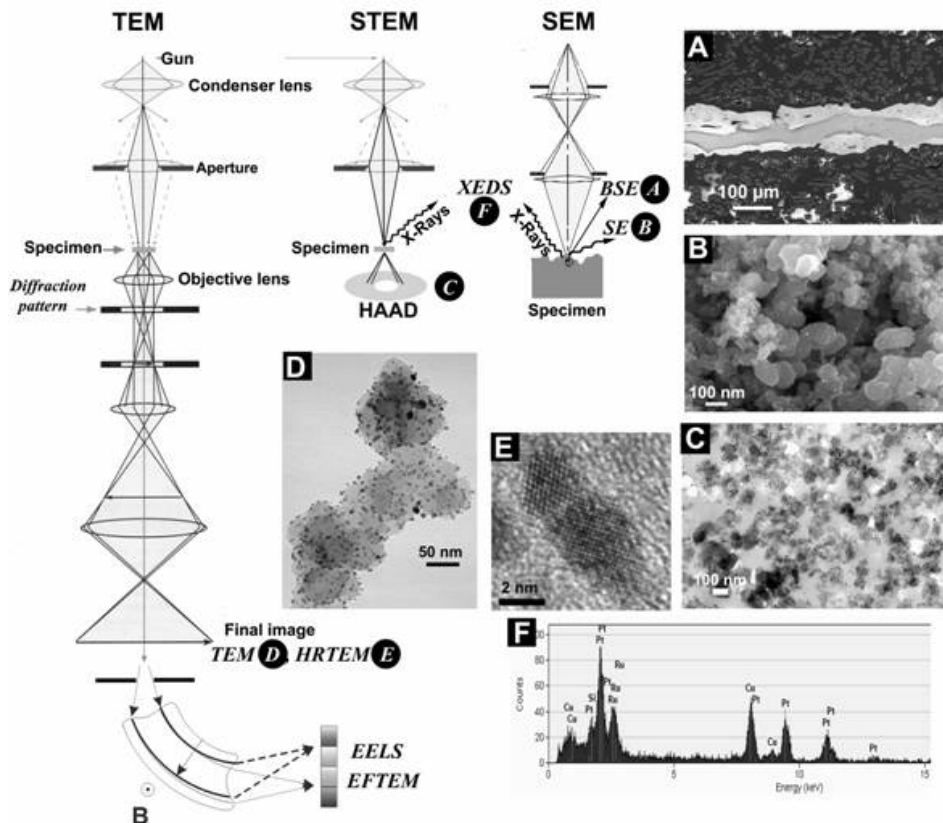
Nous avons utilisé essentiellement un SEM Hitachi 5500a et un SEM FEI LEO 1530 pour réaliser les observations SEM des catalyseurs. Le premier a permis des observations poussées à des résolutions très proches d'un TEM ainsi que des observations en Transmission sur des grilles de microscopie. Le second a permis les observations en température réalisée au chapitre 3 et les observations de routine.

## 2. Microscopie Electronique en Transmission

Le principe de la Microscopie Electronique en Transmission (Transmission Electron Microscopy, **TEM**) est similaire à celui d'un microscope optique dont les lentilles seraient des bobines électromagnétiques en cuivre, et où la lumière serait remplacée par des électrons accélérés à des tensions élevées (plusieurs centaines de kV). La résolution est cependant bien supérieure : elle peut descendre à des valeurs inférieures à 0,2 nm. Cette résolution de pointe donne à cette technologie la possibilité d'observer les colonnes atomiques dans la plupart des matériaux cristallins avec les microscopes haute résolution (HRTEM). Le terme transmission indique que le faisceau doit traverser l'échantillon qui sera donc forcé de faire moins de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur [15].

Un microscope en transmission est constitué de trois parties principales (Figure 12) : (i) le canon constitué de la source d'électrons (LaB<sub>6</sub> ou FEG) et de lentilles condenseurs qui permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Le faisceau d'électron est définie par sa brillance (brightness), son énergie de propagation, ses cohérences spatiale et temporelles et sa stabilité ; (ii) la lentille objectif située juste en dessous de l'échantillon. La résolution du microscope dépendra de la qualité optique de cette lentille et notamment de son aberration de sphéricité ; (iii) un système de projection constitué de lentilles intermédiaires et un écran fluorescent sous lequel sont situés des films argentiques ou une caméra complétant le dispositif. En transmission, comme le faisceau passe à travers l'échantillon, l'observation est donc une projection 2D d'un système 3D.

En TEM classique, l'image donne des résultats soit en contraste de masse/épaisseur (les éléments lourds absorbent plus efficacement les électrons et apparaissent donc plus foncés) soit en contraste de diffraction (Figure 12 D). Le premier est le plus marqué pour des matériaux non cristallins tels que les polymères, alors que le second devient prédominant pour des matériaux cristallins et dépend fortement de l'orientation des cristaux. Dans le domaine de la PEMFC, les images TEM classiques sont largement utilisées pour déterminer la taille des particules d'électrocatalyseur et leur distribution sur le carbone support [11, 16] (Figure 12 D).



**Figure 12.** Schéma du SEM et TEM avec des exemples d'images d'AME en (A) SEM en mode BSE, (B) FEG-SEM en mode SE, (C) FEG-SEM-STEM sur une section d'AME découpée par ultra microtomie, (D) TEM et (E) HRTEM, (F) microanalyse XEDS[17].

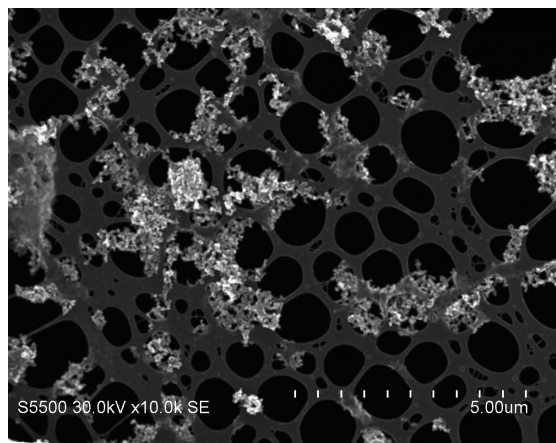
La microscopie en transmission haute résolution (HRTEM) est une technique de choix pour déterminer la forme et la structure cristalline des nanoparticules supportées sur carbone (Figure 12 E) [11, 16-18]. Cette technique puissante est une évolution du TEM ; la résolution, supérieure, permet la détection des colonnes atomiques.

Certains Microscopes sont équipés d'un système X-EDS : X-ray Energy Dispersive Spectrometry) permettant de faire des analyses chimiques locales à partir de spectres (Figure 12 F). Ces systèmes analysent l'énergie des photons X émis lors de la désexcitation des atomes ionisés par le faisceau. L'énergie de ces photons dépendant alors de la nature chimique de l'atome ionisé.

Pour ces expériences, le TEM conventionnel 2000 FX du CEA (possédant une tension d'accélération de 200 kV) a été utilisé dans un premier temps pour réaliser des clichés TEM classiques. La plupart des observations ont ensuite été faites sur le TEM 2010 EX du CMTC (lui aussi possédant une tension d'accélération de 200 kV) ; plus moderne et possédant une meilleure résolution (0,19 nm) il a permis de réaliser des analyses HRTEM. Les deux microscopes sont capables de faire des analyses EDS. Nous avons aussi utilisé des TEM haute résolution du CEA de 300 et 400 kV dans certains cas (chapitre 3).

### 3. Préparation et observation des échantillons

Comme expliqué dans le paragraphe II.B.2, les observations en TEM ou STEM nécessitent des échantillons de très fine épaisseur. Pour cela le catalyseur est déposé sur des micro grilles TEM conventionnelles en cuivre ou des grilles spécifiques en or de 300 mesh (1 mesh = 1 carré par inch pour le maillage de la grille) qui sont, en fonction de l'expérience, soit imprégnées d'une goutte d'encre où le catalyseur est dispersé, soit frottées légèrement sur un papier doux sur lequel ont été déposées quelques microgrammes de poudre ou encre vieillie. Les grilles choisies (Agar Scientific S166A3 Lacey Carbon 300 Mesh Au) pour les expériences en IL-TEM (Identical Location TEM cf. II.B.4) ainsi que les grilles en cuivre utilisées sont recouvertes d'un film mince carboné qui permet de déposer les grains de carbone du catalyseur sur une grande surface, gage d'une régularité dans le dépôt de Pt/C. Ce film présente des trous de tailles variables permettant l'observation de l'échantillon à travers les trous et donc sans la couche supplémentaire de carbone de la membrane. Les grains de carbone du catalyseur viendront se fixer à la membrane carbone de la grille par des forces électrostatiques. La limite de cette technique est qu'elle ne permet pas d'observer une coupe d'AME et donc de respecter l'intégrité spatiale du catalyseur en configuration de pile [10, 19]. Elle n'est adaptée qu'à un matériau homogène (sauf ILTEM).



**Figure 13. Morphologie du catalyseur déposé sur le film carbone des grilles TEM AGAR.**

L'observation a été faite sur des zones fines, c'est à dire dans la mesure du possible sur des épaisseurs d'un seul grain de carbone soit quelques dizaines de nanomètres. Pour cela il faudra chercher les grains des bords des agglomérats, sachant qu'un compromis doit être trouvé entre une quantité suffisante de catalyseur pour permettre l'observation d'un large domaine et un chargement suffisamment faible pour ne pas recouvrir la totalité de la grille. Un soin particulier a été apporté à la vérification de l'homogénéité de chaque échantillon, condition *sine qua non* pour que les observations faites soient pertinentes et représentatives.

### 4. Identical Location Microscopie Electronique en Transmission

Les informations sur la perte de surface et / ou la croissance des particules obtenues en TEM conventionnel sont souvent insuffisantes pour une description détaillée de l'évolution de la microstructure. Il pourrait être séduisant d'observer par TEM en temps réel à l'échelle des nanoparticules les évolutions de

structure et morphologie. Cependant l'environnement dans la chambre d'un microscope électronique (nécessité d'un vide poussé) ne permet pas des observations « durant la procédure de vieillissement ». Pour pallier à ce manque, une méthode a été développée et publiée en 2008 par Mayrhofer *et coll.* [20] intitulée : **Identical Location TEM**. Son intérêt indéniable lui a valu d'être reprises par différentes équipes depuis [21-26].

#### a) *Principe*

Afin d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme de dégradation des catalyseurs de PEMFC, cette nouvelle méthode non destructive fondée sur le TEM, a permis l'étude de sites identiques sur un catalyseur avant et après des traitements électrochimiques. Les résultats des études réalisées par l'équipe de Mayrhofer [20] montrent le potentiel élevé de cette méthode. Dans un premier temps, une étude a été menée sur la faisabilité de la manipulation de l'échantillon sans altération des zones d'observation ; puis différents traitements électrochimiques ont été appliqués afin de discuter du potentiel de la méthode pour étudier les processus de dégradation du catalyseur. Les auteurs ont démontré que les modifications observées sur des particules de catalyseur sont une conséquence directe du traitement électrochimique appliqué et que les régions sélectionnées de catalyseur sont représentatives pour le catalyseur dans son ensemble.

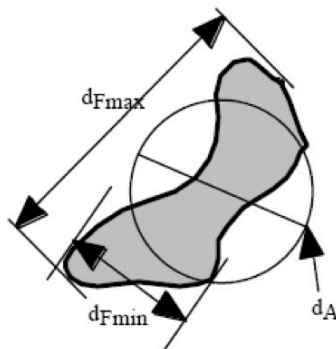
Perez-Alonso *et coll.* [25] ont légèrement modifié la configuration d'origine en utilisant une seule électrode de travail, la grille TEM, pour avoir une comparaison plus directe entre les mesures électrochimiques et l'analyse TEM. Cependant l'observation en microscopie nécessite un chargement de la grille le plus faible possible pour éviter le recouvrement, ce qui n'est pas compatible avec un signal électrochimique exploitable. Nous avons donc choisi de séparer les expériences permettant l'analyse des courbes électrochimiques, réalisées avec une électrode de travail classique de type EDT, des analyses permettant les observations ILTEM, réalisées sur la grille (Figure 1-B). More *et coll.* [26] ont quant à eux caractérisés la corrosion du carbone avec une technique similaire.

Bien que cette revue succincte de la littérature mette en évidence les avantages de la technique de l'IL-TEM, il est important de noter qu'il est parfois difficile de comparer les conclusions proposées par les différentes études citées, parce que la dégradation n'a pas été caractérisée en utilisant les mêmes paramètres (marqueurs), ou encore parce que ces **marqueurs** ne sont pas clairement définis. Par ailleurs, l'information de la perte de surface et / ou la croissance des particules, bien que pertinente et très souvent mise en lumière, n'est souvent pas suffisante pour une description détaillée des mécanismes de dégradation de Pt/C qui se produisent à l'échelle nanométrique lors du vieillissement. Pour différencier les différents phénomènes décrits au chapitre I et qui s'appliquent au catalyseur, une méthode de comptage des particules spécifique a été développée pendant ce travail de thèse. Les images TEM donnent en effet une information qualitative sur de nombreux paramètres tels que l'augmentation en taille, l'agglomération, la corrosion du carbone, qui ne sont pas toujours quantifiables et définies dans les histogrammes en taille de particules classiques fournis dans la littérature.

**b) Présentation de l'histogramme de particule**

Pour le comptage des particules et l'élaboration d'histogrammes de distribution en taille, les observations sont faites à moyenne résolution. Ainsi les grossissements choisis correspondent à un compromis entre le nombre d'entités mesurables par image et la précision de la mesure du diamètre. Au cours de cette étude, nous ferons l'hypothèse de l'homogénéité de structure et de composition des échantillons. A cela il faudra rajouter une contrainte de sélection aléatoire des zones. Mais la morphologie des échantillons oblige parfois à devoir sélectionner des zones plus propres et plus dégagées que d'autres. Ceci est nécessaire au comptage des particules.

Mesurer des particules sphériques est chose aisée mais la population de particule dans un échantillon de catalyseur pour PEMFC présente en général une population plus variée comprenant des agglomérats plus ou moins gros. Un TEM donne une **projection plane des particules** et lorsque les particules ne sont pas sphériques dans le plan observé, le diamètre de Féret permet de rendre compte de la forme des particules. Sa valeur correspond à la valeur moyenne entre le diamètre tangentiel maximal et le diamètre tangentiel minimal [27]. La Figure 14 présente l'exemple d'une particule non circulaire. Le rapport des diamètres de Féret permet d'obtenir d'une part un diamètre équivalent  $d_A$  et d'autre part un facteur de forme donnant une mesure de la morphologie de l'entité. Ce facteur est analogue à un facteur de circularité, soit l'écart à une sphère parfaite (circularité de 1).



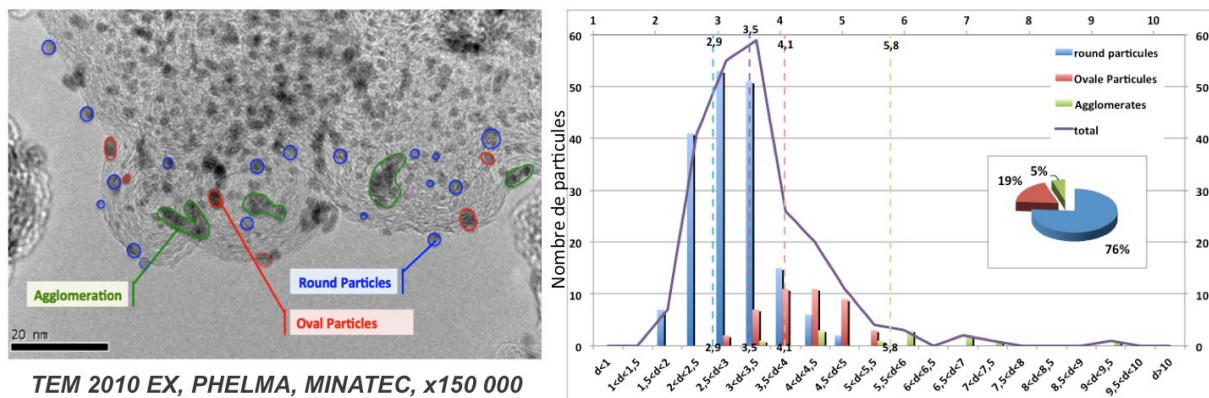
**Figure 14. Diamètre d'une particule non sphérique ;  $d_{Fmax}$  est le diamètre de Féret maximum, et  $d_{Fmin}$  le diamètre de Féret minimum. Il en résulte un diamètre de disque équivalent  $d_A$ , d'après [27].**

Cependant l'utilisation de diamètre de disque équivalent ne permet pas de différencier dans un histogramme des particules sphériques de gros diamètre et des particules non sphérique de  $d_A$  équivalent. Pour aller au delà de telles limitations, nous avons choisi de différencier dans l'histogramme de particules les différentes morphologies rencontrées sur un catalyseur commercial type. Ainsi les particules rondes isolées, souvent considérées comme représentatives des catalyseurs dans la bibliographie, ont été comptabilisées en mesurant avec précision leur diamètre. Elles sont représentées dans l'histogramme de la Figure 15 en bleu. Ces particules sont considérées quasi sphériques et sont représentatives des histogrammes de la littérature. On retrouve une valeur moyenne de particule similaire à un comptage classique de la littérature [28], qui traite du même catalyseur TEC10 E50E. Les particules ovales représentatives de particules peu agglomérées ou d'un

rapprochement de deux particules isolées, ont été notées en rouge dans la Figure 15. Les diamètres de Féret sont alors mesurés et le diamètre équivalent en est extrait. Enfin en vert sont représentées les particules agglomérées polycristallines en amas de géométrie complexe de plusieurs nanomètres. Ces dernières peuvent donner une idée assez précise de l'influence de la mobilité des nanoparticules de Pt sur le support (pour les matériaux « vieillis »). Ces agglomérats très hétérogènes peuvent mesurer jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres (mesure de la même manière que pour les ovales, par la méthode de Féret). La proportion de particules agglomérées et ovales peut représenter une majeure partie des particules comme le montre la thèse de C. Grolleau [27], qui trouve jusqu'à 65 % d'agglomérats dans un échantillon Pt(40 wt%)/XC72 e-tek (neuf), cette proportion pouvant croître encore après certains types de procédures de vieillissement.

Pour chaque famille de particule sont donnés un **diamètre moyen** et la **proportion** de ce type de particules dans l'échantillon. Le diamètre moyen des particules est représentée par un trait en pointillés de la couleur de la famille de particules considérées. C'est sur la base de ces deux paramètres que nous déterminons les mécanismes prépondérants lors des vieillissements électrochimiques. En violet est représenté l'histogramme complet incluant les trois familles de particules, avec **une moyenne globale**, donnant une approximation globale de la taille des particules (cf. Figure 15).

Pour plus de précisions, les particules sont mesurées en pixels et ramenées en nanomètres en mesurant l'échelle du cliché. Plusieurs histogrammes de l'état initial ont été réalisés sur des microscopes différents, à des grossissements différents et par des utilisateurs différents. Tous montrent une répartition et une taille moyenne équivalente pour l'état initial. En prenant en compte la résolution de chacun de ces microscopes, le pas choisi pour la représentation des histogrammes est de 0,5 nm. Pour être représentatifs et donner une distribution statistique correcte, ces comptages doivent porter sur plus de 100 particules.



**Figure 15. Mode de comptage des particules de Pt. Les particules rondes en bleu, les particules ovales en rouge plutôt représentatives de particules agglomérées et réorientées et les amas signes d'un mouvement des particules en vert. Le graphe obtenu donne des informations sur la taille moyenne et le pourcentage de chaque famille ainsi que la moyenne en violet. L'histogramme de particule présenté ici est le résultat du comptage de 230 particules n'ayant subies aucun vieillissement.**

La mesure des diamètres des particules peut se faire de différentes manières. Le **diamètre moyen** qui est le plus souvent utilisé est la moyenne arithmétique des diamètres pondérés par leur fréquence selon l'Eq.II 8:

$$\langle D \rangle = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{Eq.II 8}$$

Où  $n_i$  est la population de particules de diamètre  $d_i$ . Le **diamètre normé à la surface** est équivalent d'un volume sur une surface selon l'Eq.II 9 :

$$\langle D \rangle_{surface} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{Eq.II 9}$$

Il peut être utilisé pour les particules rondes comme pour celles mesurées avec le diamètre de Féret. Ces différents diamètres peuvent permettre de mettre en évidence l'aspect symétrique d'une distribution en taille si ces diamètres sont égaux. C'est ce diamètre rapporté à la surface qui peut-être comparé au diamètre moyen issu des mesures électrochimiques.

Dans la mesure où cela a été possible, c'est à dire lors d'observation ILEM, quand la zone observée initialement a pu être retrouvée après vieillissement, les zones de comptage ont été les mêmes afin d'obtenir une information pertinente sur le nombre de particules et ainsi avoir une idée de la proportion de particules qui disparaissent au cours du vieillissement par détachement du support carboné, dissolution complète ou agglomération. Enfin dans certains cas il est possible d'évaluer la taille des grains support (si les grains de carbone ont peu bougé sur la grille). Cette mesure donne une information sur la corrosion du carbone. Il a aussi été observé un redépôt de particules de platine sur la membrane carbone support des grilles.

### **c) Limites de la méthode**

Cette méthode de comptage semble pertinente pour faire une analyse complète des catalyseurs et avoir une idée précise sur les mécanismes de vieillissement ayant eu lieu. Cependant des limitations peuvent être mises en avant. En effet, sur toute image TEM, il est parfois difficile de différencier deux particules agglomérées localement de deux particules non mitoyennes dans l'espace 3D et qui se retrouvent **superposées** sur l'image 2D. Il a donc été porté une attention particulière aux différences de netteté des particules comptabilisées, puisque le focus donne une indication sur la position sur l'axe Z. Une autre limitation soulevée par Mayrhofer [20] est que la **mobilité du carbone support** sur la grille peut se traduire par une rotation du grain dans l'espace donnant une projection 2D différente des catalyseurs. De plus nous n'avons pas accès à l'épaisseur des nanoparticules autrement que par leur intensité (dépendant aussi de leur orientation), paramètre que nous avons choisi de considérer comme trop aléatoire et non objectif. Ainsi une particule ovale dans le plan (X,Z) peut paraître ronde dans le plan (X,Y).

De plus le comptage des particules induit une erreur systématique liée à l'opérateur. Cependant la réalisation des histogrammes par la même personne et dans les mêmes conditions donne un écart type qui peut-être considéré comme négligeable. Comme le montre la Figure 16 représentant le diamètre moyen des différentes familles considérées, l'écart type des observations est de 0,07 nm pour la moyenne de toutes les particules. Cette valeur est à mettre en comparaison avec la résolution des histogrammes qui est de 0,5 nm. Cependant on peut noter qu'un écart type de 0,5 nm est constaté pour les particules agglomérées (courbe verte) ayant donc une plus grande dispersion, ce qui se justifie par le fait que la proportion de cette famille



étant plus faible dans le cas d'un catalyseur neuf et donc leur nombre insuffisant pour réaliser des moyennes statistiques fiables. Nous admettrons que les agglomérats ne sont pas représentatifs des échantillons à  $t = 0$ .

Il convient toutefois de relativiser ces limitations, puisqu'elles existent dans tous les histogrammes de particules et sont diminuées en augmentant le nombre de particules comptées. Notons que cette méthode est soumise à un tel biais car la statistique de comptage est en général plus faible que considérée habituellement dans la littérature. Ceci s'explique car les zones utilisables pour compter les particules avant et après sont parfois peu nombreuses, et que ce travail de différenciation de familles de particules est très fastidieux (mais instructif).

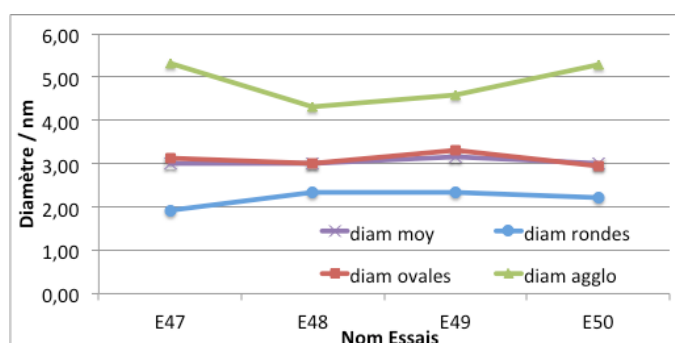


Figure 16. Gamme des diamètres des familles de particules à  $t = 0$  pour 4 essais réalisés dans les mêmes conditions.

### 5. Marqueurs tirés des observations par microscopie électronique

A partir des observations de la microstructure du catalyseur par microscopie électronique, nous avons défini différents paramètres que nous nommerons « marqueurs » au même titre que pour les analyses électrochimiques. Ces marqueurs donnent des informations qualitatives et visuelles du catalyseur (**marqueurs 9 à 13**). Par la suite, le comptage des nanoparticules donne quant à lui des informations quantitatives (**marqueurs 1 à 9**). La Figure 17 présente les 13 marqueurs issus de la microscopie électronique en transmission.

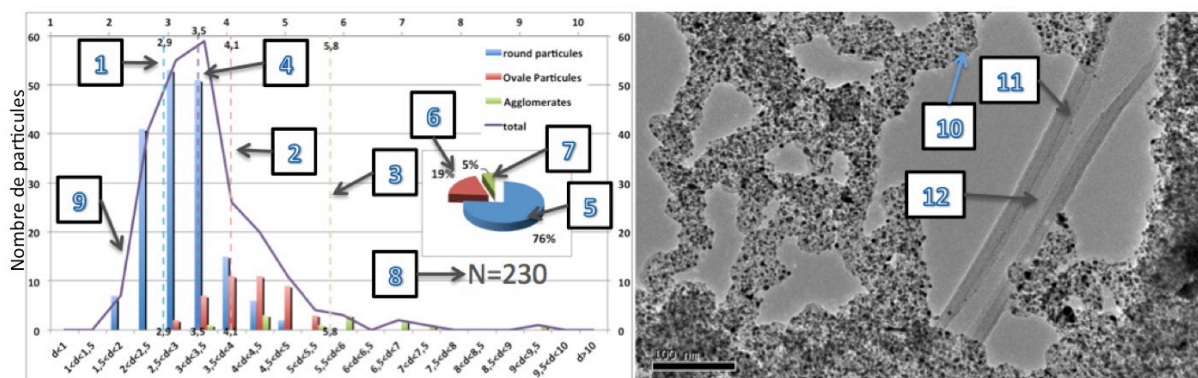


Figure 17. Différents marqueurs donnés par la caractérisation microscopique.

1. **Diamètre moyen des nanoparticules rondes (nm)** : Une augmentation peut-être la preuve d'un redépôt et/ou d'un mécanisme de mûrissement d'Ostwald.

2. **Diamètre moyen des nanoparticules ovales (nm)** : Moyenne des diamètres de Féret. Son augmentation montre l'agglomération faible, souvent représentative d'une migration des cristallites de Pt à la surface du substrat carbone.
3. **Diamètre moyen des nanoparticules agglomérées (nm)** : Moyenne des diamètres de Féret. Son augmentation montre l'agglomération forte, plutôt représentative de la corrosion marquée du carbone.
4. **Diamètre moyen de toutes les nanoparticules (nm)** : Moyenne des trois marqueurs précédents. L'augmentation globale est l'information la plus importante et la plus classique. L'augmentation est synonyme de perte de surface active ; elle est à corrélérer aux données électrochimiques (*cf.* ci-dessous).
5. **Proportion de nanoparticules rondes (%)** : Leur nombre est idéalement élevé. Une stabilisation de ce marqueur peut montrer un mûrissement d'Ostwald. Une diminution de celui ci montre une agglomération.
6. **Proportion de nanoparticules ovales (%)** : Cette proportion est idéalement basse. Une forte augmentation de ce facteur est synonyme d'une agglomération par migration des cristallites à la surface du carbone.
7. **Proportion de nanoparticules agglomérées (%)** : Cette proportion est idéalement très basse. Une forte augmentation est synonyme d'agglomération due à la corrosion du carbone.
8. **Nombre de nanoparticules** : Si les particules sont comptées en ILTEM, le nombre donne une information sur le détachement, la dissolution ou l'agglomération des nanoparticules de Pt. Ce marqueur peut aussi être observé via la densité de particules à la surface du carbone.
9. **Forme de l'histogramme** : Ce critère est très qualitatif et donc particulièrement subjectif. L'histogramme est idéalement symétrique. Un élargissement vers les grandes tailles (au détriment des petites) est représentatif d'un mûrissement d'Ostwald. Une queue vers les très grandes tailles est plutôt représentatif d'une coalescence (surtout s'il est corrélé à l'augmentation de proportion d'agglomérats).
10. **Taille et structure des grains de carbone (nm)** : La taille, si elle peut être mesurée, renseigne sur la corrosion du carbone. La structure ou le type de carbone (graphitisé ou amorphe) peut expliquer une oxydation du support.
11. **Platine sur la membrane carbone de la grille TEM** : Parfois des nanoparticules de platine peuvent apparaître sur la membrane carbone de la grille de TEM. Cela signe la dissolution des nanoparticules suivie de leur précipitation/redéposition sur celle-ci.
12. **Altération de la membrane carbone de la grille TEM** : Si la membrane carbone est clairement endommagée, cela peut-être due à une corrosion sévère du carbone.
13. **ECSA TEM (cm<sup>2</sup>)** : Aire active calculée à partir du diamètre mesuré des nanoparticules lorsque des expériences ILTEM. Ce diamètre peut-être comparé à l'ECSA obtenue par électrochimie.

Les Partie I et II ont permis d'introduire les techniques qui seront utilisées dans la suite des travaux. Cependant chacune d'entre elles a des limites qui doivent être prises en compte lors de l'interprétation des résultats, ce qui sera l'objet du chapitre 3. Présentons maintenant les catalyseurs utilisés et la méthode de suivie de leur vieillissement.

### III. Le catalyseur de la Couche Active

Comme l'a montré le Chapitre I la couche active des PEMFC est le sujet de nombreuses études, dont la notre. Une attention particulière a été portée au choix d'un catalyseur pertinent pour cette étude, ainsi qu'aux marqueurs permettant de suivre son vieillissement. Cette section présente les choix qui ont été faits.

#### A. Evolution des marqueurs en fonction des mécanismes

Les sections précédentes ont mis en avant un éventail de techniques spécifiques, utilisé pour caractériser le catalyseur et suivre son vieillissement au cours du temps. Nous avons défini un certain nombre de marqueurs permettant de réaliser une fiche du catalyseur en fonction des informations relevées à l'aide des différentes caractérisations. Certaines de ces valeurs sont qualitatives et d'autres quantitatives. Cette partie a pour but de relier ces marqueurs aux mécanismes de dégradation du catalyseur.

Chaque catalyseur peut être défini avant le vieillissement et nous pouvons suivre à l'aide des marqueurs présentés aux § I et II leur évolution et essayer d'en déduire le mécanisme de vieillissement prépondérant. Il existe une corrélation entre les marqueurs tirés de l'électrochimie (§ I) et ceux tirés de la microscopie (§ II). Les marqueurs concernant les pics du CO *stripping* et les zones  $H_{UPD}$  sont aussi directement liés. Donc, l'observation de plusieurs marqueurs simultanément va permettre de remonter à un mécanisme de vieillissement tel que défini au Chapitre 1. Pour cela nous présentons pour chaque mécanisme l'évolution attendue pour chacun des marqueurs et nous traduisons ces évolutions sur l'histogramme de taille de particules. Ainsi nous considérons pour l'état initial du catalyseur l'histogramme tracé en noir puis nous traçons en rouge l'évolution de l'histogramme pour l'ensemble des particules et en vert (pointillés) l'évolution de l'histogramme si l'on considère que les particules sphériques, comme c'est le plus souvent le cas dans la littérature. En raison du grand nombre de particules rondes (représentatives) sur le catalyseur neuf, nous suggérons que l'histogramme de départ (noir) est le même pour les deux types de comptage. Nous présenterons pour chaque mécanisme l'évolution de ces marqueurs.

##### 1. Corrosion du carbone

Comme nous le verrons au Chapitre 3, la corrosion du carbone (chapitre 1 II.B.1.a) peut favoriser le rapprochement des nanoparticules pour former des agglomérats, voire leur détachement comme présenté dans la Figure 18 et le Tableau 2.

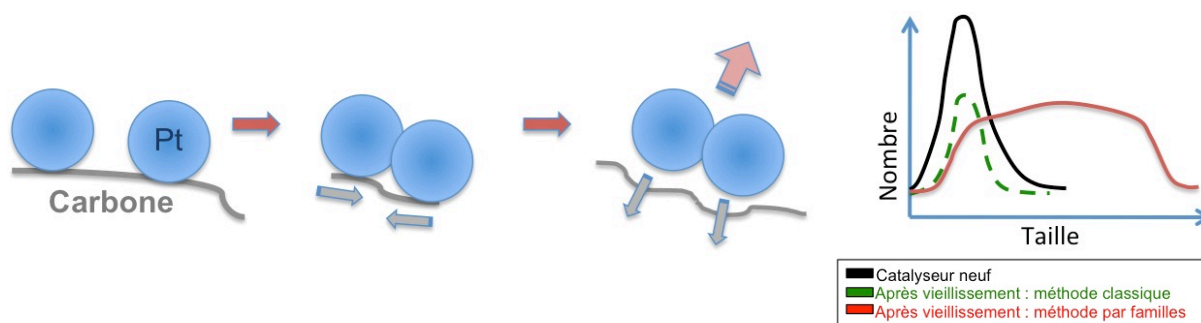


Figure 18. Mécanisme et forme de l'histogramme pour un vieillissement de type corrosion du carbone.

n°	Nom	Variation
2	D Ovales	Augmente fortement
3	D Agglo	Augmente fortement
4	D <sub>moy part</sub>	Augmente fortement
5	% Rondes	Diminue fortement
6	% Ovales	Augmente fortement
7	% Agglo	Augmente fortement
8	Nbre	Diminue fortement
9	Forme Histo.	Shift vers les très grandes tailles (encore des petites)
10	Taille grains C	Diminue
11	Pt sur Mbr C	Oui
12	Corro. Mbr C	Oui
14	Aire CO	Diminue fortement
15	Forme CO	Pré-pic agglomérats
16	Epic CO	Shift vers les E négatifs
17	Aire H <sub>UPD</sub>	Diminue fortement
18	Forme H <sub>UPD</sub>	Pics plus marqués
19	Epic oxydes	Shift vers les E positifs
20	Double couche	Apparition de pics et augmentation signal

Tableau 2. Variation des marqueurs lors d'une corrosion du carbone.

C'est pour la corrosion du carbone que l'intérêt de la technique de comptage s'avère être la plus efficace. En effet l'agglomération drastique des nanoparticules de Pt engendrée par ce mécanisme ne peut être représentée quantitativement qu'en prenant en compte les agglomérats et en suivant leurs évolutions. Ceci explique la grande différence entre la courbe verte et la courbe rouge (vers les grandes tailles) des histogrammes théoriques.

## 2. Migration/coalescence sur le carbone

Le mécanisme de migration/coalescence sur le carbone est le mécanisme de rapprochement des particules entre elles par mouvement sur le carbone (chapitre 1 II.B.1.b). Il conduit à un histogramme tel que présenté dans la Figure 19 et le Tableau 3 [16, 29, 30].

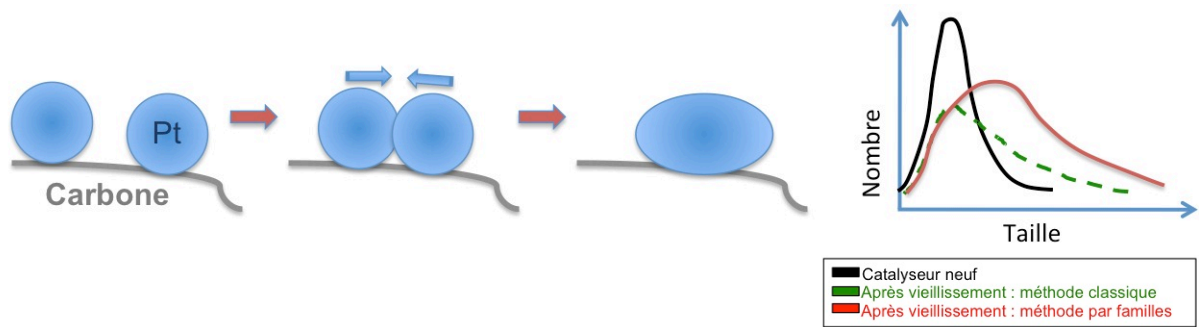


Figure 19. Mécanisme et forme de l'histogramme pour un vieillissement de type migration/coalescence sur le carbone.

n°	Nom	Variation
1	D Rondes	Augmente (peu)
2	D Ovales	Augmente
3	D Agglo	Augmente
4	$D_{\text{moy part}}$	Augmente fortement
5	% Rondes	Diminue
6	% Ovales	Augmente fortement
7	% Agglo.	Augmente
8	Nbre	Diminue
9	Forme Histo	Shift vers les grandes tailles sans disparition des petites
11	Pt sur Mbr C	Oui
14	Aire CO	Diminue
15	Forme CO	Pré-pic des agglomérats
16	Epic CO	Shift vers les E négatifs
17	Aire $H_{UPD}$	Diminue
18	Forme $H_{UPD}$	Pics plus prononcés
19	Epic oxydes	Shift vers les E positifs

Tableau 3. Variation des marqueurs lors de coalescence.

Dans le cas de la migration/coalescence sur le support, l'histogramme que nous proposons donnera une idée plus précise de l'accroissement moyen du diamètre des nanoparticules puisque toutes les particules formées seront prises en compte.

### 3. Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est le mécanisme de dissolution des petites particules au profit des grosses (chapitre 1II.B.2.a). Il conduit à un histogramme tel que présenté dans la Figure 20 et le Tableau 4 ci dessous.

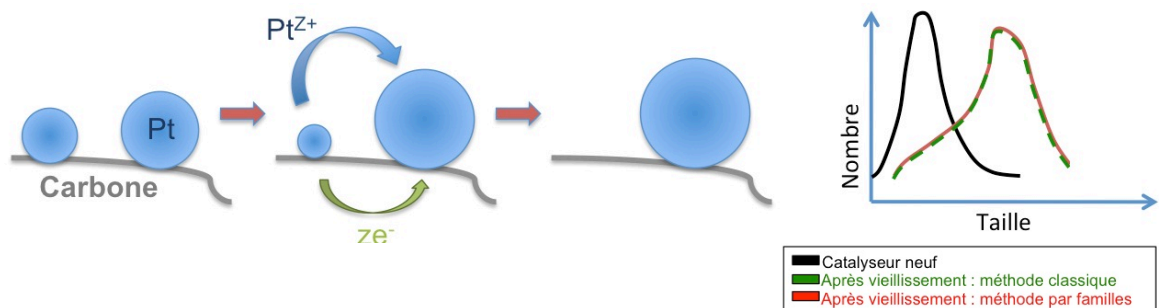


Figure 20. Mécanisme et forme de l'histogramme pour un vieillissement de type mûrissement d'Ostwald.

n°	Nom	variation
1	D Rondes	Diminue et augmente à long terme
4	$D_{\text{moy part}}$	Augmente à long terme
5	% Rondes	Stable ou diminue
8	Nbre	Diminue
9	Forme Histo	Elargissement du graphe
11	Pt sur Mbr C	Conditionnel
14	Aire CO	Diminue
15	Forme CO	S'élargit vers les E<0 mais s'affine vers les E>0
16	Epic CO	Shift vers les E négatifs
17	Aire $H_{\text{UPD}}$	Diminue
18	Forme $H_{\text{UPD}}$	Pics plus prononcés
19	Epic oxydes	Shift vers les E positifs

Tableau 4. Variation des marqueurs lors d'un mûrissement d'Ostwald.

Ce mécanisme présentant une croissance monocristalline organisée, les particules après vieillissement gardent leur structure sphérique. C'est pourquoi aucune différence n'est observée entre les deux techniques de comptage (histogrammes verts et rouges superposés).

#### 4. Dissolution et précipitation (hors de la couche active)

Le mécanisme de dissolution des nanoparticules en  $\text{Pt}^{\text{Z+}}$  et leur précipitation sur la membrane carbone, ou leur dissolution dans la cellule électrochimique est le mécanisme (chapitre 1 II.B.2.b) qui donne l'histogramme de la Figure 21 et l'évolution des marqueurs est présentée dans le Tableau 5.

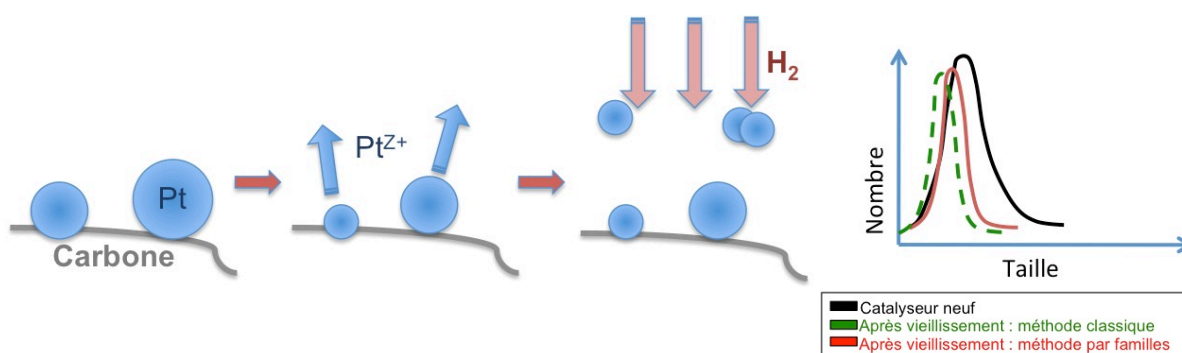


Figure 21. Mécanisme et forme de l'histogramme pour un vieillissement de type dissolution/précipitation.

n°	Nom	variation
1	D Rondes	Diminue
2	D Ovales	Diminue
4	$D_{\text{moy part}}$	Diminue légèrement
5	% rondes	Augmente
9	Forme Histo	Shift vers les petites tailles
11	Pt sur Mbr C	Oui
16	Epic CO	Shift vers les E positifs
19	Epic oxydes	Shift vers les E négatifs

Tableau 5. Variation des marqueurs lors d'une dissolution.

Dans le mécanisme de dissolution et précipitation, l'avantage de compter toutes les familles de particules est minime mais détectable.

## 5. Récapitulatif et précautions

Il faut noter que dans le cas du mûrissement d'Ostwald, ou de l'agglomération, une diminution modérée de la surface active n'est pas nécessairement source d'une diminution d'activité [27, 31]. L'activité intrinsèque du matériau est susceptible d'augmenter car l'activité intrinsèque d'ORR (SA) croît avec la taille des cristallites. Il a été montré par Grolleau *et al.* [31], que les effets électroniques ou de relaxation des mailles cristallines peuvent augmenter la valeur de l'activité normée par la surface active. Ainsi l'évolution de la surface active ne sera pas suffisante pour l'étude d'un vieillissement, ce qui montre l'intérêt de coupler les méthodes.

Les marqueurs utilisés résultent d'un choix fait au début de ces travaux. L'expérimentateur peut naturellement en choisir d'autres accessibles par d'autres méthodes ou en traitant les données d'une manière différente. Par ailleurs, les mécanismes de vieillissements présentés ci-dessus sont des modèles, qui sont donc à prendre avec précaution. Un vieillissement en conditions réelles, est probablement d'une complexité telle qu'il ne permet pas une interprétation triviale, dont on ne peut rendre compte qu'en combinant certains de ces quatre vieillissements modèles. En ce sens, l'interprétation proposée dépendra dans une certaine mesure de l'objectivité et des choix de l'expérimentateur.

## B. Catalyseurs de l'étude

Dans le cadre de cette thèse, des nanoparticules de platine de « petites tailles » et bien dispersées sur Xérogels de carbone ont été élaborées et caractérisées dans le Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège avec l'aide de Nathalie Job. Pour plus de renseignements sur la méthode d'élaboration d'un catalyseur, le lecteur pourra se référer à l'Annexe 2.

Ce travail a débuté par une étude de différents catalyseurs disponibles sur le marché. Des observations ont été faites en microscopie électronique et des voltampérogrammes cycliques ont été tracés afin de déterminer le catalyseur le plus pertinent pour ce travail de thèse. Trois catalyseurs commerciaux de chargements en platine équivalents, de nanoparticules dispersées sur noir de carbone, ont été observés dans un premier temps au microscope électronique à balayage (Figure 22) : (i) E-tek 40 wt% Pt sur un carbone 240 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; (ii) Johnson Matthey 40 wt% Pt ; (iii) Tanaka 38 wt% Pt sur carbone 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (appelé TEC10 E40E).

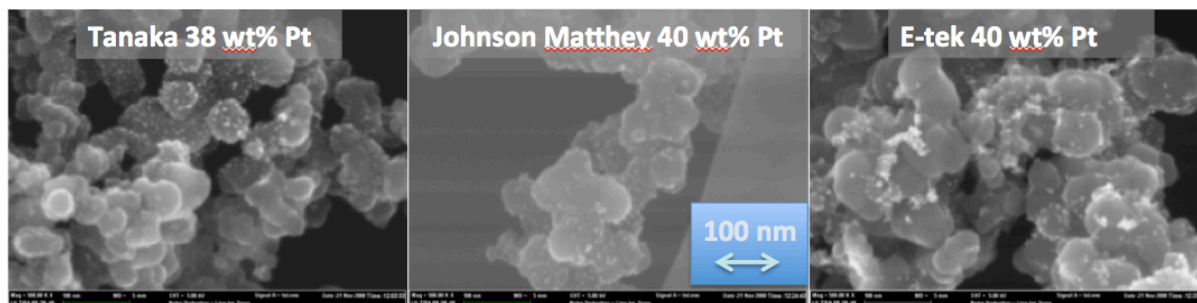
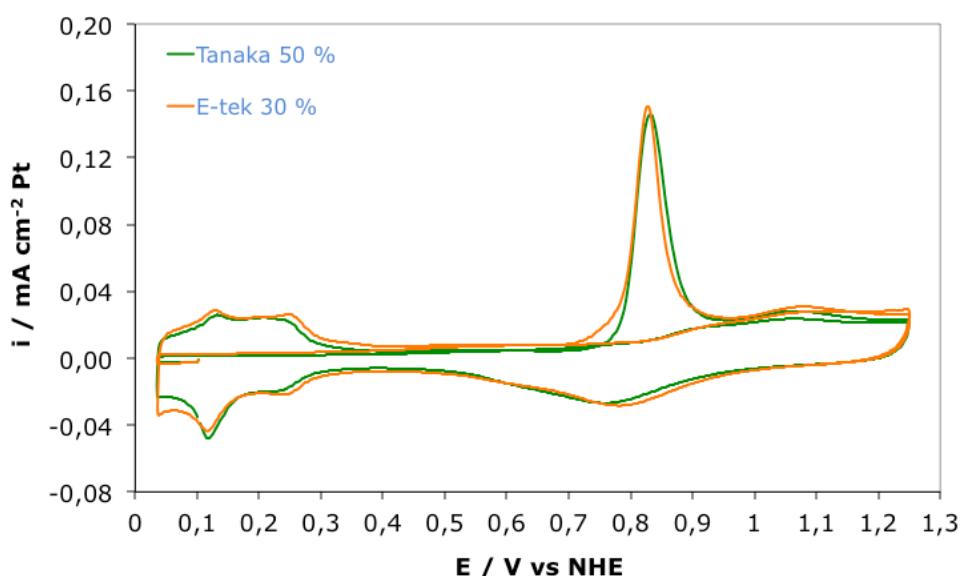


Figure 22. Observations au SEM LEO 1530 (grandissement x500 k), des trois principaux catalyseurs commerciaux dans un chargement de 40 wt% de platine sur support Carboné.

La Figure 22 montre que le catalyseur commercial de la société Tanaka Kikinzo Kogyo (TKK) est composé de nanoparticules de platine de très bonne distribution et de taille constante. A l’opposé, le catalyseur E-tek présente des nanoparticules de platine mal dispersées sur le substrat carbone. De nombreux agglomérats sont présents sur la surface du carbone et à l’inverse, de grandes zones de carbones sont vierges de nanoparticules. Le Johnson Matthey semble fournir un carbone dont les grains sont moins bien définis, les grains étant plus soudés entre eux, et ayant une porosité moins grande. Les nanoparticules de platine sont quant à elles petites et bien dispersées sur le substrat.

La Figure 23 présente les courbes voltampérométrie cyclique d’un catalyseur TEC10 E50E et E-tek 30 % dans les mêmes conditions :  $H_2SO_4$  1 M sous bullage d’argon. Le pic de CO *stripping* du catalyseur E-tek est centré sur un potentiel un peu plus négatif, et le pic des oxydes décalé vers les potentiels plus positifs, montrant une taille de nanoparticules supérieure. De plus un pré-pic est visible (marqueur 14) dans le cas du catalyseur E-tek, signe d’une agglomération plus prononcée. Ces observations confirment celles réalisées en SEM.



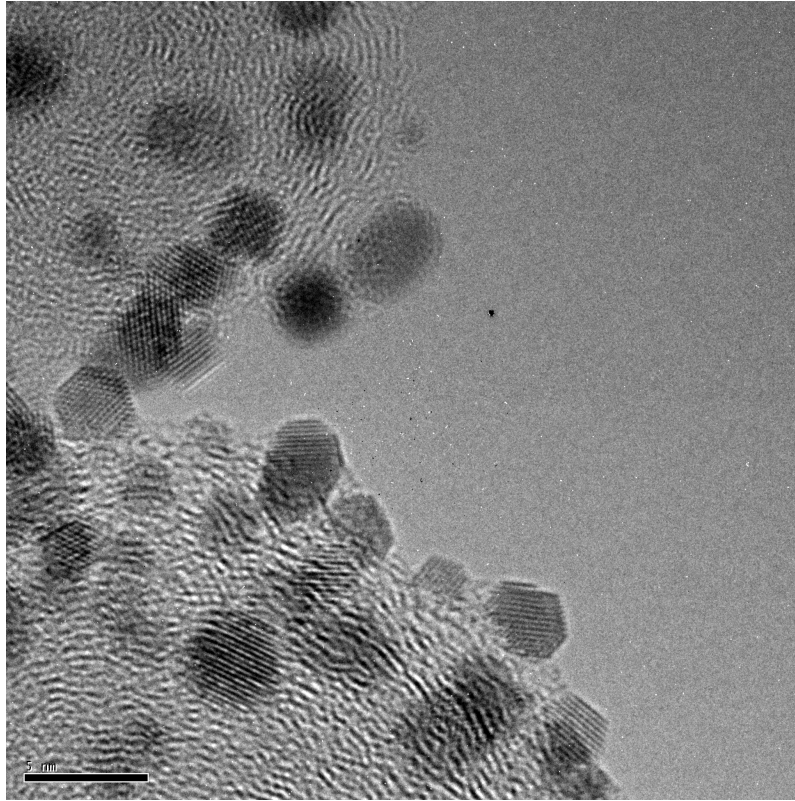
**Figure 23. Comparaison des courbes de CV pour le catalyseur E-tek et Tanaka.**

Dans la littérature, de nombreuses études [16, 32-34] ont été faites sur les catalyseurs E-tek et Tanaka. De plus le catalyseur Tanaka a été utilisé comme catalyseur de pile au CEA dans le laboratoire LCPem. Ce fournisseur a ensuite été choisi pour la poursuite de l’étude au profit des deux autres. D’autres catalyseurs, E-tek et Johnson Matthey, ont néanmoins été testés au cours de cette étude pour vérifier les hypothèses avancées et mettre en évidence un éventuel effet de la nature du catalyseur (et du substrat) sur le mécanisme et leur résistance aux sensibilités du vieillissement.

Des observations en Haute Résolution (HRTEM) du catalyseur TEC10 E50E ont été réalisées sur un TEM 400 keV. La Figure 24 présente de manière claire l’organisation du carbone et des nanoparticules. Le carbone apparaît comme organisé selon des sphères concentriques reprenant une structure dite en « oignons ». Le



carbone semble moins organisé à son extrême surface, présentant des plans tronqués, ou des zones amorphes. Les nanoparticules sont monocristallines, et facettées, et certaines présentent bien une morphologie cubo-octaédrique (Romanoski [35] montre que la structure cubo-octaédrique est la plus stable pour des tailles de particules de l'ordre de 3 à 5 nm) dont la projection selon l'axe {110} apparaît hexagonale.



**Figure 24. Image en HRTEM au 4000EX du catalyseur Pt/C TEC10 E50E montrant la forme du carbone et les plans atomiques des nanoparticules de platine.**

Cai *et coll.* [36] ont étudiés différentes propriétés physiques de deux catalyseurs commerciaux de la société Tanaka, le premier sur un support carbone Vulcan XC72 classique de surface spécifique  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (après dépôt des nanoparticules de Pt, la valeur « sans Pt » étant de  $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et le second sur un carbone à haute surface spécifique de plus de  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en l'absence des nanoparticules de Pt) développé pour les besoins spécifiques de la société.

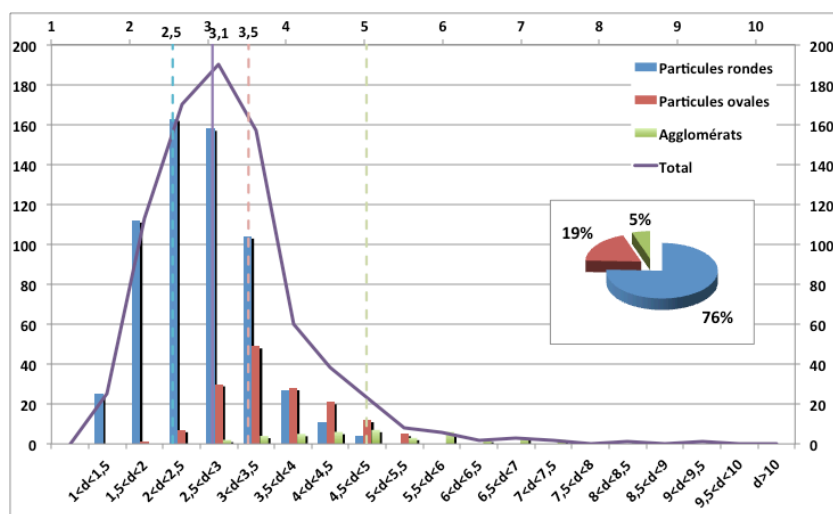
**Tableau 6. Propriétés physiques de deux catalyseurs Tanaka sur deux carbones différents.**

	TKK Pt/Vulcan	TKK Pt/HSC
Initial HAD area (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> )	63	96
Pt content (%)	46.6	45.9
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	105	425
Pore surface area (m <sup>2</sup> /g)	72	298
Mesopore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.24	0.62
(Pore size 20–500 A.U)		
Average pore diameter (A.U)	76	82
Active Pt surface area (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> )	41.9	71.2
(CO chemisorption–Initial)		
Pt particle size (nm) (XRD)	3.6	2.6

Il apparaît que le carbone à grande surface développée permet d’obtenir un catalyseur ayant à la fois une plus grande surface active et une taille de particule inférieure pour le même chargement.

Le choix du catalyseur c’est donc porté sur le catalyseur Tanaka **TEC10 E50E**, déposé sur le carbone de 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de surface spécifique. Dans la nomenclature de Tanaka, le symbole **TEC** signifie Tanaka ElectroChemical et le n°**10** associé fait référence au platine (en comparaison le Pt<sub>3</sub>Co sera nommé TEC 36). La première lettre **E** correspond au type de carbone utilisé comme support. Dans ce cas, le E signifie que le carbone à grande aire spécifique a été utilisé soit une aire annoncée de 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (en comparaison, EA = 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Le chiffre **50** fait référence au chargement théorique de 50% en masse de Pt/(Pt+C) (46,8 % réel donné par le constructeur).

L’analyse des images TEM montre que le catalyseur TEC10 E50E est représenté au ¾ par des particules rondes ou cubo-octaédriques de diamètre moyen 2,5 nm et à 20 % de particules ovales de diamètre moyen 3,5 nm (Figure 25). Les agglomérats ne représentent que 5 % en nombre des particules et ont un diamètre moyen de 5 nm. Le diamètre moyen est ainsi de l’ordre de 3 nm et les particules sont bien dispersées sur le support carboné.



**Figure 25. Histogramme de particules représentatif de t = 0 pour le catalyseur TEC10 E50E de référence.**

L'essai de référence pour les expériences menées au cours de ce travail est un essai de **15 heures** en **sauts de potentiel** de **60 secondes** entre **0,1 et 0,9 V** vs. RHE, sous atmosphère d'**Argon** appliqué sur le catalyseur TEC10 E50E. Ce catalyseur a pour histogramme de départ celui de la Figure 25 réalisé sur 800 particules à l'état non vieilli, qui servira de référence à  $t = 0$  pour la suite des essais.

Au cours des chapitres, les essais qui seront comparés entre eux seront nommés en fonction des paramètres changeant vis à vis de cet échantillon de référence. Chaque essai s'appellera **E** suivi et précédé d'informations quant à sa spécificité. Avant le nom de l'essai sera apposé un pictogramme représentant le type de vieillissement appliqué : ■ pour un vieillissement en créneaux de potentiel (appelé I), ▲ pour un vieillissement en CV (appelé II), ● pour un vieillissement entrecoupé par des CO stripping (appelé IV ou V), ou — pour un vieillissement en potentiostatique (appelé VI, cf. Figure 1). De même les signes notés entre parenthèse renseigneront sur le type d'observations TEM,  $\chi$  pour les essais en observation post mortem et  $\mu$  pour les observations en ILTEM. Enfin en **indice** ou en **exposant** seront indiquées les informations spécifiques telles que le catalyseur, le gaz de bullage ou le potentiel de vieillissement, pour comparer les essais entre eux dans un même paragraphe. Les essais seront présentés dans un tableau en début de paragraphe avec l'évolution de leurs marqueurs pour plus de clarté.

## Conclusion

Nous avons présenté à travers ce chapitre les différentes techniques utilisées pour caractériser notre catalyseur avant et après chaque vieillissement choisi. La voltampérométrie cyclique a été retenue pour les analyses électrochimiques. Cette technique a permis de remonter à l'aire active de platine sur l'électrode grâce aux calculs de surface active sur les pics de  $H_{UPD}$  et de CO stripping, mais aussi à des informations qualitatives sur l'état du matériau. La microscopie a permis de réaliser des observations avant et après vieillissement. La technique *Identical Location* TEM a été utilisée dans certains cas pour suivre de manière fine l'évolution du Pt/C au cours du vieillissement. Grâce à ces techniques nous avons pu déterminer 20 marqueurs distincts donnant une idée très précise de la morphologie du catalyseur étudié, et, après vieillissement, des dégradations subies. Grâce à ces analyses physico-chimiques, nous sommes en mesure de proposer des raisonnements fiables sur les phénomènes qui se produisent lors des traitements de vieillissement dans notre cellule électrochimique. Enfin, suite à l'étude de plusieurs catalyseurs commerciaux, nous avons choisi le catalyseur Tanaka TEC 10 E50E comme catalyseur de référence pour ce travail. Par ailleurs la méthode DEMS a été sélectionnée pour suivre la corrosion du carbone au cours du temps pendant un vieillissement, ce qui complémente de façon pertinente les mesures d'électrochimie et de DEMS.

## Bibliographie

- [1] C.C. Herrmann, G.G. Perrault, A.A. Pilla, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1173-1174.
- [2] N.M. Markovic, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5405-5413.
- [3] S. Trasatti, O.A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, 327 (1992) 353-376.
- [4] F. Micoud, Influence d'un support MOx (M = W, Ti) sur les propriétés électrocatalytiques de nanoparticules de platine, in: Institut polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2009.
- [5] F. Maillard, Size effects in electrocatalysis of fuel cells reactions on supported metal nanoparticles, in *Fuel Cell Catalysis*, in: M.T.M.E. Koper (Ed.) in *Fuel Cell Catalysis: a Surface Science Approach*, J. Wiley & Sons, 2009.
- [6] M.E. Gamboaaldecu, E. Herrero, P.S. Zelenay, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 348 (1993) 451-457.
- [7] D. Armand, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 233 (1987) 251-265.
- [8] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.*, 125 (2004) 357-377.
- [9] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 599 (2007) 221-232.
- [10] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B96-B105.
- [11] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B1106-B1114.
- [12] H. Baltruschat, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15 (2004) 1693-1706.
- [13] M. Chatenet, F.H.B. Lima, E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B697-B704.
- [14] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C.J. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, F. C., a.L. E., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992.
- [15] D.B.W.a.C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996.
- [16] P.J. Ferreira, G.J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2256-A2271.
- [17] P.J. Ferreira, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) B60-B63.
- [18] F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guétaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 811-822.
- [19] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, L. Guetaz, J. Andre, E. Rossinot, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B1887-B1895.
- [20] K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K.H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Power Sources*, 185 (2008) 734-739.
- [21] M. Cabie, S. Giorgio, C.R. Henry, M.R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 2160-2163.
- [22] K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 234-238.
- [23] Z.Y. Liu, J.L. Zhang, P.T. Yu, J.X. Zhang, R. Makharia, K.L. More, E.A. Stach, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B906-B913.
- [24] K. More, R. Borup, K. Reeves, *ECS Transactions*, 3 (2006) 717-733.
- [25] F.J. Perez-Alonso, C.F. Elkjer, S.S. Shim, B.L. Abrams, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, *J. Power Sources*, In Press, Corrected Proof (2011).
- [26] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, *Science*, 332 (2011) 443-447.
- [27] C. Grolleau, Etude d'électrocatalyseurs pour PEMFC en couche mince, in: Ecole doctorale Ingénierie Chimique Biologique Géologique, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers, 2009.
- [28] E. Higuchi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 583 (2005) 69-76.
- [29] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.I. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 3904-3951.
- [30] Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, *Top. Catal.*, 46 (2007) 285-305.
- [31] C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J.M. Léger, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7157-7165.
- [32] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 6819-6829.
- [33] K.J.J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5018-5022.

[34] B. Merzougui, S. Swathirajan, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A2220-A2226.

[35] W. Romanowski, Surface Science, 18 (1969) 373-388.

[36] M. Cai, M.S. Ruthkosky, B. Merzougui, S. Swathirajan, M.P. Balogh, S.H. Oh, J. Power Sources, 160 (2006) 977-986.

# Chapitre 3. Artefacts de mesure

Certains des essais réalisés au cours de ce travail ont montré que les techniques utilisées pour caractériser la dégradation des électrocatalyseurs n'étaient pas toujours sans effets quant à la dégradation observée ; elles conduisent parfois à des artefacts de mesure. Ce chapitre présente des cas avérés d'artefacts expérimentaux et propose des solutions pertinentes pour les éviter et/ou s'en affranchir.

<b>I. Effet de l'observation par microscopie électronique</b>	<b>91</b>
A. <i>Contamination dans un microscope</i>	91
1. Chauffage au TEM JEOL 3010	91
2. Chauffage au SEM LEO 1530	96
B. <i>Détérioration du catalyseur Pt/C sous le faisceau d'électrons</i>	98
1. Décomposition du support carboné	99
2. Agglomération/coalescence des nanoparticules sous le faisceau	102
C. <i>Conclusions et précautions</i>	105
<b>II. Effet de la mesure électrochimique</b>	<b>105</b>
A. <i>Effets liés à la nature de la grille de microscopie</i>	105
1. Choix de la grille	106
2. Influence de la grille de microscopie sur les données électrochimiques	107
B. <i>Effet de l'électrolyte</i>	108
C. <i>Effet du CO stripping sur la mesure</i>	112
1. Etude préliminaire, l'effet du CO stripping	112
2. Etude complémentaire, effet des paramètres	116
3. Discussion	120
<b>Conclusion</b>	<b>123</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>125</b>



## I. Effet de l'observation par microscopie électronique

L'observation d'un échantillon de Pt/C par microscopie électronique avec un faisceau d'électrons de forte énergie (100 à 400 kV) peut endommager la structure de l'échantillon. Le faisceau d'électron transfère de l'énergie à l'échantillon, soit lors de chocs inélastiques, soit lors de sa diffusion aux grands angles. Cette énergie peut provoquer les effets suivants sur l'échantillon observé :

- diffusion d'atomes en surface (<1 eV)
- diffusion d'atomes en volume (0,5-1,5 eV)
- éjection d'un atome de surface (1-10 eV)
- déplacement d'un atome en volume (10-50 eV)

Tous ces effets peuvent provoquer des dégradations sur le carbone (comme observé au §A et B), ou la coalescence de particules (tel qu'observé au §B). Cette partie détaille, par des faits expérimentaux, les effets potentiels du faisceau d'électrons sur les électrocatalyseurs Pt/C.

### A. Contamination dans un microscope

Des expériences de TEM *in situ* (dans le microscope, à ne pas confondre avec le ILTEM qui est l'observation de la même zone avant/après un traitement, cf. chapitre 2) ont permis d'observer différents phénomènes de contamination sous le faisceau, phénomènes qui sont accélérés par la température.

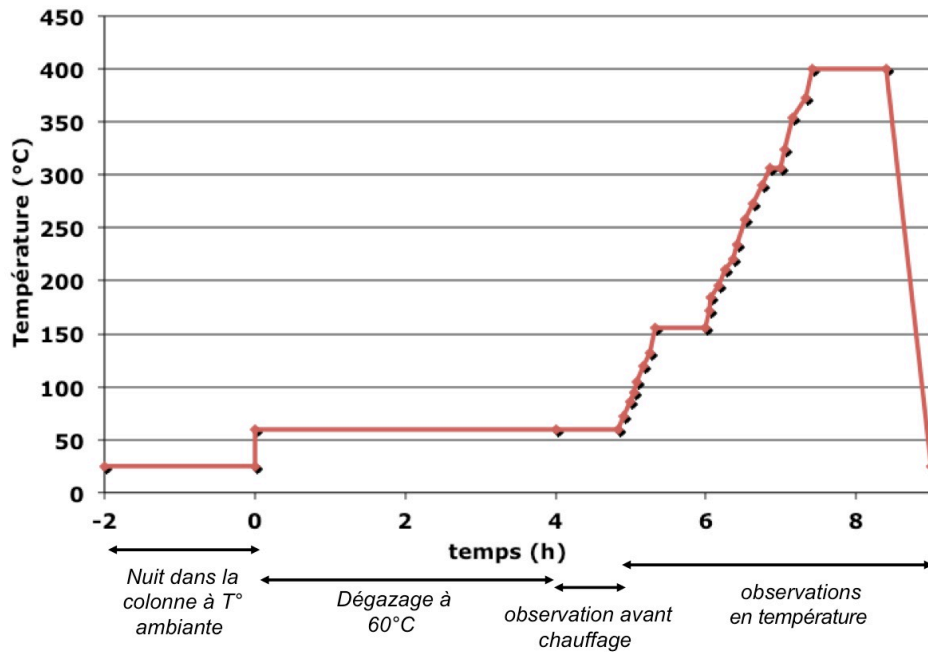
Pour les mettre en évidence, nous avons réalisé des traitements thermiques sur le TEM JEOL 3010 équipé d'une canne chauffante et sur le SEM LEO 1530 équipé d'un porte échantillon chauffant. Ces systèmes permettent de monter (par effet Joule) à des températures de plusieurs centaines de degrés en contrôlant le courant dans les porte-échantillons. La préparation des échantillons pour le chauffage dans le microscope nécessite une procédure particulière qui est expliquée en détails dans l'annexe 1.

#### 1. Chauffage au TEM JEOL 3010

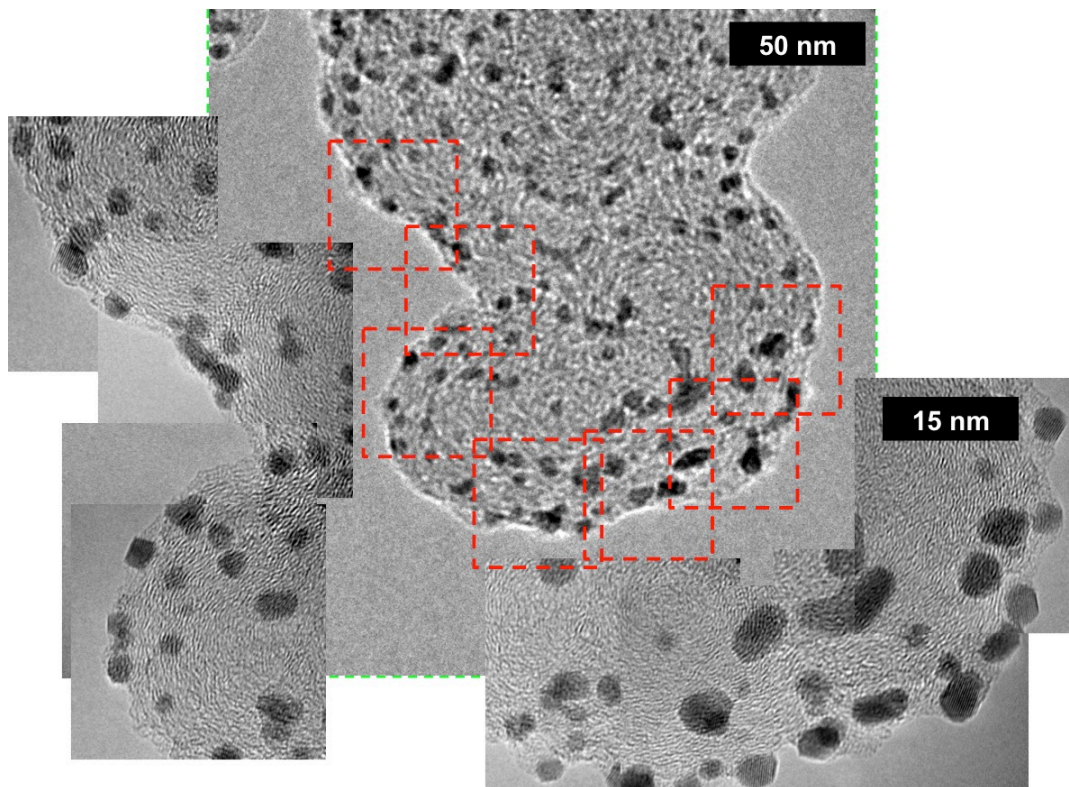
Deux échantillons de nanoparticules de platine sur support carbone (1) E-tek 20 % et (2) TEC10 E30E ont été observés lors de rampes de températures jusqu'à une température maximale de 400°C. La Figure 1 montre un exemple typique de cycle de température imposé aux échantillons.

L'échantillon est en premier lieu dégazé dans la colonne du microscope pendant environ 12 h à température ambiante, puis 4 h à 60°C. La première heure d'observation est dédiée à la sélection et l'observation d'une zone d'étude adaptée avant la rampe de température. Nous avons choisi un seul grain présentant une répartition homogène des nanoparticules de platine (Figure 2). Des images à plus forte résolution ont été enregistrées pour étudier les changements morphologiques des nanoparticules lors du chauffage (encadré Figure 2).



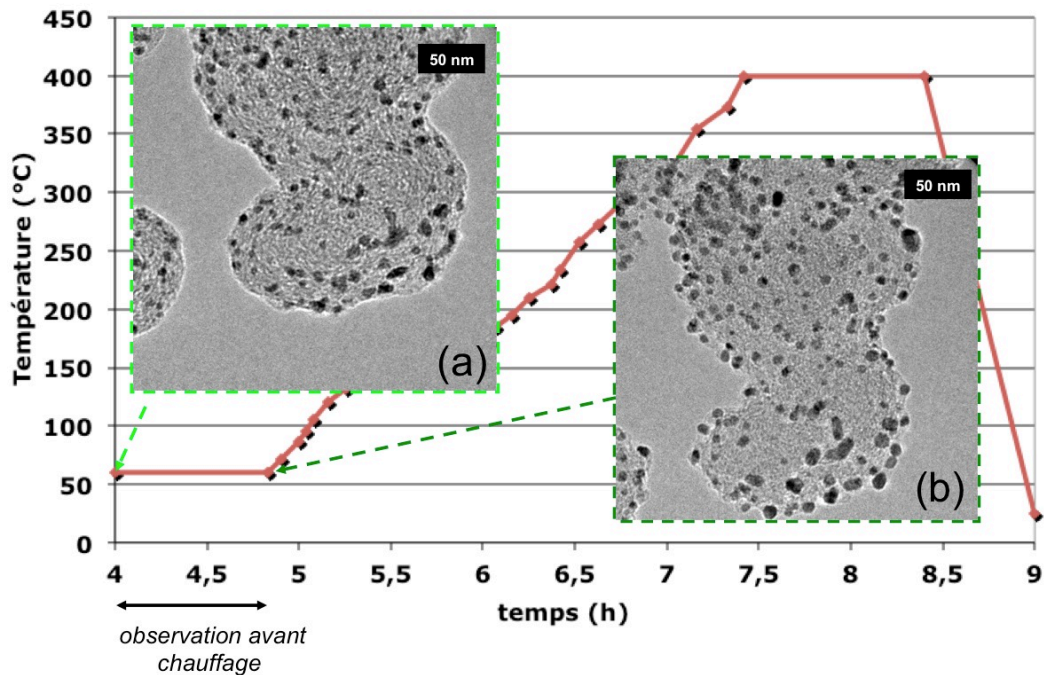


**Figure 1 : Rampe de température imposée sur le TEM JEOL 3010 pour les échantillons.**



**Figure 2 : Étude en HRTEM sur le TEM JEOL 3010 avant le chauffage de l'échantillon (1) E-Tek 20 %.**

L'observation de la zone sélectionnée en haute résolution a eu pour effet d'amincir le carbone comme nous le verrons au paragraphe suivant. La Figure 3 présente ce grain de carbone observé en détail avant (a) et après (b) 1 h d'observation en haute résolution. Après observation une partie du carbone a disparu, avec une perte équivalente à quelques couches de graphites, soit 1 à 3 nm. Ce phénomène rend les particules en périphérie du grain (en 2D) en apparence plus détachées du grain qu'à l'origine (Figure 3-b) ; ceci a été étudié dans le paragraphe suivant.

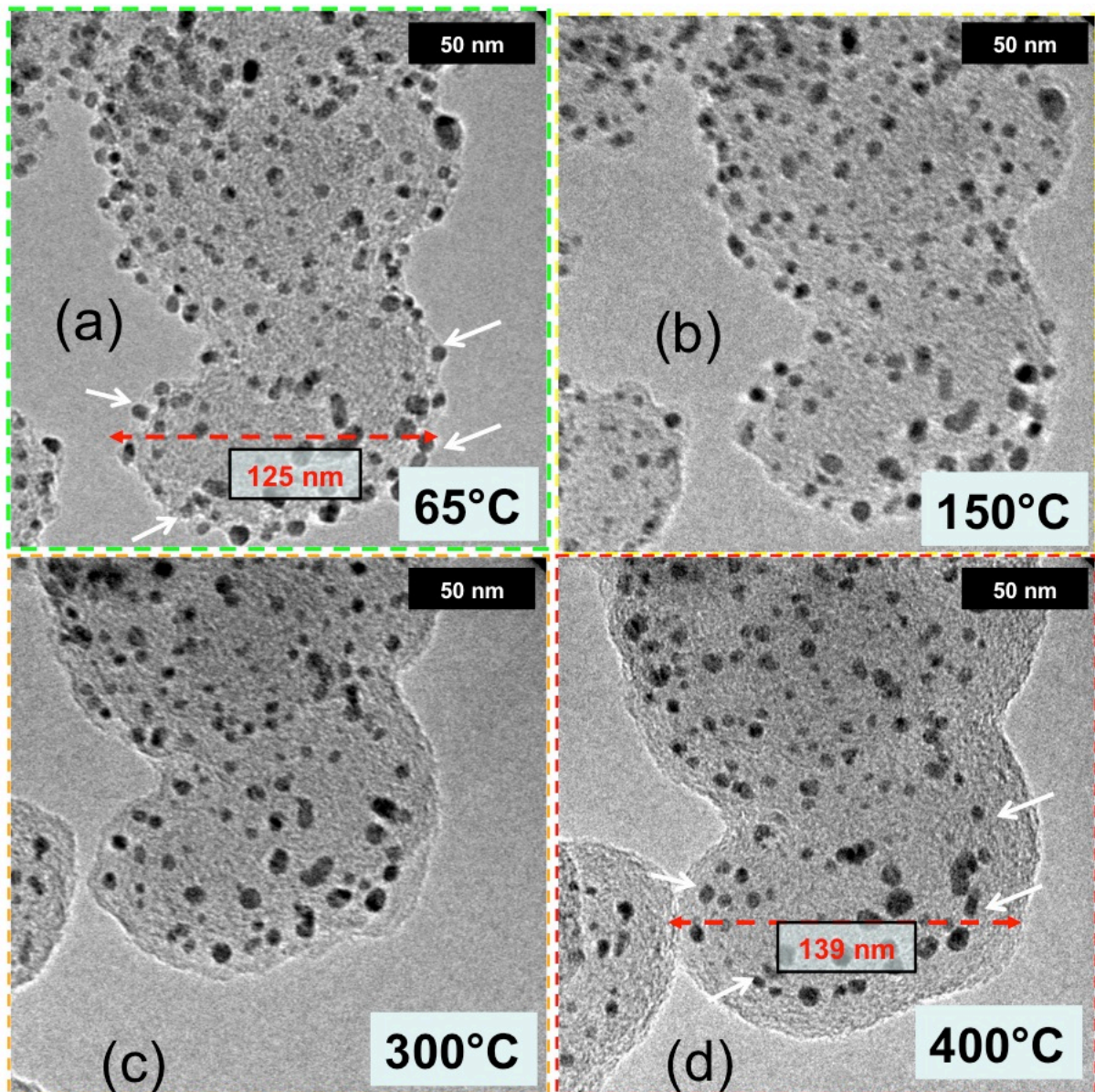


**Figure 3 : Vue globale du même grain de l'échantillon (1) E-Tek 20 % avant et après observation en HRTEM (cf. figure 2).**

La Figure 4 présente l'évolution morphologique de ce grain de carbone au cours de la rampe de température imposée (Figure 1) aux températures de 65°C (Figure 4-a), 150°C (Figure 4-b), 300°C (Figure 4-c) et 400°C (Figure 4-d). Aucun effet marqué n'est détecté sur le platine, comme l'illustrent les flèches de suivi de certaines nanoparticules de platine au cours du chauffage (Figure 4-a et d). En revanche, entre 130 et 150°C, en moins de 5 minutes, une couche de carbone apparaît sous le faisceau d'électrons. Cette couche croît avec le temps et/ou la température et fait augmenter la taille du grain de carbone de l'ordre de 10% (de 125 nm Figure 4-a à 139 nm Figure 4-d à 400°C).

Ce dépôt de carbone est lié à la contamination de l'échantillon sous le faisceau et résulte du craquage par le faisceau (effet accéléré par la température) des molécules organiques adsorbées à la surface du noir de carbone, ou sur le support de l'échantillon [1] (grille + canne).

Cet artefact montre bien l'importance du « nettoyage » de la grille et de la canne avant les observations.



**Figure 4 : Observation sur le TEM JEOL 3010 du même grain pendant la rampe de chauffage à 65°C (a), 150°C (b), 300°C (c) et 400°C (d) .**

La Figure 5 présente des images à différentes résolutions de la même zone avant (Figure 5-a et b) et après (Figure 5-c et d) le chauffage de l'échantillon (à gauche la zone avant chauffage, et à droite la même zone après chauffage). Les nanoparticules de platine ne sont pas altérées une fois le carbone déposé (flèches sur Figure 5-b et d), ce qui peut s'expliquer d'une part par un effet du faisceau sur les cristallites de platine isolés (*cf.* ci dessus), et d'autre part par la « protection » que confère le dépôt de carbone aux nanoparticules qu'il recouvre.

Les phénomènes décrits lors du chauffage sont liés au faisceau d'électrons. En effet, si nous observons un nouveau grain de carbone qui n'a pas encore été irradié par le faisceau, nous retrouvons la microstructure initiale du catalyseur (Figure 6-b). Le traitement thermique ne semble pas l'avoir affecté.

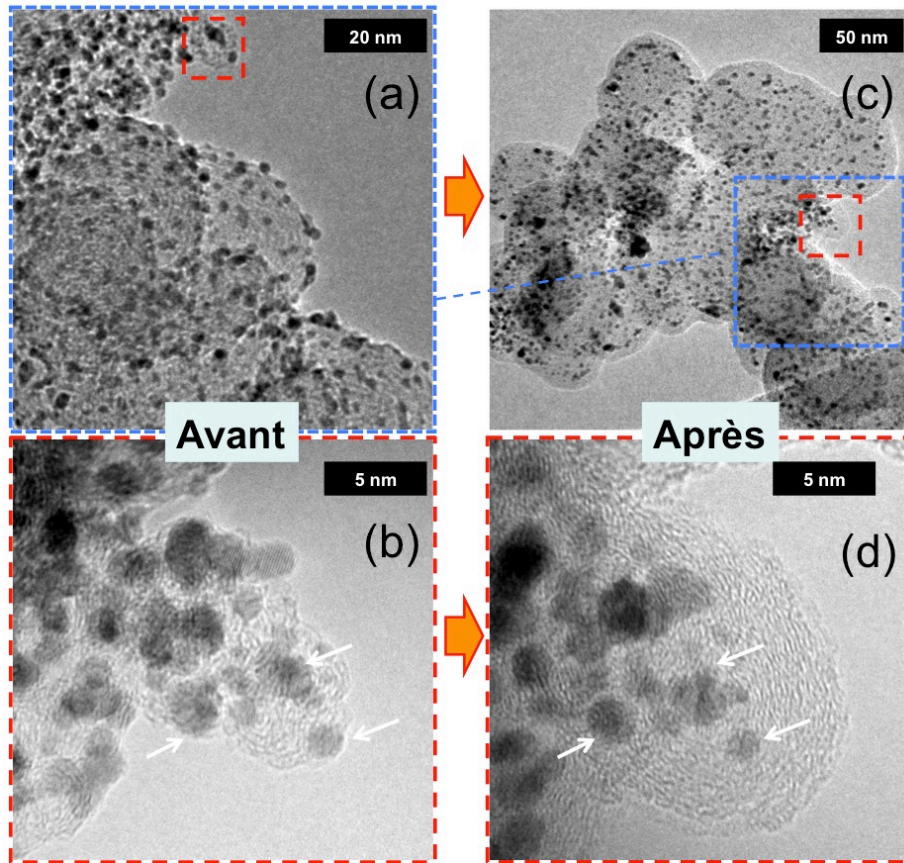


Figure 5 : Grandissement du même grain de l'échantillon (2) TEC10 E30E avant (a et b) et après (c et d) chauffage et illumination sous le faisceau d'électrons.

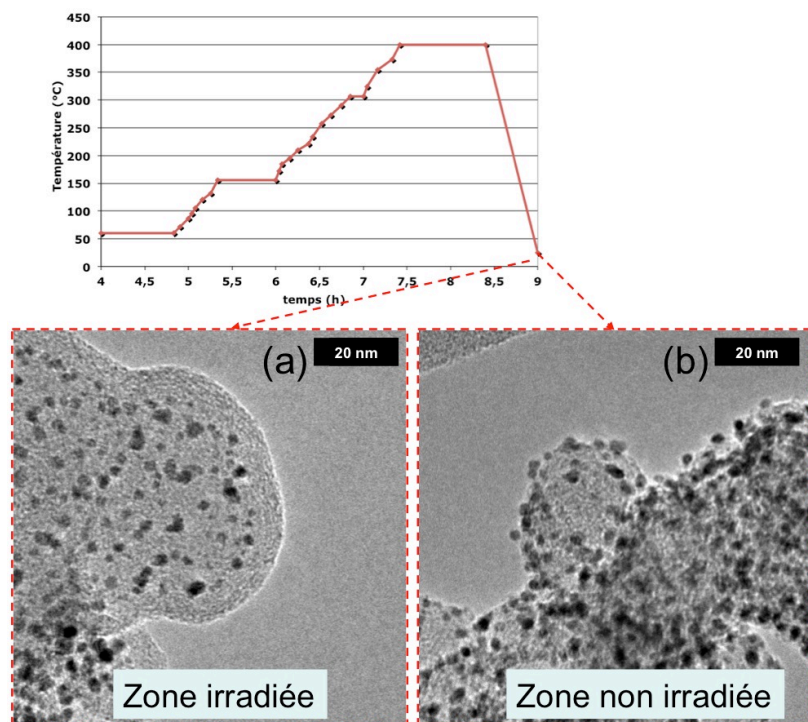
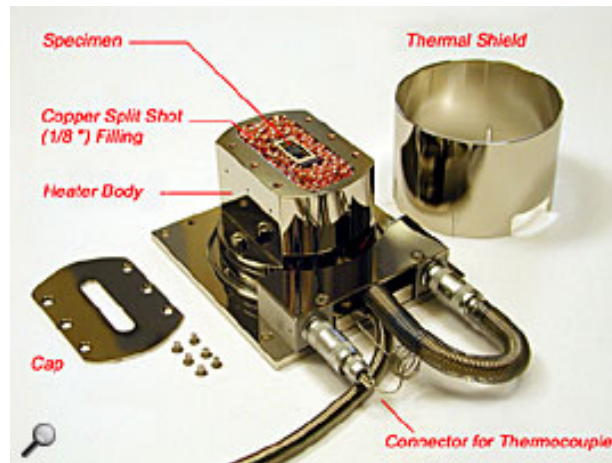


Figure 6 : Rampe de l'échantillon (2) TEC10 E30E et zones sous faisceau (a) et sans faisceau (b) d'électrons. Les images (a) et (b) sont prises à moins d'1 micron de distance.

Ces résultats relatifs au catalyseur E-tek 30 % ont été confirmés sur le catalyseur TEC10 E30E, avec lequel des observations en tous points similaires ont été faites.

## 2. Chauffage au SEM LEO 1530

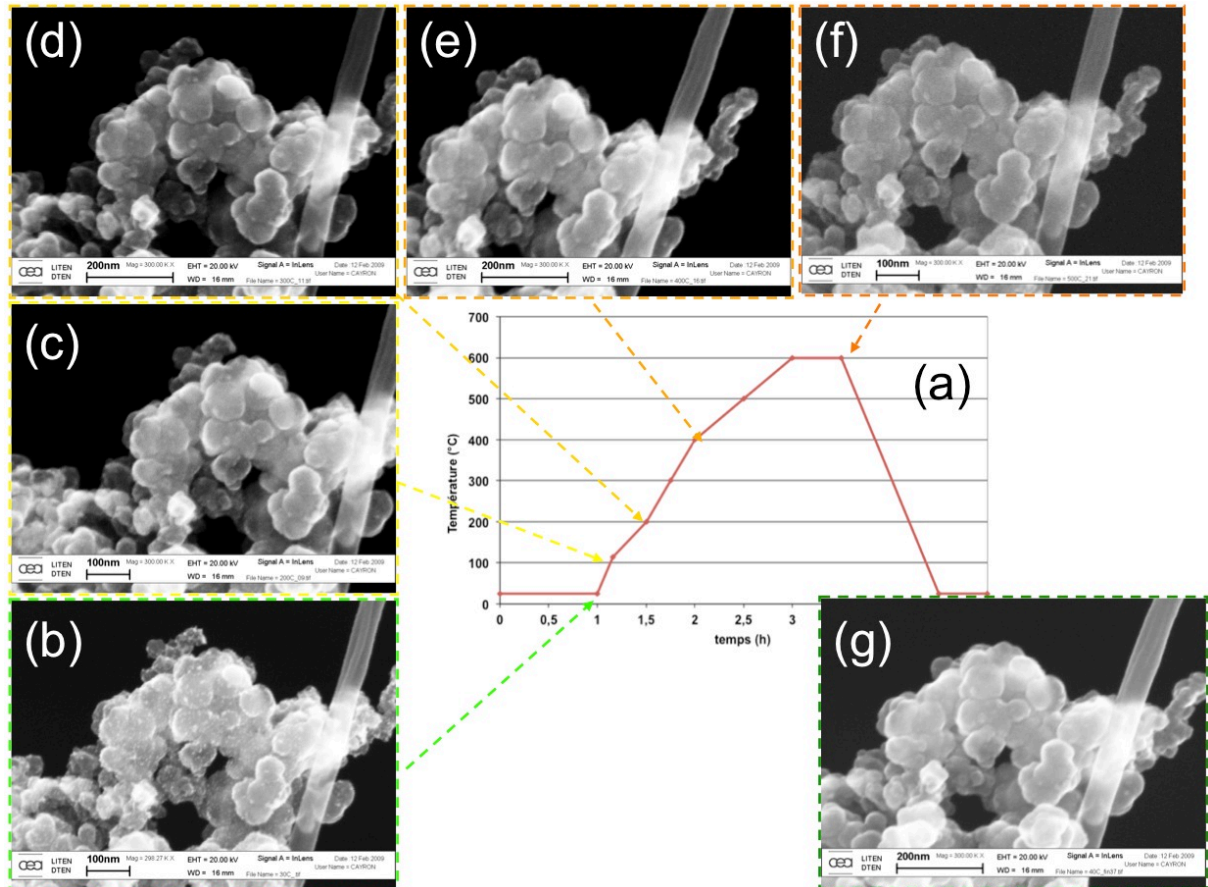
D'autres observations ont été réalisées sur un échantillon (3) TEC10 E30E à l'aide du SEM LEO 1530. Ce microscope dispose d'un porte échantillon chauffant (Figure 7). La température atteinte à l'issue du traitement a été de l'ordre de 600°C pendant 1 heure (Figure 8-a).



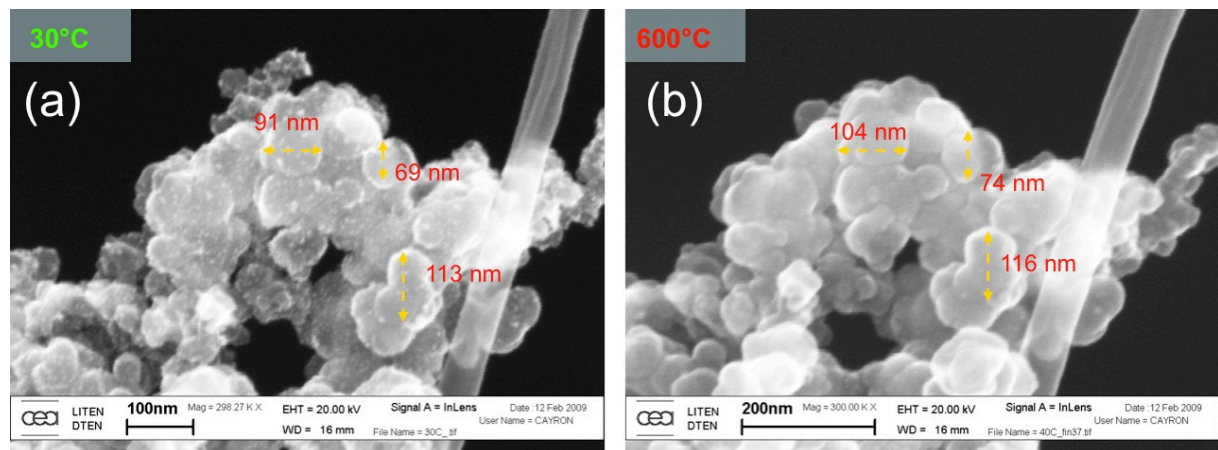
**Figure 7 : Porte échantillon chauffant du microscope SEM LEO 1530 [2].**

Un dépôt de carbone est observé sur l'échantillon dès la température de 200°C (Figure 8-d). Comme pour les observations en MET, l'épaisseur de carbone croît régulièrement à partir de 200°C (Figure 8-d à g), l'augmentation étant probablement plus dépendante du temps que de la température. Notons que l'écart faible de température d'amorçage du dépôt de carbone (150°C en TEM vs. 200°C en SEM) peut être considéré comme négligeable. A 200°C les nanoparticules semblent avoir déjà disparues au SEM. Elles sont entièrement recouvertes de carbone, ce qui annule tout contraste topographique en électrons secondaires.

La mesure des dimensions des mêmes grains de carbone avant (Figure 9-a) et après (Figure 9-b) l'expérience montre une augmentation significative (de l'ordre de 10 %) de leur taille finale. Ces résultats confirment ceux obtenus en TEM *in situ*.

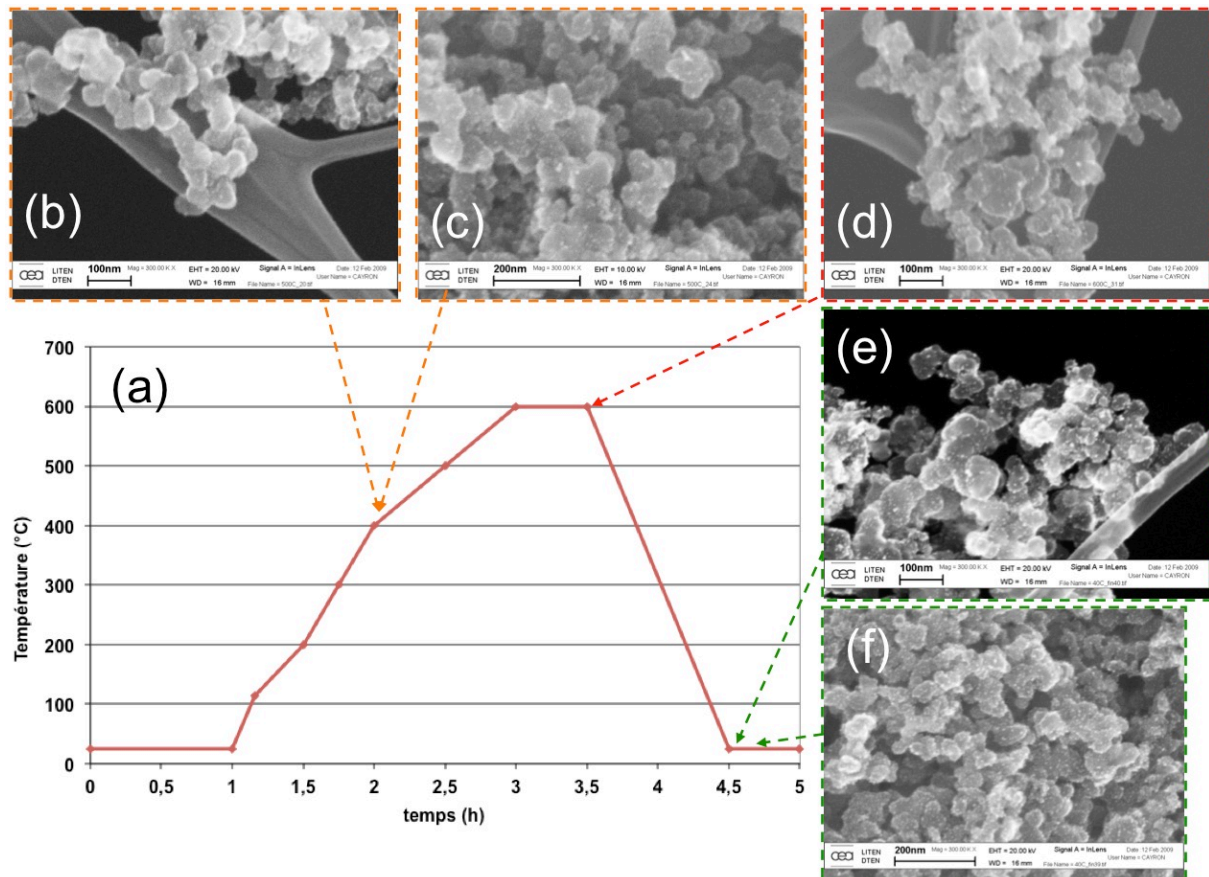


**Figure 8 : (a) Courbe de température de l'échantillon (3) chauffé au SEM LEO 1530 avec évolution de la même zone à x300k du catalyseur TEC10 E30E en électrons secondaires (b à g).**



**Figure 9 : Evolution avant (a) et après (b) chauffage d'une même zone pour le catalyseur TEC10 E30E en électrons secondaires sur le LEO 1530. Le carbone recouvre la surface des grains, et il y a augmentation de l'ordre de la dizaine de pourcent de la taille des grains de carbone.**

Comme pour le TEM, les zones non exposées au faisceau ne subissent pas de transformations morphologiques. La Figure 10 (b à f) présente des clichés pris à différentes températures en marge de la zone étudiée (non irradiée), montrant des grains semblables aux grains non chauffés (Figure 8-b).



**Figure 10 : Différentes zones hors faisceau d'électrons secondaires mais ayant été prises à haute température montrant des zones non altérée par le dépôt carbone pour le catalyseur TEC10 E30E.**

Ces expériences de chauffage semblent montrer que les catalyseurs n'évoluent pas lors d'un maintien en température de quelques heures à quelques centaines de degrés. Ces températures correspondent à celles que peuvent subir les matériaux d'AME lors de leur préparation. En outre les observations SEM ou TEM peuvent induire un dépôt d'impuretés à la surface de l'échantillon sous le faisceau d'électrons, du au craquage des atomes de carbone présents dans les impuretés organiques qui peuvent venir de l'échantillon lui même, mais aussi du système global du microscope si le vide n'est pas suffisant.

## B. Détérioration du catalyseur Pt/C sous le faisceau d'électrons

Dans d'autres cas, nous n'avons pas observé de dépôt de carbone sous le faisceau, mais la dégradation du carbone.

Il est bien connu que l'irradiation d'électrons de haute énergie sur un nanotube de carbone cause des dommages structuraux dus à l'éjection balistique des atomes de carbone (« knock-on effect ») [3-8]. Selon Smith *et coll.* [4], l'énergie de seuil des dommages par effet « knock-on » pour un nanotube de carbone est d'environ 86 keV. Ainsi, cet effet survient facilement lors d'observations TEM, pour lesquelles une tension d'accélération de 100-400 kV est habituellement utilisée. Ugarte [1] y fait allusion le premier en 1992. Il note que certains processus électroniques peuvent servir de médiateur à la conversion en graphite des oignons de

carbone, phénomène qui se produit pendant l'irradiation d'électrons utilisés pour les observations de microscopie électronique en transmission. Élément léger, le carbone est donc particulièrement susceptible d'être altéré par cette interaction à forte valeur énergétique. Certaines excitations électroniques causés par l'irradiation d'électrons sont responsables de la diffusion accrue d'atomes de carbone [9]. Dans un cas extrême, le grain de carbone perd progressivement sa surface disponible pour l'accroche des nanoparticules (Figure 3). Cependant, étant accrochées fortement au grain, les nanoparticules de platine se retrouvent plus proches les unes des autres et la distance inter-particules diminue d'autant, ce qui peut conduire *in fine* à leur agglomération. Les paragraphes suivants illustreront par l'expérience que de tels phénomènes peuvent advenir lors de l'observation de nanoparticules Pt/C.

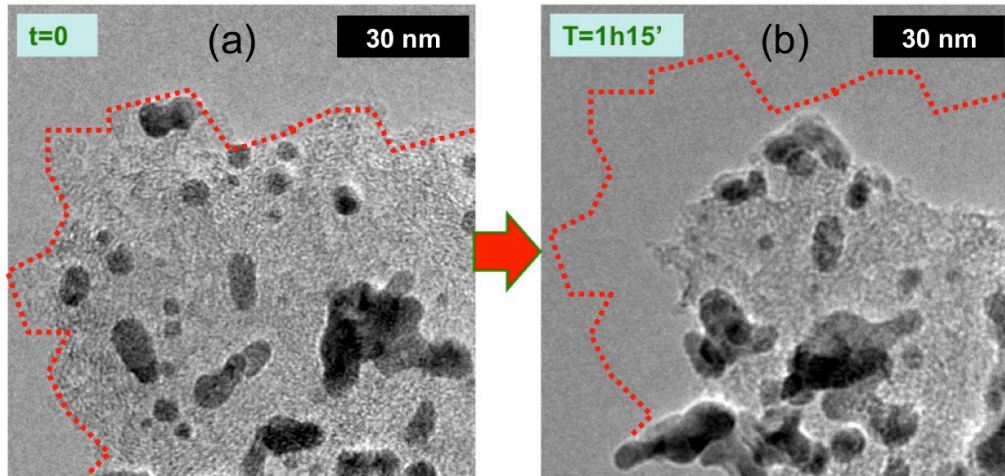
### 1. Décomposition du support carboné

La dispersion des nanoparticules de platine à la surface du substrat de carbone est sensible au traitement thermique qui peut produire différents types de groupes fonctionnels (lactone, pyrone par exemple [10]) sur le carbone, dépendants de la température et de l'atmosphère du traitement [11, 12]. Les interactions support/catalyseur sont diminuées par la présence de groupes oxygénés de surface qui une fois décomposés causent une redistribution de surface des nanoparticules de platine. Outre la taille des particules de platine, un paramètre important est la texture et la porosité du carbone support, dépendant directement de son mode de préparation. En outre certains traitements oxydants (par exemple sous  $H_2O_2$ ) permettent d'obtenir une meilleure répartition des nanoparticules de platine due aux groupements oxygénés contenus à la surface du support qui augmentent la mouillabilité du carbone. Ces carbones ainsi préparés sont plus résistants aux vieillissements [12, 13].

Or comme nous l'avons vu plus haut, les nanostructures de carbone sont sensibles à l'irradiation sous le faisceau d'électrons [5]. Ainsi, les traitements électrochimiques ne sont pas les seuls facteurs de comportements assimilables à un vieillissement du carbone.

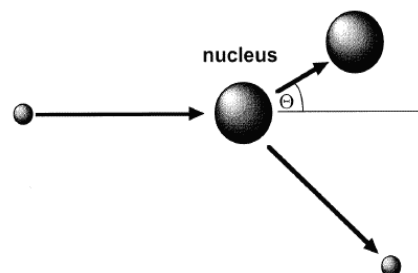
La Figure 11 présente un grain de carbone (catalyseur TEC10 E30E) à l'état initial (Figure 11-a ) puis après 1h15' d'observation sous le faisceau d'électrons (Figure 11-b). Au cours du temps, le diamètre apparent du grain de carbone diminue environ de moitié. Il en résulte que de petites nanoparticules de platine bien dispersés à l'état initial  $t = 0$  (Figure 11-a) deviennent des agglomérats de plusieurs nanomètres à  $t = 1h15$ . En effet les nanoparticules de platine restent attachées au carbone et se rapprochent les unes des autres à mesure que le substrat est érodé (Figure 11-b). Lorsqu'elles arrivent à se toucher, le faisceau d'électrons, très réducteur, favorise leur recristallisation en amas monocristallins (coalescence). L'observation de la coalescence de nanoparticules de platine sous le faisceau sur un support carbone qui se décompose, peut s'apparenter à l'agglomération observée en pile lors de la corrosion du carbone. Des phénomènes équivalents sont rapportés lors de traitements en température [14] et dans la thèse de Sellin [15].





**Figure 11. Diminution d'un grain de carbone sous l'effet du faisceau d'électrons induisant un rapprochement des nanoparticules de platine pour du TEC10 E30E au TEM 3010 dont le faisceau de 300 kV est très intense.**

L'irradiation par le faisceau d'électrons peut générer des phonons, dont la dissipation est responsable des variations de chaleur sur l'échantillon. Quand les électrons sont arrêtés dans la cible, presque toute l'énergie cinétique est dissipée dans l'échantillon ce qui peut conduire à une augmentation importante de la température locale. Ce phénomène est en général très localisé et lorsque le matériau est conducteur, l'énergie se dissipe rapidement, ce qui est le cas dans les nanoparticules de carbone. Banhart *et coll.* considèrent que dans le cas du carbone les atomes se déplacent plutôt par transfert d'impulsion. Ce phénomène est connu pour les métaux et se nomme transfert d'impulsion (ou collision élastique – « knock-on »). La Figure 12 montre le principe du transfert d'impulsion dû à un électron d'énergie  $E$ , venant d'un faisceau de densité de courant  $j$ .

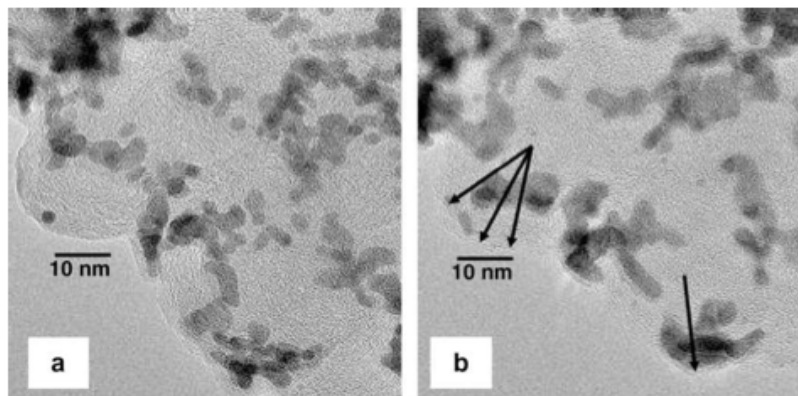


**Figure 12 : Impact d'une particule légère de type électron sur un noyau [5].**

Les transferts venant de la collision de ces premiers atomes qui ont acquis une énergie cinétique suffisante, déplacent d'autres atomes. Si ce phénomène va jusqu'à la surface, par exemple, et que certains atomes ont une énergie cinétique supérieure à l'énergie de surface, ces atomes de surface peuvent être éjectés, car ils ont des liaisons moins fortes qu'en volume.

Antolini *et coll.* [16] mettent l'accent sur l'importance des propriétés du support carbone sur la formation des nanoparticules de platine sur le carbone. Un traitement à basse température peut donner des catalyseurs bien dispersés contrairement à un traitement thermique de 300-400°C qui entraîne un grossissement rapide des nanoparticules. Ceci est un résultat inverse à celui observé précédemment, puisque

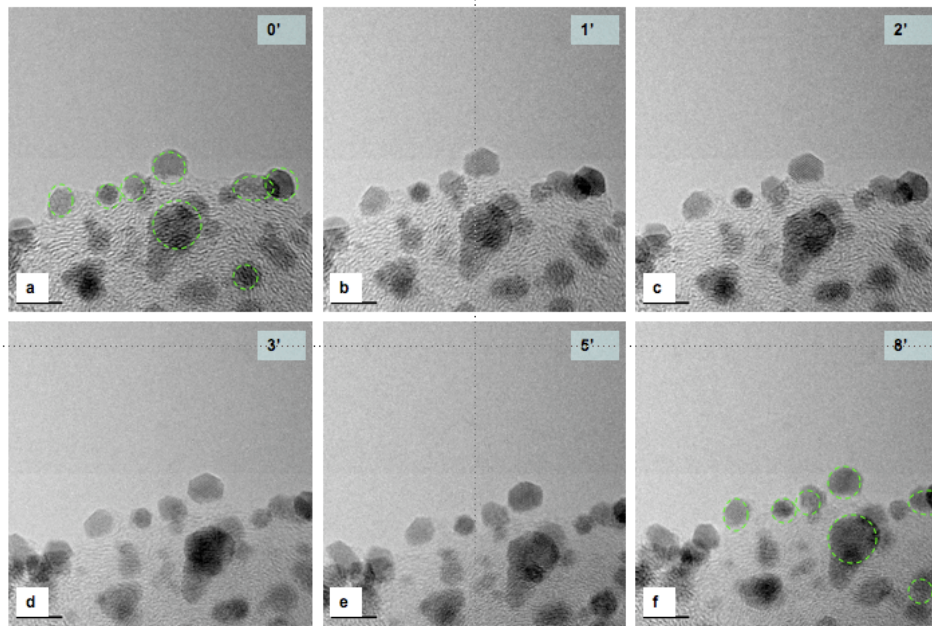
l'augmentation de température due au faisceau reste limitée, mais les conditions ne sont pas identiques et les durées plus longues. La plus grande augmentation de taille de domaine cristallin et augmentation de distribution de taille est observée entre 400 et 550°C. Toutefois l'observation de la décomposition du support carboné à plus basse température est cohérente avec la littérature sur le vieillissement thermique. Ce mécanisme est associé au frittage des nanoparticules suivant la migration des nanoparticules sur le support carboné. A titre d'illustration, une agglomération des nanoparticules sur le support carboné après un vieillissement thermique de 4 h à 423 K (150°C) sous atmosphère H<sub>2</sub>/Ar (Figure 13) est mise en évidence [17]. Ceci est aussi montré par Job *et coll.* [18] par des traitements sous hélium de xérogels de carbone (*cf.* Annexe 2).



**Figure 13. Images TEM de catalyseur Pt/C 40 wt.% avant (a) et après (b) un traitement thermique sous H<sub>2</sub>/Ar pendant 4 h à 423 K [15].**

Ceci corrobore l'origine thermique des importantes dégradations que nous avons observées lorsque un faisceau de forte intensité illumine une même zone pendant plusieurs minutes, ce qui est le cas dans ces expériences menées en haute résolution avec une tension d'accélération du microscope de 300 kV (*cf.* Figure 11). La contamination de l'échantillon et l'intensité du faisceau semblent jouer un rôle important dans les observations.

Il est cependant possible de réaliser des observations sans provoquer de dégradation visible du matériau. Lors de l'observation d'un échantillon de nanoparticules de Pt/C TEC10 E30E au JEOL 4000 EX (Figure 14-a) pour une caractérisation minutieuse, nous avons pu passer plusieurs minutes (au moins huit selon cette mesure) sur une même zone (Figure 14-b à f), sans que les nanoparticules de platine ne soient altérées. Les nanoparticules de platine sur carbone sont très bien définies et très propres (pas de dépôt de carbone, Figure 14-f). De plus le carbone n'est pas affecté par le faisceau d'électrons à 400 kV sur le temps de l'observation (ni dépôt ni abrasion). Sur la Figure 14-a est tracé en vert la position des principales nanoparticules en bordure de grain. Ces mêmes cercles reportés sur la Figure 14-f montrent qu'aucun déplacement n'est observé.



**Figure 14. Observation de la même zone pendant 8 minutes d'un échantillon TEC10 E30E au microscope 4000EX à 400 kV.**

## 2. Agglomération/coalescence des nanoparticules sous le faisceau

Les observations d'échantillons Pt/XC (XC= Xérogel, cf. Annexe 2) sur le JEOL 3010 (300 kV, dont le faisceau est particulièrement intense) montrent un exemple d'agglomération/coalescence des nanoparticules de platine sous le faisceau. Les images prises sur une zone définie à un rythme de 1 image  $\text{min}^{-1}$  montrent le phénomène de réarrangement des nanoparticules sous le faisceau (Figure 15 et Figure 16). Les particules restent attachées au carbone, mais s'agglomèrent. Un réarrangement des plans cristallins de deux particules a aussi été observé par la suite (coalescence). Dans l'exemple de la Figure 15, des particules isolées (a et b) diffusent sur le substrat (c à f), puis, les deux particules coalescent (e à l). La structure de la nouvelle particule formée se réarrange pour former une particule plus stable et plus grosse (g à i). Un facettage très marqué a lieu après 16 minutes d'observations (i à l). De tels résultats ont aussi été obtenus avec un Pt/C d'origine Johnson Matthey, ce qui montre que la nature du substrat carbone influe peu dans ces processus.

Une étude récente [19] présente l'observation en MET *in situ* à une température de 300°C de nanoparticules Au-Cu déposées sur un substrat carbone amorphe. Des phénomènes de surface sont observés, avec un réarrangement des atomes précédant leur coalescence, similairement à ce que montre la Figure 15. La coalescence n'a pas lieu dès que les particules entrent en contact, probablement à cause d'une différence d'orientation entre les particules. La coalescence a finalement lieu plus de 15 s après que les particules soient rentrées en contact : la différence d'orientation a été surmontée par la déformation de la plus petite particule, ce qui explique ce délais.

Le faisceau électronique est responsable de la coalescence des nanoparticules. Cela peut-être dû, soit à l'élévation de température locale causée par le faisceau, soit directement par le faisceau qui favorise la diffusion des atomes au sein ou à la surface des nanoparticules et ainsi permet leur réorganisation ou leur coalescence.

Les nanoparticules seront d'autant plus sensibles au faisceau qu'elles seront petites, ce qui est dû à l'importance de leur énergie de surface. Ce même effet est à l'origine de la variation de la température de fusion avec la taille des nanoparticules [20, 21, 22] (Figure 17). La température de fusion d'une nanoparticule est d'autant plus basse que sa taille est petite.

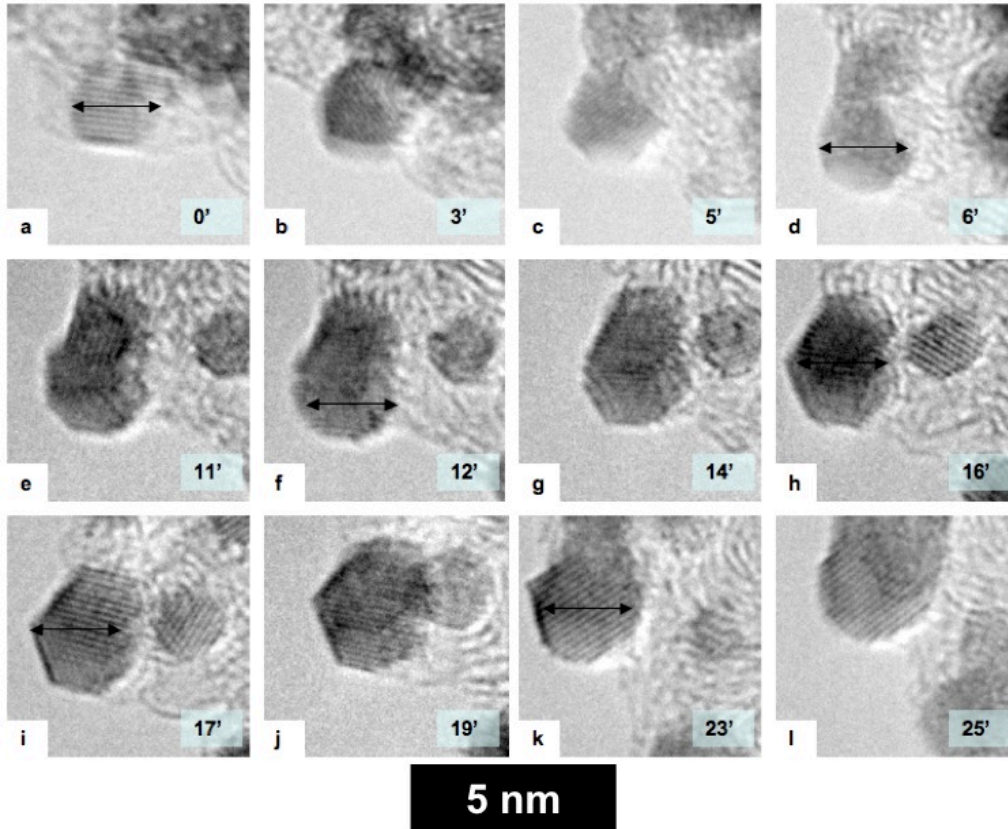


Figure 15. Zoom sur la coalescence et la réorganisation de nanoparticules de Pt/XC d'un échantillon de Xérogel (GRE11), et réarrangement de la structure. Temps en minutes.

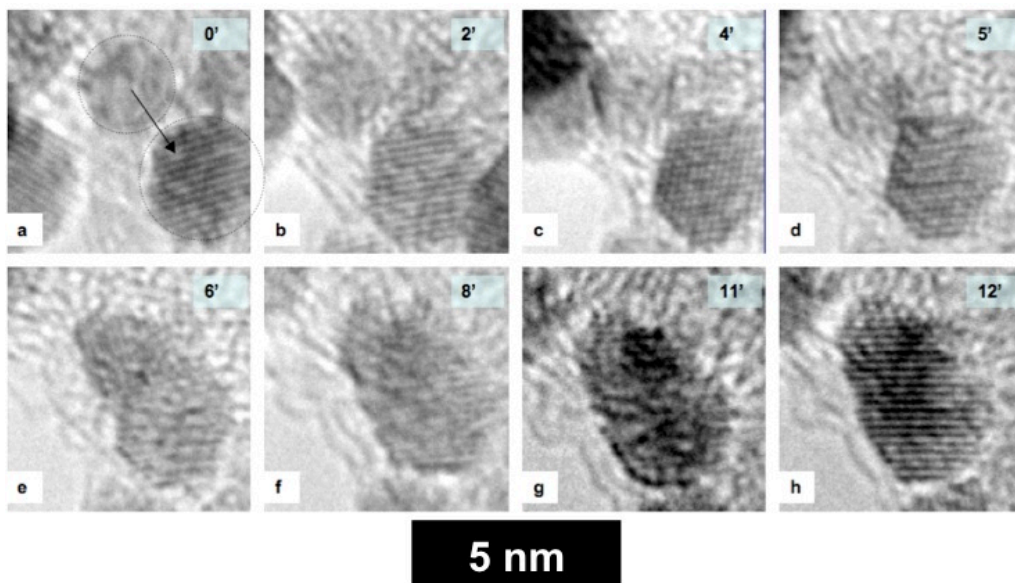


Figure 16. Coalescence de deux particules de Pt/XC pour former une particule monocristalline échantillon de Xérogel (GRE11).

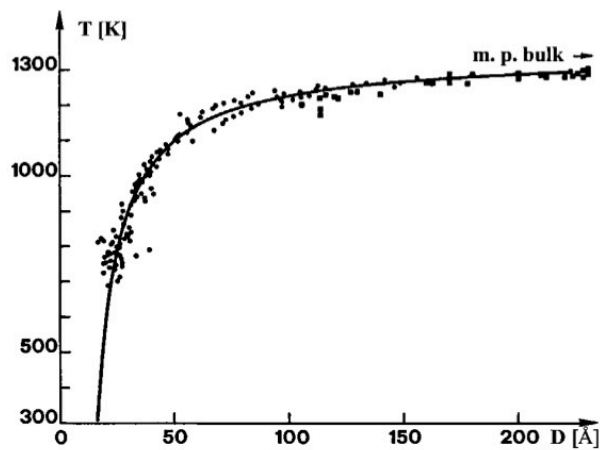


Figure 17. Température de fusion d'un Crystal d'or en fonction de sa taille [22].

La Figure 18-c et d montrent les zones observées sur les Figure 15 et Figure 16 avant (a) et après (b) 45 minutes d'observation. Il apparaît clairement que les particules de platine et le carbone n'ayant pas été irradiés par le faisceau d'électrons ne sont pas affectés, ce qui permet une fois de plus de confirmer l'effet du faisceau sur la morphologie des nanoparticules de platine.

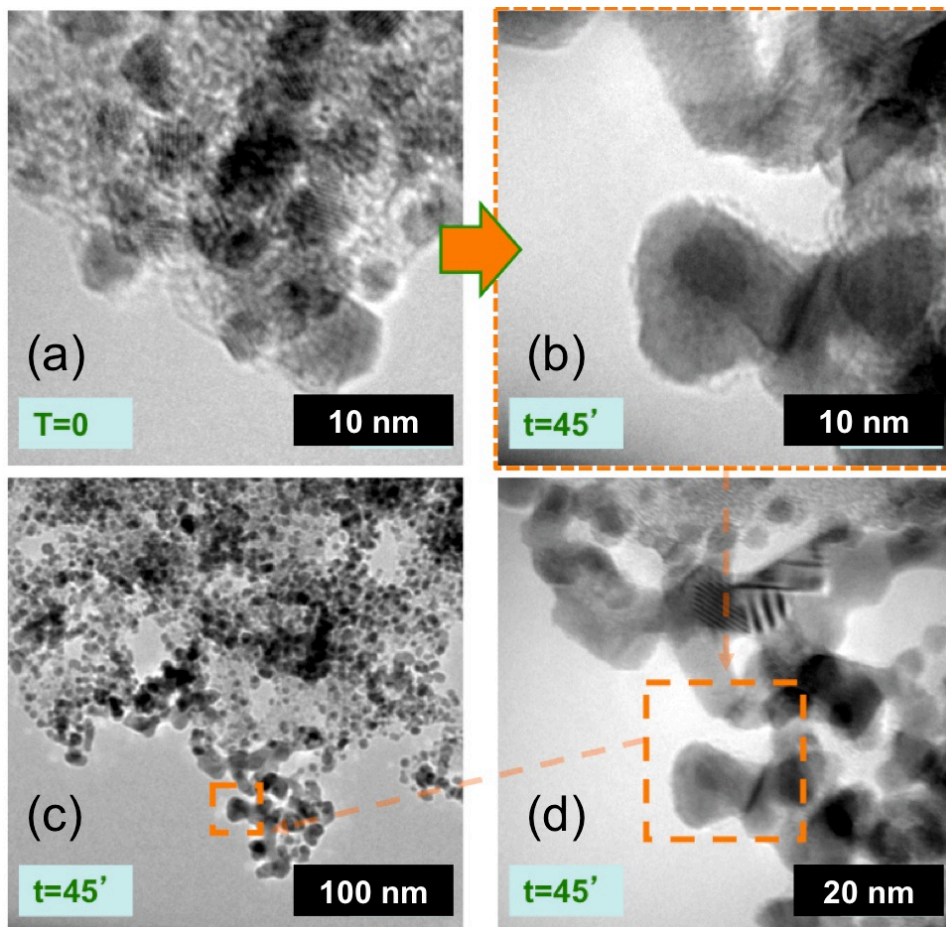


Figure 18. Différence entre la même zone avant (a) et après (b) observation d'un catalyseur GRE11. (c) et (d) : Images à plus faible grandissement présentant les zones non observées sous le faisceau d'électron.

Ainsi ces observations montrent clairement que les structures des nanoparticules peuvent évoluer sous le faisceau et qu'il faudra faire attention de ne pas attribuer ces évolutions à l'effet d'un paramètre extérieur comme par exemple dans notre cas, la température ou un vieillissement électrochimique.

Notons que le faisceau d'électrons a aussi un pouvoir réducteur. Ainsi dans le cas de particules oxydées, le faisceau peut réduire cet oxyde et favoriser leur coalescence. En effet comme l'a montré Sellin *et coll.* [23] les particules stables sous atmosphère oxydante, coalescent sous atmosphère réductrice pour un même traitement thermique.

### **C. Conclusions et précautions**

Le faisceau d'électrons des microscopes peut avoir différents effets sur l'électrocatalyseur Pt/C : Il peut en augmentant la diffusion des atomes des nanoparticules permettre leur organisation ou leur coalescence mais il peut aussi provoquer, (i) une abrasion du carbone réduisant la taille des grains de carbones, voire un effondrement de la structure du carbone support, ce qui peut engendrer (ii) l'agglomération des nanoparticules de platine puis (iii) leur coalescence. Ce phénomène observé dans le microscope s'apparente à des phénomènes observés sur des AME vieilles en pile : la perte d'aire spécifique de carbone conduit à une agglomération des particules de platine, et donc *in fine* à la perte de surface active de l'électrocatalyseur [24-26]. Enfin (iv) un dépôt de carbone a été observé sous le faisceau dans certaines conditions (vide imparfait, échantillon contaminé de matières organiques). Une température voisine de 150°C (TEM) à 200°C (SEM) accentue ce phénomène. La qualité du vide dans le microscope reste un paramètre à maîtriser pour pallier à ce phénomène.

Ces observations montrent qu'il est important de choisir judicieusement les conditions d'observations par ailleurs, le temps passé sur une zone donnée doit-être aussi faible que possible. Ceci nous a limité dans les observations à haute résolution qui demandent des réglages plus fins et donc un temps passé sur une même zone plus important. De plus l'utilisation du TEM JEOL 3010 a été proscrite de la suite des essais, car son faisceau de trop grande brillance conduit irrémédiablement à l'abrasion de carbone.

## **II. Effet de la mesure électrochimique**

Le deuxième type d'artefacts que nos essais ont permis de mettre en avant concerne la mesure électrochimique. Nous avons repéré trois types d'artefacts liés au système électrochimique : l'effet de la grille de microscopie, l'effet de l'électrolyte et l'effet de la mesure par CO stripping.

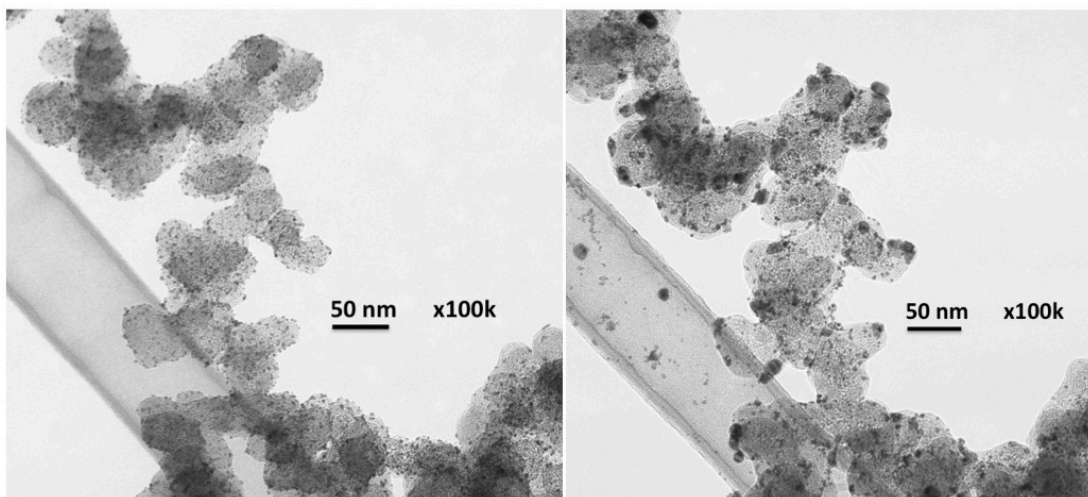
### **A. Effets liés à la nature de la grille de microscopie**

Les conditions optimales d'observations ayant été présentées au paragraphe précédent, un travail préliminaire aux expériences ILTEM a été réalisé afin de vérifier si la grille de microscopie avait une influence

dans le montage et sur la mesure électrochimique. De même l'effet de l'électrolyte utilisé a été observé pendant 1 et 7 jours pour valider la méthode ILEM.

### 1. Choix de la grille

Les grilles de microscopie utilisées habituellement pour les observations *post mortem* sont composées de cuivre. Dans ce cas, le matériau utilisé importe peu pour réaliser des observations TEM mais dans le cas d'expériences électrochimiques ILEM où la grille est trempée dans le milieu acide et portée à des potentiels élevés, le cuivre ne semble pas être le choix le plus pertinent. En effet, des phénomènes de redépôt de cuivre ont été observés après des vieillissements électrochimiques (Figure 19). L'utilisation de grilles en cuivre, métal non noble, dans des conditions de potentiel et de pH agressives fait courir le risque de dissolution du métal puisque le potentiel standard du couple cuivre (0)/cuivre (II) est faible :  $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V vs. RHE}$ . De plus le diagramme de Pourbaix du Cuivre [27](Figure 20) montre qu'à pH inférieur à 6, le cuivre passe en solution par oxydation en  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figure 19. Observation avant et après vieillissement d'une grille de microscopie montrant l'apparition de cluster de Cuivre sur le Pt/C TEC10 E50E.**

En outre, Sellin [15] a observé l'apparition massive de cristaux de cuivre après un traitement thermique de catalyseurs déposés sur des grilles en cuivre, pouvant rappeler les observations observées en électrochimie par leur morphologie. Ce phénomène a été attribué à la décomposition partielle de la grille sous l'effet de la température.

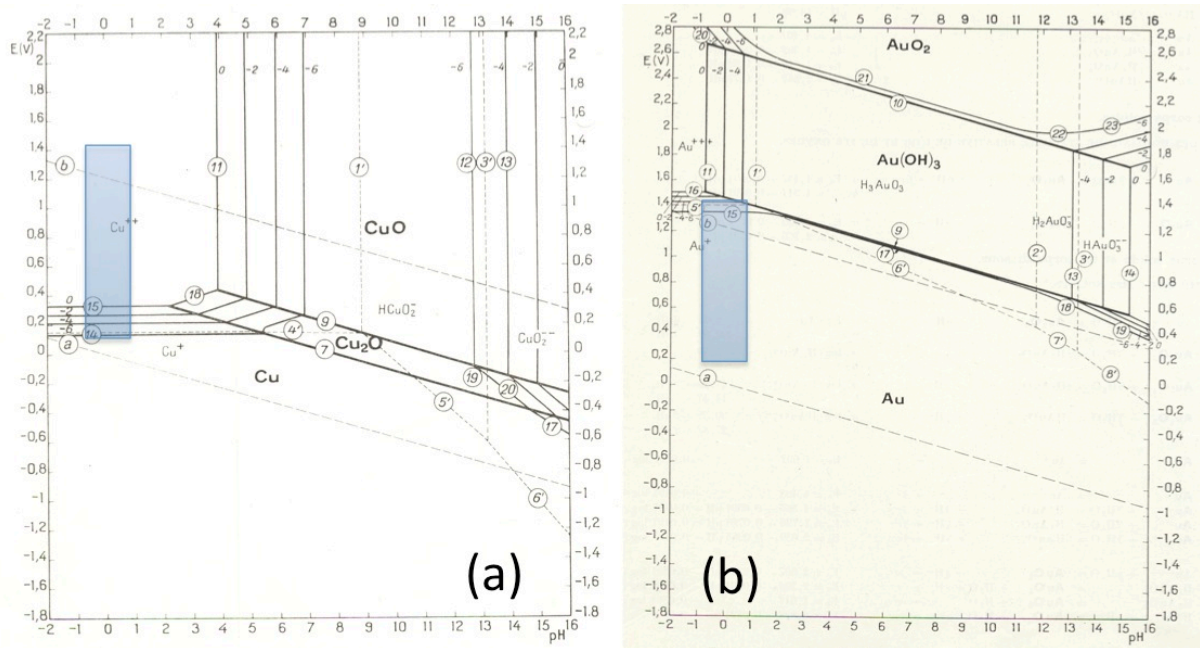


Figure 20. Diagramme Potentiel-pH du cuivre (a) et de l'or (b) à 25°C dans l'eau-[27].

La mauvaise stabilité électrochimique et thermique de grilles en cuivre a orienté le choix des grilles de microscopie vers des **grilles d'or recouvertes d'une membrane de carbone à trous**. Ces grilles sont beaucoup plus coûteuses mais possèdent les propriétés nécessaires pour supporter la réalisation d'essais de vieillissement en ILTEM telles que présentées au chapitre 2. Notamment, les grilles en or sont plus résistantes à la corrosion en milieu acide puisque l'or est stable pour toute la gamme de potentiels jusqu'à 1,3 V pour les pH acides (Figure 20 rectangle bleu).

## 2. Influence de la grille de microscopie sur les données électrochimiques

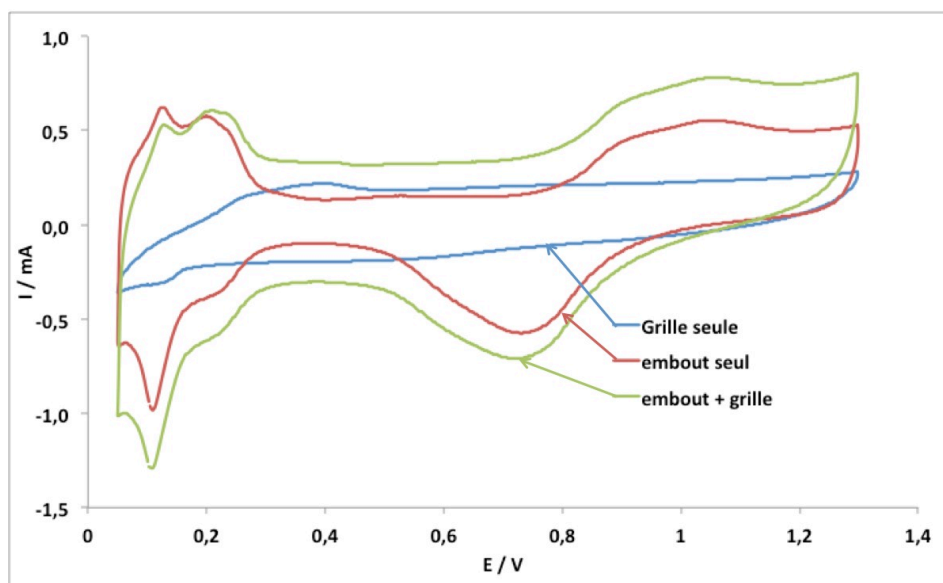
Pour la réalisation des essais ILTEM, nous avons cherché à savoir si la grille suffisait à la caractérisation électrochimique, ou dans le cas contraire, si nous pouvions la monter en parallèle à l'EDT dans une cellule électrochimique afin qu'elle subisse le même traitement de vieillissement. Nous avons donc comparé les voltampérogrammes de trois configurations d'électrodes de travail dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, notre milieu d'essai. La première expérience est réalisée avec une double électrode : grille + EDT, en parallèle. Ceci permet de faire les mesures d'électrochimie et des observations ILTEM sur deux échantillons reliés aux mêmes bornes du potentiostat dans une même cellule. L'étape suivante consiste à réaliser le même protocole sur une grille seule et une EDT seule et de comparer les signaux électrochimiques de l'EDT et les résultats microscopiques de la grille avec l'essai grille + EDT. Les résultats sont présentés dans la Figure 21.

La CV de la grille seule ne présente pas les pics du platine. Ce résultat s'explique par le rapport de surface entre le carbone et l'or de la grille, d'une part, et le platine, d'autre part. Sur un échantillon déposé sur l'EDT, le signal électrochimique correspond à un rapport atomique Pt/C de 16,25 % pour un catalyseur chargé à 50 % en masse (masse atomique du carbone = 12 g mol<sup>-1</sup> et du platine = 195 g mol<sup>-1</sup>). Dans ce cas, le rapport du



nombre d'atomes de platine sur le nombre d'atomes de carbone est grand. Mais, si ce catalyseur est déposé sur une membrane carbone, ce rapport est fortement diminué, la membrane à la surface de la grille étant homogène et épaisse au regard de la quantité de catalyseur. A cela s'ajoute le fait que la grille est maintenue par une pince en carbone qui trempe en partie dans la solution, le rapport de surface Pt/C est alors très fortement déplacé vers le carbone. Il ne paraît pas aberrant d'estimer une valeur inférieure à 1 % d'atomes de platine sur la grille. Ceci explique la quasi absence du signal électrochimique du platine dans le cas de la grille seule. La comparaison entre la courbe avec seulement l'EDT et celle reliée à la grille en parallèle montre que la zone de double couche est supérieure dans le cas où la grille est ajoutée au montage. La grille seule a une valeur de courant de double couche à 0,4 V de 0,373 mA, contre 0,233 mA pour l'embout seul. La grille et l'embout ensemble ont une valeur de courant de double couche de 0,636 mA proche de la somme des deux valeurs.

Le signal  $H_{UPD}$  étant mieux défini sur l'embout seul, il a été choisi de séparer les expériences pour la caractérisation électrochimique (sur EDT) des expériences pour les observations microscopiques (sur grille). Ainsi une cellule a été dédiée à l'obtention des courbes électrochimiques avec une électrode de travail de type EDT, tandis qu'une autre cellule subissant exactement le même traitement a été utilisée avec une électrode de travail uniquement pourvue de la grille (cf. chapitre 2).



**Figure 21.** CV à  $t = 0$  avec comme électrode de travail : la grille seule, l'embout seul et l'embout en parallèle avec la grille.

## B. Effet de l'électrolyte

Nous avons voulu vérifier que le fait de tremper une grille de microscopie en or recouverte de Pt/C à l'abandon dans  $H_2SO_4$  n'avait pas d'effets sur la morphologie des nanoparticules. Ces expériences ont pour but de montrer que lors d'un vieillissement en potentiel, l'observation microscopique ne montre pas l'effet d'un

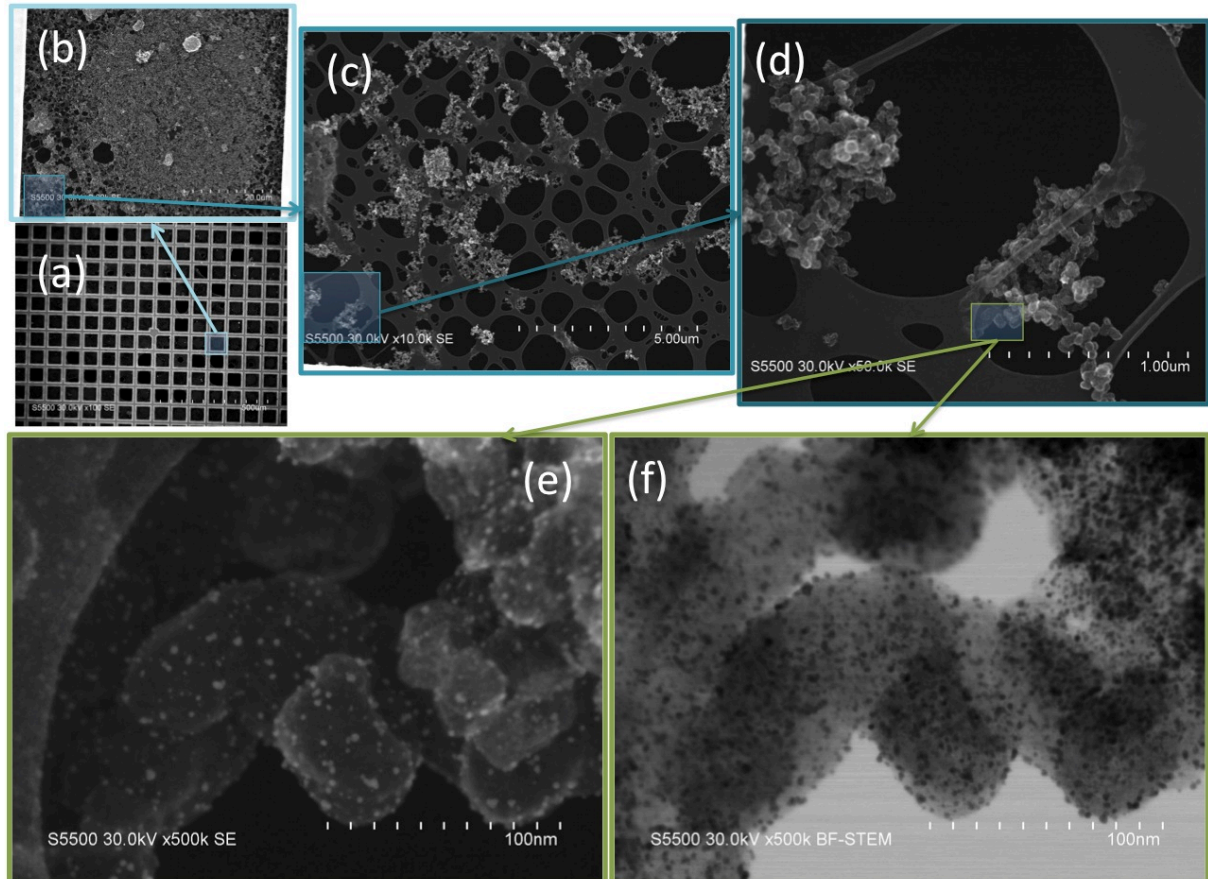
vieillesse chimique dû à l'électrolyte acide sur les catalyseurs. Nous avons aussi comparé deux méthodes d'immobilisation des catalyseurs sur la grille de microscopie, pour vérifier l'effet de la préparation sur l'observation ILTEM. Ces expériences ont été réalisées avec un FEG SEM pour simplifier l'observation et obtenir une comparaison entre images en relief et projetée.

Deux grilles de microscopie ont été préparées. La première correspond à un dépôt à sec de poudre de catalyseur TEC10 E50E. Pour cela la grille est frottée délicatement sur un papier recouvert de catalyseurs. Les grains de Pt/C se fixent à la grille par des interactions électrostatiques. L'avantage de cette méthode est la simplicité et la rapidité de réalisation ; en contrepartie le catalyseur est déposé en agrégats massifs, ayant une interaction faible avec la grille. La seconde grille correspond à un dépôt « liquide ». Une goutte d'encre de catalyseur de 5  $\mu$ L est déposée sur la grille et un papier absorbant. Si l'encre est homogène, le catalyseur sera réparti sur toute la surface de la membrane de carbone sans agrégats. En séchant, les grains de carbone seront fixés fortement à la membrane carbone de la grille.

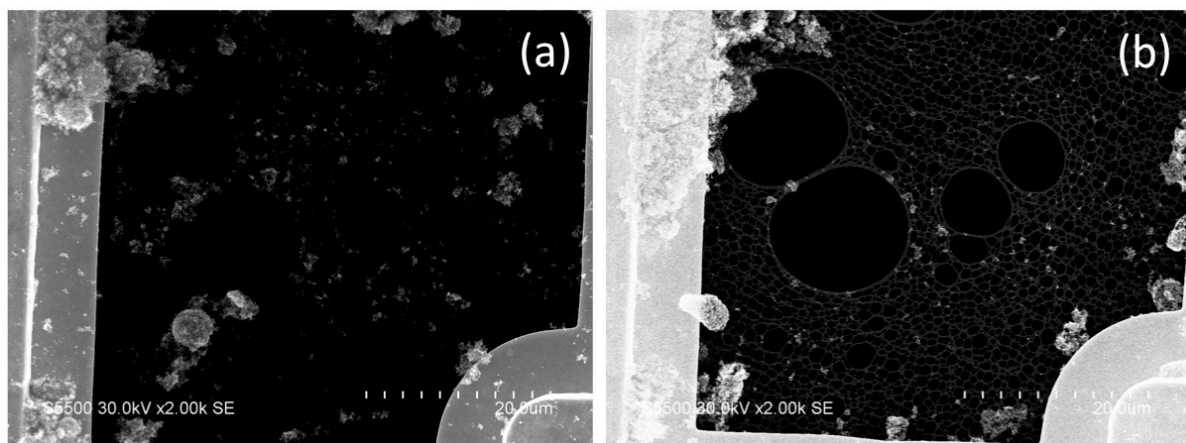
Une première observation est faite à  $t = 0$ . Le microscope utilisé est un FEG SEM HITASHI 5500a qui permet de réaliser des clichés en transmission (STEM-Scanning Transmission Electron Microscope) avec une résolution permettant de distinguer/compter les nanoparticules de platine. Par analogie au ILTEM [28], cette méthode pourra être appelée ILSTEM. Les échantillons sont observés et cartographiés à des grossissements de x2k (Figure 22-a), x10k (Figure 22-b), x50k (Figure 22-c), x200 k (Figure 22-d), et x500 k (Figure 22-e et f). Les plus faibles grossissements ont servi à réaliser la cartographie de l'échantillon tandis que les plus forts grossissements permettent de comparer le SEM et le STEM sur les mêmes cadrages, donnant une information à la fois en surface (SEM Figure 22-e) et en volume (STEM Figure 22-f). Les images SEM réalisées en électrons secondaires permettent de donner une idée précise de l'agencement des particules sur les grains de carbone. Il apparaît cependant difficile de discerner les particules les plus petites dans le cas du SEM alors qu'elles sont aisément discernées en STEM.

Les échantillons sont ensuite immergés dans leur totalité dans  $H_2SO_4$  1 M pendant 15 h sans potentiostat ni contre électrode (condition d'abandon). A la fin du test les échantillons sont sortis et trempés dans l'eau, afin d'enlever l'acide résiduel, puis séchés et introduits à nouveau dans le FEG SEM à la manière des essais ILTEM. Les zones localisées précédemment sont recherchées à l'aide de la cartographie et lorsque cela est possible des photos des zones identiques sont réalisées.

Dans le cas de l'échantillon déposé à sec, sur les cinq zones de grille observées à  $t = 0$ , une seule a été retrouvée après 15 h dans l'acide. Ceci correspond à 85% de pertes. Ces pertes ne sont pas la conséquence d'une altération de la membrane de carbone ou du catalyseur mais à une mobilité des grains de carbone support à la surface de la membrane carbone de la grille (Figure 23-a et b).



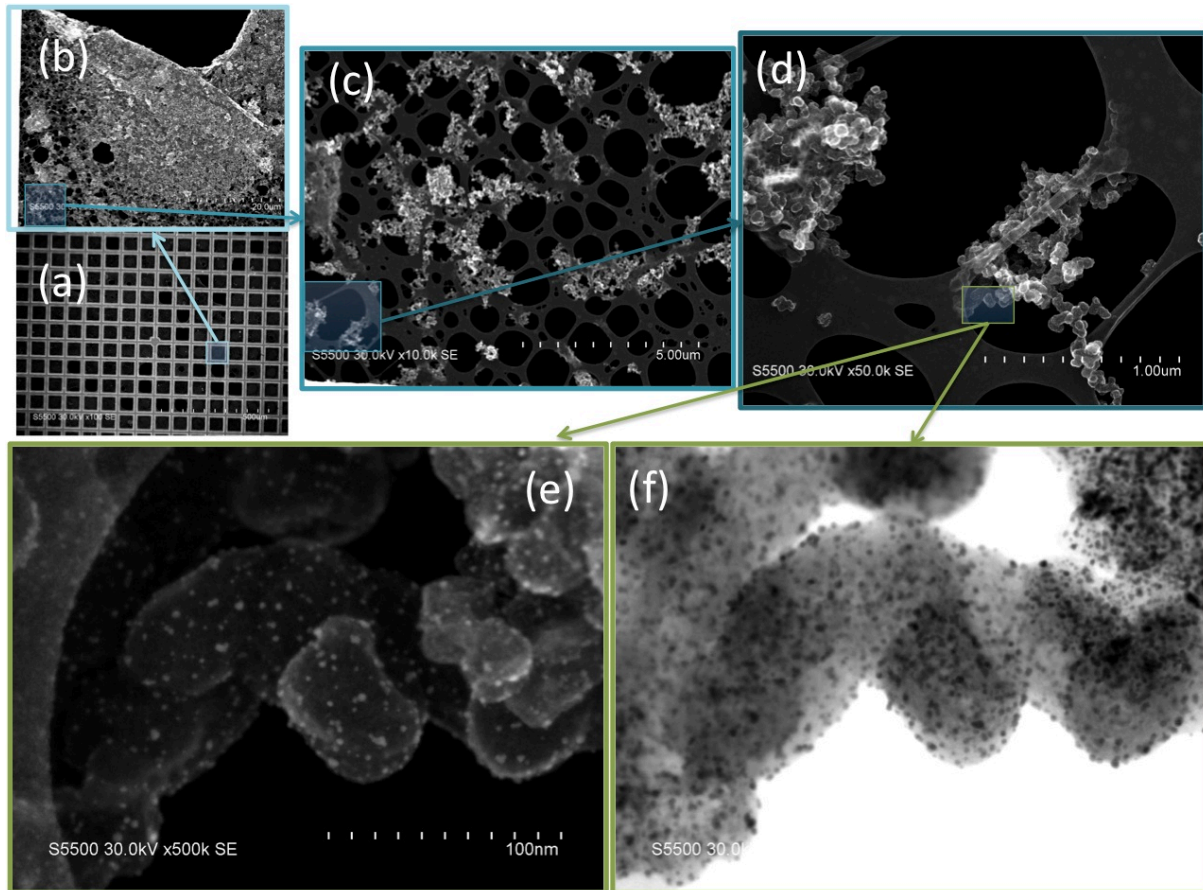
**Figure 22. Etude du catalyseur TEC10 E50E avec la méthode ILSTEM adaptée au SEM FEG HITASHI 5500a à 30 kV sur l'essai sans traitement électrochimique à  $t=0$ . Grandissement Low Mag (a et b), x10k (c), x60k (d) et x500k (e pour le détecteur en électrons secondaires et f pour le détecteur en transmission).**



**Figure 23. Localisation identique du centre de la grille pour le catalyseur TEC10 E50E avant (a) et après (b) 15 h dans  $H_2SO_4$  1 M à l'abandon.**

Dans le cas de l'échantillon par dépôt d'encre, toutes les zones observées ont été retrouvées et 100 % des clichés ont pu être réalisés après 15 h dans l'acide (Figure 24). Le séchage de l'encre, comportant du Nafion<sup>®</sup>, sur le carbone à trous permet aux grains de mieux adhérer à la membrane carbone, le Nafion<sup>®</sup> jouant alors le rôle de liant, à l'instar de ce qui se passe dans les couches actives de PEMFC.

La Figure 24-a à f montre la zone identique à la Figure 22 après le vieillissement de l'échantillon à l'OCV pendant 15 h dans  $H_2SO_4$  1 M. Aucun changement majeur n'a pu être observé quant à la morphologie des nanoparticules Pt/C. Ce résultat montre qu'aucun changement de taille et dispersion des catalyseurs ne peut être attribué au séjour prolongé de la grille TEM dans l'acide concentré. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Mayrhofer *et coll.* [28].



**Figure 24. Etude du catalyseur TEC10 E50E avec la méthode ILSTEM adaptée au SEM FEG HITASHI 5500a à 30 kV sur l'essai sans traitement électrochimique après  $t = 15$  h d'immersion dans  $H_2SO_4$  1 M à l'abandon.**

**Grandissement Low Mag (a et b), x10k (c), x60k (d) et x500k (e et f).**

Afin de vérifier l'effet à long terme de l'acide sur les catalyseurs Pt/C, les grilles ont été trempées à nouveau dans la solution acide pendant 7 jours. Le résultat est en tout point similaire à l'expérience de 15 h. Sans potentiel appliqué, le contact de la grille TEM avec l'acide ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie des grains de Pt/C. Après 1 jour et 7 jours l'échantillon composé d'encre de catalyseur a été observé avant et après en ILSTEM. Aucun changement de la structure fine de l'échantillon TEC10 E50E n'a été observé.

Les résultats obtenus ici sont concluants et permettent d'envisager les essais ILTEM avec confiance. Nous avons montré que la meilleure technique pour réaliser des essais ILTEM consiste à déposer une goutte d'encre de catalyseur contenant du Nafion® sur la grille, ce qui permet une interaction plus forte entre la

membrane carbone et le catalyseur. Ceci est en accord avec la caractérisation électrochimique sur EDT qui nécessite une encre comportant du Nafion® pour assurer le maintien du dépôt sur l'embout et à l'utilisation d'encres pour les Couches Actives de PEM.

### C. Effet du CO stripping sur la mesure

Dans le but de suivre *in situ* l'évolution des propriétés de l'électrocatalyseur Pt/C, des caractérisations par CO stripping ont été entreprises à différents temps de vieillissement d'après le mode de vieillissement n°V. L'analyse des premiers résultats a montré que la mesure des performances par CO stripping avait un fort impact sur le vieillissement des catalyseurs.

#### 1. Etude préliminaire, l'effet du CO stripping

Le premier essai, l'essai ●E<sub>48h</sub><sup>9</sup>(χ) qui se traduit par 48 heures de vieillissement à 0,9 V et 9 CO stripping qui imposent 9 sauts de potentiel de 0,1 V vs. RHE (avant CO stripping) à 0,9 V vs. RHE (après CO stripping) (vieillessement V Figure 25-b) sert de point de départ pour cette étude. La période de changement de potentiel est variable et imposée par les caractérisations par CO stripping à 1, 3, 6, 12, 18, 24, 36, et 48 heures. Les expériences suivantes ont été menées afin de vérifier l'influence de la caractérisation par CO stripping sur le vieillissement pendant cet essai (Tableau 1) : une série de 9 CO stripping successifs (vieillessement IV Figure 25-a) pour l'essai E<sub>CO</sub><sup>9</sup>(χ) en vert ; un vieillissement potentiostatique de 48 heures avec deux caractérisations une en début et une à la fin (vieillessement VI Figure 25-c) pour l'essai -E<sub>48h</sub><sup>2</sup>(χ) en bleu foncé.

Nom	Vieill.	Durée	Nbre CO	Potentiel (steps)	Période	Elect. travail	Spécificité
●E <sub>48h</sub> <sup>9</sup> (χ)	V	48h	9	0,9V (9)	Var.	EDT	Essai de référence
E <sub>CO</sub> <sup>9</sup> (χ)	IV	7h	9	0,1V (1)	/	EDT	9 CO successifs
-E <sub>48h</sub> <sup>2</sup> (χ)	VI	48h	2	0,9V (1)	-	EDT	potentiostatique
●E <sub>10h</sub> <sup>9</sup> (μ)	III	10h	9	0,9V (9)	30 min	EDT + grille	Effet tps ⇔ ●E <sub>48h</sub> <sup>9</sup> (χ)
■E <sub>10h</sub> <sup>2</sup> (μ)	I	10h	2	0,9V (9)	30 min	EDT + grille	Effet sauts pot.
■E <sub>1+1h</sub> <sup>2</sup> (μ)	I	1h	2+1	0,9V (9+9)	1 min	EDT + grille	reproductibilité

Tableau 1. Récapitulatif des essais permettant de montrer l'effet de la caractérisation électrochimique

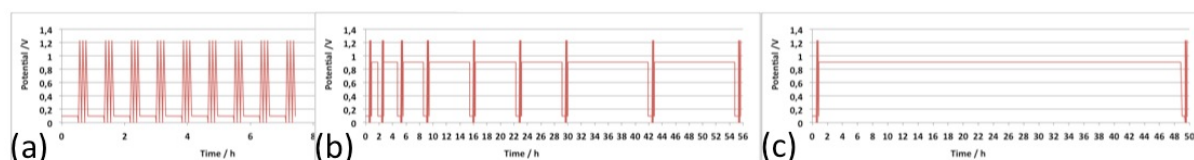
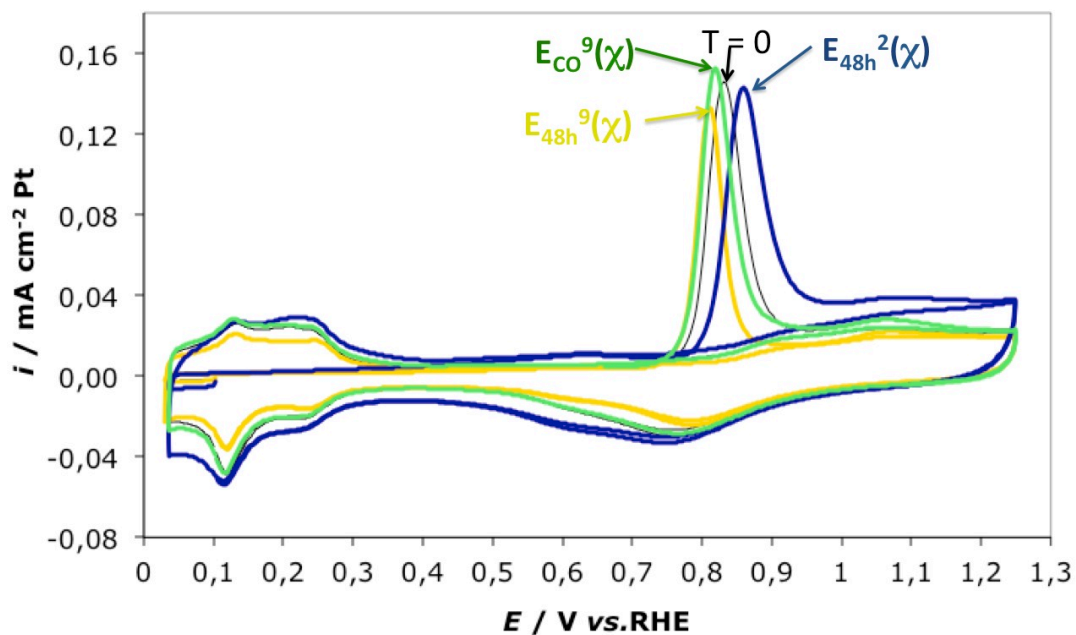


Figure 25. Profils de vieillissement IV, V, VI, des essais (a) E<sub>CO</sub><sup>9</sup>(χ), (b) ●E<sub>48h</sub><sup>9</sup>(χ), (c) -E<sub>48h</sub><sup>2</sup>(χ).

Les pics de CO stripping de l'état initial, et des essais ●E<sub>48h</sub><sup>9</sup>(χ), -E<sub>48h</sub><sup>2</sup>(χ) et E<sub>CO</sub><sup>9</sup>(χ) sont présentés dans la Figure 26 respectivement en noir (trait fin), jaune, bleu et vert. L'expérience de 48 h en potentiostatique en bleu foncé conduit à un déplacement positif du potentiel du pic de CO-stripping de 34 mV (marqueur 15)

corrélé à un déplacement négatif du potentiel du pic des oxydes de -4 mV. Les autres expériences, l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  en jaune, et les 9 CO stripping en vert, conduisent à un décalage négatif du potentiel du pic de CO-stripping de respectivement -32 et -15 mV. Dans le même temps les pics des oxydes se décalent de 15 et 21 mV vers les potentiels positifs. Il apparaît donc que la dégradation est différente avec les observations électrochimiques suivant que l'échantillon subisse un vieillissement 48 h avec ou sans CO stripping. La caractérisation par CO stripping au cours de l'essai a donc un effet sur la mesure.



**Figure 26.** Premier et second cycles complets des derniers CO stripping pour les essais  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  (48h de vieillissement et 9CO stripping en jaune), l'essai  $-E_{48h}^2(\chi)$  (48h de vieillissement et 2 CO stripping en bleu foncé) et  $E_{CO}^9(\chi)$ , 9 CO stripping successifs (en vert) par rapport au pic à  $t=0$  (en noir) pour des catalyseurs TEC10 E50E.

La Figure 27, présente le décalage du pic de potentiel en mV (marqueur 15) en fonction du nombre de CO stripping pour l'ensemble des essais. Le décalage du pic de CO à potentiel plus négatif est le signe d'une augmentation de la taille moyenne de particules [29], tandis que le décalage positif observé dans l'essai  $-E_{48h}^2(\chi)$  est le signe d'une diminution de la taille moyenne des nanoparticules. Nous notons que l'ensemble des essais subit un décalage vers les potentiels négatifs à l'exception de l'essai  $-E_{48h}^2(\chi)$  comme noté précédemment. Ceci va dans le sens d'une diminution en taille moyenne des particules. La diminution de la taille moyenne des particules peut être expliquée par une dissolution marquée du platine, sans redéposition ultérieure, ce qui se comprend pour cet essai où le potentiel est maintenu à 0,9 V (*i.e.* une valeur où le dépôt de platine est thermodynamiquement impossible). L'accroissement mesuré dans les autres essais traduit la possibilité de redéposer les ions  $Pt^{Z+}$  générés à 0,9 V pendant les phases à potentiel <0,6 V (*i.e.* 0,1 V). De plus le décalage augmente avec le nombre de CO stripping, même dans le cas où l'échantillon ne subit que des CO stripping ( $E_{CO}^9(\chi)$ ).

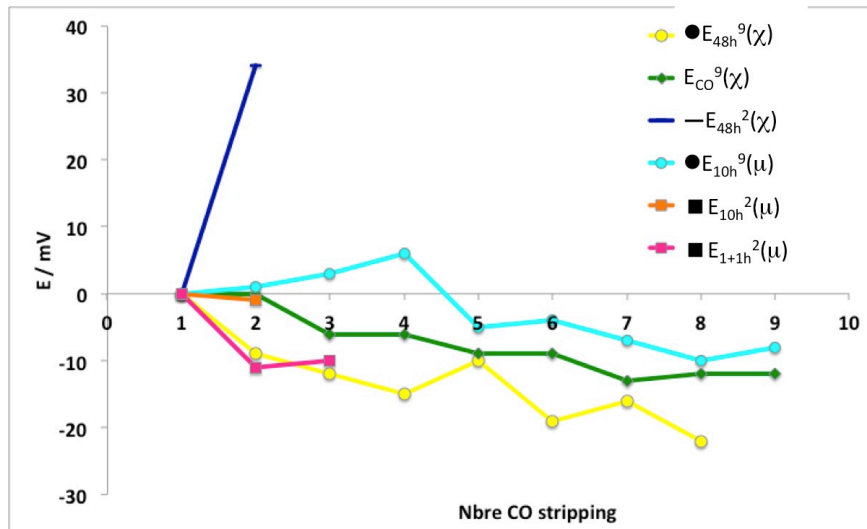


Figure 27. Variation du marqueur 15 : Potentiel du pic de CO stripping au cours des expérimentations en fonction du nombre de CO stripping pour l'ensemble des essais.

La Figure 28 résume les variations du marqueur 13 (la perte de surface active) par rapport au temps de vieillissement pour l'ensemble des essais. L'essai  $-E_{48h}^2(\chi)$  perd peu de surface active, environ 5 %. En comparaison l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  accuse une perte de 25 % dans le même temps. L'essai  $E_{CO}^9(\chi)$  conduit à la perte régulière de 1 % par CO stripping ce qui confirme que **la simple caractérisation par CO stripping a un effet mesurable sur la dégradation.**

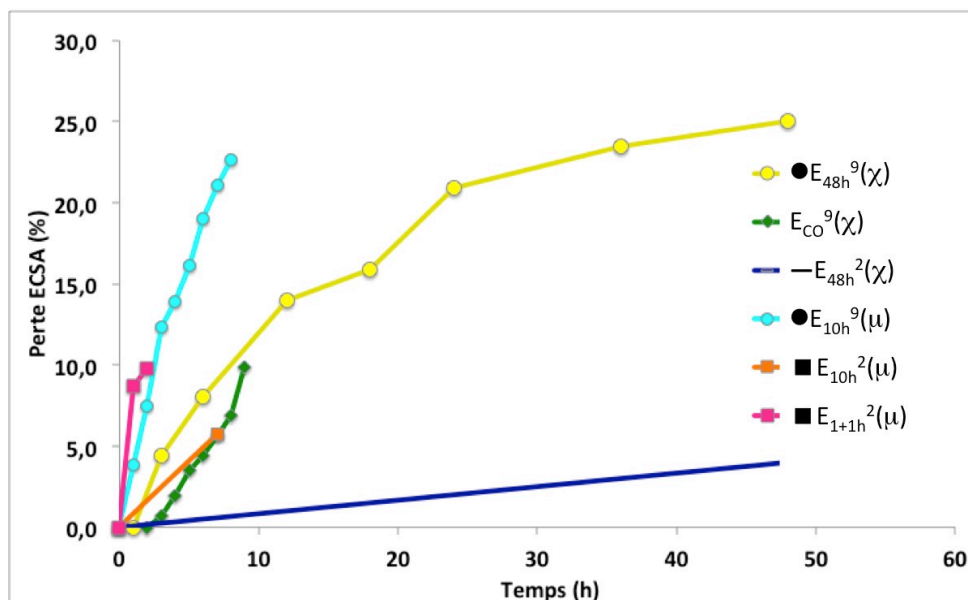


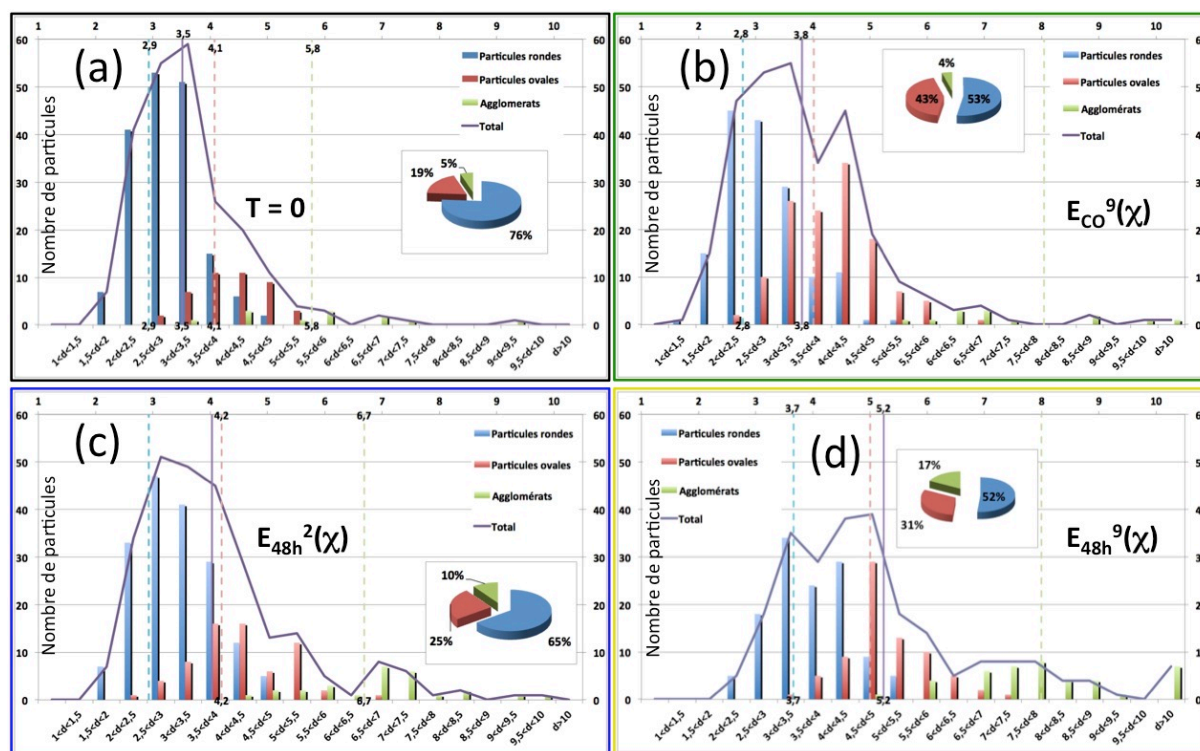
Figure 28. Perte de surface en % par rapport au premier CO stripping de l'ensemble des essais (marqueur 13).

Il apparaît cependant que **la perte de surface active enregistrée par l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  n'est pas égale à la somme de la perte de 9 CO stripping successifs  $E_{CO}^9(\chi)$  en vert et d'un vieillissement de 48 h potentiostatique ( $-E_{48h}^2(\chi)$  en bleu foncé).**

Dans le même temps l'observation de la valeur du courant de double couche (marqueur 19) montre que pour l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  le courant diminue de 20  $\mu A$  et pour l'essai  $E_{CO}^9(\chi)$  de 10  $\mu A$  tandis qu'il reste stable pour l'essai  $-E_{48h}^2(\chi)$ . La corrosion/fonctionnalisation du carbone varie donc suivant la polarisation appliquée.

Pour confirmer ces hypothèses, des observations microscopiques en TEM pour les trois essais  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$ ,  $-E_{48h}^2(\chi)$  et  $E_{CO}^9(\chi)$  ont été réalisées *post-mortem*. Les histogrammes de taille des nanoparticules de platine ont été réalisés selon la méthode proposée au chapitre 2.

L'état initial du catalyseur est représenté dans la Figure 29-a. La taille moyenne des nanoparticules est de 3,5 nm (marqueur 4) avec une proportion de rondes égale à 76 % (marqueur 5). L'observation de l'histogramme de la Figure 29-b pour l'essai  $E_{CO}^9(\chi)$  montre par rapport à l'état initial (Figure 29-a) que le marqueur 4 (taille moyenne) augmente peu, passant de 3,5 à 3,8 nm, mais que le marqueur 6 (proportion de particules ovales en rouges) passe de moins de 20 % à plus de 40 %. Dans le même temps la proportion des agglomérats plus massifs (marqueur 7 en vert) ne semble pas augmenter. L'essai  $E_{CO}^9(\chi)$  conduit vraisemblablement à un mécanisme qui correspond au mécanisme de coalescence par migration sur le substrat décrit dans la littérature [30] et dans le chapitre 2.



**Figure 29. Histogrammes de taille des particules de platine entre 1 et 10 nm des couches actives neuves et vieilles TEC10 E50E. Pour les particules neuves (Noir). Pour les particules de l'essai  $E_{CO}^9(\chi)$  (vert), augmentation de la proportion de particules ovales. Pour les particules de l'essai  $E_{48h}^2(\chi)$  (Bleu), augmentation de la taille des particules rondes. Pour les particules de l'essai référence  $E_{48h}^9(\chi)$  (jaune), augmentation globale de l'ensemble des familles de particules et une augmentation de la proportion de particules ovales et agglomérées.**



L'histogramme de particules de l'essai  $-E_{48h}^2(\chi)$  sur la Figure 29-c montre clairement une répartition proche de l'état initial avec une légère augmentation (0,5 nm en moyenne) de la taille de chaque famille de particules (marqueurs 5 à 7). L'essai  $E_{48h}^2(\chi)$  conduit donc en majorité par un mécanisme de mûrissement d'Ostwald dans des proportions faibles, compatible avec du vieillissement au delà de 0,8 V vs. RHE.

L'étude de l'histogramme de la Figure 29-d réalisé sur l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  ayant subi le vieillissement complet et ses caractérisations montre un résultat qui va dans le sens des résultats obtenus en électrochimie. Le catalyseur subit une perte importante de surface active (-25 %) cohérente avec l'augmentation drastique de la taille moyenne des nanoparticules observée en microscopie (+50 %) couplée à une augmentation du nombre de particules de types agglomérats. Le mécanisme typique d'une agglomération des nanoparticules de platine de cet essai sera détaillé dans le paragraphe 2.

Ces résultats confirment que **la caractérisation électrochimique par CO stripping au cours du vieillissement affecte fortement la dégradation.**

## 2. Etude complémentaire, effet des paramètres

Afin de déterminer l'influence de chaque paramètre de la caractérisation sur la dégradation, nous avons réalisé des essais complétant l'étude précédente, mais avec une caractérisation microscopique IITEM [28]. Pour rappel, la mise en place d'une grille de TEM dans le montage électrochimique permet de réaliser des observations des mêmes grains avant et après vieillissement.

L'essai  $\bullet E_{10h}^9(\mu)$  a subi un vieillissement accéléré reproduisant les cycles subis par l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  avec le temps par palier à 0,9 V fixé à 30 minutes (vieillissement de type III en turquoise Tableau 1).

L'essai  $\blacksquare E_{10h}^2(\mu)$  a subi un vieillissement en sauts de potentiel avec deux CO stripping, (vieillissement 1 en orange, Tableau 1) avec une période de 30 minutes (équivalent à l'essai  $\bullet E_{10h}^9(\mu)$  ).

La Figure 30 présente la coulométrie du système pendant un saut de potentiel. Le système met environ 10 secondes pour se stabiliser après le saut. C'est à partir de ce résultat que nous avons décidé de réaliser l'essai  $\blacksquare E_{1+1h}^2(\mu)$  dont la période est de 1 minute (vieillissement I en rose, Tableau 1).

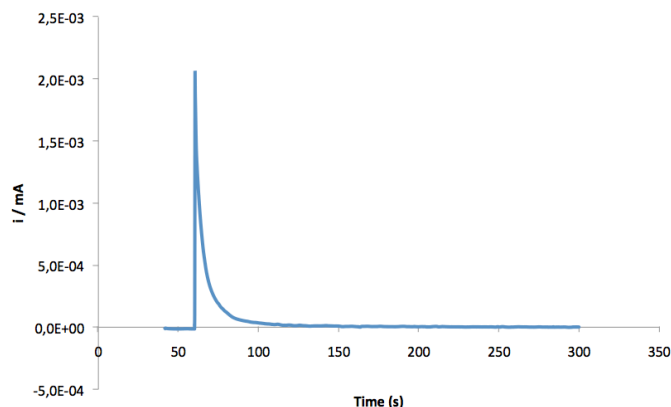
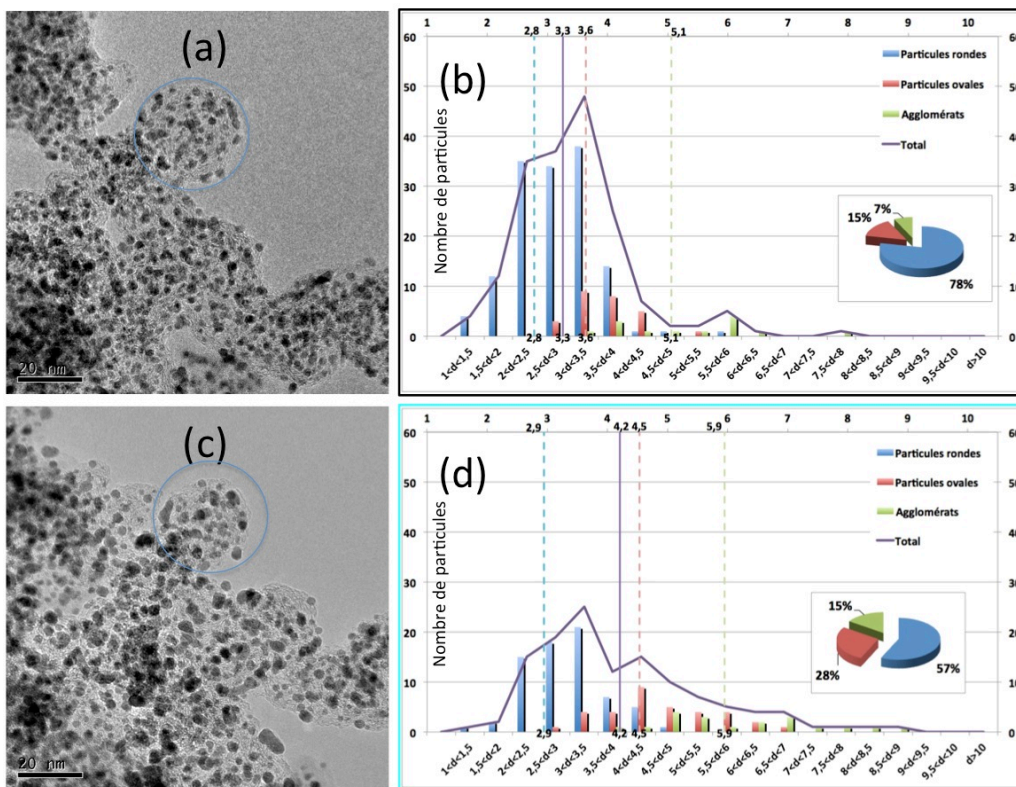


Figure 30. Courbe de I vs. temps lors du passage de 0,1 à 0,9 V/RHE.

Les résultats électrochimiques pour l'essais  $\blacksquare E_{10h}^2(\mu)$  et  $\blacksquare E_{1+1h}^2(\mu)$  qui simulent des vieillissements rapides en sauts de potentiels avec respectivement, une période de 30 minutes et 1 minute, révèlent une

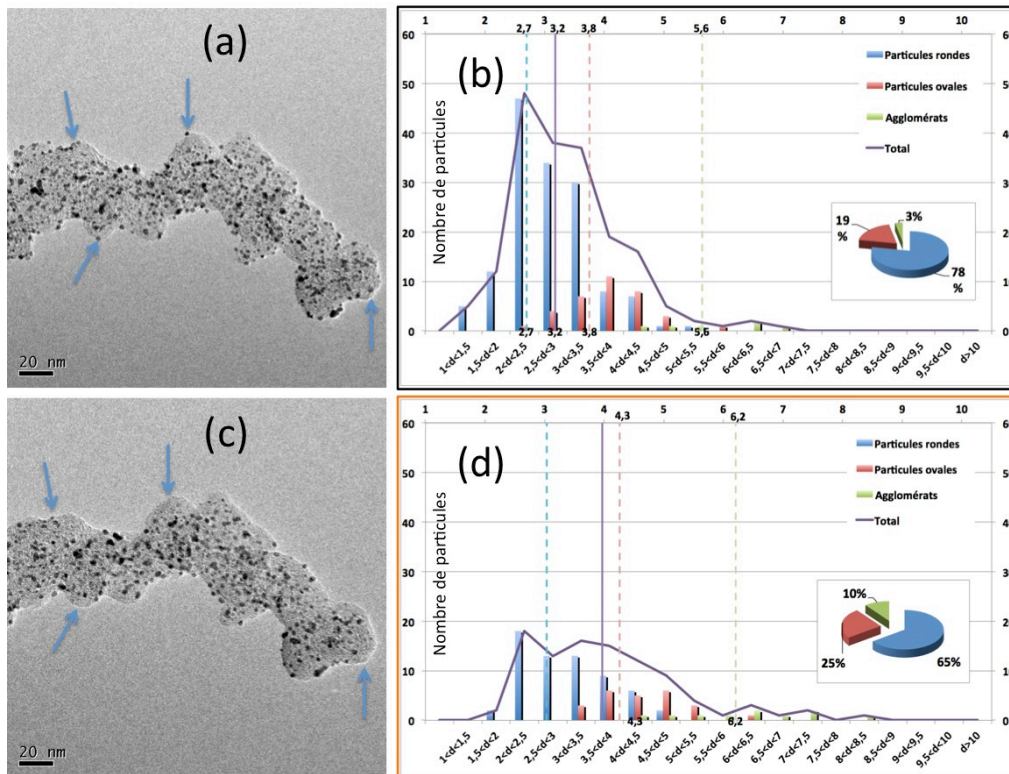
augmentation non négligeable du diamètre moyen des Pt et donc une diminution de l'ECSA: (i) L'aire de CO-stripping (marqueur 13) et de  $H_{UPD}$  (marqueur 16) diminuent respectivement de 10 et 6,5 % (Figure 28), (ii) le potentiel de pic de CO stripping (marqueur 15 et Figure 27) se décale vers les potentiels négatifs d'environ 10 mV au cours du vieillissement, (iii) le pic de réduction des oxydes de Pt (marqueur 18) se décale vers les potentiels positifs d'environ 20 mV. Enfin l'évolution du courant de double couche (marqueur 20) montre que les fonctions de surface du carbone ont changées (variation de 0,03 et 0,05 mA). Ceci est le signe d'une augmentation globale de la taille des nanoparticules de platine et d'une fonctionnalisation du carbone (qui peut signer sa corrosion).

L'histogramme de l'essai  $E_{10h}^9(\mu)$  (Figure 31-d), révèle que la taille moyenne des particules augmente de 30 %. L'observation détaillée de chaque famille de particules montre que les rondes ne grossissent pas, tandis que les ovales et les agglomérats prennent chacune environ 20 % en taille. Le fait marquant est une augmentation importante de la proportion de particules ovales ou agglomérées, respectivement de 90 % et de 110 %). Dans le même temps une baisse de 30 % du nombre de particules est observée. De plus la corrosion du carbone est clairement observée sur le grain de carbone encerclé (Figure 31-a et c) ce qui explique que la perte de surface par agglomération est importante.



**Figure 31. Histogramme de particule de l'essai  $E_{10h}^9(\mu)$  TEC10 E50E avec un vieillissement proche de l'essai  $E_{48h}^9(\chi)$  mais en s'affranchissant du paramètre temps passé à 0,9 V. Augmentation de la taille de l'ensemble des familles de particules.**

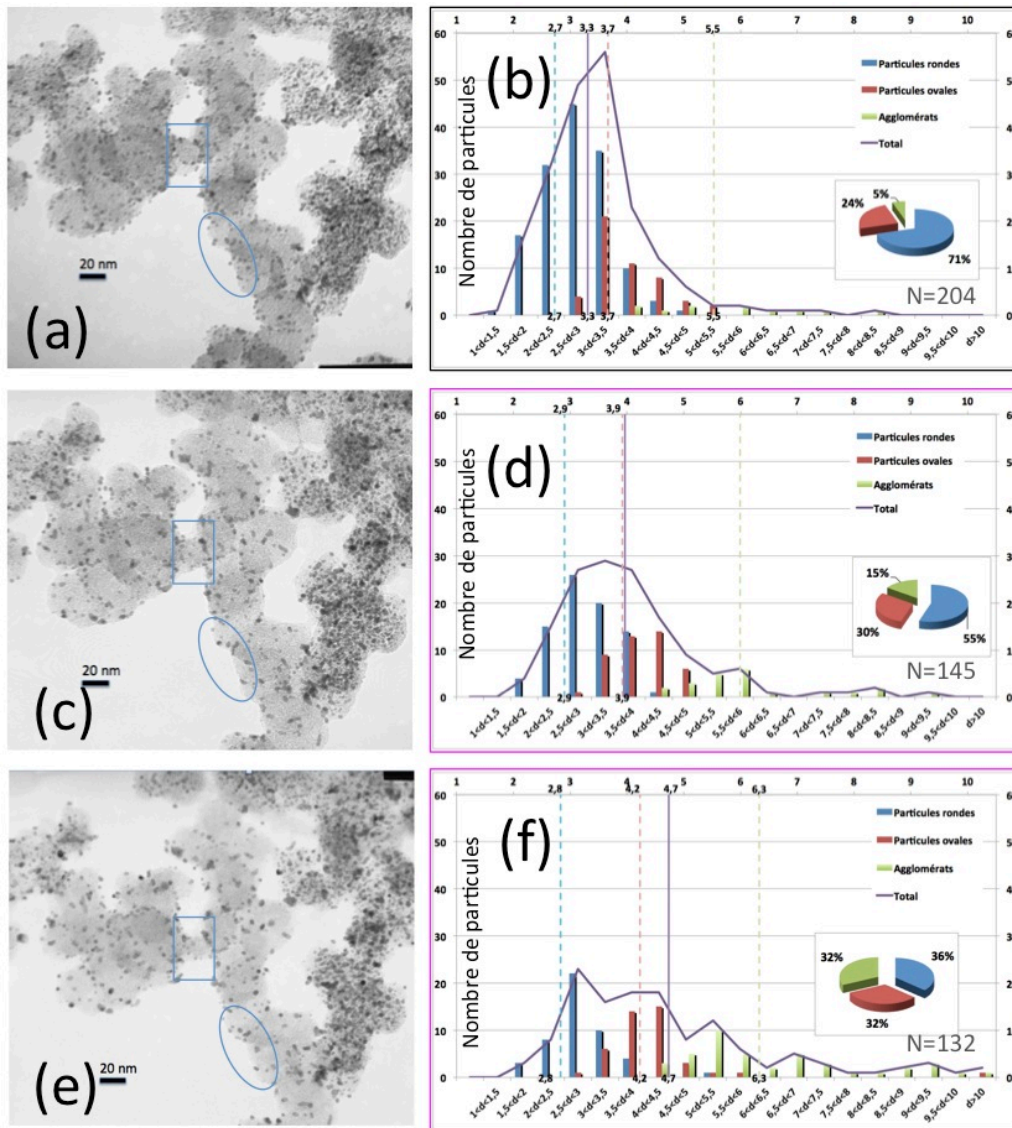
L'histogramme de particule de l'essai  $E_{10h}^2(\mu)$  (Figure 32-d), présente un résultat global similaire pour ce qui est de l'augmentation de la taille moyenne (+25 %) et de la forme de l'histogramme. La proportion de chaque famille de particules est équivalente. Seule une augmentation plus importante du nombre d'agglomérats est observée (+220 %). Une baisse importante du nombre de particules est également mis en évidence sur la (Figure 32-a et c), avec un détachement clairement repéré par des flèches, ce qui correspond aux observations de Mayrhofer *et coll.* [28].



**Figure 32. Clichés et histogrammes de taille des particules de platine avant (a) et (b), et après (c) et (d) l'essai  $E_{10}^2(\chi)$  TEC10 E50E avec un vieillissement proche de l'essai  $E_{10}^9(\chi)$  mais sans la caractérisation par CO stripping en cours d'essai. Augmentation de la taille de l'ensemble des familles de particules.**

Enfin, pour l'essai  $E_{1+1h}^2(\mu)$  (Figure 33), les résultats obtenus en ITEM après un premier vieillissement (Figure 33-c et d) ont permis de retrouver 100 % des zones observées, résultat attribué au temps très court (1h) passé dans la cellule électrochimique. Le choix a été fait de réaliser un deuxième vieillissement (Figure 33-e et f) après observation. Après chacun des vieillissements il y a clairement une augmentation de la taille des nanoparticules de Pt moyenne (marqueur 4), de 20 et 43 %, respectivement après les traitements 1 et 2 (Figure 33 d et f). Cela résulte principalement de l'augmentation de la proportion de particules ovales (marqueur 6) et agglomérées (marqueur 7), de respectivement 24 et 180 % après le premier traitement, et 32 et 500 % après le deuxième traitement. Le nombre de particules (marqueur 8) diminue de 28 % et 35 %, en raison de détachement (corrosion du carbone) et de la coalescence de nanoparticules de platine. Globalement, l'histogramme (marqueur 9) devient plat et possède une queue vers les plus grands diamètres des particules. L'observation d'un grain de carbone (marqueur 10) montre une diminution de 20 % en (d) et 40 % en (e) de sa

taille. Enfin, certaines particules de platine sont détectées sur la membrane de carbone de la grille TEM après vieillissement (marqueur 11) ce qui illustre la corrosion de Pt en Pt<sup>Z+</sup> puis le redépôt de Pt<sup>Z+</sup> en Pt sur d'autres zones (y compris la membrane carbone de la grille TEM). La corrosion du carbone est observée nettement sur la Figure 33 en comparant le rectangle entre (a), (c) et (e). Ces résultats ont été publiés et présentés au 220th ECS Meeting, Boston, USA.



**Figure 33. Observations au microscope des mêmes grains TEC10 E50E avant (a et b) et après un (c et d) puis deux (e et f) vieillissements en électrochimie de 1 h, 8 paliers à 0,9 V et 2 CO stripping (début et fin).**

Dans les essais ●E<sub>48h</sub><sup>9</sup>(χ), ●E<sub>10h</sub><sup>9</sup>(μ), ■E<sub>10h</sub><sup>2</sup>(μ) et l'essai ■E<sub>1+1h</sub><sup>2</sup>(μ) la présence de nanoparticules de Pt sur la membrane de carbone de la grille de TEM sont des preuves de la dissolution / redéposition du platine, de type maturation d'Ostwald 3D. Cependant, le changement de diamètre des particules rondes est minime excluant un mûrissement d'Ostwald majeur. Le mécanisme de dissolution / redéposition par mûrissement d'Ostwald est également mis en jeu lors du vieillissement dans les piles PEMFC [31, 32], mais dans ce cas, la

corrosion de carbone a également été clairement mise en évidence. La forte baisse de la proportion de particules de Pt isolées (marqueur 5) au détriment des ovales / agglomérats (marqueur 6 et 7), la forte augmentation du diamètre moyen des particules ovales / agglomérats (marqueur 2 et 3) ainsi que la forme globale de l'histogramme (marqueur 9) est aussi compatible dans une certaine mesure avec une corrosion non négligeable du carbone. Naturellement, la diminution de la taille moyenne des grains de carbone (marqueur 10) milite également en faveur d'un tel scénario. Comme il a été démontré que le taux de corrosion du carbone tend à augmenter avec le chargement en Pt [14, 33], il n'est pas aberrant de prendre ce mécanisme en compte dans notre cas (50 % en masse de Pt/C). Dans le cas présent, la comparaison des limites supérieures de potentiel (0,9 V vs. RHE) avec les résultats de Roen et al. [33] pour la corrosion de carbone nu, souligne le rôle néfaste des nanoparticules de platine dans la vitesse de corrosion du carbone. Cependant la diminution négligeable du courant de double couche (marqueur 19) exclut toute corrosion massive du carbone. Elle peut en revanche s'expliquer par l'existence de deux effets antagonistes. La corrosion du carbone s'initie par la formation de groupements oxygénés à sa surface (ce qui augmente le courant de double couche, à surface développée de carbone constante). Néanmoins, si corrosion majeure du carbone il y a, la surface développée va diminuer, conduisant *in fine* à la diminution du courant de double couche.

Enfin, comme l'ont montré les expériences de dégradation du carbone sous le faisceau d'électrons du TEM (Figure 11), la corrosion du carbone permet également la migration / agglomération du platine. Ce scénario est représenté par la forte diminution du nombre global de nanoparticules de Pt, et corroboré par la légère diminution de la surface de Pt disponible à la réaction (marqueurs 13 et 16), le potentiel de pic de CO (-11 mV marqueur 15) et l'augmentation du potentiel consécutive du pic de réduction de l'oxyde (marqueur 18), et enfin la diminution du courant de double couche. Tous ces marqueurs sont finalement compatibles avec l'agglomération de Pt isolés dans de plus grandes structures (particules ovales / agglomérées), cette agglomération étant probablement due à la corrosion du carbone.

Ces résultats montrent que, quel que soit le temps passé à 0,9 V, la dégradation est importante à partir du moment où le vieillissement impose des sauts de potentiels avec des valeurs basses (ici 0,1 V, cf. chapitre 4).

### 3. Discussion

Dans la Figure 28, l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  décrit une courbe possédant une asymptote horizontale en fonction du temps (montrant que la vitesse de dégradation diminue avec le temps) contrairement à l'essai  $E_{CO}^9(\chi)$  (vert) et à l'essai  $E_{10h}^9(\chi)$  (turquoise) qui décrivent des droites (vitesse de dégradation constante). L'essai  $E_{10h}^9(\chi)$ , reproduit le vieillissement de l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  en réduisant la durée passée à 0,9 V : la dégradation électrochimique est pourtant équivalente.

La Figure 34 présente les courbes de perte de surface active tracées en fonction du nombre de CO stripping (Figure 34-A) et de sauts subis (Figure 34-B) et non en fonction du temps. La perte de surface active décrit clairement des droites en fonction du nombre de CO stripping réalisés pour chacune de ces expériences. Sur cette figure l'essai  $-E_{48h}^2(\chi)$  qui subit seulement deux CO stripping se retrouve au niveau des essais

● $E_{48h}^9(\chi)$  et ● $E_{10h}^9(\chi)$  lors de leur deuxième CO stripping (Figure 34-A environ 5% de perte). L'essai  $E_{CO}^9(\chi)$  qui est réalisé au potentiel de 0,1 V reste bien en dessous des autres essais avec une pente plus faible, ce qui s'accorde avec la microscopie. Ceci montre aussi que les sauts de potentiel entre 0,1 V (potentiel d'absorption du CO) et 0,9 V (potentiel de vieillissement) contribuent pour beaucoup aux dégradations observées, dégradation militent en faveur d'une altération marquée du substrat carbone. Nous avons donc choisi d'utiliser des mesures de DEMS pour caractériser ce phénomène. L'enregistrement du signal  $m/Z = 44$  en DEMS présentant le dégagement de  $CO_2$  est présenté dans la Figure 35, réalisée sous atmosphère d'argon et dans  $H_2SO_4$  1 M. Lorsque le potentiel passe de 0,1 à 0,9 V, un pic de dégagement de  $CO_2$  est détecté. Ce pic a pour origine la corrosion du carbone, accélérée lors d'un cyclage en créneaux.

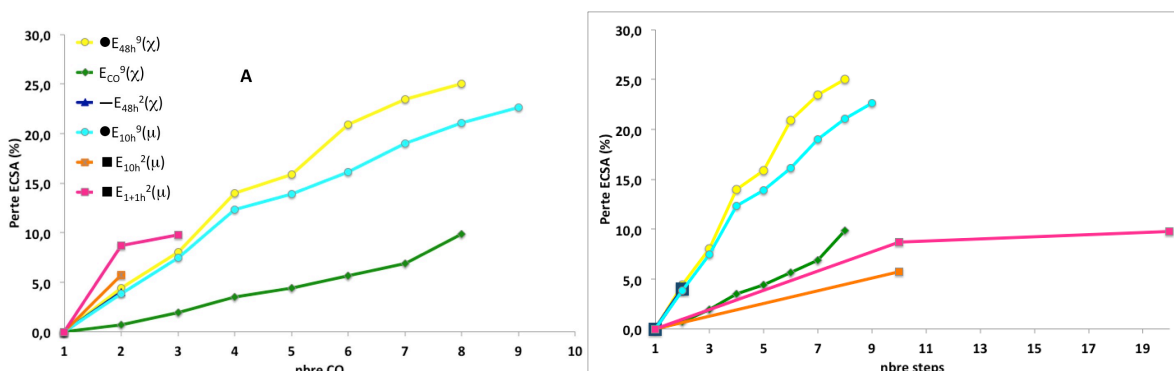


Figure 34. Evolution de la perte de surface active en fonction du nombre de CO stripping (A) et des steps (B).

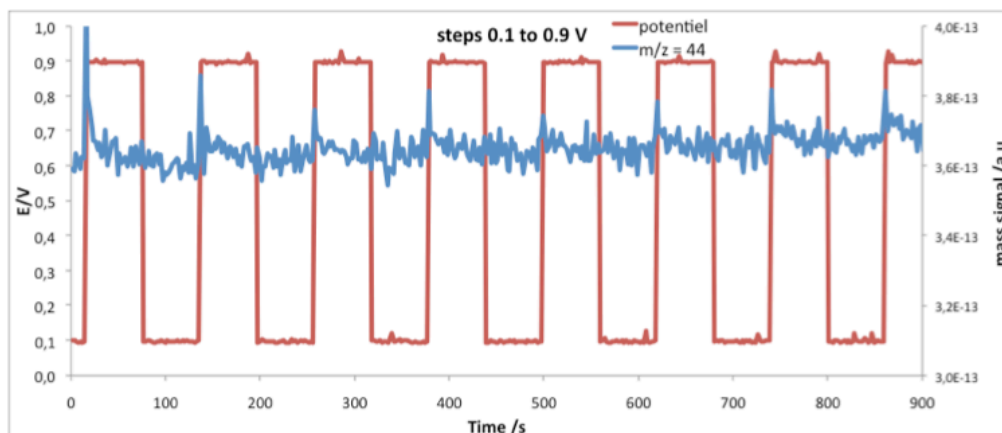


Figure 35. Vieillissement typique par steps entre 0.1 et 0.9 V sur TEC10 E50E. Mesure du signal  $m/Z = 44$  en DEMS.

Sur la courbe Figure 34-B, les résultats sont équivalents sauf pour les essais  $E_{10h}^2(\mu)$  et  $E_{1+1h}^2(\mu)$  qui passent en dessous de l'essai  $E_{10h}^9(\chi)$ . Le nombre de sauts aurait donc moins d'effet que le nombre de CO stripping, montrant que les deux phénomènes sont dissociables.

Ce vieillissement prématuré peut avoir deux causes. Premièrement, la caractérisation par CO stripping impose un passage par le potentiel de 0,1 V vs. RHE en cours de vieillissement, potentiel compatible avec la réduction (dépassivation) du Pt/C. Deuxièmement lors de la caractérisation, quand le système est à ce potentiel la surface de platine est recouverte de CO, espèce réductrice au rôle surfactant avéré [34, 35].

Enfin nous pouvons constater que la somme des pertes de surface actives (en %) des essais  $\blacksquare E_{1+1h}^2(\mu)$ ,  $E_{CO}^9(\chi)$ ,  $-E_{48h}^2(\chi)$  (9 sauts de potentiel à 0,9 V + 9 CO stripping + 48 h à 0,9 V) est égale à la valeur obtenue pour l'essai  $\bullet E_{48h}^9(\chi)$  (48 h de vieillissement à 0,9 entrecoupé de 9 CO stripping imposant 9 sauts de potentiel) (Figure 36).

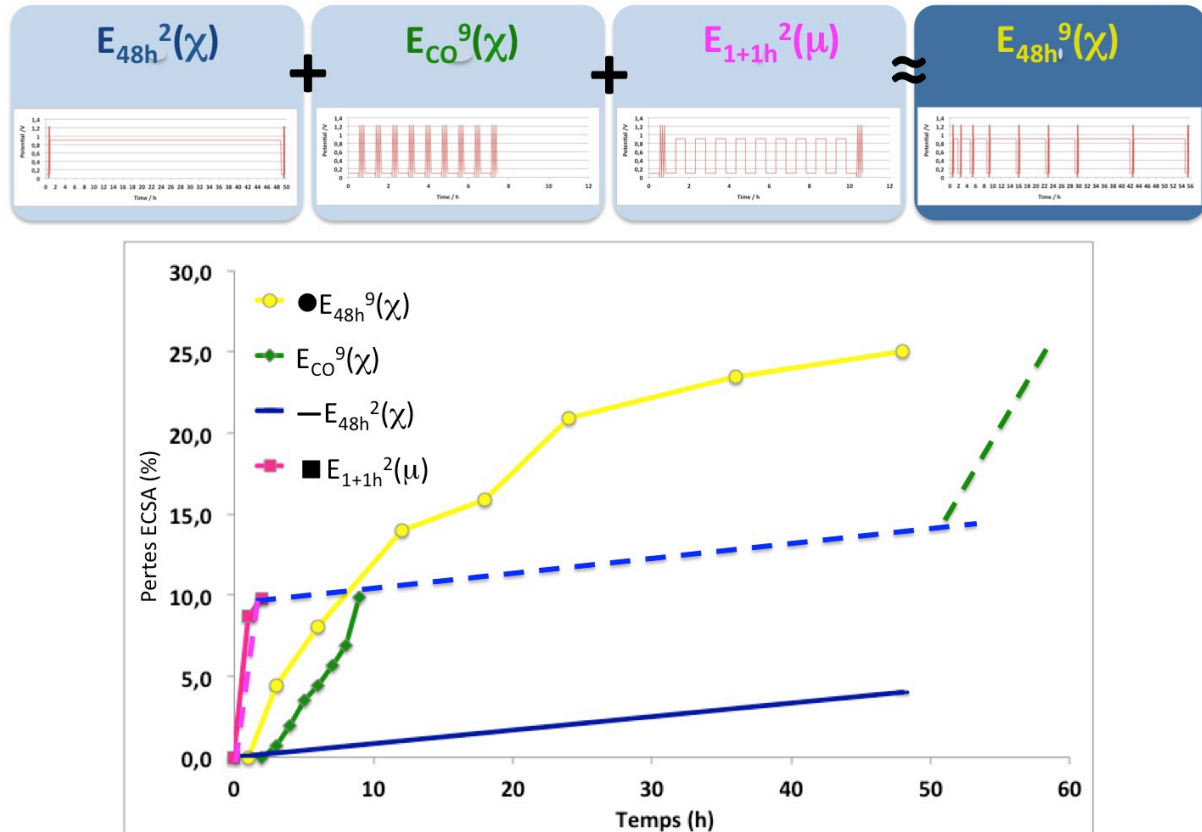


Figure 36.  $E_{1+1h}^2(\mu) + E_{CO}^9(\chi) + E_{48h}^2(\chi)$  (9 sauts de potentiel à 0,9 V + 9 CO stripping + 48 h à 0,9 V) =  $E_{48h}^9(\chi)$  (48 h de vieillissement à 0,9 entrecoupé de 9 CO stripping imposant 9 sauts de potentiel).

Il paraît donc évident que **les caractérisations par CO stripping ont une influence non négligeable** sur la nature et l'importance du vieillissement imposé. Les essais permettant l'étude du **temps** montrent que celui ci **a un effet très faible**, puisque les dégradations aux temps courts sont équivalentes aux dégradations aux temps longs. **Les sauts de potentiels ont un effet modéré** sur les résultats bruts mais changent de manière drastique les mécanismes mis en jeu. **Les CO stripping ont un effet très modéré** s'ils sont réalisés bout à bout, cependant le recouvrement des particules par le CO semble changer leur structure. C'est le cumul **CO stripping et sauts de potentiels qui a le plus d'effet sur la dégradation**. Ces résultats sont résumés dans la Figure 37.

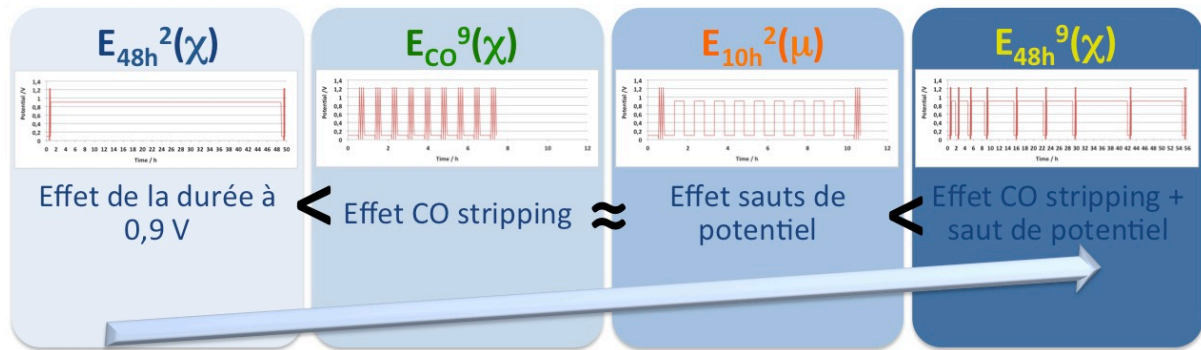


Figure 37. Classement des effets de chaque paramètre sur la dégradation.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer les limites des techniques utilisées et de mettre en évidence leur influence sur la mesure.

Le faisceau d'électrons, fournit de l'énergie à l'échantillon et donc peut en changer la microstructure. Cela peut entraîner une modification de la surface de l'échantillon lors de l'observation. De plus un vide imparfait peut aussi changer la chimie de surface de l'échantillon qui se traduit souvent par un dépôt de carbone sous le faisceau. Au contraire, l'abrasion des éléments légers de l'échantillon (*i.e.* le carbone) par un faisceau d'électrons trop intense ou trop énergétique peut entraîner une agglomération des nanoparticules de platine suivie de leur coalescence sous l'atmosphère réductrice du faisceau. Il est intéressant de noter que l'évolution des morphologies obtenues dans ce cas sont assez proches de celles mises en évidence après vieillissement en PEMFC, même si les mécanismes mis en jeu sont sensiblement différents.

Nous avons montré que la grille de microscopie n'influe pas sur la dégradation électrochimique. Utilisée seule elle ne permet cependant pas de réaliser des mesures électrochimiques fiables, le signal du platine n'étant pas décellé sur la CV.

Enfin, les résultats électrochimiques montrent que le vieillissement pendant 48 heures en stationnaire ne conduit pas à des dégradations importantes. Dans le même temps le même vieillissement entrecoupé de 9 CO stripping favorise une dégradation conséquente, qui semble être indépendante du temps passé à haut potentiel. Enfin il a été observé l'effet marqué d'une succession de CO stripping ou de sauts de potentiel entre 0,1 et 0,9 V sur la dégradation. Ces effets s'ajoutent lorsque les CO stripping de caractérisation sont réalisés en cours de vieillissement. Les observations par TEM et ILTEM ont montré que le mécanisme prépondérant est la dissolution ou le mûrissement d'Ostwald pour l'essai de 48 heures en potentiostatique, tandis que c'est la corrosion du carbone qui induit l'agglomération pour les essais en sauts de potentiel à 0,9 V. Ces résultats sont corroborés par les analyses DEMS qui montrent un pic de CO<sub>2</sub> lors de sauts de potentiel. Nous verrons plus en détails l'effet de ces sauts dans le chapitre 4.



Tout ceci montre l'attention particulière que l'expérimentateur doit porter à la réalisation des caractérisations des échantillons. Cependant une bonne connaissance, fournie par une étude approfondie, de chaque méthode permet de réaliser des caractérisations fiables et des résultats scientifiques corrects.

## Bibliographie

- [1] Ugarte, D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359, 6397 (1992), 707-709.
- [2] *Catalogue Kammrath & Weiss*. City.
- [3] Crespi, V. H., Chopra, N. G., Cohen, M. L., Zettl, A. and Louie, S. G. Anisotropic electron-beam damage and the collapse of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 54, 8 (Aug 15 1996), 5927-5931.
- [4] Smith, B. W. and Luzzi, D. E. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 90, 7 (Oct 2001), 3509-3515.
- [5] Banhart, F. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Rep. Prog. Phys.*, 62, 8 (Aug 1999), 1181-1221.
- [6] Banhart, F., Füller, T., Redlich, P. and Ajayan, P. M. The formation, annealing and self-compression of carbon onions under electron irradiation. *Chemical Physics Letters*, 269, 3-4 (1997), 349-355.
- [7] Suzuki, S., Kanzaki, K., Homma, Y. and Fukuba, S. Y. Low-acceleration-voltage electron irradiation damage in single-walled carbon nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. Express Lett.*, 43, 8B (Aug 2004), L1118-L1120.
- [8] Suzuki, S., Takagi, D., Homma, Y. and Kobayashi, Y. Selective removal of carbon nanotubes utilizing low-acceleration-voltage electron irradiation damage. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. Express Lett.*, 44, 1-7 (2005), L133-L135.
- [9] Yajima, A., Abe, S., Fuse, T., Mera, Y., Maeda, K. and Suzuki, K. Electron-irradiation-induced ordering in tetrahedral-amorphous carbon films. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 388(2002), 561-565.
- [10] Kinoshita, K. and Bett, J. A. S. Determination of carbon surface oxides on platinum-catalyzed carbon. *Carbon*, 12, 5 (1974), 525-533.
- [11] Coloma, F., Sepulvedaescrignano, A., Fierro, J. L. G. and Rodriguezreinoso, F. Preparation of platinum supported on pregraphitized carbon-blacks. *Langmuir*, 10, 3 (Mar 1994), 750-755.
- [12] Bezerra, C. W. B., Zhang, L., Liu, H. S., Lee, K. C., Marques, A. L. B., Marques, E. P., Wang, H. J. and Zhang, J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 173, 2 (Nov 2007), 891-908.
- [13] Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodríguez-Reinoso, F. and de Lecea, C. S.-M. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, 115, 1 (1989), 98-106.
- [14] Stevens, D. A. and Dahn, J. R. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Carbon*, 43, 1 (2005), 179-188.
- [15] Sellin, R. *Dégradation de catalyseurs Pt/C sous des conditions mimant celles d'une PEMFC en fonctionnement*. Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers, 2009.
- [16] Antolini, E., Cardellini, F., Giacometti, E. and Squadrito, G. Study on the formation of Pt/C catalysts by non-oxidized active carbon support and a sulfur-based reducing agent. *J. Mater. Sci.*, 37, 1 (2002), 133-139.
- [17] Sellin, R., Clacens, J.-M. and Coutanceau, C. A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system. *Carbon*, 48, 8 (2010), 2244-2254.
- [18] Job, N., Lambert, S., Chatenet, M., Gommès, C. J., Maillard, F., Berthon-Fabry, S., Regalbutto, J. R. and Pirard, J.-P. Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method. *Catalysis Today*, 150, 1-2 (2010), 119-127.
- [19] Gautam, A. R. S. and Howe, J. M. In situ TEM study of Au-Cu alloy nanoparticle migration and coalescence. *J. Mater. Sci.*, 44, 2 (Jan 2009), 601-607.
- [20] Buffat, P. and Borel, J. P. Size effect on melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 13, 6 (1976), 2287-2298.
- [21] Tanaka, M., Takeguchi, M. and Furuya, K. Behavior of metal nanoparticles in the electron beam. *Micron*, 33, 5 (2002), 441-446.
- [22] Buffat, P. A. Electron diffraction and HRTEM studies of multiply-twinned structures and dynamical events in metal nanoparticles: facts and artefacts. *Mater. Chem. Phys.*, 81, 2-3 (Aug 2003), 368-375.
- [23] Sellin, R., Grolleau, C., Arrii-Clacens, S., Pronier, S., Clacens, J.-M., Coutanceau, C. and Leger, J.-M. Effects of Temperature and Atmosphere on Carbon-Supported Platinum Fuel Cell Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 113, 52 (Dec 31 2009), 21735-21744.
- [24] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K. I. and

- Iwashita, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem. Rev.*, 107, 10 (2007), 3904-3951.
- [25] More, K., Borup, R. and Reeves, K. Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electride Assemblies Via Electron Microscopy. *ECS Transactions*, 3, 1 (2006), 717-733.
- [26] Shao-Horn, Y., Ferreira, P., la O, G. J., Morgan, D., Gasteiger, H. A. and Makharia, R. Coarsening of Pt Nanoparticles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells upon Potential Cycling. *ECS Transactions*, 1, 8 (2006), 185-195.
- [27] Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. Gauthier-Villars & Cie Editeur Paris, 1963.
- [28] Mayrhofer, K. J. J., Ashton, S. J., Meier, J. C., Wiberg, G. K. H., Hanzlik, M. and Arenz, M. Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment. *J. Power Sources*, 185, 2 (Dec 2008), 734-739.
- [29] Maillard, F., Eikerling, M., Cherstiouk, O. V., Schreier, S., Savinova, E. and Stimming, U. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.*, 125(2004), 357-377.
- [30] Shao-Horn, Y., Sheng, W. C., Chen, S., Ferreira, P. J., Holby, E. F. and Morgan, D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Top. Catal.*, 46, 3-4 (Dec 2007), 285-305.
- [31] Guilminot, E., Corcella, A., Charlot, F., Maillard, F. and Chatenet, M. Detection of Pt<sup>2+</sup> ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *J. Electrochem. Soc.*, 154, 1 (2007), B96-B105.
- [32] Guilminot, E., Corcella, A., Chatenet, M., Maillard, F., Charlot, F., Berthome, G., Iojoiu, C., Sanchez, J. Y., Rossinot, E. and Claude, E. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2007), B1106-B1114.
- [33] Roen, L. M., Paik, C. H. and Jarvic, T. D. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes. *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, 1 (Jan 2004), A19-A22.
- [34] Markovic, N. M., Grgur, B. N., Lucas, C. A. and Ross, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1x2) and Pt(110)-(1x1) surfaces. *Surface Science*, 384, 1-3 (Jul 1997), L805-L814.
- [35] Markovic, N. M., Lucas, C. A., Rodes, A., Stamenkovi, V. and Ross, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(111): anion effects. *Surf. Sci.*, 499, 2-3 (Mar 2002), L149-L158.

# Chapitre 4. Effets des paramètres de vieillissement

---

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de traitements de vieillissements en milieu électrochimique acide « modèle ». L'influence de différents paramètres du vieillissement, le potentiel, la durée, la fréquence des sauts de potentiel, le gaz de bullage et le type de catalyseurs, est étudiée dans un premier temps. Ensuite, la corrélation entre ces paramètres et les mécanismes de vieillissement sera discutée.

<b>I. Résultats</b>	<b>129</b>
A. <i>Gammes de potentiels</i>	129
1. Potentiel de corrosion du carbone	129
2. Effet du potentiel en potentiostatique	136
3. Effet du potentiel lors de sauts de potentiel	137
4. Conclusions	146
B. <i>Période des sauts de potentiel</i>	146
1. Effet du temps passé à 0,1 V et 0,9 V	146
2. Effet de la période des sauts sur les données électrochimiques	149
3. Conclusions	152
C. <i>Durée du vieillissement</i>	152
D. <i>Différences entre les catalyseurs.</i>	154
1. Comparaison en DEMS de 3 catalyseurs commerciaux	154
2. Comparaison E-tek/Tanaka sur des essais longs	156
3. Conclusions	159
E. <i>Influence du gaz de bullage</i>	159
1. Effet du gaz sur les vieillissements	159
2. Mesures DEMS en présence d'argon et oxygène	163
3. Conclusion	164
<b>II. Conclusion</b>	<b>165</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>169</b>



## I. Résultats

Au cours de ce chapitre, les essais qui seront comparés entre eux seront nommés en fonction des paramètres changeant vis à vis de cet échantillon de référence. Chaque essai s'appellera **E** suivi et précédé d'informations quant à sa spécificité. Avant le nom de l'essai sera apposé un pictogramme représentant le type de vieillissement appliqué : ■ pour un vieillissement en créneaux de potentiel (appelé « I »), ▲ pour un vieillissement en CV (appelé « II »), ● pour un vieillissement entrecoupé par des CO stripping (appelé « V »), ou — pour un vieillissement en potentiostatique (appelé « VI »). De même les signes notés entre parenthèse renseigneront sur le type d'observations TEM, «  $\chi$  » pour les essais en observation post mortem et «  $\mu$  » pour les observations en ILTEM. Enfin en « **indice** » ou en « **exposant** » seront indiqués les informations spécifiques telles que la nature du catalyseur, au gaz de bullage ou le potentiel de vieillissement. Ces notations permettront de comparer les essais entre eux dans un même paragraphe. L'annexe 4 présente un tableau récapitulatif de l'ensemble des essais réalisés au cours de ce travail.

Comme indiqué au chapitre 2, l'essai de référence pour les expériences menées au cours de ce travail est un vieillissement de **15 heures** en **sauts de potentiel** de **60 secondes** par potentiel entre **0,1 et 0,9 V** vs. RHE, sous atmosphère d'**Argon** appliqué sur le catalyseur TEC10 **E50E**. Avant cette procédure, le catalyseur TEC10 E50E à l'état neuf se compose aux  $\frac{3}{4}$  de particules rondes de diamètre moyen 2,5 nm. Toutes familles confondues le diamètre moyen est ainsi de l'ordre de 3 nm et les particules sont bien dispersées sur le support carboné.

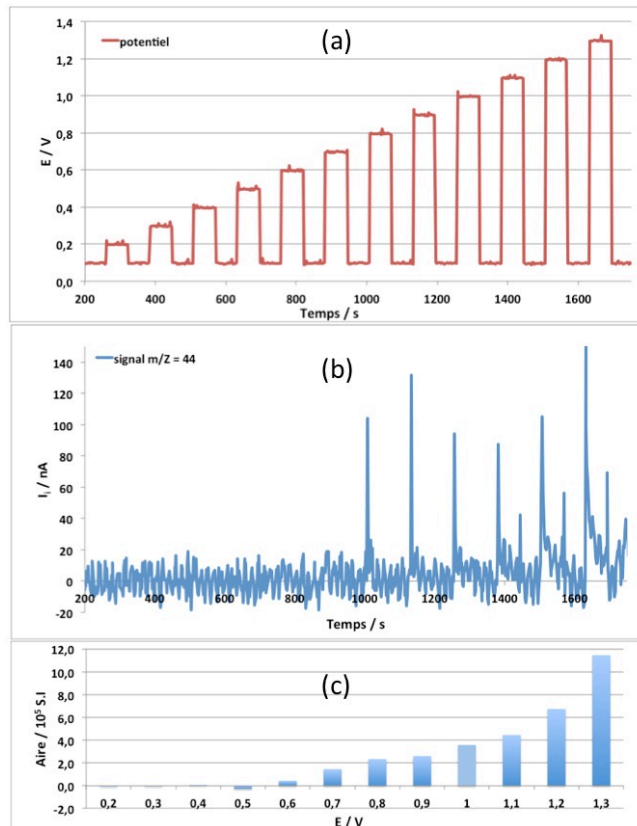
### A. Gammes de potentiels

Le carbone est connu pour être sujet à l'oxydation en milieu pile [1, 2], où elle advient théoriquement à partir de 0,2 V [3] et en pratique au delà de 0,8 V [4]. C'est pourquoi nous avons étudié en tout premier lieu l'effet du potentiel. De plus, il a été montré que la corrosion du carbone est favorisée par la présence de nanoparticules de platine [2, 5, 6] et joue un rôle important dans la perte d'ECSA par augmentation de la taille des nanoparticules de platine [7]. Après une étude spécifique au potentiel de corrosion du carbone réalisée en DEMS (Differential Electrochemistry Mass Spectrometry), nous comparerons l'effet du potentiel en potentiostatique sur les essais  $-E_{0,1}(\mu)$ ,  $-E_{0,6}(\mu)$ ,  $-E_{0,9}(\mu)$  et  $-E_{1,4}(\chi)$  ainsi qu'en créneaux sur les essais ■  $E_{0,1-0,6}(\mu)$ , ■  $E_{0,1-0,9}(\chi)$ , et ■  $E_{0,1-1,4}(\chi)$ .

#### 1. Potentiel de corrosion du carbone

L'expérience de la Figure 1 réalisée en DEMS présente une rampe de potentiel par créneaux successifs entre un potentiel bas fixé à 0,1 V et un potentiel haut qui varie de 0,2 à 1,4 V. Le signal DEMS  $m/Z = 44$  (chapitre 2 §II.A) est enregistré en cours d'expérience. La Figure 1 présente la courbe de potentiel, (a) en rouge, le signal DEMS brut pour  $m/Z = 44$  (signature du  $\text{CO}_2$ ) (b) et l'aire intégrée sous chaque pic (c) en bleu pour le catalyseur TEC10 E50E. Cette aire représente la quantité de  $\text{CO}_2$  émise à un potentiel donné. Il apparaît que le dégagement de  $\text{CO}_2$  commence à partir du saut de potentiel à 0,7 V dans le cas de sauts depuis 0,1 V. Deux régimes sont observés pour la corrosion du carbone, le premier entre 0,7 et 1,0 V où la corrosion est limitée, le

second au delà de 1,1 V où la corrosion devient importante. Des résultats similaires ont été retrouvés sur d'autres catalyseurs (E-tek) ou d'autres chargements (TEC10 E40E) dans les mêmes conditions.

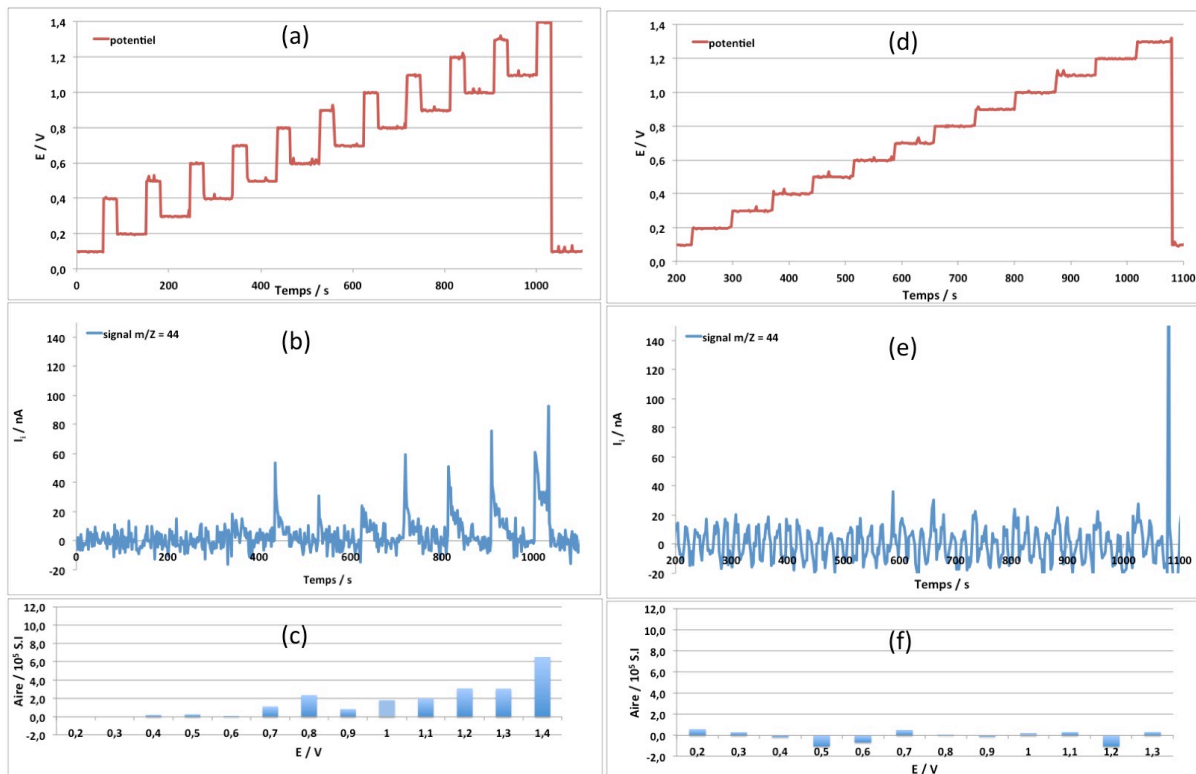


**Figure 1. (a) Rampe de potentiel par sauts de 60 s à 0,1 V en borne inférieure et 60 s de 0,2 à 1,3 V en borne supérieure sur le catalyseur TEC10 E50E. (b) Signal de DEMS pour  $m/Z = 44$ . (c) Aire des pics à chaque potentiel « supérieur ».**

Afin de déterminer quelle partie du vieillissement est la plus importante, une autre méthode d'augmentation du potentiel a été testée. Elle consiste en une succession de sauts positifs de 300 mV et de sauts négatifs de 200 mV (Figure 2-a), générant ainsi une augmentation globale du potentiel dans les mêmes gammes que précédemment mais avec une amplitude de saut constante. Le but est de montrer l'influence de sauts de potentiel de 300 mV sur le signal DEMS. Pour cela nous comparons les résultats de la Figure 2 à ceux de la Figure 1. Le potentiel est toujours présenté en rouge (Figure 2-a) et le signal DEMS en bleu (Figure 2-b et c). La corrosion est nulle avant 0,7 V et augmente ensuite régulièrement jusqu'à 1,3 V. Ce n'est qu'au delà, à 1,4 V que la corrosion devient vraiment importante. Le signal DEMS augmente moins vite sur la Figure 2-c après 1 V et les deux régimes de corrosion ne sont plus observés, comme c'était le cas dans la Figure 1-c ; l'aire sous les pics augmente régulièrement. La valeur de l'aire du pic au saut de 1,3 V en borne supérieure est de  $3.10^5$  S.I dans la Figure 2-c et de  $11,5.10^5$  S.I dans la Figure 1-c soit un facteur 4 entre les deux expériences. La seconde expérience a donc beaucoup moins d'effet sur le dégagement de  $CO_2$  et donc sur la corrosion du carbone que la première, en dessous de 1,4 V.

Il semble donc que le potentiel  $E_{inf}$  avant le saut ou l'amplitude du saut a un rôle plus important que le potentiel supérieur  $E_{sup}$  du saut. En effet, à borne supérieure équivalente, nous observons une augmentation

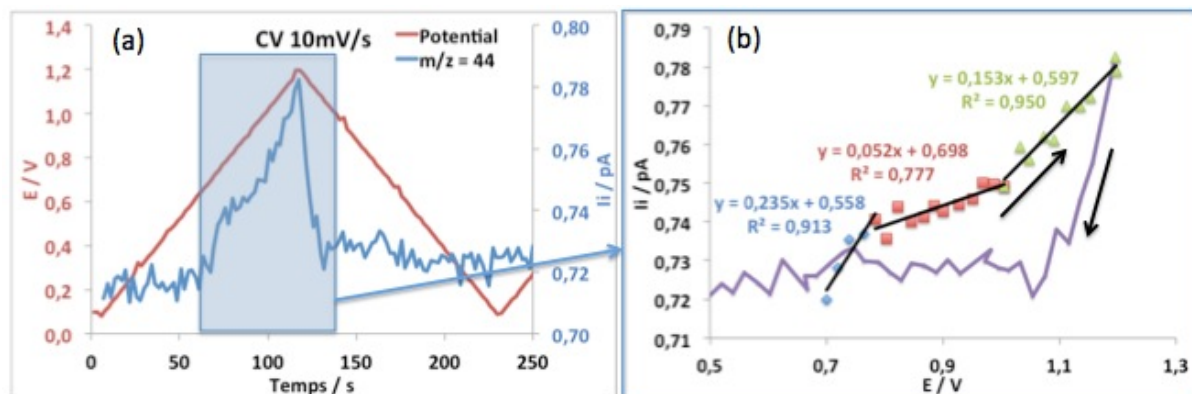
plus importante de la corrosion du carbone quand le potentiel redescend à  $E_{inf} = 0,1$  V par rapport au cas où le potentiel ne redescend que de 200 mV par rapport à  $E_{sup}$ . Ce résultat est observé dans la littérature par *Mitsushima et coll.* [8]. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une augmentation du potentiel plus classique en escalier (Figure 2-d). Les courbes de la Figure 2-e et f montrent que le signal ne se distingue pas du bruit. Ainsi nous avons la preuve que la corrosion du carbone n'advient réellement à potentiel élevé, que si l'état du Pt/C était préalablement « réduit ».



**Figure 2. (a) Rampe de potentiel par Augmentation du potentiel par sauts de  $x+0,3-0,2$  V entre 0,1 et 1,4 V sur le catalyseur TEC10 E50E. (d) Rampe de potentiel par paliers de 0,1 V pendant 60 s de 0,1 à 1,3 V en borne supérieure sur le catalyseur TEC10 E50E. (b-e) Signal de DEMS pour  $m/Z = 44$  observé. (c-f) Aire des pics à chaque potentiel supérieur.**

La Figure 3-a présente une méthode plus classique d'augmentation du potentiel, par CV enregistrée à  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , réalisée dans la cellule de DEMS. L'aire du signal DEMS correspondant présente clairement quatre phases dans la représentation de la corrosion du carbone en fonction du potentiel (Figure 3-b). La courbe (b) de la Figure 3 présente le pic de courant de  $\text{CO}_2$  en fonction du potentiel. Avant 0,7 V le signal est équivalent au bruit, il n'y a pas de corrosion du carbone. Entre 0,7 et 0,8 V le signal augmente brusquement, ce qui montre que la corrosion du carbone démarre à cette valeur. La forme du saut à 0,7 V dépend fortement de l'historique de l'échantillon à  $E_{inf}$  avant la CV. Il s'en suit une phase où la corrosion augmente peu mais très régulièrement entre 0,8 et 1,0 V (pente mesurée de  $0,05 \text{ pA V}^{-1}$ ). Après 1 V la corrosion s'accélère radicalement (pente de  $0,15 \text{ pA V}^{-1}$  soit un facteur 3) jusqu'au potentiel maximum de la mesure. A l'amorçage du cycle retour, le signal mesuré baisse drastiquement et tend vers le bruit alors même que le potentiel est encore élevé. Le pic apparaît alors nettement asymétrique (Figure 3-a).





**Figure 3. (a) Signal  $E(t)$ , rampe à  $10 \text{ mV s}^{-1}$  et signal  $m/Z = 44$  mesuré en DEMS sur l'échantillon TEC10 E50E dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M. (b) courant de DEMS en fonction de  $E$  de la partie encadrée de la courbe.**

Ces résultats peuvent s'interpréter en considérant le rôle des espèces oxygénées se formant sur le carbone ( $E \geq 0,2 \text{ V}$ ) et leur propension à diffuser vers les surfaces de platine « nu » ( $E < 0,7 \text{ V}$ ). Se faisant, ces espèces  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  viennent « empoisonner » le platine à bas potentiel ( $0,2 \text{ V} < E < 0,7 \text{ V}$ ). Dans cette région de potentiel, on ne mesure ni courant faradique, ni courant de  $\text{CO}_2$  ( $m/Z = 44$ ) majeur. Pour  $E > 0,7 \text{ V}$ , les groupements  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  sur le platine peuvent être oxydés (à l'instar de ce qui advient au cours d'un CO stripping cf. chapitre 2). Du  $\text{CO}_2$  est alors détectable en DEMS, cette production augmentant d'abord rapidement ( $0,7 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$ ), car la cinétique d'oxydation des espèces  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  augmente avec le potentiel. Pour ( $0,8 \text{ V} < E < 1 \text{ V}$ ), le courant de  $\text{CO}_2$  augmente moins rapidement, probablement parce que le platine se couvre progressivement d'oxydes ( $\text{OH}_{\text{ads}}$ ,  $\text{O}_{\text{ads}}$ ) issus de l'activation de l'eau (Figure 4) et que la réaction faradique est limitée par la diffusion des  $\text{CO}_x$  depuis le carbone vers le platine. Dans ces gammes de potentiel, le platine a donc un rôle prédominant dans le mécanisme [7]. Néanmoins, au delà de 1 V, le courant de  $\text{CO}_2$  augmente à nouveau avec le potentiel, ce qui peut traduire le fait que (i) les oxydes de platine peuvent aussi catalyser la corrosion du carbone (par exemple par rétrodiffusion des  $\text{OH}_{\text{ads}}$  ou  $\text{O}_{\text{ads}}$  du platine vers le carbone, ces espèces favorisent la formation de  $\text{CO}_2$ ) ; (ii) le carbone se corrode intrinsèquement à ces potentiels, ou (iii) des groupements oxygénés du carbone plus complexes (plus stables) deviennent déstabilisés à de tels potentiels anodiques. Il est donc probable que les groupements oxygénés les plus instables du carbone favorisent la formation de  $\text{CO}_2$  à bas potentiel, et que des groupements plus stables se forment à haut potentiel, en un mécanisme de « passivation » relative du carbone. Cette passivation par des groupements oxygénés stables du carbone expliquerait la grande dissymétrie du signal  $m/Z = 44$  vs.  $E$  quand le balayage de potentiel est inversé (Figure 3-b). Ce constat est appuyé par le voltampérogramme de la Figure 4, qui montre que le dégagement de  $\text{CO}_2$  n'advient que lorsqu'un courant positif est mesuré.

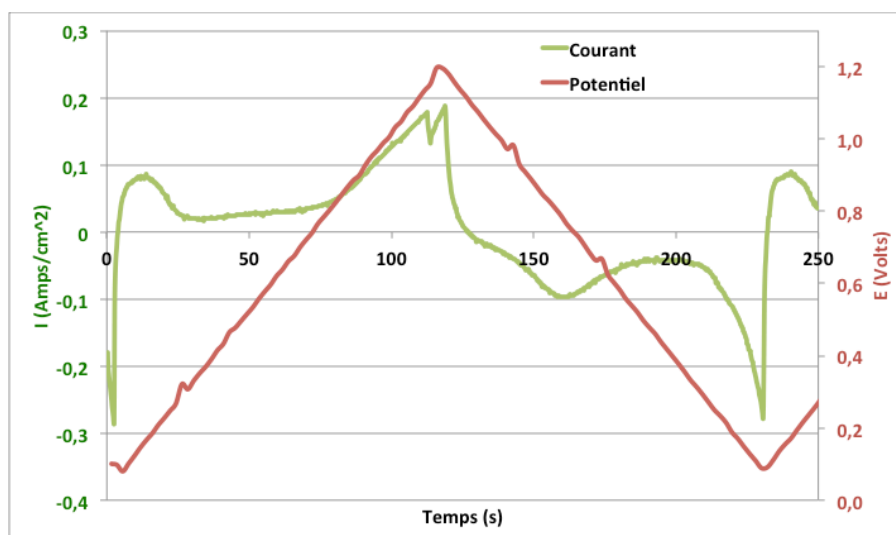


Figure 4. CV à  $10 \text{ mV s}^{-1}$  représentée en  $E(t)$  et  $I(t)$  sur l'échantillon TEC10 E50E dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.

L'expérience de la Figure 3 a été reproduite pour différentes vitesses de balayage sur l'ensemble des catalyseurs testés ; dans tous les cas, des résultats similaires sont obtenus. La Figure 5 qui présente l'évolution de l'aire sous les pics de la Figure 1 à chaque palier montre deux pentes, une de 7,4 u.a. entre 0,6 et 1,0 V et une de 26 après 1 V soit un facteur 3,5 comparable au facteur 3 trouvé pour la Figure 3. Il y a donc bien deux vitesses de corrosion du carbone une entre 0,7 et 1 V (quand le platine est nu) et une au dessus de 1 V (quand le platine est oxydé).

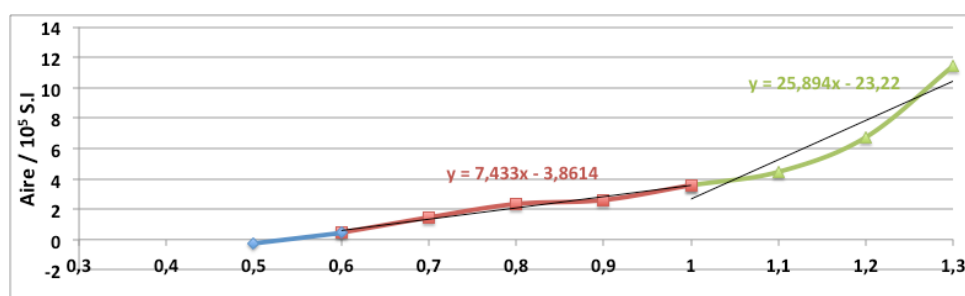


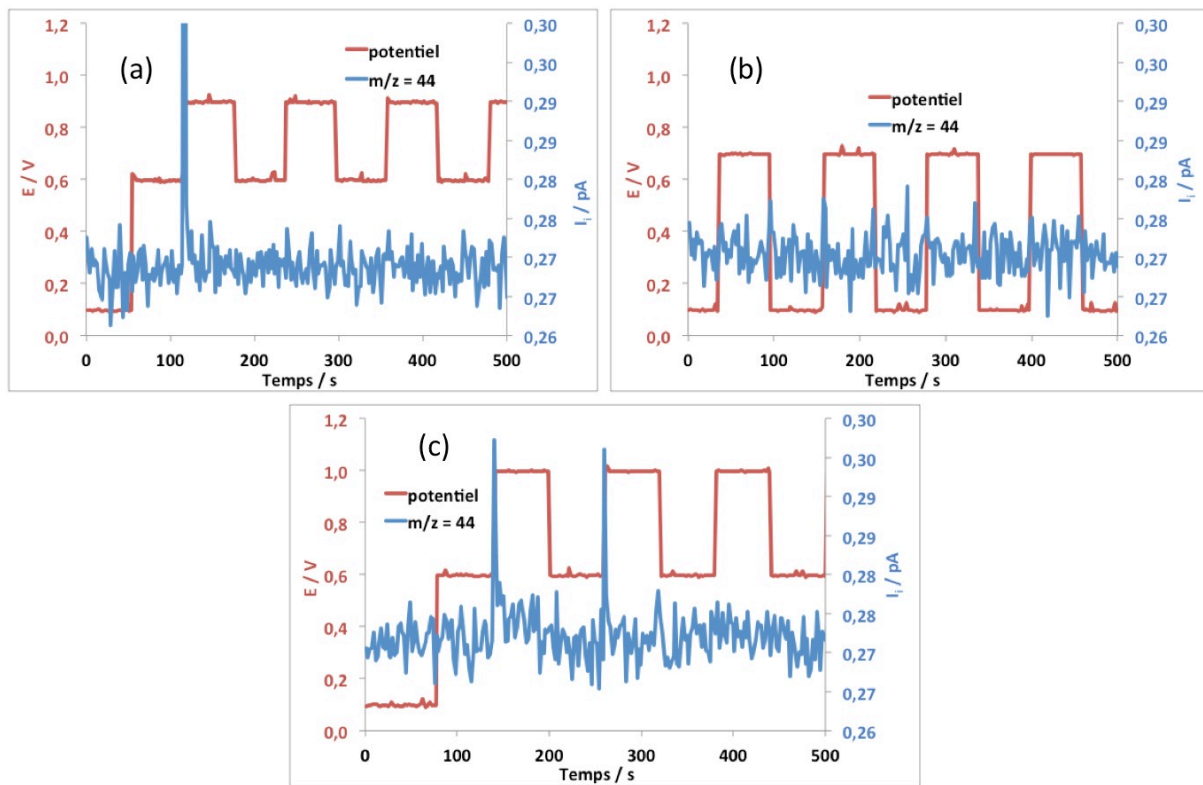
Figure 5. Pentas de la courbe (c)-Figure 2 en fonction de E.

L'effet du potentiel entre 0,6 et 1 V a été caractérisé en faisant varier la borne inférieure entre 0,1 et 0,6 V et la borne supérieure entre 0,7 et 1 V. Le catalyseur a subit successivement : (i) l'alternance de sauts de potentiel entre 0,6 et 0,9 V (Figure 6-a); (ii) l'alternance de sauts de potentiel entre 0,1 et 0,7 V (Figure 6-b); et (iii) l'alternance de sauts de potentiel entre 0,6 et 1,0 V (Figure 6-c).

Le vieillissement (i) conduit à la production marquée de  $\text{CO}_2$  uniquement lors du premier saut de 0,6 à 0,9 V. Ce saut suit en fait l'étape de prétraitement initial à 0,1 V, qui permet une réduction des oxydes de platine d'une part, mais aussi des espèces oxygénées du carbone d'autre part. Lors du passage à 0,6 V, le platine reste réduit en surface (et en volume), tandis que des groupements oxygénés du carbone se forment et peuvent, dans une certaine mesure, diffuser vers le platine (qui est « nu », *i.e.* disponible, à 0,6 V). Ainsi, le passage de 0,6 V à 0,9 V va favoriser l'oxydation de ces  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  sur le platine en  $\text{CO}_2$  durant un transitoire qui dépend de la vitesse à laquelle (i) le platine va se couvrir d' $\text{OH}_{\text{ads}}$  (à 0,9 V) et (ii) le carbone va pouvoir « approvisionner » le platine en  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  (ce qui n'est possible que lorsque le platine est « nu »). Une fois ce

transitoire passé, aucune corrosion marquée du carbone en  $\text{CO}_2$  ne peut advenir, car les oxydes de platine ne peuvent « catalyser » la corrosion du carbone à 0,9 V. On atteint donc un état « quasi-stationnaire » dans lequel le platine est couvert de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  (ou  $\text{O}_{\text{ads}}$ ) [9, 10] et le carbone de groupes oxygénés « stables ». Le saut suivant de 0,9 à 0,6 V a peu d'effet sur la réduction des oxydes de platine ou de carbone, et finalement, les séquences suivantes entre 0,6 et 0,9 V ne perturbent plus le carbone qui reste dans un état relativement stable. On ne détecte plus de formation de  $\text{CO}_2$  (Figure 6-a).

Pour le cas (ii), aucune corrosion de carbone n'est observée, le signal  $m/z = 44$  est plat (Figure 6-b). Ce résultat est normal selon nos hypothèses précédentes puisque nous avons montré que la catalyse de la corrosion du carbone par le platine n'advient qu'à un potentiel supérieur à 0,7 V. Ce résultat s'accorde avec ceux de Mayrhofer *et coll.* [11] qui observent un mécanisme de coalescence des nanoparticules de platine sur des cycles entre 0,05 et 0,65 V mais ne révèlent pas de corrosion marquée du carbone.



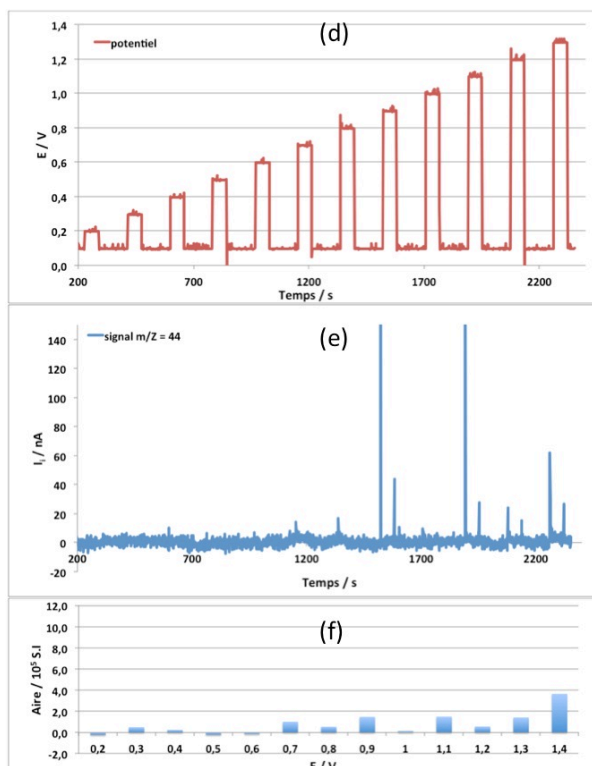
**Figure 6. Courbes  $E(t)$  et  $I_i(t)$  obtenues en DEMS pour une alternance de sauts à (a) 0.6-0.9 V, (b) 0.1-0.7 V et (c-d) 0,6-1,0 V sur un échantillon TEC10 E50E dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.**

Le cas (iii) montre également des transitoires de formation de  $\text{CO}_2$  lors des deux premiers sauts à 1 V. Comme pour le cas (i), cela peut se comprendre par l'existence du « prétraitement » initial à 0,1 V en début d'expérience qui conduit à la réduction totale du platine (et du carbone). La première séquence de 0,6 à 1 V conduit donc à la formation transitoire de  $\text{CO}_2$ , comme dans le cas (i). Le fait que la deuxième séquence de 0,6 à 1 V conduise aussi à la formation moins marquée de  $\text{CO}_2$  peut s'expliquer par le fait que certains groupements oxygénés du carbone formés à 1 V (en fin du premier saut à cette valeur de potentiel) peuvent être réduits à 0,6 V (comme le platine, de façon incomplète probablement). En ce sens, le deuxième saut de 0,6 à 1 V peut à nouveau conduire à la formation de  $\text{CO}_2$  comme lors du premier. En revanche, après ces deux

premières séquences, le Pt/C atteint un nouvel état métastable (les groupements oxygénés du carbone les moins stables ont été oxydés) et le signal de  $\text{CO}_2$  n'est plus détectable lors des sauts suivants de potentiel de 0,6 à 1 V.

Ces expériences montrent que la corrosion du carbone d'un catalyseur Pt/C est un phénomène dynamique, dans lequel l'oxydation de surface du platine comme celle du carbone joue un rôle déterminant. A potentiel suffisamment réducteur, *i.e.* 0,1 V, le platine comme le carbone se réduit. L'augmentation du potentiel dans la gamme 0,1 à 0,6 V génère la formation de groupes  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  en surface du carbone, lesquels peuvent diffuser en surface vers le platine (qui est nu à  $E < 0,7$  V). A partir de 0,7 V, ces  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  sur platine sont oxydés (de la même manière que le  $\text{CO}_{\text{ads}}$  au cours d'un CO stripping), tandis que le platine va progressivement s'oxyder en surface à  $E > 0,8$  V, ce qui inhibera finalement l'adsorption des  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  provenant de l'oxydation superficielle du carbone. On comprend dès lors que ces phénomènes de formation de  $\text{CO}_2$  par corrosion du carbone à potentiel inférieur à 1 V soient dynamiques. C'est parce que le platine est temporairement nu qu'il peut accepter ces  $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  et, pour  $E > 0,7$  V, les oxyder en  $\text{CO}_2$ . En revanche, si le platine est oxydé en surface, il ne peut jouer ce rôle de catalyseur de la corrosion du carbone aussi efficacement ( $0,7 < E < 1$  V). Néanmoins, au delà de 1 V, la force motrice d'oxydation du carbone (surtension  $> 0,8$  V) devient telle que le carbone peut s'oxyder tout seul en présence d'eau (et de protons) ; les oxydes de platine peuvent même la favoriser d'une certaine manière, en approvisionnant le carbone en espèces  $\text{OH}_{\text{ads}}$  ou  $\text{O}_{\text{ads}}$  par rétrodiffusion (Figure 7). Au final, il est fort probable que les phénomènes de diffusion superficielle des oxydes de surface ( $\text{CO}_{x,\text{ads}}$  du carbone vers le platine pour  $0,2 < E < 0,7$  V et  $\text{OH}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{ads}}$  du platine vers le carbone pour  $E > 1$  V) jouent vraiment un rôle déterminant sur la décomposition du carbone en  $\text{CO}_2$  assistée par les nanoparticules de platine. Ce constat est renforcé par le fait qu'il a été montré que l'oxydation de Pt est associée à la quantité de Pt-O elle-même liée aux fonctionnalités du carbone [12, 13].

Ces phénomènes transitoires étant mieux compris, la partie suivante présentera l'étude de vieillissement des électrocatalyseurs Pt/C sur le long terme, par couplage *ex situ* de l'électrochimie à la microscopie électronique en transmission.



**Figure 7. (a) Rampe de potentiel par sauts de 60 s à 0,1 V en borne inférieure et 60 de 0,2 à 1,3 V en borne supérieure sur un carbone XC-72. (b) Signal de DEMS pour  $m/Z = 44$  observé. (c) Aire des pics à chaque potentiel supérieur.**

## 2. Effet du potentiel en potentiostatique

Les données des marqueurs pour les essais à potentiel constant pour des valeurs de potentiel de 0,1 V — $E_{0,1}(\chi)$  ; 0,6 V — $E_{0,6}(\mu)$  ; 0,9 V — $E_{0,9}(\mu)$  et 1,4 V — $E_{1,4}(\chi)$  sont résumées dans le Tableau 1. Comme expliqué au chapitre 2, ces données proviennent de l'exploitation des expériences de microscopie et d'électrochimie avant et après vieillissement.

Les marqueurs 1 à 7 montrent clairement l'effet du vieillissement sur les nanoparticules de platine. En particulier, l'augmentation de la proportion de particules ovales (marqueur 6) et agglomérées (marqueur 7) permet de conclure qu'un potentiel élevé favorise l'agglomération. L'observation des marqueurs 14 et 16 (données du pic de CO stripping) montre que les vieillissements — $E_{0,1}(\chi)$  et — $E_{0,6}(\mu)$  sont ceux qui présentent le moins de dégradation en électrochimie, ce que confirme la microscopie. Les diamètres évoluent peu (marqueurs 1 à 4, Tableau 1), voire diminuent pour l'essai — $E_{0,6}(\mu)$  (marqueurs 1 et 2). Il n'y a pas de dégradation majeure observée, que ce soit pour le carbone ou les nanoparticules de platine. Les données électrochimiques vont plutôt dans le sens d'une diminution en taille des particules (marqueur 16, Tableau 1), mais l'effet est très peu marqué.

**Tableau 1. Evolution des marqueurs sous l'effet du E en potentiostatique à 0,1 ; 0,6 ; 0,9 et 1,4 V (15h).**

Marqueurs	$-E_{0,1}(\chi)$	$-E_{0,6}(\mu)$	$-E_{0,9}(\mu)$	$-E_{1,4}(\chi)$
<b>Vieillessement</b>	<i>N°VI</i>	<i>N°VI</i>	<i>N°VI</i>	<i>N°VI</i>
<b>Potentiel</b>	<b>0,1 V</b>	<b>0,6 V</b>	<b>0,9 V</b>	<b>1,4 V</b>
<b>1-D Rondes (nm)</b>	2,6 (+0,1)	2,3 (-0,1)	3,5 (+1,3)	2,5 (+0,2)
<b>2-D ovales (nm)</b>	4,0 (+0,5)	3,2 (-0,1)	5 (+2,1)	3,7 (+0,6)
<b>3-D agglo (nm)</b>	6,8 (+1,8)	4,7 (+0,1)	7,3 (+2)	5,6 (+0,8)
<b>4-Dmoy part (nm)</b>	4,0 (+0,9)	3,3 (+0,1)	5,2 (+2,2)	4,0 (+0,9)
<b>5-% rondes</b>	60 (-16)	47,6 (-5)	47,9 (-14)	25,4 (-34,2)
<b>6-% ovales</b>	24 (+5)	32,4 (-3,5)	30,8 (+4,3)	49,8 (+22,7)
<b>7-% agglo</b>	16 (+10)	20 (+10)	21,4 (+10)	24,9 (+11,6)
<b>8-Nbre (%)</b>	-	-5,4	-24,5	-
<b>9-forme Histo</b>	élargit	équivalent	Très aplatis	large
<b>10-Taille grains C</b>	-	0	0	-
<b>11-Pt sur Mbr C</b>	-	Non	Non	-
<b>12-corro Mbr C</b>	-	Non	Non	-
<b>13-ECSA / TEM (cm<sup>2</sup>)</b>	-	83 (-4)	53 (-38,5)	-
<b>14-ECSA / CO (cm<sup>2</sup>)</b>	-2,5	0	-15	-26
<b>15-forme CO</b>	équivalente	équivalente	équivalente	agglomérats
<b>16-Epic CO (V)</b>	+0,013	+0,009	0,004	-0,006
<b>17-ECSA / H<sub>UPD</sub> (cm<sup>2</sup>)</b>	-9	-5	0	0 (principal)
<b>18-forme HUPD</b>	équivalente	équivalente	équivalente	Pics marqués
<b>19-Epic oxydes (V)</b>	0,002	0,003	0,001	0,001
<b>20-Double couche (mA)</b>	0	0	0,02	-0,03

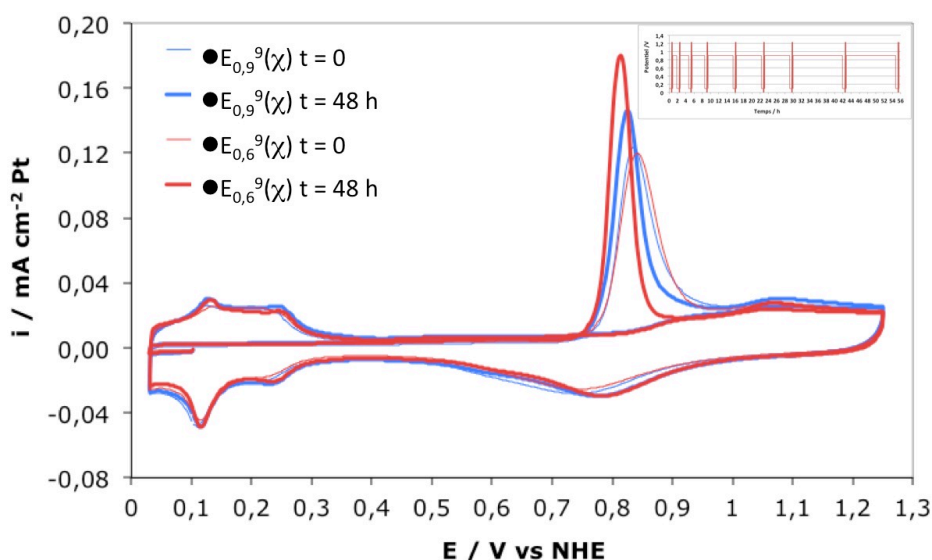
Les séquences  $-E_{0,9}(\mu)$  et  $-E_{1,4}(\chi)$  présentent le même type de dégradation mais le vieillissement à 1,4 V est plus dégradant pour le carbone (marqueur 20, Tableau 1). Les marqueurs de la microscopie montrent en outre que la proportion de particules rondes diminue particulièrement pour l'essai  $-E_{1,4}(\chi)$ , au profit des particules ovales (marqueurs 5 et 6, Tableau 1), ce qui signe indirectement la corrosion du carbone qui favorise le rapprochement des nanoparticules de platine qui y sont ancrées (la surface spécifique de carbone diminue). La perte d'ECSA montre finalement un effet rédhibitoire du potentiel au delà de 0,6 V (marqueurs 13 et 14, Tableau 1).

### 3. Effet du potentiel lors de sauts de potentiel

La Figure 8 présente les courbes de CO stripping avant et après vieillissement pour l'essai  $\bullet E_{0,9}(\chi)$  (vieillessement à 0,9 V) et  $\bullet E_{0,6}(\chi)$  (vieillessement à 0,6 V) dans des conditions proches de potentiostatiques sur 48 heures, mais avec le suivi de l'évolution des catalyseurs par CO stripping à différents temps ( $t = 1, 2, 3, 6, 12,$

18, 24, 36, et 48 heures, Figure 8). Il est bon de noter que ces caractérisations par CO stripping imposent chacune un passage au potentiel de 0,1 V puis un saut de 0,1 à 0,9 V dégradant pour le carbone (cf. § I.A). L'évolution des marqueurs est résumée dans le Tableau 2.

Les essais  $\bullet E_{0,9}(\chi)$  et  $\bullet E_{0,6}(\chi)$  ne peuvent pas être interprétés de la même manière. Ceci confirme que les mécanismes de dégradation des nanoparticules Pt/C ne sont pas les mêmes suivant que le potentiel est élevé à 0,6 V ou à 0,9 V. Le pic de CO est plus fin lors du vieillissement au potentiel le plus bas (0,6 V) ce qui traduit la présence de particules de platine plus homogènes en taille mais aussi de diamètre plus petit. L'effet sur le carbone paraît dans un premier temps équivalent (marqueur 19), tandis que la perte de surface à 0,6 V est équivalente de celle obtenue à 0,9 V, ce qui peut paraître surprenant. Toutefois l'électrochimie, qui donne une tendance moyenne de ce qui se passe à la surface du catalyseur, ne permet pas de faire une distinction fine entre les deux essais.



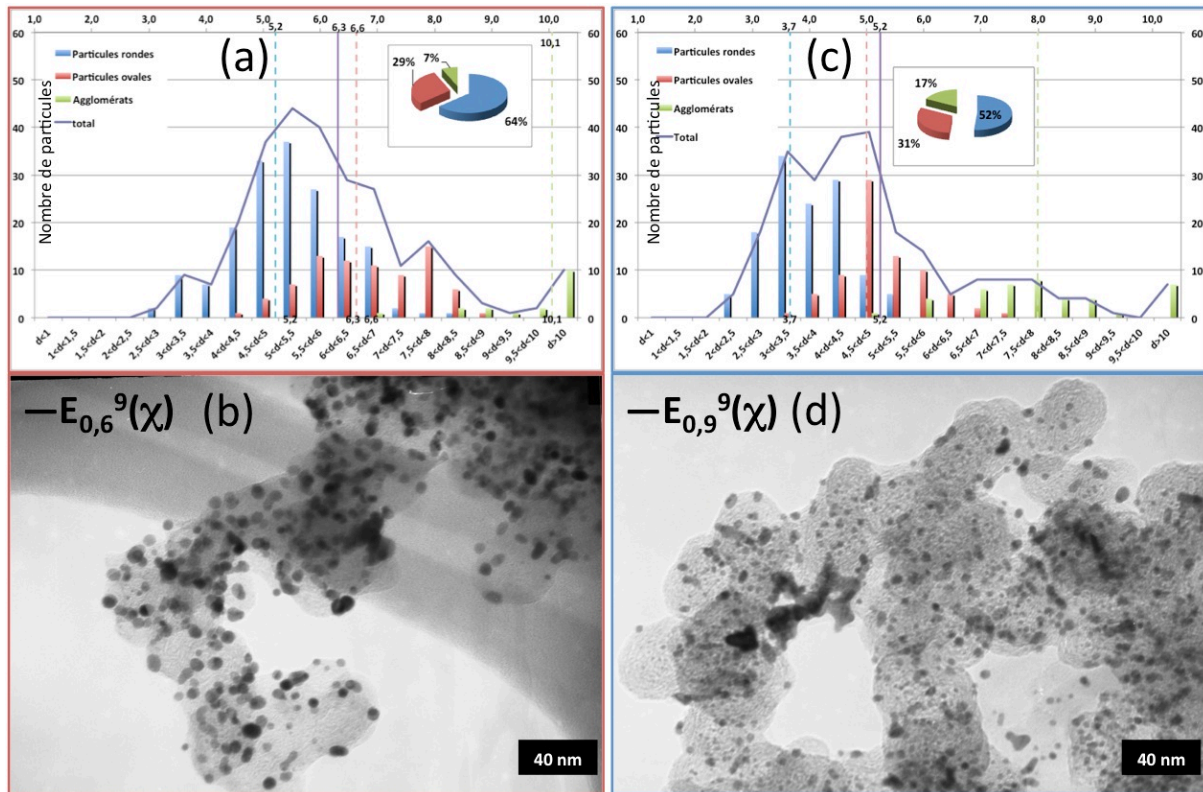
**Figure 8. Influence du potentiel de vieillissement entre l'essai à 0,9 V et l'essai à 0,6 V (48 h de vieillissement et 9 CO stripping sur échantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M sous oxygène).**

**Tableau 2. Evolution des marqueurs pour l'effet du potentiel en potentiostatique + 9 CO stripping.**

Marqueurs	● E <sub>0,6</sub> <sup>9</sup> ( $\chi$ )	● E <sub>0,9</sub> <sup>9</sup> ( $\chi$ )
<u>Vieillessement</u>	N°V	N°V
<u>Potentiel</u>	0,6 V	0,9 V
1-D Rondes (nm)	5,2 (+2,3)	3,7 (+0,8)
2-D ovales (nm)	6,6 (+2,5)	5 (+0,9)
3-D agglo (nm)	10,1 (+4,3)	8 (+2,2)
4-Dmoy part (nm)	6,3 (+2,8)	5,2 (+1,7)
5-% rondes	64 (-12)	52 (-24)
6-% ovales	29 (+10)	31 (+12)
7-% agglo	7 (+2)	17 (+12)
9-forme Histo	Centré à 6 nm	élargi (ovales)
14-ECSA / CO (cm <sup>2</sup> )	-28,3	-25
15-forme CO	Plus fin	Plus fin
16-Epic CO (V)	-0,03	-0,032
17-ECSA / H <sub>UPD</sub> (cm <sup>2</sup> )	-30,7	-20
18-forme HUPD	Plus marqué	Plus marqué
19-Epic oxydes (V)	0,04	0,013
20-Double couche (mA)	-0,03	-0,02

L'étude des marqueurs de la microscopie va permettre de différencier les mécanismes advenant dans les deux essais. A 0,6 V les marqueurs de microscopie sont représentatifs d'une maturation d'Ostwald (cf. chapitre 1 §II.B.2.a), avec une proportion de rondes (-15 %) qui ne baisse pas particulièrement, tandis que le diamètre des rondes augmente très fortement (+80 %). L'augmentation moyenne de la taille des nanoparticules est donc due essentiellement à l'augmentation de taille des rondes qui restent majoritaires, les agglomérats restants très fortement minoritaires. Ce résultat est visible dans la Figure 9-a et b pour l'essai ●E<sub>0,6</sub><sup>9</sup>( $\chi$ ). La proportion de particules rondes apparaît nettement prépondérante sur l'histogramme (Figure 9-a) tandis que l'image TEM, (Figure 9-b) montre clairement des particules rondes de diamètre plus important qu'à l'état initial. A l'inverse, la Figure 9-c et d de l'essai ●E<sub>0,9</sub><sup>9</sup>( $\chi$ ) présente un histogramme beaucoup plus hétéroclite entre les différentes familles de particules, et l'image présente une dispersion beaucoup plus hétérogène de leur morphologie. Les marqueurs du vieillissement à 0,9 V (Tableau 2) montrent une augmentation de la proportion des agglomérats très prononcée (+240 %) et une forte baisse de la proportion des particules rondes (-30 %), typique de l'agglomération (ou indirectement de la corrosion du carbone).





**Figure 9. Histogrammes de particules pour les essais (a)  $E_{0,6}^9(\chi)$  et (c)  $E_{0,9}^9(\chi)$  et images TEM (c)  $E_{0,6}^9(\chi)$  et (d)  $E_{0,9}^9(\chi)$  pour un échantillon TEC10 E50E vieilli 48 heures + 9 CO stripping dans  $H_2SO_4$  1 M.**

Nous observons donc bien une différence de mécanismes dans le vieillissement VI en fonction du potentiel appliqué. A 0,6 V, la maturation d'Ostwald est favorisée, tandis qu'à 0,9 V, le platine comme le carbone peuvent se corroder.

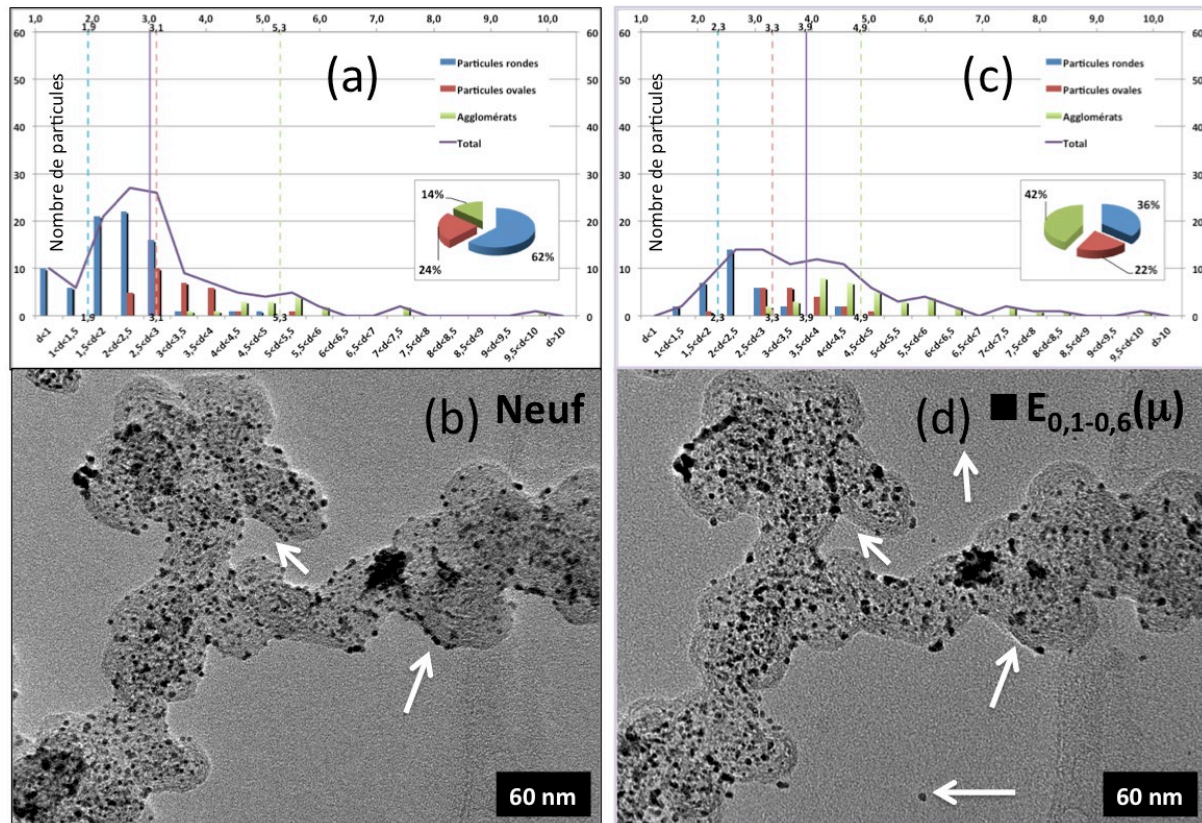
De même que précédemment, l'effet du potentiel a été observé sur le vieillissement en créneaux de potentiels entre 0,1 V comme borne inférieure et 0,6 V  $\blacksquare E_{0,1-0,6}(\mu)$ ; 0,9 V  $\blacksquare E_{0,1-0,9}(\chi)$  et 1,4 V  $\blacksquare E_{0,1-1,4}(\chi)$  comme borne supérieure (Tableau 3).

Les résultats en ILTEM et en électrochimie de l'essai  $\blacksquare E_{0,1-0,6}(\mu)$  sont présentés sur la Figure 10, les valeurs mesurées à partir de cet essai étant indiquées dans le Tableau 3. Nous observons une diminution du nombre total de particules de 25 %. Cette baisse peut être attribuée à la fois à l'agglomération (marqueurs 5 à 7), mais aussi au détachement des nanoparticules de platine de la surface du carbone, les deux pouvant provenir de la corrosion du carbone. Ces détachements sont clairement visibles sur les images ILTEM (Figure 10). Tandis que certaines particules disparaissent des grains de carbone, d'autres sont retrouvées éparpillées sur la membrane carbone de la grille TEM (flèches sur la Figure 10), de la même manière que l'ont observé Mayrhofer *et coll.* [14] qui parlent de détachement en proposant une nouvelle forme de corrosion où les nanoparticules de platine se détachent sans se corroder (ni a fortiori se redéposer). Dans la littérature, d'autres équipes ont pu observer ce phénomène dans des gammes de potentiel équivalentes à celles que nous avons

appliquées. Par exemple, More *et coll.* [15] observent ce type de phénomène en grande proportion sur des cycles entre 0,1-1,0 V.

**Tableau 3. Sauts de potentiel depuis 0,1 V jusqu'à 0,6 V ■  $E_{0,1-0,6}(\mu)$ ; 0,9 V ■  $E_{0,1-0,9}(\chi)$  et 1,4 V ■  $E_{0,1-1,4}(\chi)$  en borne supérieure.**

Marqueurs	■ $E_{0,1-0,6}(\mu)$	■ $E_{0,1-0,9}(\chi)$	■ $E_{0,1-1,4}(\chi)$
Vieillessement	N°1	N°1	N°1
Potentiel	0,1 V-0,6 V	0,1 V-0,9 V	0,1 V-1,4 V
1-D Rondes (nm)	2,3 (+0,4)	4,0 (+1,1)	5,6 (+2,7)
2-D ovales (nm)	3,3 (+0,2)	5,2 (+1,1)	6,2 (+2,1)
3-D agglo (nm)	4,9 (-0,4)	11,3 (5,5)	14,2 (+8,4)
4-Dmoy part (nm)	3,9 (+0,9)	5,2 (+1,7)	10,3 (+6,8)
5-% rondes	35,9 (-26,5)	55,2 (-20,8)	18,6 (-57,4)
6-% ovales	21,7 (-2,3)	40,2 (+21,2)	34,8 (+15,8)
7-% agglo	42,4 (+28,8)	5 (0)	46,6 (+41,6)
8-Nbre (%)	-26,4	-	-
9-forme Histo	Très plat	Shift>5 nm	Shift>agglomérats
10-Taille grains C	-	-	décomposition
11-Pt sur Mbr C	Oui	Non	oui
12-corro Mbr C	Non	?	oui
13-ECSA / TEM (cm <sup>2</sup> )	70 (-20)	-	-
14-ECSA / CO (cm <sup>2</sup> )	+21	-30	-75
15-forme CO	décalé	décalé	Pic agglomérats
16-Epic CO (V)	0.055	-0,014	-0,071
17-ECSA / H <sub>UPD</sub> (%)	-	-	-78
18-forme HUPD	Pics - marqués	Pics + marqués	Pics + marqués
19-Epic oxydes (V)	0.004	0,043	0,028
20-Double couche (mA)	0	0	-0,17

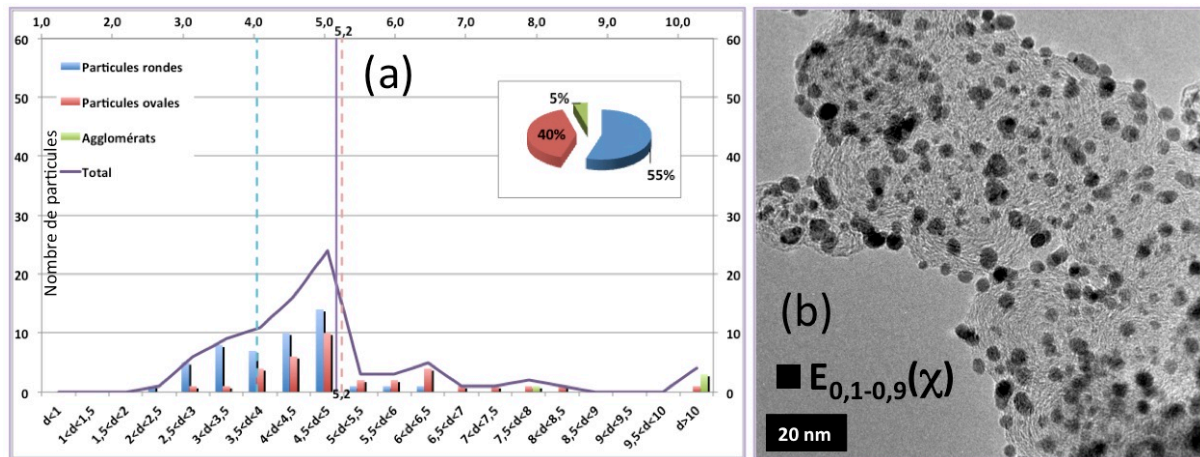


**Figure 10. Histogrammes et image réalisés en ILTEM avant (a) et (b) et après (c) et (d) le vieillissement en créneaux de potentiels entre 0,1 V et 0,6 V pour l'essai  $E_{0,1-0,6}(\mu)$  pour un échantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

Pour les essais  $E_{0,1-0,9}(\chi)$  (Figure 11 et Tableau 3) et  $E_{0,1-1,4}(\chi)$  (Figure 12 et Tableau 3) les observations ILTEM n'ont pas pu être réalisées car les zones observées avant n'ont pas pu être retrouvées après vieillissement. Nous avons cependant observé d'autres zones qui n'avaient pas été repérées dans l'état neuf. La perte de zones peut-être considérée comme un résultat en soi car représentatif, par exemple d'une corrosion sévère du carbone (y compris de la membrane carbone de la grille TEM).

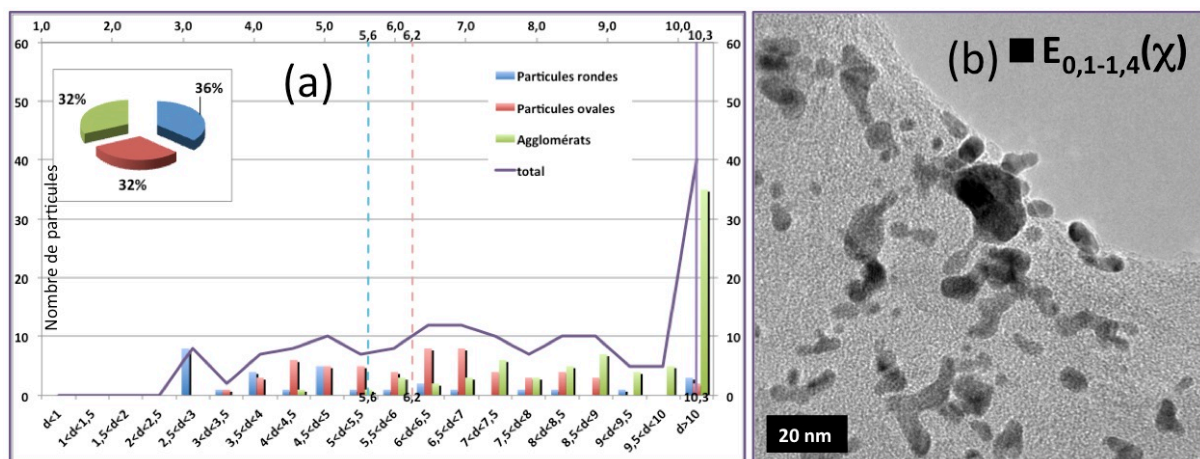
Dans le cas de l'essai  $E_{0,1-0,9}(\chi)$ , ceci est dû au déplacement des grains observés sur la membrane carbone de la grille de microscopie, ce qui peut être attribué là encore à la corrosion du carbone. Les grains de carbone ont pu être retrouvés dans des positions différentes, ne permettant pas l'observation fine des nanoparticules en ILTEM. L'échantillon vieilli est constitué d'une forte proportion de particules ovales dont la taille moyenne (5,2 nm) est égale à la taille moyenne de toutes les particules (Figure 11 et Tableau 3). Cette évolution correspond à un mécanisme de migration et coalescence des particules, mécanisme observé de manière évidente en microscopie [16], mais surtout mentionné depuis longtemps en pile [17]. Celui-ci est favorisé par le potentiel, surtout au delà de 0,8 V quand la corrosion n'est pas un phénomène dominant. Dans notre cas, il est probable que la migration advienne à 0,9 V (assistée par la corrosion transitoire du carbone, voir partie A) et la coalescence à 0,1 V, potentiel auquel les oxydes de platine formés à 0,9 V se réduisent/recristallisent (assistés par la formation d' $H_{UPD}$  à 0,1 V). Il est bon de noter aussi que l'épaisseur de la

couche d'oxyde (ainsi que la vitesse à laquelle elle va se former) est directement dépendante du potentiel supérieur  $E_{sup}$  [18].



**Figure 11. Histogrammes (a) et image TEM (b) après le vieillissement en créneaux de potentiels entre 0,1 V et 0,9 V pour l'essai  $E_{0,1-0,9}(\chi)$  pour un échantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

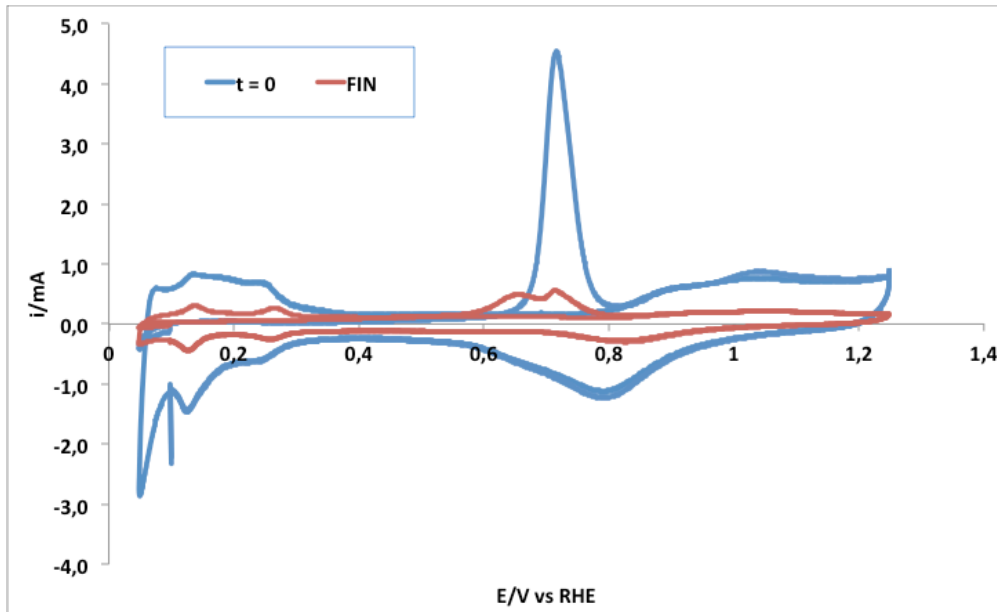
Pour l'essai  $E_{0,1-1,4}(\chi)$  (Figure 12 et Tableau 3) la totalité des zones étudiées avant vieillissement ne sont plus reconnaissables, les grains de carbone du catalyseur ayant disparu dans leur quasi-totalité. Les rares zones qui ont pu être observées sont des amas de particules de platine agglomérées sur des restes de la membrane carbone de la grille. Cet essai particulièrement agressif, a été réalisé pour constituer une limite extrême de ce que nous pouvons observer en microscopie pour des vieillissements en potentiel. L'histogramme est largement déplacé vers les grosses particules, la moyenne de taille des nanoparticules de platine étant à plus de 10 nm, limite haute de l'échelle de l'axe des abscisses (l'histogramme complet n'est pas représenté).



**Figure 12. Histogrammes (a) et image TEM (b) après le vieillissement en créneaux de potentiels entre 0,1 V et 1,4 V pour l'essai  $E_{0,1-1,4}(\chi)$  pour un échantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

Son profil est totalement plat, avec des particules de chaque famille entre 3 et 20 nm et une agglomération très prononcée. Une diminution drastique de l'ECSA (-75 %) ainsi qu'une agglomération massive des nanoparticules sont avérées. Le voltampéromètre de CO stripping (Figure 13) montre en effet que le pic

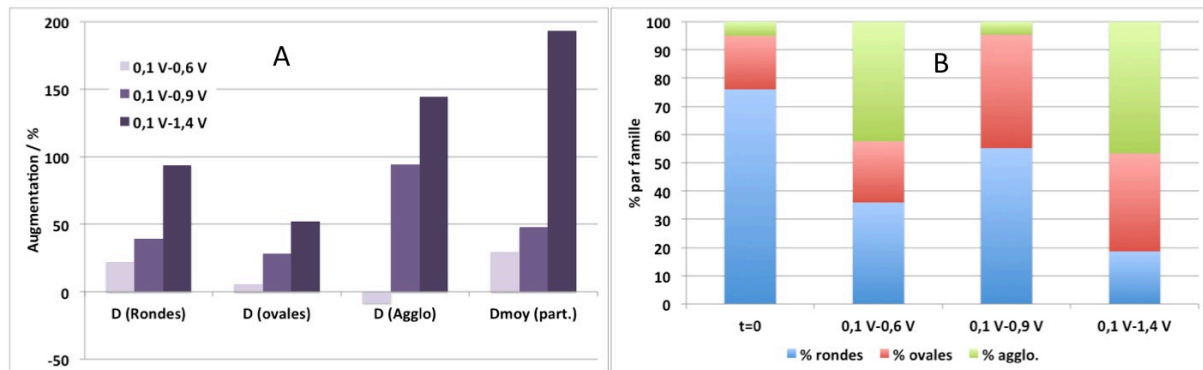
secondaire des agglomérats est d'aire identique à celle du pic des petites particules ; si ce pic est considéré comme pic principal, le shift observé est de -71 mV signe d'une augmentation drastique de la taille moyenne des nanoparticules [19]. De même, le pic de  $H_{UPD}$  est très prononcé, montrant que nous ne sommes plus en présence de très petites particules de platine (3 nm de moyenne) mais d'agglomérats de grande taille. Le signal du carbone est en outre très largement réduit comme le montre le marqueur 20 et la courbe de fin de la Figure 13. Ce résultat est équivalent à ceux de Borup *et coll.* [20] qui montrent un vieillissement très marqué pour des cycles de potentiel avec comme borne supérieure 1,5 V.



**Figure 13. CO stripping et CV conventionnelle pour l'essai ■  $E_{0,1-1,4}(\chi)$  échantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

La Figure 14 présente l'augmentation de la taille (Figure 14-A) ainsi que la proportion de chaque famille de particules (Figure 14-B) pour les 3 essais ■  $E_{0,1-0,6}(\mu)$ ; ■  $E_{0,1-0,9}(\chi)$  et ■  $E_{0,1-1,4}(\chi)$ . Il y a une relation directe entre l'augmentation du potentiel de la borne supérieure et l'augmentation du diamètre des nanoparticules, en accord avec la perte de l'ECSA (marqueur 14 Tableau 3). Plus la borne supérieure est élevée, plus les particules grossissent. Ce résultat est équivalent à ce qu'ont trouvé More *et coll.* [15]. Dans le même temps, plus la borne supérieure est élevée et plus la proportion de particules ronde diminue. Il en résulte que le diamètre moyen est de plus en plus influencé par les agglomérats quand la borne supérieure de potentiel est élevée.

Le pourcentage de particules agglomérées de l'essai ■  $E_{0,1-0,6}(\mu)$  est certes très élevé (40 %), mais le diamètre de ces mêmes particules reste petit. Par conséquent le diamètre moyen de toutes les particules n'augmente pas de manière significative. A l'opposé l'essai ■  $E_{0,1-1,4}(\chi)$  présente des diamètres qui augmentent de manière très prononcée. Il apparaît donc que les mécanismes ne sont pas les mêmes quand la borne supérieure de potentiel change, ou que leur intensité n'est pas comparable. Dans le cas présent, les différences ont probablement pour origine la corrosion beaucoup plus marquée du carbone pour ■  $E_{0,1-1,4}(\chi)$  que pour ■  $E_{0,1-0,6}(\mu)$ , ce que les sections précédentes permettent aisément de comprendre.



**Figure 14. (A) Augmentation des diamètres en fonction du potentiel et (B) proportions de chaque famille de particules.**

Pour l'essai  $\blacksquare E_{0,1-0,6}(\mu)$  Les particules rondes augmentent en taille et les petites sont remplacées par des agglomérats ou des particules ovales (Figure 14). Cette observation est compatible avec la mobilité des particules sur le support puisque le carbone ne se corrode pas exclusivement (*cf.* partie A). Cependant l'augmentation du diamètre des rondes pourrait aussi signifier une maturation d'Ostwald comme observé pour  $E_{0,6}^9(\chi)$ . De plus l'observation de la dissolution de particules ainsi que de l'apparition de particules sur la membrane carbone de la grille TEM (flèches sur la Figure 10) pourrait être dû à un détachement des particules comme cela est signalé dans la littérature [14, 21, 22]. Arenz *et coll.* [14, 21, 22] attribuent ces détachements à la corrosion du carbone. Les mesures de DEMS n'ont pourtant pas montré de corrosion massive du carbone à 0,6 V ; les particules sur la membrane carbone pourraient alors résulter d'un mécanisme de redépôt de  $Pt^{Z+}$  en Pt. Dans le cas présent, sur la durée (15 h), nous ne pouvons exclure qu'elle advienne à un rythme lent (mais non nul).

Dans le cas de l'essai  $\blacksquare E_{0,1-0,9}(\chi)$  le diamètre moyen augmente de 50% au profit des particules ovales (Figure 14), ce qui est représentatif d'un rapprochement des particules par migration et agglomération (chapitre 1 §II.B.1.b). Cependant, les mesures en DEMS montrent qu'à ce potentiel, la corrosion du carbone commence à être importante. Ainsi le mécanisme de migration/agglomération est certainement piloté par la corrosion du carbone.

Dans le cas de l'essai  $\blacksquare E_{0,1-1,4}(\chi)$  les particules rondes disparaissent presque totalement au profit des agglomérats, tandis que la taille de ces derniers augmente fortement (Figure 14). Ceci explique l'augmentation très importante du diamètre moyen des nanoparticules dans cet essai (+200 %). Dans ce dernier cas, la corrosion du carbone est le phénomène majeur qui advient, ce qui a été validé par les expériences DEMS. La structure du carbone et la morphologie des nanoparticules de platine est équivalente à celle observée au chapitre 3 §I.A, lors de destruction importante du carbone sous le faisceau d'électron. Dans ce cas nous avons clairement vu que c'est la diminution du grain de carbone qui a induit le rapprochement et une coalescence des nanoparticules (le faisceau réducteur d'électrons induisant la coalescence des agglomérats).

#### 4. Conclusions

Les résultats de DEMS, de microscopie et d'électrochimie montrent une influence majeure du potentiel imposé sur la dégradation du catalyseur, mais aussi que les mécanismes ne sont pas les mêmes pour tous les potentiels. En dessous de 0,7 V la corrosion du carbone et du platine sont négligeables et les mécanismes de migration/coalescence et de maturation d'Ostwald sont prédominants. Entre 0,7 et 1 V la corrosion du carbone commence et a probablement un rôle sur la dégradation, ce qui conduit à de la migration/coalescence des particules ou de la maturation d'Ostwald, au moins pour les potentiels < 0,9 V. La corrosion du carbone est bien entendu favorisée à potentiel élevé et devient réhibitoire au dessus de 1 V [23] [7] et est dépendante de l'augmentation du potentiel [20] (Figure 1 et Figure 3). Il a de plus été montré que la corrosion est augmentée si à un potentiel élevé sont associés des sauts périodiques à un potentiel suffisamment bas (Figure 1) ce qui est confirmé par la littérature [5, 24].

#### B. Période des sauts de potentiel

Le vieillissement de référence est défini par la période  $T$  qui se compose d'un temps au potentiel inférieur ( $t_{\text{inf}}$ ) et un temps au potentiel supérieur ( $t_{\text{sup}}$ ), aux bornes supérieures ( $E_{\text{sup}}$ ) et inférieures ( $E_{\text{inf}}$ ) de potentiel (chapitre 1 § I.C). La période des sauts de potentiel a une influence majeure dans la dégradation du catalyseur. En effet dans un laps de temps total de vieillissement donné, le nombre de sauts de potentiels peut varier de manière significative en fonction de la période.

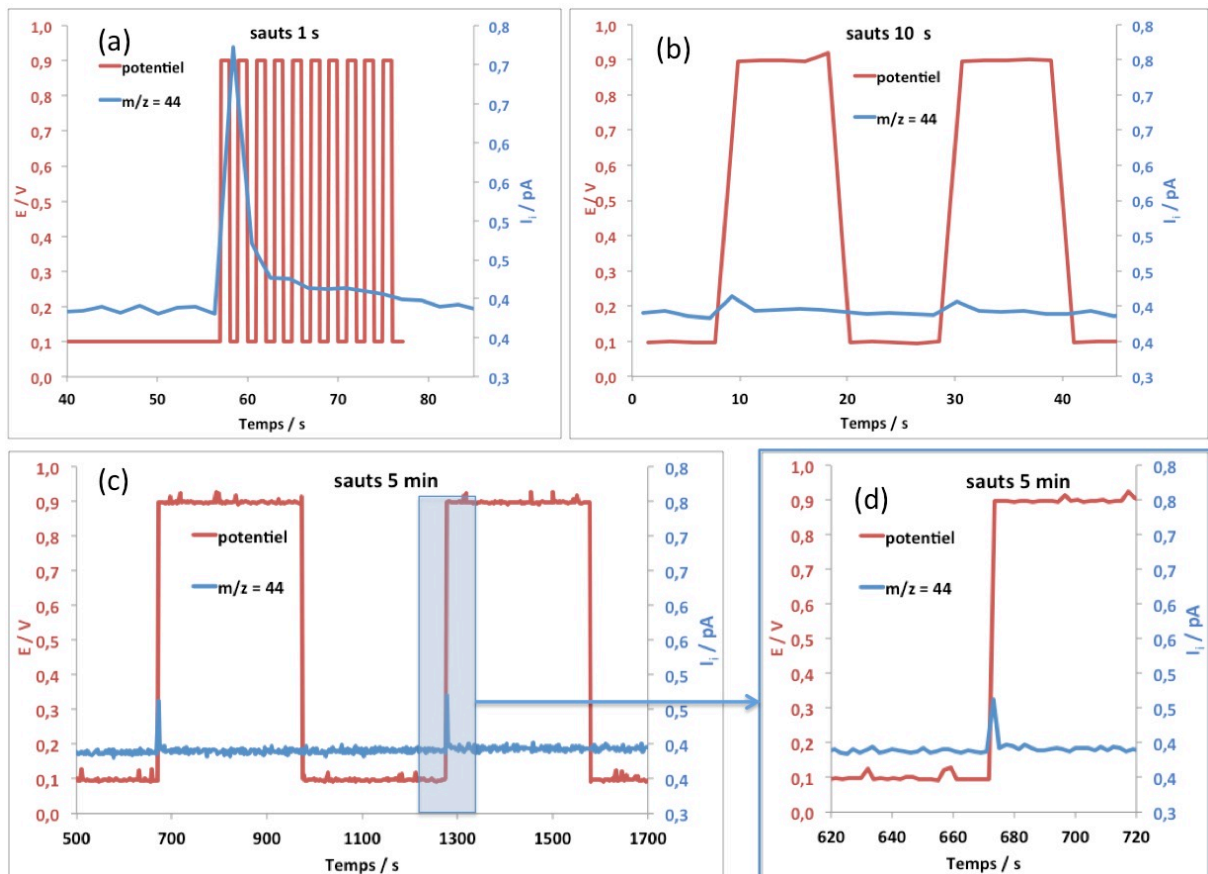
##### 1. Effet du temps passé à 0,1 V et 0,9 V

La Figure 15, présente trois expériences de DEMS dont le but est de montrer l'influence du temps passé à 0,9 V (par saut), avec des sauts de potentiel entre 0,1 et 0,9 V de périodes différentes. La première courbe (Figure 15 –a) présente 10 étapes de 1 secondes (période de 2 s). Cependant pour chaque série, le spectromètre de masse ne donne en apparence que la réponse globale comme s'il s'agissait d'un seul saut de 10 s. Ce résultat peut certes s'expliquer par un temps de réponse trop long du DEMS. Néanmoins, nous pensons que la raison principale de cette décroissance monotone du signal  $m/Z = 44$  découle plutôt de la cinétique lente de réduction des oxydes de platine. A partir du premier saut à 0,9 V, le platine se couvre graduellement de PtOH/PtO sans que les sauts de 1 seconde à 0,1 V ne permette de les réduire. Au final, la surface de platine oxydé ne peut plus assister la corrosion du carbone en  $\text{CO}_2$ , et le signal  $m/Z = 44$  s'estompe. La deuxième courbe (Figure 15 –b) correspond à des paliers de 10 secondes. Elle montre un pic moins élevé que celui du cas (a) lorsque le potentiel est à 0,9 V. Sur la dernière courbe (Figure 15 –c) avec des sauts de 5 min (période de 10 minutes), le signal de  $m/Z = 44$  présente un saut important lors du passage à 0,9 V comme le montre le zoom de la courbe (Figure 15 –d). Ces trois expériences ont été réalisées dans l'ordre présenté sur le même échantillon. Entre chaque expérience, le catalyseur est maintenu quelques secondes à 0,1 V, sauf pour la première (période de 2 s) avant laquelle le potentiel est maintenu plusieurs minutes à 0,1 V.

Le résultat de la seconde expérience (sauts de 10 s) ne correspond pas aux attentes. En effet les trois expériences sont réalisées dans les mêmes conditions. Les réponses du signal DEMS pour les expériences avec des périodes de 1 seconde et 5 minutes sont importantes et l'aire des pics lors du passage à 0,9 V de l'essai à

10 s devrait être située entre celle des essais 1 s et 5 min. La réponse de  $m/z = 44$  pour la période de 10 secondes est particulièrement faible, alors que l'expérience se situe entre les expériences 1 s et 5 min en terme de durée mais aussi au cours du temps. Or celles ci présentent toutes deux des signes importants de corrosion du carbone. Il est possible que le carbone se passive au cours du temps et que les groupements de surface deviennent en conséquence de plus en plus difficiles à oxyder.

Ce comportement indiquerait que le facteur le plus important n'est pas le temps passé à 0,9 V (ce à quoi nous nous attendions) mais le temps passé à 0,1 V comme le notent Yasuda *et coll.* [25, 26]. En effet 10 secondes suffisent pour enregistrer un signal fort mais la différence notable des trois expériences est le conditionnement avant la première étape de 0,9 V. La première étape de 1 s (Figure 15 –a) se produit après une longue période à 0,1 V, car il est le premier de la série comme expliqué plus haut. La première étape de 10 s (Figure 15 –b) arrive au bout de 10 s à 0,1 V juste après la dernière étape de 1 s et la première étape de 5 minutes à 0,9 V (Figure 15 –c) arrive après 5 minutes à 0,1 V.

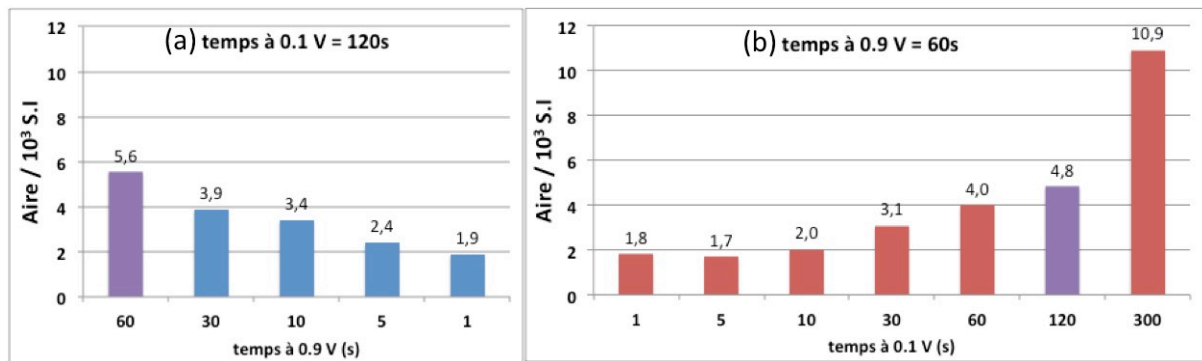


**Figure 15. Mesures DEMS du signal  $m/z = 44$  pour différentes périodes,  $T$ , de sauts 0,1-0,9 V pour  $T = 1$  s (a),  $T = 10$  s (b) et  $T = 5$  minutes (c et d). Echantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

Des essais plus précis ont été menés afin de mieux rendre compte de ce phénomène. Pour ce faire, le temps passé à chaque potentiel varie de 1 s à 300 s pour 0,1 V (Figure 16-b) et de 1s à 60 s pour 0,9 V (Figure 16-a). Les valeurs d'aire de pic mesurées sont moyennées sur 10 pics sans compter le premier qui est faussé

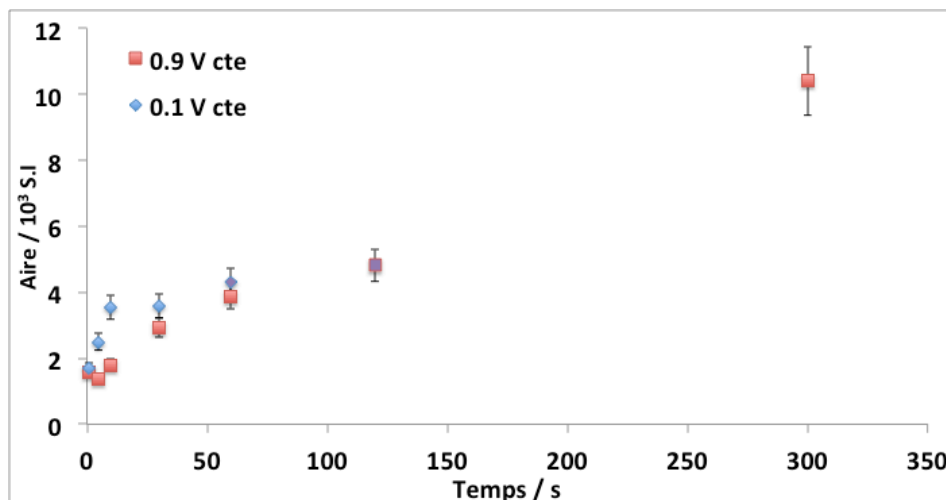


par le temps de stabilisation à 0,1 V précédant l'essai. Les courbes sont enregistrées sur le même échantillon dans l'ordre présenté dans la Figure 16 de gauche à droite. En violet est représenté l'essai 120 s à 0,1 V suivi d'un saut de 60 s à 0,9 V qui est reproduit au début (Figure 16-a) et à la fin (Figure 16-b) de l'expérience. Pour cet essai, nous trouvons à la première mesure une aire de 5,6 et après l'ensemble des essais une aire de 4,8. Cette baisse de 12 % de la valeur de l'aire du pic  $m/Z = 44$  est compatible avec les dizaines de sauts de potentiel subis par l'échantillon ce qui a certainement réduit la surface des grains de carbone entre les deux mesures.



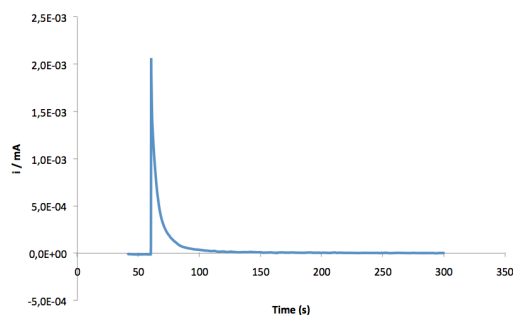
**Figure 16. Moyenne de l'aire des pics sur 10 sauts du signal de DEMS pour  $m/Z = 44$  observé pour différentes valeurs de  $t_{sup}$  (a) et  $t_{inf}$  (b) échantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

Le graphe de la Figure 17, qui résume les résultats de la Figure 16 sur un seul graphe permet de voir que le temps passé à chaque potentiel a une importance capitale.



**Figure 17. Moyenne de l'aire des pics sur 10 sauts du signal de DEMS pour  $m/Z = 44$  observé pour différentes valeurs de  $t_{inf}$  et  $t_{sup}$ . Echantillon TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

La **courbe bleue** correspond à l'influence du temps passé à 0,9 V pour  $t_{inf} = 120$  s à 0,1 V, qui est un potentiel réducteur pour le platine. Elle montre qu'il faut un certain temps pour oxyder le carbone. En dessous de 10 s à 0,9 V on ne mesure qu'une partie du pic, la quantité de  $CO_2$  détectée est très faible. Au dessus de 10 s on atteint un palier montrant que l'oxydation est initialement rapide mais transitoire, de l'ordre de 10 s. Ce résultat est confirmé par la réponse en courant observée à chaque palier à 0,9 V qui tend vers 0 au bout de 10 s comme le montre la Figure 18.



**Figure 18. Courbe de  $I$  vs. temps lors du passage de 0,1 à 0,9 V vs. RHE.**

La **courbe rouge**, correspond à l'influence du temps passé à 0,1 V pour  $t_{sup} = 60$  s à 0,9 V (potentiel oxydant pour le platine et le carbone de l'échantillon). Elle montre que le temps de réduction a un effet majeur sur la corrosion. Entre 1 s et 10 s à 0,1 V la corrosion du carbone est faible, ce qui montre que le temps nécessaire à la réduction du Pt/C est supérieur à 10 s. Par contre au dessus de 10 s la corrosion du carbone augmente régulièrement sans présenter de limite jusqu'à 300 secondes.

Cela confirme qu'il faut du temps au système pour se réduire à 0,1 V ; la limite inférieure semble être de l'ordre de 10 secondes. Mais plus ce temps à bas potentiel sera allongé, plus le catalyseur aura le temps de se réduire (donc de se dé-passiver) et ainsi il pourra oxyder le carbone à  $E_{sup} = 0,9$  V. Si le temps est de plus de 10 secondes à  $E_{sup}$  la quasi totalité du carbone oxydable sera oxydé. Le nombre de sauts aura aussi une importance primordiale lors d'un vieillissement, car la corrosion apparait sur le saut de potentiel croissant, le temps passé à chaque palier déterminera le taux de vieillissement. Un vieillissement de 12 h, 0,1 V (60 s) / 0,9 V (60 s) sera moins agressif que 0,1 V (110 s) / 0,9 V (10 s), car le temps passé à 0,1 V est plus déterminant que celui passé à 0,9 V.

Le rôle majeur du temps passé à  $t_{inf} = 0,1$  V peut s'expliquer par le caractère réducteur de ce potentiel pour le platine et le carbone. Plus le temps passé à ce potentiel est long, plus la régénération de la surface de platine est favorisée. En outre, à 0,1 V les groupements passivants du carbone peuvent aussi se réduire (dépassivation, phénomène lent). Ainsi l'oxydation du carbone à 0,9 V est catalysée par la promotion d'une nouvelle surface de platine nu. Plus le platine est nu (non oxydé), plus la corrosion du carbone est élevée et crée très rapidement des  $CO_x$  non passivant qui peuvent diffuser sur le platine et donner  $CO_2$ . Mais à 0,9 V le platine se recouvre d'oxydes et se passive (phénomène rapide). Il ne catalyse plus la corrosion du carbone une fois recouvert [27], ce qui adviendrait au bout d'environ 10 s à 0,9 V (Figure 15 et Figure 16).

## 2. Effet de la période des sauts sur les données électrochimiques

Les expériences des tableaux suivants donnent l'évolution des marqueurs d'électrochimie pour les vieillissements en potentiel rencontrés dans la littérature que sont les créneaux (Tableau 4) et les CV (Tableau 5). Pour ces deux vieillissements de 15 h des périodes choisies arbitrairement de 2, 20, 40 et 120 secondes ont été imposées pour observer l'effet de la période des sauts. Dans ces expériences, seuls les résultats en électrochimie ont été analysés.

**Tableau 4. Etude de la variation de la période pour vieillissement en créneaux 0,1-0,9 V sur TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

Marqueurs	■ $E_{2s}(\chi)$	■ $E_{20s}(\chi)$	■ $E_{40s}(\chi)$	■ $E_{120s}(\chi)$
<b>Période <math>T</math></b>	2 s	20 s	40 s	120 s
<b>Vieillissement</b>	N°I	N°I	N°I	N°I
<b>14-ECSA / CO (<math>cm^2</math>)</b>	-32 %	-32 %	-28,2 %	-26,5 %
<b>15-forme CO</b>	symétrique	symétrique	symétrique	symétrique
<b>16-Epic CO (V)</b>	-0,022	-0,126	-0,012	-0,014
<b>17-ECSA / <math>H_{UPD}</math> (<math>cm^2</math>)</b>	+0,028	+0,051	+0,026	+0,025
<b>18-forme HUPD</b>	+facetté	+facetté	+facetté	+facetté
<b>19-Epic oxydes (V)</b>	-0,05	-0,04	-0,25	-0,02

**Tableau 5. Etude de la variation de la période pour vieillissement en CV entre 0,1 et 0,9 V sur TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.**

Marqueurs	▲ $E_{2s}(\chi)$	▲ $E_{20s}(\chi)$	▲ $E_{40s}(\chi)$	▲ $E_{120s}(\chi)$
<b>Période <math>T</math></b>	2 s	20 s	40 s	120 s
<b>Vieillissement</b>	N°II	N°II	N°II	N°II
<b>14-ECSA / CO (<math>cm^2</math>)</b>	-17 %	-23 %	-20 %	-17,5 %
<b>15-forme CO</b>	symétrique	Asymétrique	symétrique	symétrique
<b>16-Epic CO (V)</b>	-0,013	-0,113	-0,008	-0,011
<b>17-ECSA / <math>H_{UPD}</math> (<math>cm^2</math>)</b>	0,019	0,054	+0,033	+0,016
<b>18-forme HUPD</b>	+facetté	+facetté	+facetté	+facetté
<b>19-Epic oxydes (V)</b>	0	-0,04	-0,36	-0,06

Les résultats de perte d'ECSA sont résumés dans la Figure 19-a qui présente pourcentage de pertes de l'ECSA mesurée par CO stripping en fonction de la période de l'essai,  $T$  en secondes. En triangle sont représentés les pertes pour les vieillissements en CV et en carré les pertes pour les vieillissements en créneaux. Il apparaît que les pertes sont toujours supérieures de 10 % pour les essais en créneaux par rapport aux essais en CV. Mitsushima *et coll.* trouvent des résultats inverses dans [8]. Cependant, les bornes utilisées sont largement décalées vers les hauts potentiels par rapport à nos expériences ils ont choisi des valeurs de  $E_{inf} = 0,5$  V et  $E_{sup}$  variant de 1,5 à 2,4 V. De plus leurs courbes se croisent au point le plus bas ( $E_{sup} = 1,5$  V Figure 20) pouvant laisser imaginer que les résultats sont inversés à potentiel inférieur, à l'instar de nos observations.

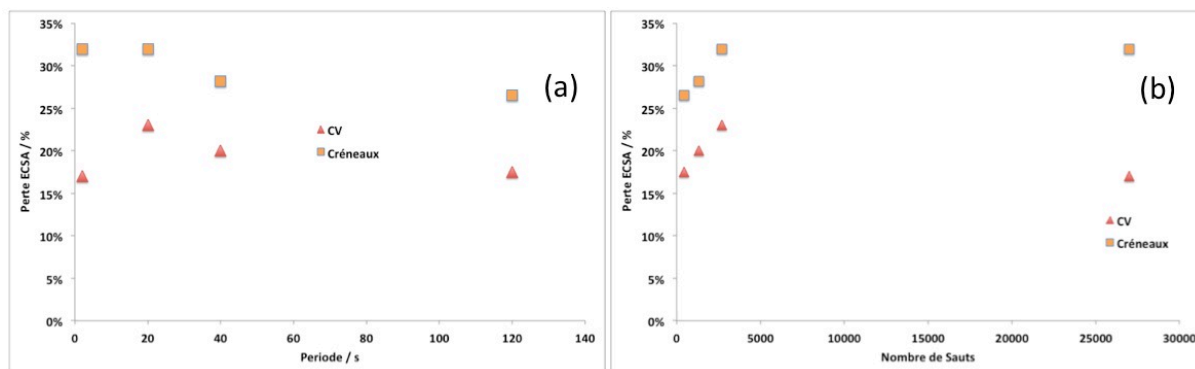


Figure 19. Perte de l'ECSA pour les vieillissements en créneau et en CV par rapport à la période (a) et au nombre de sauts (b). Expérience de 15 h sur TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M.

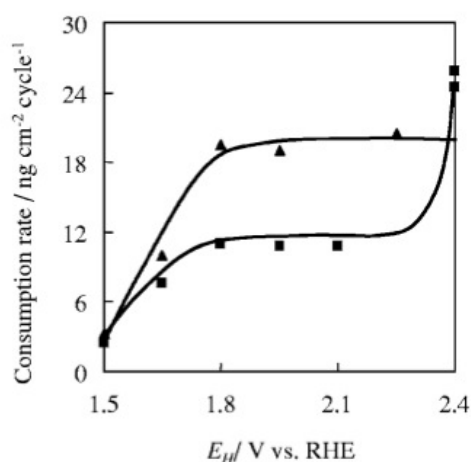


Figure 20. Taux de consommation de Pt en fonction de  $E_{sup}$  avec  $E_{inf} = 0,5\ V$  vs. RHE à  $40^\circ C$  dans  $1\ M\ H_2SO_4$  pour un vieillissement type I (créneaux) à  $50\ Hz$  –carrés- et un vieillissement type II (CV) à  $100\ V\ s^{-1}$  (25–50 Hz) –triangles- [8].

De plus, les pertes sont maximales pour un palier de 20 s pour les CV, et pour des paliers de 2 à 20 s pour les vieillissements en créneaux.

Dans cette série (Tableau 4 et Tableau 5), la perte d'ECSA peut être représentée soit en fonction du nombre de sauts soit de leur période. Le Tableau 6 présente les équivalences entre la période imposée, le nombre de sauts engendré, et la vitesse de balayage équivalente pour les essais en cyclage.

Tableau 6. Equivalences entre période, nombre de sauts et vitesse de balayage pour des essais de 15 h.

Essai	Temps	Période	Nombre de sauts	Vitesse de balayage
▲ $E_{120s}(\chi)$	15 h	120 s	450	$13\ mV\ s^{-1}$
▲ $E_{40s}(\chi)$	15 h	40 s	1350	$40\ mV\ s^{-1}$
▲ $E_{20s}(\chi)$	15 h	20 s	2700	$80\ mV\ s^{-1}$
▲ $E_{2s}(\chi)$	15 h	2 s	27 000	$800\ mV\ s^{-1}$

Suite au Tableau 6, la Figure 19-b présente les mêmes résultats que la Figure 19-a (ECSA calculée par CO stripping) mais rapportés au nombre de sauts subis par l'échantillon. Cette représentation permet de comparer nos données avec celles de la littérature généralement exprimées en fonction du nombre de sauts. L'effet du nombre de sauts est clairement visible (Figure 19-b) et en particulier lorsque le nombre de sauts est faible. Ce résultat confirme la littérature [28, 29].

Pour les vieillissements en créneaux, au delà de quelques milliers de sauts, il n'y a plus d'effet majeur de l'augmentation du nombre de sauts. Ceci confirme les résultats obtenus dans la Figure 17 du I.B.1. qui montrent que quand le temps passé à chaque potentiel est trop faible, un état d'oxydation stable en surface du Pt/C est atteint (le platine n'a pas le temps de se réduire, et ainsi n'a pas la possibilité d'oxyder le carbone à haut potentiel).

En CV l'effet est plus marqué et un trop grand nombre de sauts n'augmente pas le vieillissement mais l'atténue. Il faut noter qu'une période de 2 s est équivalente à 27 000 sauts et à une vitesse de balayage de 800  $\text{mV s}^{-1}$  (Tableau 6), largement supérieure aux valeurs utilisées habituellement dans la littérature. Nous pensons que cette vitesse est trop rapide pour permettre au système d'osciller entre un état réduit et un état oxydé, un état métastable est atteint rapidement et se maintient durant toute la durée du traitement. Ceci va toujours dans le sens d'un mécanisme lent pour la réduction du platine mais surtout dans le sens d'un rôle majeur de cette réduction dans le processus de vieillissement par oxydation du carbone.

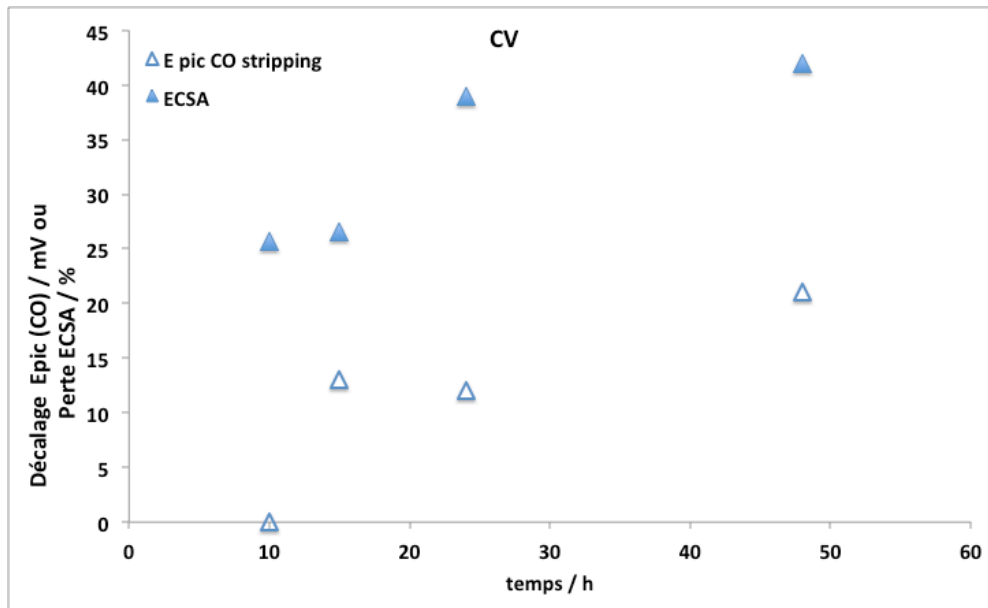
### 3. Conclusions

Dans le cas de vieillissement en sauts en potentiel, les paramètres qui ont une forte influence sur la dégradation des Pt/C sont d'une part le temps passé au potentiel le plus bas et d'autre part le nombre de sauts imposés. Le potentiel le plus bas est lié à la réaction de réduction des oxydes qui est lente. Le nombre de sauts à potentiel élevé va induire la dégradation qui sera d'autant plus importante que le temps passé à un potentiel réducteur sera long. Le transitoire d'oxydation du carbone en  $\text{CO}_2$  à haut potentiel n'excède pas 10 s (à 0,9 V), temps au bout duquel les oxydes de platine passivent la surface et inhibent la catalyse de la corrosion du carbone.

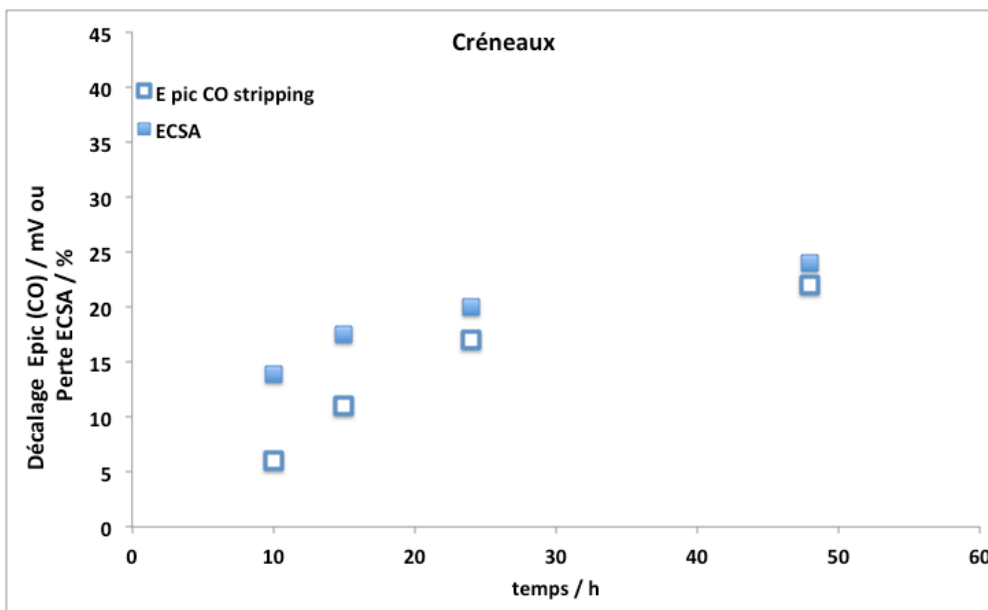
### C. Durée du vieillissement

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'effet de la période des sauts (ou nombre de sauts) sur une durée de vieillissement de 15 heures. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet de la durée du vieillissement dans le cas de sauts de potentiel de 60 secondes ou de CV équivalentes. A première vue, il apparaît que plus le catalyseur subit un vieillissement long, plus il est dégradé. Cependant pour vérifier le bien fondé de cette hypothèse et choisir les temps de vieillissement les plus pertinents, nous avons réalisé une étude sur des temps de vieillissement de 10, 15, 24 et 48 heures pour des vieillissements en créneau et en CV. La Figure 21 en triangles, présente les résultats des vieillissements en CV. La Figure 22 en carrés présente le vieillissement en créneaux. La perte en % de l'ECSA est représentée en signe plein et le décalage en mV du potentiel de pic de CO stripping en signe vide, en fonction de la durée de l'essai en heures. Chaque point

provient d'un échantillon différent afin de découpler les résultats de l'effet de la caractérisation par CO stripping comme nous l'avons vu au chapitre 3 §II.C.



**Figure 21. Perte en % de ECSA (triangle plein) et du potentiel du pic de CO stripping (triangle vide) pour les vieillissements en CV sur TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M..**



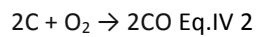
**Figure 22. Perte en % de ECSA (carré plein) et du potentiel du pic de CO stripping (carré vide) pour les vieillissements en créneaux sur TEC10 E50E dans  $H_2SO_4$  1 M..**

Dans les deux cas l'augmentation de la dégradation en fonction de la durée de vieillissement est bien observée. Un détail apparaît cependant ; la vitesse de vieillissement (pertes d'ECSA et décalage de  $E_{pic}$ ) n'est pas constante au cours du temps. Les pertes de performances sont plus rapides au début puis se réduisent par la suite pour atteindre une asymptote horizontale. Ce résultats sont semblables à ceux observés dans la littérature [30-32] ; par exemple More *et coll.* [33] ont montré en ILTEM une baisse du taux de corrosion en fonction du temps lors d'un test à 1,5 V pendant 1500 minutes en pile. Perez-Alonso *et coll.* [28] observent

également en ILTEM un changement de mécanisme entre 3000 (coalescence) et 30 000 cycles (dissolution) de 0,6 à 1,1 V ce qui va dans le même sens.

Ceci peut s'expliquer par 2 phénomènes :

-Un **effet de morphologie du carbone**. Le carbone support est composé de régions amorphes et de régions graphitisées. Les régions amorphes vont se corroder plus facilement au début du vieillissement. Une fois celles-ci disparues, les régions graphitisées seront plus difficiles à corroder, ralentissant en partie la dégradation. Deux phases sont observées. Il est généralement admis que la phase I (taux élevés de la corrosion du carbone) est due à la formation d'oxydes de surface du carbone et/ou au dégazage des oxydes gazeux de la surface des oxydes (Eq.IV 3), et la phase II (faible taux de la corrosion du carbone) est due à la formation directe d'oxydes gazeux  $\text{CO}_2$  ( Eq.IV 1) et peut-être de  $\text{CO}$  ( Eq.IV 2), le  $\text{CO}$  généré pouvant ensuite s'oxyder en  $\text{CO}_2$ ) [30, 31, 33].



-Un **effet de taille des nanoparticules** de platine. Quand la taille des nanoparticules augmente, leur stabilité augmente aussi. Ainsi des particules grossies par le mécanisme de dégradation sont plus stables que les particules petites de départ. De plus un effet d'hétérogénéité apparaît. Les particules sont hétérogènes au début du vieillissement et tendent vers une répartition homogène si le vieillissement est long. Or, des particules homogènes et grosses sont moins sujettes au mécanisme de mûrissement d'Ostwald.

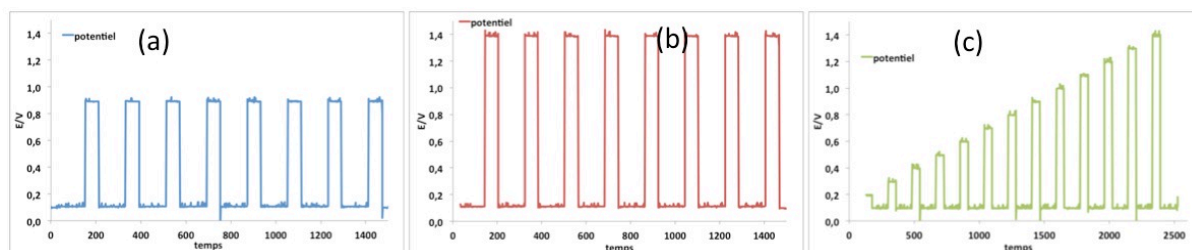
La dégradation augmente donc avec les temps, mais les mécanismes ne sont pas les mêmes tout au long du vieillissement car la structure des matériaux change, ce qui a pour effet principal de ralentir la dégradation en stabilisant le Pt/C [34].

### D. Différences entre les catalyseurs.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, § III.B., le choix du catalyseur de référence s'est porté sur le Tanaka TEC10 E50E. Cependant certaines mesures ont été réalisées sur des catalyseurs E-tek et Johnson Matthey, afin de valider des mécanismes (§I.D.1.) et d'observer la corrosion du carbone (§I.D.2.) sur différents supports carbonés. Nous verrons dans cette partie les différences entre ces catalyseurs

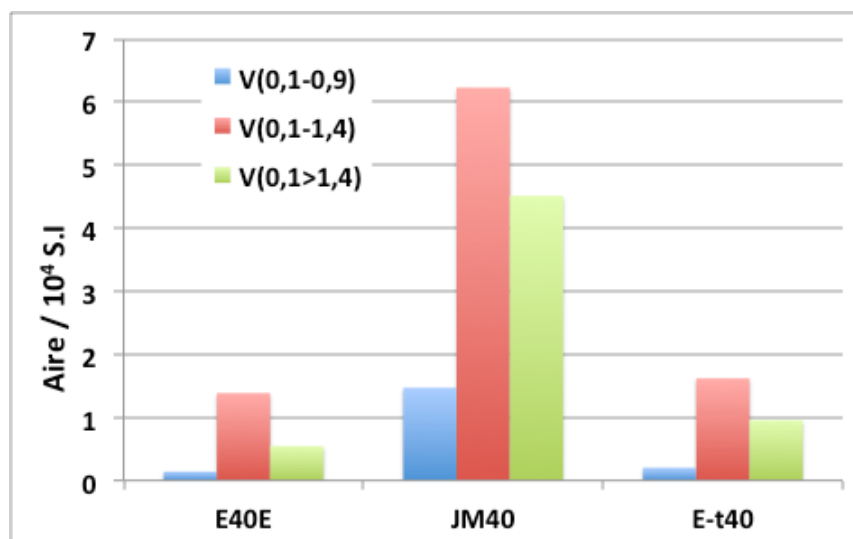
#### 1. Comparaison en DEMS de 3 catalyseurs commerciaux

Pour comparer l'effet du substrat carbone, trois catalyseurs commerciaux de chargements égaux ont été choisis. Un catalyseur de chez Tanaka, le TEC10 E40E, un Johnson Matthey et un E-tek, tous trois d'un chargement de 40 % en masse de platine sur carbone. Des encres de ces catalyseurs ont été préparées de manière équivalente pour un suivi de la corrosion en DEMS. Les vieillissements imposés à ces catalyseurs, décrits dans le chapitre 2, sont rappelés dans la Figure 23.



**Figure 23. Vieillissements électrochimiques imposés aux catalyseurs. (a) des sauts de potentiel entre 0,1-0,9 V, (b) des sauts de 0,1-1,4 V et (c) pour une montée en créneaux de 0,1 à 1,4 V en fonction du temps.**

Pour les deux premières expériences (Figure 23 a et b) nous retiendrons la valeur de la moyenne du signal DEMS sur 10 sauts de potentiel. Pour le troisième (Figure 23 c) nous gardons le maximum atteint par le signal DEMS  $m/Z = 44$  pour le saut à 1,4 V. Les résultats sont donnés dans la Figure 24. Il apparaît pour chaque catalyseur que le rapport des signaux DEMS entre les trois vieillissements est conservé. En moyenne, le vieillissement 0,1-1,4 V est 7 fois plus agressif que le vieillissement 0,1-0,9 V, lui-même 4 fois moins agressif que le vieillissement en rampe.

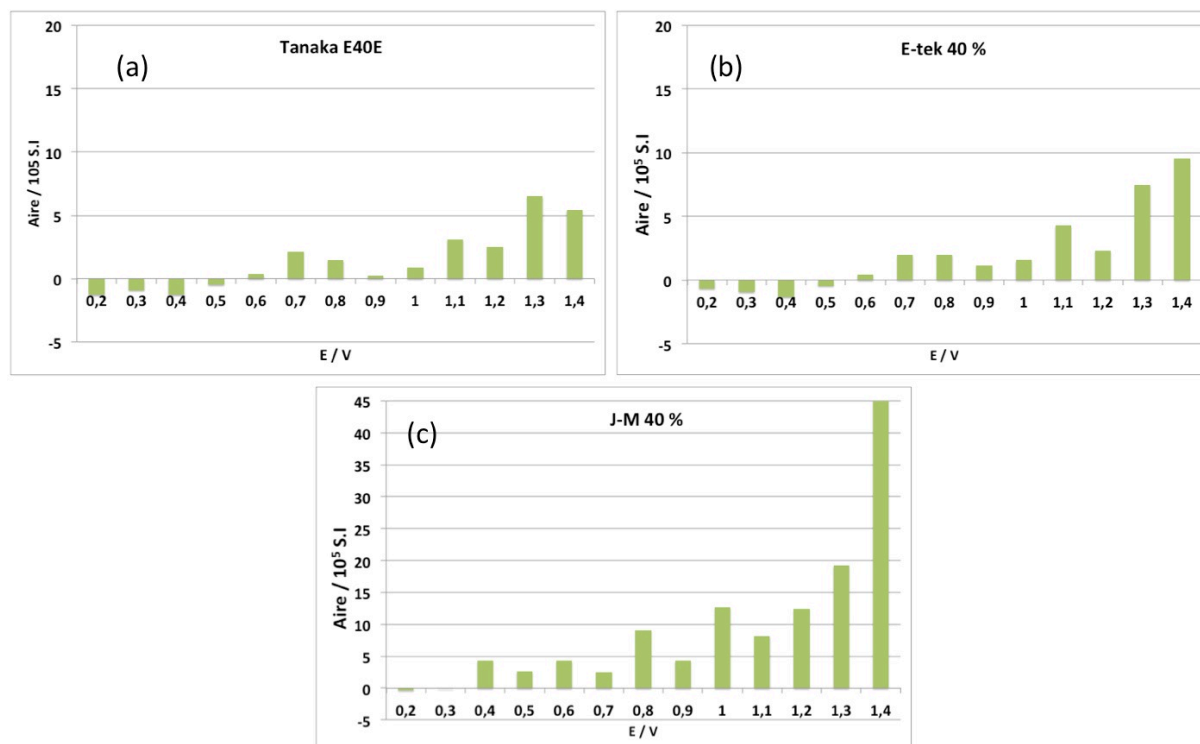


**Figure 24. Déchargement de CO<sub>2</sub> (du signal  $m/Z=44$ ) pour 3 vieillissements sur les catalyseurs Tanaka E40E, Johnson Matthey 40 % et E-tek 40 %. Bleu : moyenne pour des sauts 0,1-0,9 V ; rouge : moyenne pour des sauts de 0,1-1,4 V et vert : maximum pour une montée en créneaux de 0,1 à 1,4 V.**

Les résultats montrent que le Johnson Matthey est en moyenne 8 fois plus corrodé que le Tanaka tandis que le E-tek est en moyenne 1,5 fois plus corrodé que le Tanaka.

Dans le cas du 3<sup>ème</sup> test (sauts de potentiel d'amplitude croissante, Figure 23 c) nous avons représenté la valeur de l'aire de chaque pic de la borne supérieure du saut de potentiel, Figure 25. Le comportement de chaque catalyseur est équivalent à ce qui a été décrit au début de ce chapitre (§1.A.1). Cependant alors que le premier régime de corrosion débute bien vers 0,7 V pour le Tanaka (Figure 25-a) et le E-tek (Figure 25-b) comme remarqué au §1.A.1 ; il débute bien plus tôt (0,4 V) pour le Johnson Matthey (Figure 25-c). De plus, l'augmentation du dégagement de CO<sub>2</sub> à 1,4 V pour ce catalyseur est particulièrement forte (plus de 2 fois la valeur à 1,3 V).





**Figure 25. Aire des pics du signal  $m/z = 44$  lors de la rampe de potentiel pour les catalyseurs Pt/C Tanaka, Johnson Matthey et E-tek chargé à 40 % en platine.**

Proportionnellement, le Tanaka apparaît donc comme très résistant aux tests de vieillissement que nous avons conduits. A l'inverse, le Johnson Matthey est de toute évidence le catalyseur qui se dégrade le plus fortement lors de sollicitations en potentiel. Cette différence vient du type de carbone utilisé pour le support des nanoparticules de platine [7, 33, 35-38], et donc des groupements à sa surface (qui dépendent du traitement thermique et chimique que le fabricant lui fait subir [39, 40]) Nous ne pouvons cependant approfondir ces aspects, car ni Tanaka, ni Johnson Matthey ne donnent accès à leur carbone pour des analyses complémentaires. Quoi qu'il en soit, ces essais nous ont amené à ne plus considérer le catalyseur Johnson Matthey dans ces travaux.

## 2. Comparaison E-tek/Tanaka sur des essais longs

Deux catalyseurs Pt/C ont été comparés : un E-tek 30 % (triangles) et notre référence TEC10 E50E (carrés). Pour un vieillissement de 48 heures entrecoupées de neuf CO stripping à  $t = 1, 2, 3, 6, 12, 18, 24, 36$  et 48 heures. Ces CO stripping ont permis de suivre l'évolution de la perte d'ECSA au cours du temps. Le Tableau 7 présente les différents marqueurs de l'électrochimie et de la microscopie pour les essais sur les catalyseurs E-tek et Tanaka sous deux gaz de bullage.

Il apparaît qu'à gaz de bullage équivalent, le E-tek a systématiquement des diamètres de nanoparticules de platine supérieurs pour chaque famille de particules. De plus l'augmentation en proportion des familles représentant l'agglomération (marqueurs 6 et 7) est toujours largement supérieure pour le catalyseur E-tek.

**Tableau 7. Evolution des marqueurs pour les essais réalisés sous argon et oxygène pendant 48 h et 9 CO stripping pour du catalyseur TEC10 E50E (respectivement ● et ●) et E-tek 30 % (respectivement ● et ●).**

Marqueurs	● $E_{T50}^{Ar}(\chi)$	● $E_{T50}^{O_2}(\chi)$	● $E_{e30}^{Ar}(\chi)$	● $E_{e30}^{O_2}(\chi)$
Vieillessement	N°V	N°V	N°V	N°V
Catalyseur	TEC10 E50E	TEC10 E50E	E-tek 30 %	E-tek 30 %
Gaz	Argon	Oxygène	Argon	Oxygène
1-D Rondes (nm)	3,7 (+0,8)	4 (+1,1)	3,8 (+0,7)	4,3 (+1,2)
2-D ovales (nm)	5 (+0,9)	5.1 (+1)	5,0 (+0,7)	6,1 (+1,8)
3-D agglo (nm)	8 (+2,2)	9.2 (+3,4)	8,4 (+2,4)	9,9 (+3,9)
4-Dmoy part (nm)	5,2 (+1,7)	5.7 (+2,2)	5,7 (+2)	6,6 (2,9)
5-% rondes	52 (-24)	55 (-21)	43,4 (-32,6)	35,3 (-40,7)
6-% ovales	31 (+12)	28 (+9)	33,2 (+14,2)	44,6 (+25,6)
7-% agglo	17 (+12)	17 (+12)	23,5 (+18,5)	20,1 (+15,1)
9-forme Histo	large	large	plat	plat
14-ECSA / CO (cm <sup>2</sup> )	-25	-27	-28,2	-53
15-forme CO	décalé	décalé	Pré pic	Pré pic
16-Epic CO (V)	-0,032	-0,01	-0,020	-0,016
17-ECSA / H <sub>UPD</sub> (cm <sup>2</sup> )	-20	-29,7	-30	-68
18-forme HUPD	+ facetté	+ facetté	+ facetté	+ facetté
19-Epic oxydes (V)	+0,013	+0,03	+0,021	+0,006
20-Double couche (mA)	-0,02	-0,03	-0,03	-0,08

La Figure 26 permet de comparer le pourcentage de perte de surface électrochimique par CO stripping en fonction du temps de vieillissement grâce aux caractérisations menées au cours des essais. Les expériences sous oxygène sont représentées par des pointillés tandis que les expériences sous argon sont représentées en trait plein. Nous pouvons ainsi comparer la différence entre le catalyseur E-tek d'une part sous argon et Tanaka et d'autre part sous atmosphère oxygène. La différence entre les gaz pour chaque catalyseur sera développée dans le paragraphe E.

Les résultats de la Figure 26 mettent en évidence l'influence importante du catalyseur utilisé. En moyenne le catalyseur E-tek perd plus de surface (ECSA) que le Tanaka, sous oxygène comme sous argon. De plus la diminution du marqueur 20 (valeur de courant de double couche) dans le Tableau 7 : -0,02 mA pour le Tanaka contre -0,03 mA pour le E-tek sous argon et respectivement -0,03 mA contre -0,08 mA sous oxygène ; montre que le carbone du catalyseur E-tek est plus affecté que celui du Tanaka, en accord avec les figures 24 et 25.

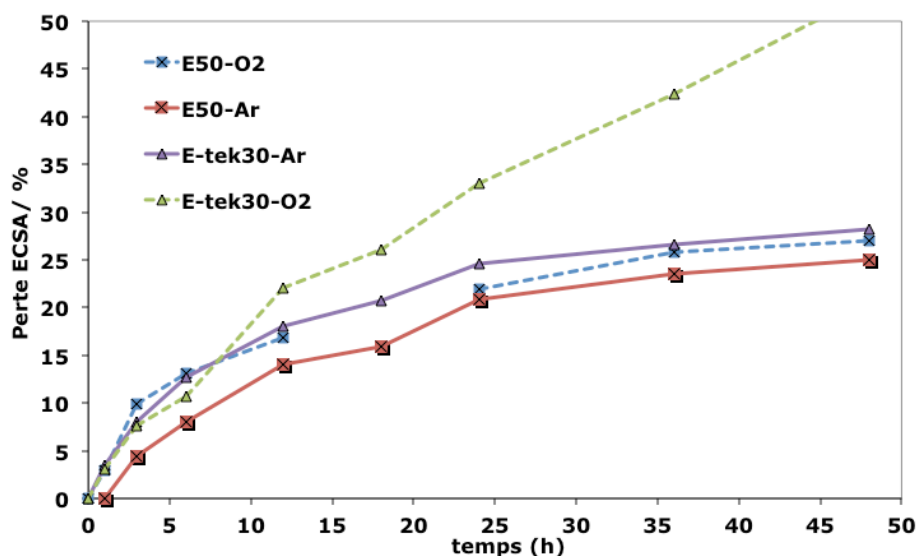


Figure 26. Perte d'ECSA pour les différents essais de 48 h et 9 CO stripping ; entre le TEC10 E50E et le E-tek 30 %, sous argon ■ et ▲ et sous oxygène ■ et ▲.

Sous argon, le diamètre moyen des nanoparticules, toutes familles confondues, augmente légèrement plus pour le E-tek que pour le Tanaka (Tableau 7). Sous oxygène l'augmentation moyenne en taille est plus nette et la proportion de chaque famille change. Le E-tek voit la proportion d'agglomérats augmenter bien plus que le Tanaka.

Ainsi le catalyseur E-tek 30 % est moins résistant à ce type de tests que le TEC10 E50E. Cela semble venir en premier lieu de la résistance à la corrosion du carbone. Le fabricant Tanaka emploie un carbone plus résistant que la société E-tek, comme nous l'avons présenté au paragraphe précédent. Comme nous l'avons vu au chapitre 1 (§II.B.1.a), les nanoparticules de Pt sont affectées par la corrosion du carbone, ce qui magnifie l'importance d'un support carbone résistant. Ainsi les particules auront plus facilement tendance à se détacher ou à bouger du support E-tek que du support Tanaka.

D'autre part, la surface spécifique joue un rôle important. Le catalyseur E-tek possède des particules de platine plus agglomérées à l'origine que le catalyseur Tanaka. En effet les courbes de CO stripping permettent d'observer que le catalyseur E-tek possède un pré-pic sur le pic de désorption du CO, qui est caractéristique d'agglomérats de nanoparticules de tailles supérieures à 3 nm. Ceci est à relier aux observations TEM du chapitre 2 I-A dans lesquelles le catalyseur E-tek est plus aggloméré que le catalyseur Tanaka à chargement équivalent. Il existe aussi un lien avec la surface BET des carbones de chaque catalyseur. Celle-ci est d'environ de  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour un carbone E-tek, tandis que Tanaka utilise un carbone de plus grande surface spécifique, proche de  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour ce catalyseur (high surface area carbon). Par conséquent, à chargement équivalent, les particules du E-tek seront plus proches les unes des autres. Ceci revient à faire une comparaison en fonction du chargement de platine sur le carbone qui donne des résultats similaires [41]. Plus les particules sont proches, plus l'agglomération sera favorisée.

### 3. Conclusions

Le suivi de la corrosion du carbone sur trois échantillons commerciaux ont permis de montrer que **le catalyseur Tanaka était le plus résistant** par rapport à des catalyseurs Johnson Matthey ou E-tek à chargements équivalent. Les propriétés de la surface du support carboné [40] ont une importance primordiale pour la résistance aux vieillissements du catalyseurs.

## E. Influence du gaz de bullage

Deux gaz de bullage de la solution ont été choisis : l'argon en gaz neutre et l'oxygène en gaz oxydant. L'argon a été choisi comme référence pour ces essais comme cela est présenté en introduction. L'oxygène correspond au gaz de la cathode en PEMFC, l'électrode qui est le siège des dégradations les plus importantes. Ce paragraphe décrit les différences observées pour les expériences entre ces deux gaz.

### 1. Effet du gaz sur les vieillissements

Les données du Tableau 7 (§I.D.2.) et de la Figure 26 permettent d'observer l'influence du gaz de bullage pour le catalyseur de référence Tanaka E50E, ainsi que pour le catalyseur E-tek en guise de vérification. Les résultats de la microscopie sont détaillés dans les Figure 27 et Figure 28.

Nous observons tout d'abord que le carbone est moins oxydé sous atmosphère argon que sous atmosphère oxygène (Tableau 7). Le marqueur 20, présentant la variation de la valeur de courant de double couche, montre que la diminution est dans les deux cas supérieure sous oxygène que sous argon. Quant aux nanoparticules de Pt, un léger shift du pic de réduction des oxydes est observé, plus important sous oxygène que sous argon. La perte de surface active observée dans la Figure 26 montre que pour les deux catalyseurs, la perte d'ECSA est toujours plus faible sous argon que sous oxygène. La même tendance est notée pour la perte d'ECSA par CO stripping et l' $H_{UPD}$  pour le catalyseur E-tek. La perte de d'ECSA de  $H_{UPD}$  est de 30 % sous argon et presque 70 % sous oxygène, et 28 % mesurés par CO stripping sous argon contre 53 % sous oxygène. Enfin le shift positif du pic d'électro-oxydation du CO est plus important sous atmosphère argon que sous atmosphère oxygène. Cette tendance, qui s'expliquerait par une augmentation moyenne de la taille plus importante sous argon ne va pas dans le sens des autres marqueurs qui indiquent une augmentation en taille plus forte sous oxygène.

La Figure 27 présente les histogrammes et une image TEM représentatifs des essais  $\bullet E_{T50}^{Ar}$  et  $\bullet E_{T50}^{O_2}$ . L'histogramme de l'essai  $\bullet E_{T50}^{O_2}$  (Figure 27-c), bien que de forme identique à l'histogramme de l'essai  $\bullet E_{T50}^{Ar}$  (Figure 27-a), présente des valeurs décalées de 10 à 20 % vers les particules de diamètres supérieures. Les proportions de chaque famille sont globalement identiques. Les images TEM (Figure 27 b et d) permettent de se rendre compte de cette morphologie équivalente, puisque rien de spécifique différencie les clichés à première vue (sans une mesure des diamètres).

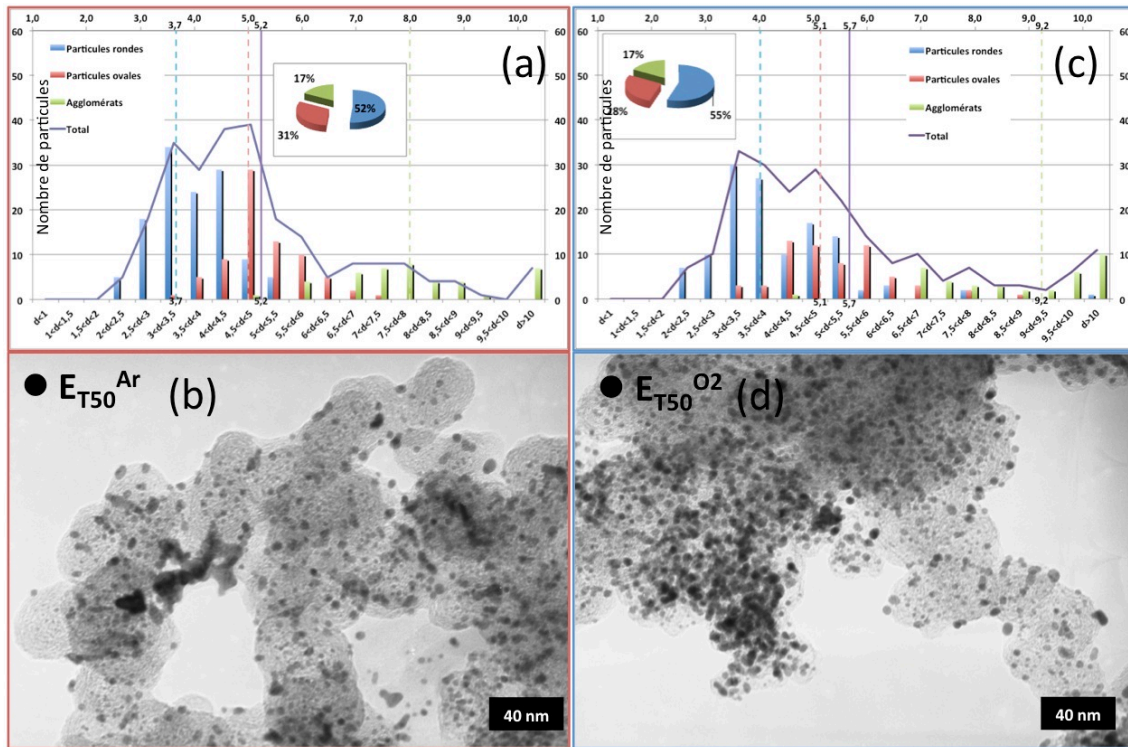


Figure 27. Histogramme en taille de particules pour les différents essais de 48 h et 9 CO stripping ; entre le TEC10 E50E sous argon ● et sous oxygène ●.

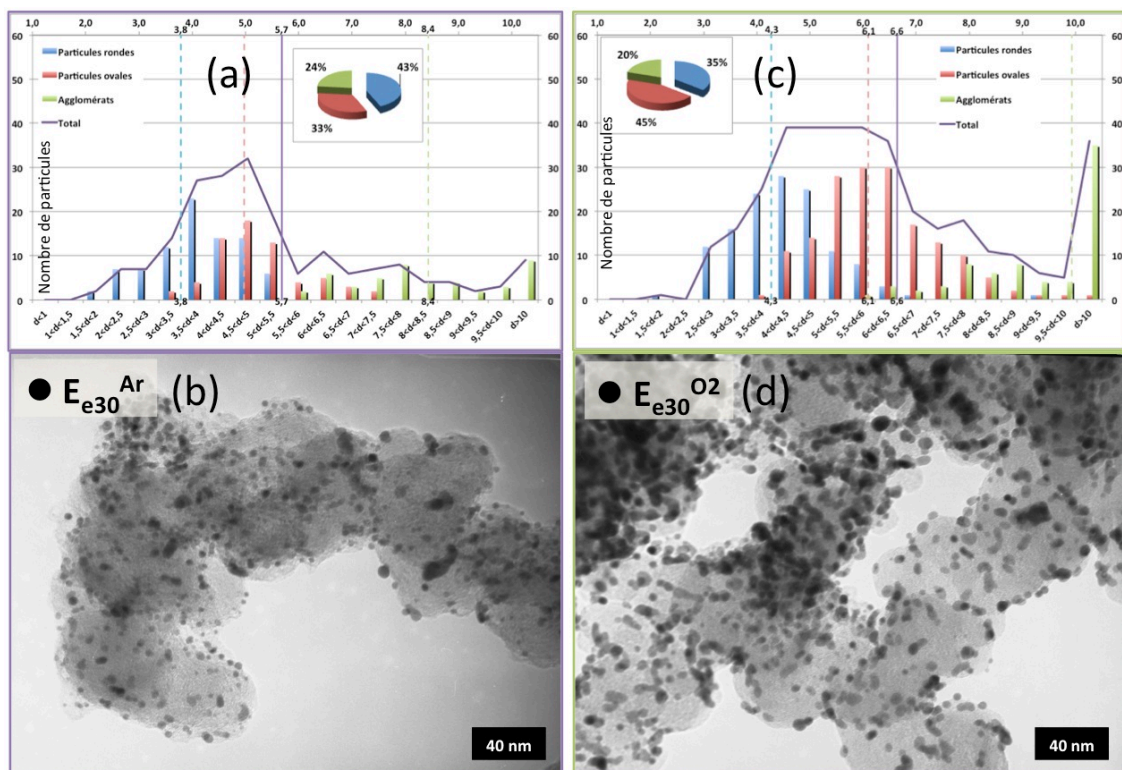


Figure 28. Histogramme en taille de particules pour les différents essais de 48 h et 9 CO stripping ; entre le E-tek 30 % sous argon ● et sous oxygène ●.

La Figure 28 présente aussi les histogrammes et images TEM représentatifs des essais réalisés sur le catalyseur E-tek : ●  $E_{e30}^{Ar}$  (Figure 28 a et b) et ●  $E_{e30}^{O2}$  (Figure 28 c et d). Le résultat est équivalent à celui observé

sur le catalyseur Tanaka avec des proportions de chaque famille (marqueurs 5 à 7, Tableau 7) qui évoluent peu. Le diamètre moyen (marqueur 4) augmente nettement plus sous oxygène que sous argon (Figure 28 b vs. D, 5,7 vs. 6,6 nm).

Pour aller plus loin dans la comparaison entre les gaz de bullage, nous avons réalisé un vieillissement en potentiostatique pendant 48h à 0,9 V vs. RHE sur TEC10 E50E. La différence avec les essais précédents est l'absence de caractérisations par CO stripping en cours d'essai. Le Tableau 8, présente l'influence du gaz de bullage lors de ces vieillissements. Les résultats de la microscopie sont présentés dans la Figure 29.

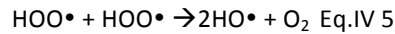
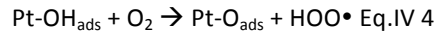
Les essais réalisés sans CO stripping, 48 h en potentiostatique (essais  $-E_{T50}^{Ar}$  et  $-E_{T50}^{O_2}$ ) conduisent à une perte de surface pour l'UPD de l'hydrogène de 9 % sous argon et presque 18 % sous oxygène, et 4 % avec le pic de CO sous argon contre plus de 7 % sous oxygène (Tableau 8). La tendance des marqueurs électrochimiques montre donc une légère augmentation en taille des nanoparticules de platine. Or dans le cas de ces essais, les résultats de la microscopie sont trop proches pour en déduire une tendance nette. Que ce soit la comparaison des différents diamètres (marqueurs 1 à 4, Tableau 8) ou la proportion de chaque famille (marqueurs 1 à 4, Tableau 8 et Figure 29 a et c) et les images TEM (Figure 29 b et d), ceux ci se situent dans la barre d'erreur. Il ne semble pas y avoir une différence marquée au niveau de la microscopie sur les catalyseurs entre oxygène et argon dans le cas d'un vieillissement constant de 48 heures. Ceci pourrait être le résultat d'une dissolution puis redéposition localisée, très difficile à observer avec des méthodes à faible grandissement sans IITEM.

**Tableau 8. Evolution des marqueurs pour les essais réalisés sous argon — et oxygène — pour le catalyseur TEC10 E50E à potentiel constant pendant 48h.**

Marqueurs	$-E_{T50}^{Ar}(\chi)$	$-E_{T50}^{O2}(\chi)$
<u>Vieillessement</u>	N°VI	N°VI
<u>Gaz</u>	Argon	Oxygène
1-D Rondes (nm)	3,1 (+0,2)	2,8 (-0,1)
2-D ovales (nm)	4,2 (+0,1)	4,2 (+0,1)
3-D agglo (nm)	6,7 (+0,9)	6,1 (+0,3)
4-Dmoy part (nm)	4,0 (+0,5)	4,0 (+0,5)
5-% rondes	65,2 (-10,8)	62,6 (-13,4)
6-% ovales	24,7 (+5,7)	23,6 (+4,6)
7-% agglo	10,1 (+5,1)	13,8 (+8,8)
9-forme Histo	-facetté	-facetté
14-ECSA / CO (cm <sup>2</sup> )	-4	-7,3
15-forme CO	Shift +	Shift +
16-Epic CO (V)	+0,034	+0,033
17-ECSA / H <sub>UPD</sub> (cm <sup>2</sup> )	-8,7	-17,5
18-forme HUPD	-facetté	-facetté
19-Epic oxydes (V)	-0,004	-0,005
20-Double couche (mA)	0	0,03

Une perte supérieure de surface active pour l'oxygène par rapport à l'argon est observée dans les exemples présentés précédemment ( $\bullet E_{T50}^{Ar}$ ,  $\bullet E_{T50}^{O2}$ ,  $\bullet E_{e30}^{Ar}$ ,  $\bullet E_{e30}^{O2}$ ,  $-E_{T50}^{Ar}$  et  $-E_{T50}^{O2}$ ), différence qui est toujours plus marquée quand les valeurs sont calculées par l'UPD de l'hydrogène (en moyenne +94 %) que quand les valeurs sont calculées avec la surface du pic de CO (en moyenne +57 %). Ce résultat va dans le sens de particules de tailles supérieures à 3-5 nm [42-44] mais aussi d'un effet catalytique de l'oxygène sur la corrosion du carbone.

Le shift négatif du potentiel de pic de CO-stripping et positif du potentiel de pic de réduction des oxydes va aussi dans le sens d'un accroissement de la taille moyenne des nanoparticules de Pt. La Figure 26 qui résume les résultats des essais  $\bullet E_{T50}^{Ar}$ ,  $\bullet E_{T50}^{O2}$ ,  $\bullet E_{e30}^{Ar}$  et  $\bullet E_{e30}^{O2}$  montre la tendance obtenue en se fondant sur l'aire active mesurée par CO-stripping, la perte d'ECSA est supérieure sous oxygène. Il a été montré par Cai et coll. [36] que le traitement du carbone support par de l'oxygène augmente l'état d'oxydation de la surface du carbone Vulcan en créant plus de groupement carbonyles et carboxyles. La première étape de ce phénomène serait la formation de radicaux hydroperoxydes par la réaction entre l'oxygène et les OH adsorbés sur le platine Eq.IV 4 et Eq.IV 5 ci dessous :



Les espèces  $\text{HOO}\cdot$  et  $\text{HO}\cdot$  adsorbées sur le Pt peuvent endommager le carbone, en favorisant la génération de fonctionnalités oxygénées à sa surface, facilitant ainsi son oxydation chimique et électrochimique en CO et  $\text{CO}_2$ . Cette corrosion semble être confirmée par les histogrammes et les images TEM de ces essais. Siroma *et coll.* [45] ont trouvé que l'oxygène affecte la dégradation au delà de 0,8 V par rapport à de l'azote, en accord avec ce scénario.

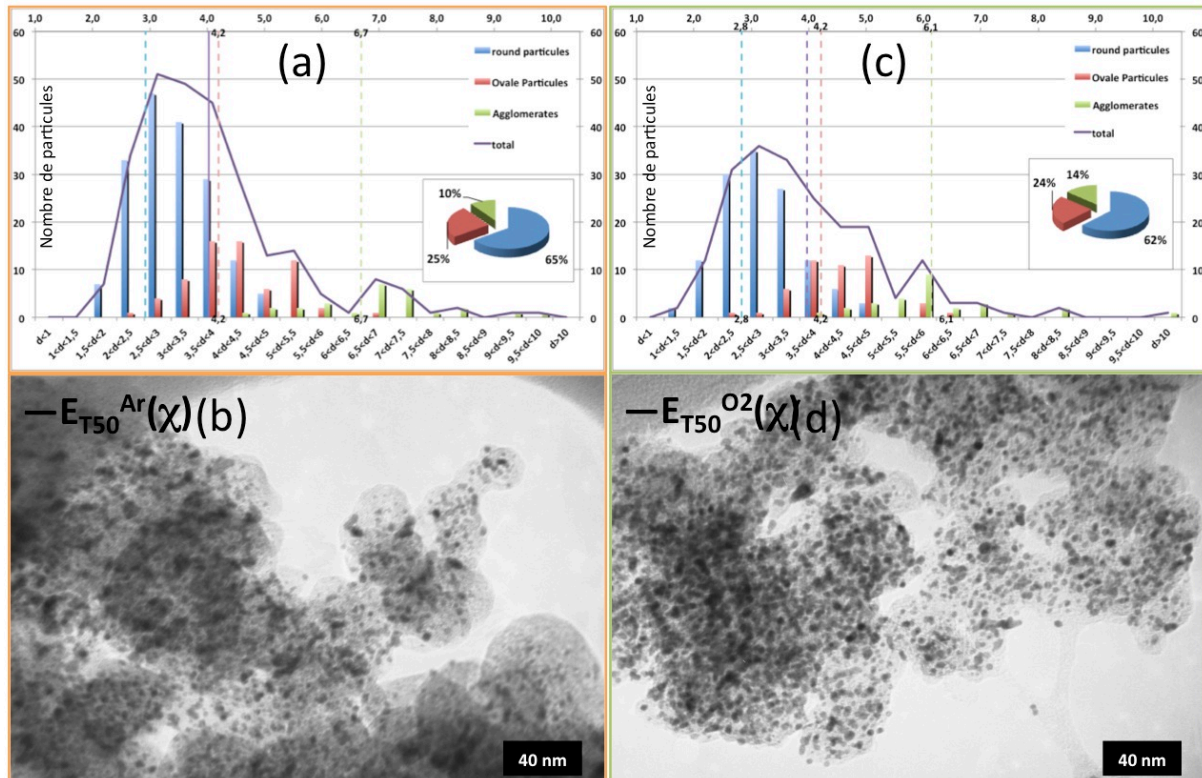
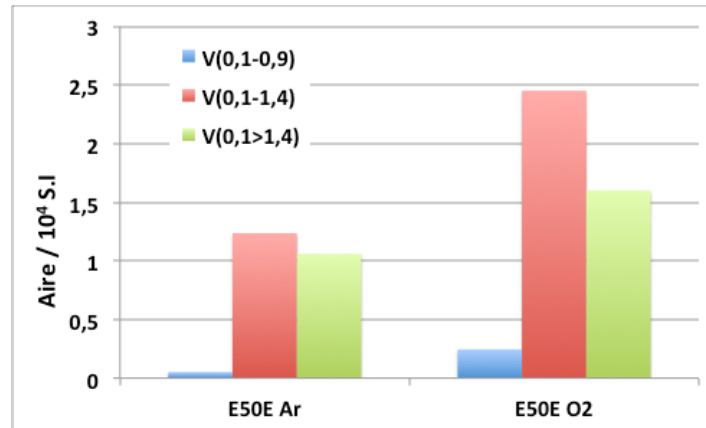


Figure 29. Histogramme en taille de particules pour les différents essais de 48 h et 2 CO stripping ; entre le TEC10 E50E sous argon et sous oxygène.

## 2. Mesures DEMS en présence d'argon et oxygène

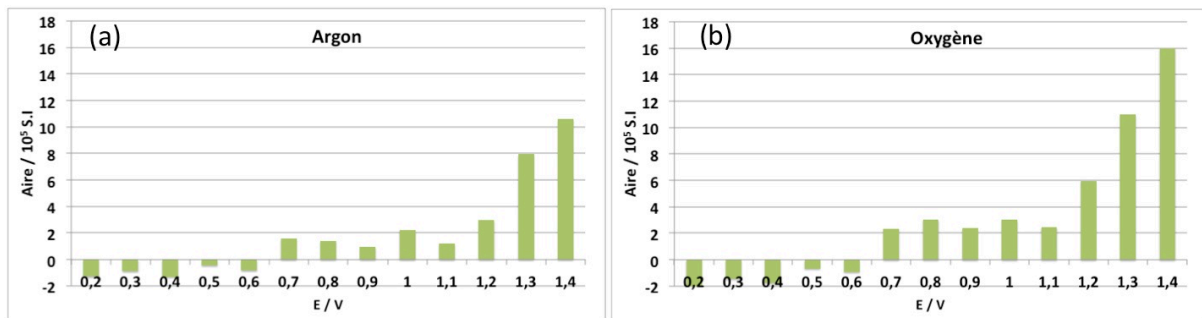
La Figure 30 résume des essais réalisés en DEMS dans des conditions similaires à la Figure 24 sur un catalyseur TEC10 E50E sous argon et sous oxygène. Pour les deux premières expériences nous retiendrons la valeur de la moyenne sur 10 sauts de potentiel. Pour le troisième (Figure 31) nous gardons le maximum atteint par le signal  $m/Z = 44$  pour le saut à 1,4 V. Ces deux essais ont été réalisés à la suite sur le même échantillon. Les résultats vont dans le même sens que ceux présentés au paragraphe précédent, avec un dégagement de  $\text{CO}_2$  entre 1,5 et 5 fois supérieur sous oxygène.





**Figure 30.** Dégagement de CO<sub>2</sub> (du signal  $m/Z = 44$ ) pour 3 vieillissements sur le catalyseur TEC10 E50E, sous argon et oxygène. Bleu : moyenne pour des sauts 0,1-0,9 V ; rouge : moyenne pour des sauts de 0,1-1,4 V et vert : maximum pour une montée en créneaux de 0,1 à 1,4 V.

La Figure 31 présente l'évolution de l'intensité du signal de DEMS  $m/Z = 44$  pour une rampe en créneaux entre 0,1 et 0,2 à 1,4 V qui confirme une fois de plus l'observation faite au &I.A.1. Nous observons bien les différents régimes de corrosion en fonction du potentiel. L'aire des pics à chaque potentiel est, à chaque potentiel, supérieure sous oxygène que sous argon (Figure 31).



**Figure 31.** Aire des pics du signal  $m/Z = 44$  à chaque potentiel lors de la rampe de potentiel pour les essais sous oxygène et argon sur un catalyseur Pt/C TEC10 E50E.

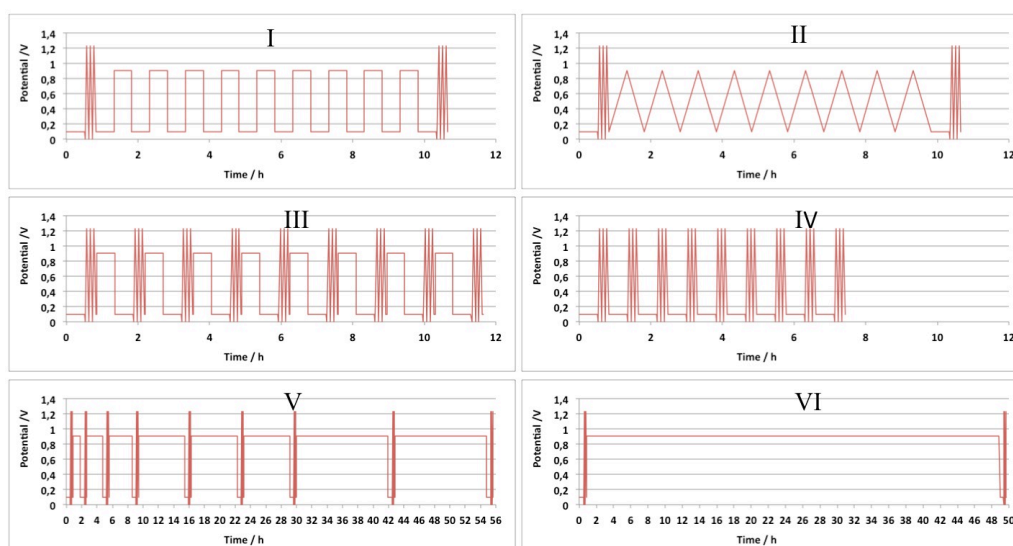
### 3. Conclusion

Lors de l'étude sur la dégradation des catalyseurs par des cycles de potentiels en électrolyte acide, **l'oxygène semble provoquer une perte plus importante de surface active que l'argon**. Ceci s'explique par la plus forte réactivité des intermédiaires formés par la réduction de l'oxygène, notamment les peroxydes, qui activent la corrosion du carbone [46]. Le milieu sera, de manière générale, intrinsèquement plus oxydant sous oxygène que sous argon.

## II. Conclusion

L'utilisation de méthodes couplées microscopie/électrochimie/DEMS a permis l'étude des différents mécanismes de dégradation des catalyseurs Pt/C en nous focalisant sur l'effet de différents paramètres de vieillissement. Aux cours de ces travaux nous avons appliqué différents types de vieillissement (résumés dans le tableau de l'annexe 4) rappelés dans la Figure 32 (cf. chapitre 2), l'ensemble des résultats étant résumés dans le Tableau 9 :

- Créneaux entre deux potentiels à différentes périodes (Figure 32-I) utilisé comme vieillissement de référence pour les bornes 0,1-0,9 V avec une période de 60 s.
- CV (dents de scie) entre deux potentiels à différentes périodes (Figure 32-II) tel qu'utilisé couramment dans la littérature.
- Potentiel constant coupé par des CO stripping (Figure 32-III et V) pour les premiers essais réalisés au cours de ces travaux.
- 9 CO stripping successifs (Figure 32-IV) pour vérifier l'effet de la mesure sur le catalyseur.
- Potentiel constant (Figure 32-VI) reproduisant des conditions stationnaires.



**Figure 32. Profils de vieillissement utilisés au cours de ces travaux.**

Nous avons pu voir au cours des chapitres 3 et 4 que ces vieillissements ne donnaient pas lieu aux mêmes changements des paramètres/marqueurs. Cela va dans le sens de mécanismes différents quant à la dégradation des catalyseurs Pt/C. Nous avons présenté aux chapitres 1 et 2 quatre mécanismes distincts inspirés de la littérature. Nous avons proposé les histogrammes modèles de ces mécanismes, avec notre méthode de comptage des particules, dans le cas où chaque mécanisme serait prépondérant. Rappelons l'effet des mécanismes.

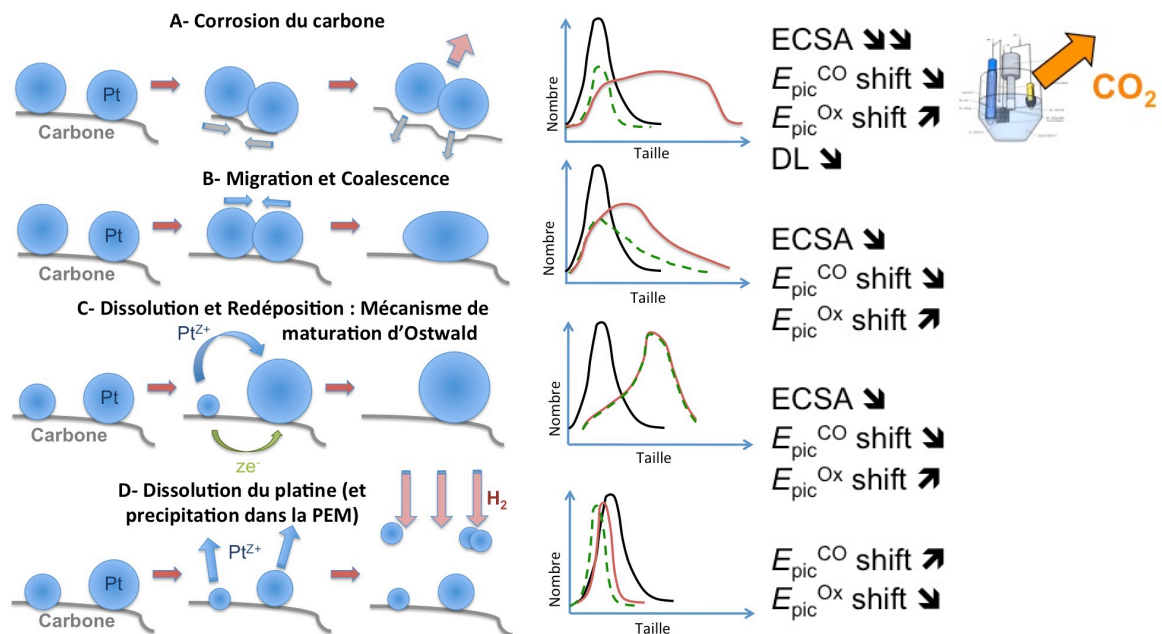
Le résultat de la corrosion du carbone est un effondrement de la structure des grains de carbone provoquant une coalescence ou un détachement des nanoparticules de platine (Figure 33 A). Ceci se voit très bien sur les marqueurs de l'électrochimie tels que la perte d'ECSA, le shift du pic de CO stripping, ou

l'apparition d'un pic d'agglomérats à bas potentiel, mais surtout sur les marqueurs de la microscopie avec les tailles et proportions des différentes familles (marqueur 1 à 7).

Le mécanisme de migration coalescence est du au mouvement de ces particules sur le support carboné ; il va se caractériser dans notre cas par une augmentation du diamètre dictée par une forte proportion de particules ovales (Figure 33 B). A haut potentiel, ce mécanisme est difficilement discernable de l'agglomération du platine causée par la corrosion du carbone, phénomène qui est alors prépondérant.

Le mécanisme de maturation d'Ostwald (Figure 33 C) advient quand les petites particules se dissolvent localement au profit des grandes [47]. A l'état initial, un catalyseur présente des particules entre 1 et 6 nm en quantité significative. Il semble donc que les catalyseurs commerciaux actuels soient prédisposés à subir ce type de vieillissements. Le mécanisme de maturation d'Ostwald est connu pour ne pas être prédominant avant 0,75 V [48] ainsi qu'au dessus de 1,2 V (à cause des oxydes présents à la surface du platine [3, 7, 49, 50]) lors de cycles en potentiel.

La dissolution du platine et sa précipitation dans la membrane (Figure 33 D) est un phénomène remarqué dans plusieurs publications [17, 51-53]. Ce mécanisme advient en conditions de cyclage entre 0,6 et 1 V en pile [25, 26, 54], la réduction de  $Pt^{2+}$  en Pt étant attribuée à la présence d'un flux de  $H_2$  venant de l'anode [25, 55]. Dans le cas des expériences réalisées pour ces travaux, nous avons travaillé en milieu électrolyte liquide ; par conséquent la dissolution du platine, si elle a lieu, ne peut donner une précipitation dans la membrane. Dans les essais ILTEM, nous avons cependant mis en évidence que le platine pouvait se redéposer sur la membrane carbone de la grille de microscopie



**Figure 33. Résumé de l'effet des mécanismes de dégradation sur la morphologie des nanoparticules Pt/C dans les PEMFC. (A) corrosion du support carboné, (B) Migration et coalescence des particules, (C) Mûrissement d'Ostwald ou dissolution du platine des petites particules et redéposition sur les plus grandes, et (D) Dissolution du platine et précipitation dans la membrane par le flux d'hydrogène venant de l'anode.**

Bien que ces mécanismes soient souvent décrits de manières distinctes dans la littérature, il est en réalité difficile de les décorrélérer en conditions expérimentales réelles, comme le montrent par exemple les travaux de Guilminot *et coll.* [52, 56] dans lesquels, corrosion du carbone, maturation d'Ostwald et dissolution/redéposition du platine dans la membrane sont clairement identifiés.

Dans le cadre de nos expériences, nous avons étudié les effets de différents paramètres.

Sur le catalyseur Tanaka, nous avons pu caractériser l'effet du potentiel de vieillissement dans différentes conditions. L'importance majeure de la corrosion du carbone dans la dégradation des nanoparticules de platine a été confirmée, et nous avons mis en évidence que des groupements oxygénés stables peuvent exister sur le carbone à un certain potentiel (Figure 3). La corrosion du carbone peu importante en dessous de 1 V, devient prépondérante sur les autres mécanismes au delà. La comparaison entre différents catalyseurs a montré que le catalyseur Tanaka est le plus résistant à la dégradation et en particulier à la corrosion du carbone support.

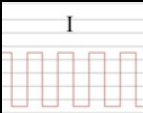
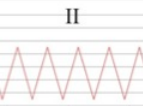
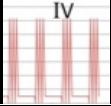
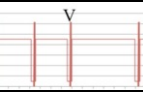
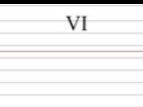
Dans le cas de sauts de potentiels, nous avons vérifié l'effet de la fréquence des sauts et du temps de vieillissement. L'augmentation de la fréquence est limitée par un maximum de dégradation causé par les vitesses d'oxydation/réduction des oxydes de platine à la surface du catalyseur (aux temps courts). D'autre part la dégradation n'est pas proportionnelle au temps de vieillissement (aux temps longs), à cause de changements de structure dans les matériaux.

Enfin nous avons pu observer l'effet du gaz de bullage (argon ou oxygène). L'oxygène est sensiblement plus agressif que l'argon, notamment du point de vue de la corrosion du carbone.

La discussion a permis de montrer que certains vieillissements donnaient lieu à un mécanisme particulier. Il est cependant difficile de séparer et quantifier les contributions de chaque mécanisme dans la plupart des cas, comme par exemple notre essai de référence de sauts 0,1-0,9 V, qui présente des caractéristiques pouvant le classer à la fois dans la corrosion du carbone, la migration/coalescence et une faible proportion de détachement et de maturation d'Ostwald. Le phénomène de recristallisation dans la membrane n'a pu être observé car les conditions expérimentales requises ne sont pas compatibles avec le milieu électrochimique modèle utilisé, mais rien ne permet d'affirmer qu'un tel cyclage en PEMFC ne conduirait pas à ce phénomène.

D'une manière plus générale, tous les mécanismes sont liés, et existent dans des proportions variables dans les gammes d'utilisation de cathodes de PEMFC. Comme nous avons pu le voir, il apparaît difficile de décorrélérer de manière simple chacun d'entre eux contrairement à ce que le DOE peut annoncer aujourd'hui, en indiquant clairement des protocoles adaptés à l'étude d'un phénomène en particulier au détriment des autres. Nous avons vu que les réactions ayant lieu à la surface du carbone sont intimement liées aux réactions ayant lieu à la surface du platine, et que c'est un mélange de ces réactions qui dicte les mécanismes proposés par la littérature. Pour tenter de proposer une alternative à la littérature, nous proposons le Tableau 9 qui résume les mécanismes subis par chaque vieillissement que nous avons proposé, et permet ainsi de remonter aux conditions « favorables » à chaque mécanisme.

Tableau 9. Récapitulatif des mécanismes subis pas les essais au cours de ces travaux.

Vieillessement	Potentiel	Corrosion du C	Migration/ Coalescence	Mec. d'Ostwald	dissolution
 I	0,1-0,6 V		+	++	(détachement)
	0,1-0,9 V	++	++	+	
	0,1-1,4 V	++++			
 II	0,1-0,9 V	+	+	?	
 IV	0,1 V		++		
 V	0,1-0,6 V			++(O <sub>2</sub> ) +(Ar)	
	0,1-0,9 V	+	+		
 VI	0,1 V			++	
	0,6 V		?	+	
	0,9 V	+ (E-tek-O <sub>2</sub> )	+	+	
	1,4 V	+	+		

## Bibliographie

- [1] Dicks, A. L. The role of carbon in fuel cells. *J. Power Sources*, 156, 2 (2006), 128-141.
- [2] Shao, Y. Y., Yin, G. P. and Gao, Y. Z. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. Power Sources*, 171, 2 (Sep 2007), 558-566.
- [3] Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. Gauthier-Villars & Cie Editeur Paris, 1963.
- [4] Kangasniemi, K. H., Condit, D. A. and Jarvi, T. D. Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 151, 4 (2004), E125-E132.
- [5] Fujii, Y., Tsushima, S., Teranishi, K., Kawata, K., Nanjo, T. and Hirai, S. Degradation Investigation of PEMFC by Scanning Electron Microscopy and Direct Gas Mass Spectroscopy. *ECS Transactions*, 3, 1 (2006), 735-741.
- [6] Roen, L. M., Paik, C. H. and Jarvic, T. D. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes. *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, 1 (Jan 2004), A19-A22.
- [7] Merzougui, B. and Swathirajan, S. Rotating disk electrode investigations of fuel cell catalyst degradation due to potential cycling in acid electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 153, 12 (2006), A2220-A2226.
- [8] Mitsuhashi, S., Kawahara, S., Ota, K.-i. and Kamiya, N. Consumption Rate of Pt under Potential Cycling. *J. Electrochem. Soc.*, 154, 2 (2007), B153-B158.
- [9] Conway, B. E. ELECTROCHEMICAL OXIDE FILM FORMATION AT NOBLE-METALS AS A SURFACE-CHEMICAL PROCESS. *Prog. Surf. Sci.*, 49, 4 (Aug 1995), 331-452.
- [10] Jerkiewicz, G., Vatankhah, G., Lessard, J., Soriaga, M. P. and Park, Y. S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochim. Acta*, 49, 9-10 (Apr 2004), 1451-1459.
- [11] Mayrhofer, K. J. J., Ashton, S. J., Meier, J. C., Wiberg, G. K. H., Hanzlik, M. and Arenz, M. Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment. *J. Power Sources*, 185, 2 (Dec 2008), 734-739.
- [12] Alderucci, V., Pino, L., Antonucci, P. L., Roh, W., Cho, J., Kim, H., Cocke, D. L. and Antonucci, V. XPS study of surface oxidation of carbon-supported Pt catalysts. *Mater. Chem. Phys.*, 41, 1 (1995), 9-14.
- [13] Antonucci, P. L., Alderucci, V., Giordano, N., Cocke, D. L. and Kim, H. On the role of surface functional-groups in Pt carbon interaction. *J. Appl. Electrochem.*, 24, 1 (1994), 58-65.
- [14] Mayrhofer, K. J. J., Meier, J. C., Ashton, S. J., Wiberg, G. K. H., Kraus, F., Hanzlik, M. and Arenz, M. Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale. *Electrochem. Commun.*, 10, 8 (2008), 1144-1147.
- [15] More, K., Borup, R. and Reeves, K. Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Via Electron Microscopy. *ECS Transactions*, 3, 1 (2006), 717-733.
- [16] Buffat, P. A. Electron diffraction and HRTEM studies of multiply-twinned structures and dynamical events in metal nanoparticles: facts and artefacts. *Mater. Chem. Phys.*, 81, 2-3 (Aug 2003), 368-375.
- [17] Honji, A., Mori, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y. Agglomeration of Pt particles supported on carbon in phosphoric-acid. *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2 (Feb 1988), 355-359.
- [18] Alsabet, M., Grden, M. and Jerkiewicz, G. Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions. *J. Electroanal. Chem.*, 589, 1 (2006), 120-127.
- [19] Arenz, M., Mayrhofer, K. J. J., Stamenkovic, V., Blizanac, B. B., Tomoyuki, T., Ross, P. N. and Markovic, N. M. The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 18 (2005), 6819-6829.
- [20] Borup, R. L., Davey, J. R., Garzon, F. H., Wood, D. L. and Inbody, M. A. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *J. Power Sources*, 163, 1 (2006), 76-81.
- [21] Hartl, K., Nesselberger, M., Mayrhofer, K. J. J., Kunz, S., Schweinberger, F. F., Kwon, G., Hanzlik, M., Heiz, U. and Arenz, M. Electrochemically induced nanocluster migration. *Electrochim. Acta*, 56, 2 (2010), 810-816.
- [22] Hartl, K., Hanzlik, M. and Arenz, M. IL-TEM investigations on the degradation mechanism of Pt/C electrocatalysts with different carbon supports. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1 (Jan 2011), 234-238.

- [23] Choo, H. S., Kinumoto, T., Jeong, S. K., Iriyama, Y., Abe, T. and Ogumi, Z. Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.*, 154, 10 (2007), B1017-B1023.
- [24] Meyers, J. P. and Darling, R. M. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 153, 8 (2006), A1432-A1442.
- [25] Shao-Horn, Y., Sheng, W. C., Chen, S., Ferreira, P. J., Holby, E. F. and Morgan, D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Top. Catal.*, 46, 3-4 (Dec 2007), 285-305.
- [26] Yasuda, K., Taniguchi, A., Akita, T., Ioroi, T. and Siroma, Z. Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 6 (2006), 746-752.
- [27] Maillard, F., Bonnefont, A. and Micoud, F. An EC-FTIR study on the catalytic role of Pt in carbon corrosion. *Electrochem. Commun.*, 13, 10 (2011), 1109-1111.
- [28] Perez-Alonso, F. J., Elkjer, C. F., Shim, S. S., Abrams, B. L., Stephens, I. E. L. and Chorkendorff, I. Identical locations transmission electron microscopy study of Pt/C electrocatalyst degradation during oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, In Press, Corrected Proof(2011).
- [29] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K. I. and Iwashita, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem. Rev.*, 107, 10 (2007), 3904-3951.
- [30] Bett, J. A., Kinoshita, K. and Stonehart, P. Crystallite growth of the Pt dispersed on graphitized carbon-black. *Journal of Catalysis*, 35, 2 (1974), 307-316.
- [31] Kinoshita, K., Lundquist, J. T. and Stonehart, P. Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, 48, 2 (1973), 157-166.
- [32] Ohyagi, S., Matsuda, T., Iseki, Y., Sasaki, T. and Kaito, C. Effects of operating conditions on durability of polymer electrolyte membrane fuel cell Pt cathode catalyst layer. *J. Power Sources*, 196, 8 (Apr 2011), 3743-3749.
- [33] Liu, Z. Y., Zhang, J. L., Yu, P. T., Zhang, J. X., Makharia, R., More, K. L. and Stach, E. A. Transmission Electron Microscopy Observation of Corrosion Behaviors of Platinized Carbon Blacks under Thermal and Electrochemical Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 157, 6 (2010), B906-B913.
- [34] Holby, E. F., Sheng, W. C., Shao-Horn, Y. and Morgan, D. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen. *Energy Environ. Sci.*, 2, 8 (2009), 865-871.
- [35] Bezerra, C. W. B., Zhang, L., Liu, H. S., Lee, K. C., Marques, A. L. B., Marques, E. P., Wang, H. J. and Zhang, J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 173, 2 (Nov 2007), 891-908.
- [36] Cai, M., Ruthkosky, M. S., Merzougui, B., Swathirajan, S., Balogh, M. P. and Oh, S. H. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *J. Power Sources*, 160, 2 (2006), 977-986.
- [37] Marie, J., Berthon-Fabry, S., Chatenet, M., Chainet, E., Pirard, R., Cornet, N. and Achard, P. Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties. *J. Appl. Electrochem.*, 37, 1 (2007), 147-153.
- [38] Roman-Martinez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., De Lecea, C. S.-M., Yamashita, H. and Anpo, M. Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor. *Carbon*, 33, 1 (1995), 3-13.
- [39] Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A. and "rf,,o, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 9 (1999), 1379-1389.
- [40] Stevens, D. A., Hicks, M. T., Haugen, G. M. and Dahn, J. R. Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts. *J. Electrochem. Soc.*, 152, 12 (2005), A2309-A2315.
- [41] Higuchi, E., Uchida, H. and Watanabe, M. Effect of loading level in platinum-dispersed carbon black electrocatalysts on oxygen reduction activity evaluated by rotating disk electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 583, 1 (Sep 2005), 69-76.
- [42] Maillard, F., Eikerling, M., Cherstiouk, O. V., Schreier, S., Savinova, E. and Stimming, U. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.*, 125(2004), 357-377.
- [43] Maillard, F., Savinova, E. R. and Stimming, U. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. *J. Electroanal. Chem.*, 599, 2 (Jan 2007), 221-232.

- [44] Maillard, F., Schreier, S., Hanzlik, M., Savinova, E. R., Weinkauff, S. and Stimming, U. Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 2 (2005), 385-393.
- [45] Siroma, Z., Ishii, K., Yasuda, K., Inaba, M. and Tasaka, A. Stability of platinum particles on a carbon substrate investigated by atomic force microscopy and scanning electron microscopy. *J. Power Sources*, 1712007), 524-529.
- [46] Sakurai, T., Shibata, M., Horiuchi, R., Yagi, I. and Kondo, T. Study of Platinum Dissolution Mechanism Using a Highly Sensitive Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Chem. Lett.*, 40, 4 (Apr 2011), 402-404.
- [47] Simonsen, S. B., Chorkendorff, I., Dahl, S., Skoglundh, M., Sehested, J. and Helveg, S. Direct Observations of Oxygen-induced Platinum Nanoparticle Ripening Studied by In Situ TEM. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 23 (Jun 2010), 7968-7975.
- [48] Bindra, P., Clouser, S. J. and Yeager, E. Pt dissolution in concentrated phosphoric-acid. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 9 (1979), 1631-1632.
- [49] Darling, R. M. and Meyers, J. P. Mathematical model of platinum movement in PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 152, 1 (2005), A242-A247.
- [50] Darling, R. M. and Meyers, J. P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 150, 11 (Nov 2003), A1523-A1527.
- [51] Ferreira, P. J., la O, G. J., Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S. and Gasteiger, H. A. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells - A mechanistic investigation. *J. Electrochem. Soc.*, 152, 11 (2005), A2256-A2271.
- [52] Guilminot, E., Corcella, A., Charlot, F., Maillard, F. and Chatenet, M. Detection of Pt<sup>2+</sup> ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *J. Electrochem. Soc.*, 154, 1 (2007), B96-B105.
- [53] Iojoiu, C., Guilminot, E., Maillard, F., Chatenet, M., Sanchez, J. Y., Claude, E. and Rossinot, E. Membrane and active layer degradation following PEMFC steady-state operation - II. Influence of Pt<sup>2+</sup> on membrane properties. *J. Electrochem. Soc.*, 1542007), B1115-B1120.
- [54] Ferreira, P. J. and Shao-Horn, Y. Formation mechanism of Pt single-crystal nanoparticles in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochem. Solid State Lett.*, 10, 3 (2007), B60-B63.
- [55] Bi, W., Gray, G. E. and Fuller, T. F. PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in nafion electrolyte. *Electrochem. Solid State Lett.*, 10, 5 (2007), B101-B104.
- [56] Guilminot, E., Corcella, A., Chatenet, M., Maillard, F., Charlot, F., Berthome, G., Iojoiu, C., Sanchez, J. Y., Rossinot, E. and Claude, E. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA. *J. Electrochem. Soc.*, 1542007), B1106-B1114.





# Conclusion générale et perspectives

---

Ce travail de thèse a consisté à étudier la dégradation du catalyseur Pt/C utilisé dans les couches actives de PEMFC. Ces catalyseurs sont constitués de nanoparticules de Pt, d'une taille initiale d'environ 3 nm, supportées sur du noir de carbone. Lors du fonctionnement des PEMFC, les catalyseurs se dégradent, ce qui est une des causes des baisses de performances des piles au cours du temps. Ainsi, si la communauté scientifique veut augmenter la durée de vie des PEMFC, ce qui est une exigence économique, il est indispensable de limiter la dégradation des catalyseurs et cela passe par la compréhension de leurs mécanismes de dégradation. Plusieurs mécanismes sont envisagés, parmi lesquels, le mûrissement d'Ostwald, la migration des particules sur le support puis leur coalescence et la corrosion du carbone support. En général, lors du fonctionnement d'une PEMFC, il est difficile de savoir lesquels de ces mécanismes rentrent en jeu ; une des principales raisons à ce constat est que d'une part, les conditions de fonctionnement des électrocatalyseurs (tension, courant, humidité, température, etc.) ne sont en général pas homogènes sur l'ensemble des électrodes et différent de celles appliquées « en théorie », et d'autre part ces conditions évoluent avec la dégradation des matériaux (tout comme la morphologie / composition des électrocatalyseurs).

Forts de ce constat, il nous a donc semblé plus judicieux de faire vieillir les catalyseurs dans des conditions bien contrôlées, c'est-à-dire dans une cellule électrochimique à trois électrodes et en milieu « modèle » (solution acide diluée).

Les difficultés rencontrées pour analyser la dégradation des catalyseurs proviennent aussi du fait que la dégradation de la microstructure n'est pas toujours facile à observer : i) les grains de catalyseurs sont petits et une petite évolution de leur taille, qui a pourtant d'importants effets sur leur surface active et leur électroactivité, n'est pas toujours facile à détecter ; ii) le matériau n'est pas suffisamment homogène pour pouvoir détecter les évolutions entre état initial et vieilli. Par exemple la corrosion du carbone ou l'agglomération des particules peuvent difficilement être quantifiées de façon fiable en TEM post-mortem.

Face à ces difficultés, il nous a semblé important de coupler les techniques expérimentales. Nous avons ainsi mené, pour les différents types de vieillissement, des analyses à la fois par microscopie électronique et par des mesures électrochimiques. Afin de pouvoir facilement comparer les résultats issus de ces analyses, nous avons défini les grandeurs qui nous ont semblé les plus pertinentes et ainsi extrait 20 « marqueurs de la dégradation ». Par ailleurs, l'analyse de la nature des mécanismes de dégradation est souvent faite à partir de l'étude de l'évolution des histogrammes de tailles de particules, mais ceux-ci sont souvent construits en considérant uniquement les particules isolées dont le diamètre est facilement mesurable. Nous avons montré dans ce travail que cette approche est incomplète et qu'il était aussi très important de considérer les particules agglomérées, car elles peuvent être le résultat direct du mécanisme de migration/agglomération des nanoparticules de Pt et signer indirectement une corrosion plus ou moins marquée du carbone. Dans nos histogrammes nous avons alors étudié l'évolution du nombre et de la taille non

seulement des particules isolées mais aussi des agglomérats. 13 marqueurs ont alors été définis à partir de la construction de ces histogrammes et par les données issues de la microscopie électronique en transmission.

Malgré ces analyses plus fines de la distribution des nanoparticules, comme nous l'avons signalé, il est parfois difficile de mettre en évidence les évolutions de microstructure par des observations par microscopie *post mortem*, surtout lorsque ces évolutions ne sont pas très importantes. Dans ces cas, les analyses faites sur les mêmes grains Pt/C avant et après le vieillissement nous ont semblé beaucoup plus intéressantes. Pour cela, nous avons mis en place des expérimentations d'ILTEM (identical localisation TEM) comme cela a été proposé pour la première fois par Mayerhofer *et coll.* Nous avons pu alors apporter une plus grande confiance aux valeurs des marqueurs issues de ces expériences quand cela a été possible.

A partir des mesures par voltampérométrie cyclique sous hydrogène ou de CO stripping, 7 autres marqueurs ont été déterminés. Ce sont non seulement les surfaces spécifiques, mais aussi la position des pics liés à l'oxydation du CO ou à la réduction des particules de Pt, leur « morphologie » (existence de pics multiples ou définition de ces pics) ou encore le courant de double couche.

Parmi les marqueurs de la microscopie, 4 marqueurs sont issus des observations de l'évolution des grains de carbone par ILTEM nous ont donné des informations sur la dégradation du carbone ; ils sont à relier à la mesure du courant de double couche en électrochimie, qui renseigne aussi sur ce point. Cependant, il est apparu très difficile de mettre clairement en évidence cette dégradation qui est pourtant un paramètre du Pt/C particulièrement sensible. La structure des grains de carbone étant la plupart du temps mal définie, avec des zones amorphes, leur modification est difficilement détectable lors des observations en TEM. Pour pallier à ce manque d'information sur le carbone, nous avons alors mené des expériences de DEMS (c'est-à-dire de spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie). Ces expériences se sont révélées particulièrement intéressantes et nous ont permis d'établir sans ambiguïté les cas où la dégradation du carbone est importante lors du vieillissement.

Ainsi, le couplage de ces analyses fines nous a permis de connaître de façon plus fiable les évolutions de la microstructure en les reliant à des mécanismes de dégradations et aussi de déterminer les paramètres du vieillissement imposés qui sont les plus dégradants.

Mais avant d'établir ces relations, nous avons dû faire face à une autre difficulté qui est la prise en compte de la dégradation induite par les mesures, qu'elles soient électrochimiques ou faites par microscopie électronique. Il s'est avéré que ces dégradations sont, si on ne prend aucune précaution, loin d'être négligeables. En effet, comme nous le verrons par la suite, le catalyseur Pt/C se dégrade dès qu'on lui impose un saut de potentiel entre des valeurs dites « réductrices » et des valeurs « oxydantes ». Ainsi, lorsque l'on suit sa dégradation au cours du temps par des analyses régulières de CO stripping, nous avons montré que dans certains cas, la dégradation induite par les mesures de CO stripping est bien supérieure à celle provoquée par le vieillissement que l'on pensait imposer. De même, nous avons vu que lors des observations par TEM, si l'on irradie trop longtemps le Pt/C par le faisceau d'électrons, celui-ci dégrade fortement le carbone support et favorise la migration et la coalescence des particules de Pt, qui sont très réactives si elles sont petites (notre cas c.à.d. <5 nm). Lors de l'analyse de l'évolution de la microstructure par TEM, notamment des expériences

d'ILTEM, il faut alors particulièrement faire attention à ne pas trop s'attarder sur la zone étudiée. La mise en évidence de ces artefacts de mesure et leur étude plus approfondie nous a cependant apporté certaines informations riches d'enseignement. Ainsi, nous avons pu montrer qu'un paramètre dégradant particulièrement le catalyseur lors du vieillissement consiste en des sauts de potentiel qui provoquent la dégradation du carbone. Ainsi, pour un vieillissement à potentiel constant même élevé (0,9 V), la dégradation qui peut être induite par les mesures régulières de CO stripping (qui à l'origine ont pour but de suivre la dégradation au cours du temps) sera beaucoup plus importante que celle due au maintien à haut potentiel. Ce ne sont pas les CO stripping eux-mêmes qui semblent être les plus dégradants, mais plutôt les sauts de potentiel rapides que l'on impose à l'échantillon avant et après chaque CO stripping pour respectivement passer du potentiel de vieillissement (0,9 V) au potentiel de départ du CO stripping (0,1 V) et du potentiel de fin de CO stripping (0,1 V) au potentiel de vieillissement (0,9 V).

D'autre part, l'observation *in situ* dans le TEM de la dégradation des grains de carbone induite par le faisceau électronique, bien que différente dans le principe de celle qui se passe dans la cellule électrochimique, a clairement montré que la diminution en taille du grain de carbone conduit irrémédiablement au rapprochement des nanoparticules de Pt puis à leur agglomération. Ainsi, par la suite nous avons pu relier les marqueurs indiquant la dégradation du carbone et les mesures par DEMS aux marqueurs indiquant l'agglomération des nanoparticules.

Forts des analyses et des méthodologies que nous avons pu mettre en place, nous avons alors tenté de déterminer les mécanismes de dégradation induits par les différents types de vieillissement imposés et de connaître les paramètres du vieillissement les plus dégradants. Les points importants qui ressortent de notre étude sont les suivants :

- 1) Le couplage des analyses par DEMS et par ILTEM montre clairement que l'on peut relier l'apparition de la dégradation du carbone à l'augmentation du nombre d'agglomérats de particules. Ainsi, comme nous l'avons vu en TEM (lors de la dégradation du carbone sous le faisceau électronique) la dégradation du carbone provoque certainement le rapprochement puis la coalescence des nanoparticules. Ainsi la dégradation du carbone influe directement sur la taille des particules et produit une diminution de la surface active des catalyseurs ;
- 2) Les paramètres qui semblent être les plus importants pour dégrader le carbone sont bien sûr les valeurs du potentiel imposé ; nous avons certes vu que du dégagement de CO<sub>2</sub> apparaît dès que le potentiel est supérieur à 1 V et devient très important à partir de 1,4 V, mais c'est aussi et surtout la présence de saut de potentiel qui peuvent affecter le carbone. Ainsi, lors de ces sauts, nous avons pu étudier l'influence de la valeur du potentiel bas et du potentiel haut mais aussi l'influence du temps passé à chacun de ces potentiels. Il ressort que pour qu'il y ait corrosion du carbone, il faut que le catalyseur passe par un potentiel bas inférieur à celui de réduction des oxydes de Pt et de « passivation » du carbone (typiquement 0,1 V) et que la corrosion apparaît dès lors que le potentiel remonte au-dessus de 0,7 V (zone à laquelle le Pt peut assister la corrosion du carbone en activant

l'eau). Dans le cas des sauts de potentiel entre 0,1 V et 0,9 V, nous avons montré que le temps passé au potentiel bas influe beaucoup sur la corrosion du carbone. Un temps suffisamment long d'environ 60 s (ou plus) passé à 0,1 V est la condition la plus dégradante pour le carbone. En dessous de ce temps, la corrosion sera d'autant plus faible que le temps sera court. Par contre, dans la zone de haut potentiel, le temps a moins d'importance puisque la corrosion du carbone se fait dans les dix premières secondes. Un maintien plus long à ce potentiel n'a donc plus d'effet. On peut alors dire que pour ces valeurs de potentiel, le type de vieillissement le plus rapidement endommageant est une succession de sauts de 110 s (ou plus) à 0,1 V et 10 s à 0,9 V.

- 3) A la vue de ces résultats, nous avons pu proposer des mécanismes détaillés de la corrosion du carbone. Tout d'abord, il est maintenant évident que cette corrosion est catalysée par les nanoparticules de Pt, tant que celles-ci peuvent passer périodiquement d'un état « réduit » (e.g. à 0,1 V) à un état où elles peuvent oxyder les espèces  $\text{CO}_{x,\text{ad}}$  issues de la corrosion superficielle du carbone et qui peuvent diffuser sur le Pt « nu » à bas potentiel ( $0,2 < E < 0,7$  V), i.e. pour  $E > 0,7$  V. Cette corrosion est « dynamique » (aux temps courts), dans la mesure où le carbone comme le Pt peuvent atteindre un état quasi-stationnaire aux potentiels considérés ( $< 1$  V), pour lequel la vitesse de corrosion s'amenuise rapidement (quelques secondes). En revanche, au-delà de 1 V, la corrosion est possible aux temps plus longs, parce que (i) le carbone peut s'oxyder seul à ce potentiel et (ii) il est possible que les espèces  $\text{PtO}_x$  (oxydes) puisse assister la corrosion du carbone en l'approvisionnant en espèces oxygénées (de type  $\text{OH}_{\text{ad}}$  ou  $\text{O}_{\text{ad}}$ ) qui peuvent se former en continu à ces potentiels.
- 4) La vitesse de dégradation tend néanmoins à diminuer au cours du temps (aux temps longs). Cela s'explique par l'évolution du Pt/C au cours des premières heures de vieillissement. D'une part, les nanoparticules de Pt devenant plus grosses et d'autre part, le carbone ayant perdu la partie de sa structure la plus facilement corrodée (les parties amorphes), le Pt/C devient au cours du temps moins sensible à dégradation.

La comparaison entre différents catalyseurs de type Pt/C (pour des substrats noirs de carbones de nature et surface développée différentes) a également mis en évidence que le catalyseur Tanaka est le plus résistant à la dégradation et en particulier à la corrosion du carbone support que les produits d'origine E-TEK ou Johnson Matthey. Enfin le vieillissement sous l'oxygène est sensiblement plus agressif que celui sous argon.

Ce travail a montré en premier lieu que séparer de manière précise les mécanismes de dégradation n'est pas chose aisée. Aucun protocole de vieillissement accéléré ne permet d'isoler réellement les quatre mécanismes avancés dans la littérature. Néanmoins, cette étude nous a finalement permis de progresser dans la compréhension de la dégradation des catalyseurs utilisés en pile. Il apparait que, dans les conditions opératoires utilisées dans la thèse, le mécanisme le plus marqué est la corrosion du carbone, qui a des conséquences non négligeable sur la dégradation de la morphologie des nanoparticules de Pt.

Cependant il reste des questionnements. L'un d'entre eux est de savoir si les mécanismes que nous avons observés dans notre cellule électrochimique sont bien identiques à ceux apparaissant dans une PEMFC. Une différence importante entre les deux systèmes est la présence de la membrane dans le cas de la PEMFC. En particulier, en milieu confiné PEMFC, advient dans certaines conditions un mécanisme de dissolution du Pt suivie de re-déposition localisée dans la membrane ou à l'interface membrane / électrode d'une couche de platine. Du fait du grand volume liquide (quasi-infini en rapport à la surface d'électrode) non confiné de la cellule électrochimique, le re-dépôt n'est pas favorable (ni quantifiable) dans les conditions de vieillissement « modèles » employées dans cette étude, ce qui confère une certaine limite aux présents travaux.

Cette limitation pourrait être dépassée grâce à l'utilisation d'une cellule sèche couplée à une UMEC en interface Nafion® dont les conditions se rapprochent sensiblement de celles des piles, la complexité du système en moins. Cette cellule développée au cours de ces travaux et présentée en Annexe 3, est très prometteuse et pourrait permettre une étude fine des mécanismes de dégradation des électrocatalyseurs de type Pt/C dans des conditions plus proches des piles et pour une quantité très faible de matière mise en jeu. De plus cette cellule pourrait être couplée à la microscopie, et notamment à une technique proche du ILTEM utilisée au cours de ces travaux, dont la puissance a été montrée à de maintes occasions, et qui n'en est qu'à ses premiers balbutiements dans l'étude des catalyseurs de PEMFC. Pour cela nous pouvons imaginer deux techniques distinctes.

La première solution serait de réaliser un dépôt d'encre sur une grille de microscopie de la couche active, plaquée par la suite contre la membrane. Des observations ILTEM pourraient être réalisées dans les mêmes conditions qu'au cours de ce travail. La seconde solution serait de réaliser les expériences de microscopie directement sur l'électrode UMEC. Pour cela nous préconiserions l'utilisation d'un FEG-SEM, adapté aux dimensions des électrodes UMEC. Ainsi une observation de l'agencement des grains de carbone pourrait être faite en ILSEM (analogie à ILTEM), avant et après un vieillissement. La même électrode donnant à la fois des résultats électrochimiques et microscopiques pointus.

Des limitations liées aux techniques existent cependant dans les deux cas. Dans le premier cas, nous risquerions d'endommager fortement la grille, les grains de carbone pouvant avoir tendance à rester solidaires à la membrane Nafion®. De plus rien ne permet de dire que l'ensemble de la grille serait en contact avec le Nafion® (son plaquage complet contre le Nafion® paraissant difficile à réaliser sans endommager la membrane carbone de la grille et la grille elle-même). Cette solution avait dans un premier temps été envisagée, mais abandonnée par manque de temps. Cependant l'expérience mériterait d'être tentée afin de vérifier la proportion de grains qui restent observables après un vieillissement court et simplifié. Dans le second cas, la limitation viendrait de la résolution de microscopes à balayage pouvant intégrer une électrode de plusieurs cm, qui est en général bien moins bonne que celle d'un TEM. Cependant avec des réglages adéquats sur un FEG-SEM moderne, la morphologie de l'encre et l'agencement des grains de carbone pourraient être étudiés dans le cas de corrosion du carbone par exemple.



# Annexe 1. Guide des expériences

---

Cette annexe présente de manière précise les techniques opératoires telles qu'elles ont été utilisées au cours de ces travaux de thèse. Le lecteur pourra s'y référer dans le but de réaliser des essais équivalents, ou de poursuivre cette étude. Seront abordés les différentes étapes de la préparation d'expériences de vieillissements électrochimiques. De plus, la microscopie électronique telle que présentée au chapitre 2 et ses limites présentées au chapitre 3 demande quelques précautions à prendre lors de la manipulation des microscopes et des grilles de microscopie ; une partie y sera consacrée.

<b>A. Préparation des embouts d'électrode</b>	<b>180</b>
1. L'embout d'électrode	180
2. Cycle ultrasons	180
3. Polissage	181
4. Préparation encre	181
5. Dépôt encre	181
<b>B. Préparation de la cellule électrochimique</b>	<b>181</b>
1. Préparation d'une solution d'acide sulfurique	181
2. Montage de la cellule	181
3. Manipulation du potentiostat	182
<b>C. Manipulation en microscopie</b>	<b>183</b>
1. Manipulation des grilles	183
2. Localisation de zones en ILTEM	184
3. Précautions à prendre avec les microscopes	186
<b>Bibliographie</b>	<b>187</b>



## A. Préparation des embouts d'électrode

### 1. L'embout d'électrode

L'embout d'électrode de travail est un embout de RDE classique, soit un disque de carbone vitreux poli enrobé d'un matériau isolant tel que le Téflon® ou le Kel-F dans notre cas. L'encre de catalyseur est déposée sur le carbone vitreux qui est relié à la borne « *working electrode* » du potentiostat. L'embout de carbone vitreux a un diamètre de 5 mm, soit une surface de  $0.196 \text{ cm}^2$  (Figure 1).

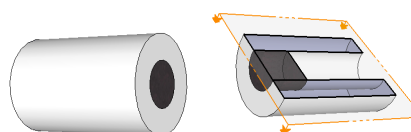


Figure 1. Embout d'électrode RDE en carbone vitreux (noir) et Téflon® (blanc)

Les embouts sont tour à tour nettoyés par un cycle aux ultrasons et polis à la main à l'aide de pâtes diamantées sur tissu, trois fois de suite en diminuant la taille de grain de la pate diamantée comme le montre la Figure 2.

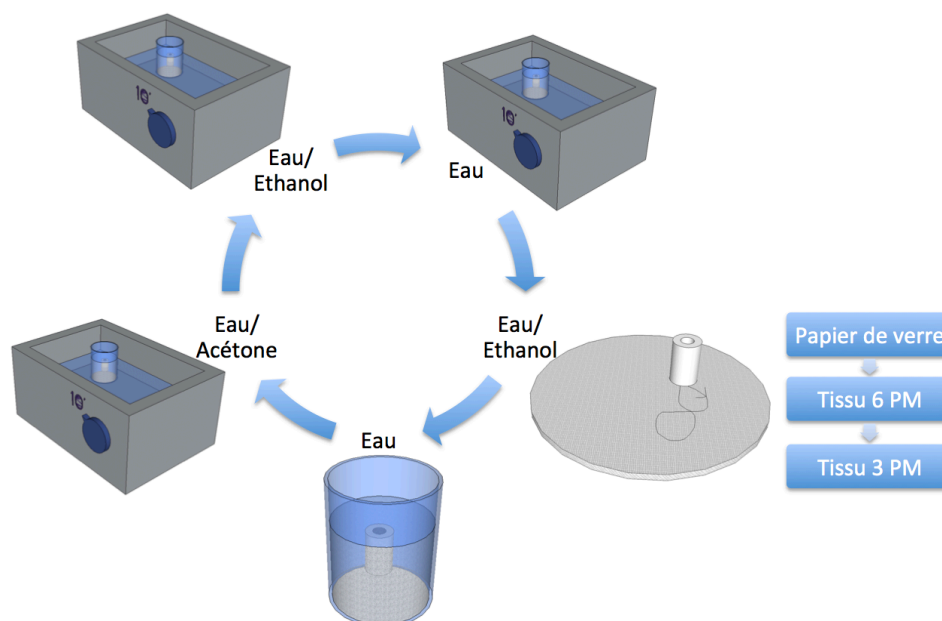


Figure 2. Cycles pour le nettoyage/polissage des embouts de RDE.

### 2. Cycle ultrasons

Chaque cycle ultrasons consiste en :

1. Rinçage à l'eau MiliQ
2. Rinçage à l'acétone puis bain aux ultrasons durant 5 à 10 mn dans l'acétone + eau
3. Rinçage à l'eau MiliQ

4. Bains aux ultrasons durant 5 à 10 mn dans un mélange éthanol + eau
5. Rinçage à l'eau MiliQ puis ultrasons durant 5 à 10 mn dans l'eau MiliQ.

### 3. Polissage

Chacun des trois cycles de polissage des embouts est réalisé avec un mélange eau-éthanol, en premier lieu sur un papier de verre de faible granulométrie, puis sur un tissu de polissage avec de la pate diamantée de 6 microns, et enfin sur un tissu de polissage avec pate diamantée de 3 microns. Le polissage est réalisé à la main. L'expérimentateur doit décrire des 8 sur le tissu de polissage en veillant bien à maintenant l'embout d'électrode perpendiculaire à la surface et en pivotant régulièrement l'embout par rapport à son axe pour éviter un facettage de la surface. Après le dernier cycle aux ultrasons les embouts sont séchés dans une étuve à 120°C avant de réaliser le dépôt d'encre.

### 4. Préparation encre

Dans un récipient en verre préalablement nettoyé et séché dans une étuve à 150°C, la préparation suivante est réalisée:

1. 10 mg de poudre Tanaka TEC10E50E (48,9 % en Poids).
2. 25 mg de Nafion®.
3. 1550 mg d'eau Ultrapure.
4. 900 mg d'éthanol absolu suivi d'un bain aux ultrasons de 15 min.

Après quoi l'encre est prête à être déposée.

### 5. Dépôt encre

Dans un premier temps, un dépôt d'une goutte de 10 µL sur le carbone vitreux est réalisé à l'aide d'une micropipette. L'embout est mis à sécher dans l'étuve pendant 3 min puis un second dépôt de 10 µL est réalisé. L'embout reste 15 min dans l'étuve à 130°C. Après un refroidissement et rinçage sous l'eau, l'embout est prêt à être fixé sur l'électrode de travail EDT puis installé dans la cellule électrochimique.

## B. Préparation de la cellule électrochimique

### 1. Préparation d'une solution d'acide sulfurique

Comme expliqué aux chapitres 2 et 3, il a été choisit d'utiliser une solution d'acide sulfurique de concentration 1 M. L'acide sulfurique utilisé est un acide suprapure 96 % Merk. 5,58 mL d'acide sont introduit dans une fiole jaugée de 100 mL et complétés d'eau MilliQ et mélangés. La préparation de l'acide pour une expérience se fera le jour même pour éviter toute contamination ou un effet de vieillissement.

### 2. Montage de la cellule

La cellule sera en permanence remplie d'eau ultrapure pendant les périodes d'inactivité. La veille des essais, l'eau sera remplacée par un mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en rapport 1:1 appelé acide de Caro. Cette solution a

pour propriété d'être très oxydante. Elle va permettre de nettoyer la cellule des impuretés chimiques ou organiques éventuelles pouvant se trouver sur ses parois. Avant utilisation la cellule est rincée à l'eau MilliQ plusieurs fois et remplie de la solution d'acide sulfurique 1 M. Les électrodes de platine sont passées à la flamme H<sub>2</sub>/air avant chaque expérience afin de brûler les dernières impuretés organiques (pyro-catalyse) et de réorganiser la surface de platine. Les différentes électrodes sont placées sur la cellule ainsi que l'entrée/sortie de gaz. Le système une fois complété comme le montre la Figure 3 doit être étanche et sous bullage d'argon.

L'embout préparé est fixé sur la RDE et introduit dans la cellule électrochimique. Une attention particulière sera apportée à la présence de bulles à la surface de l'électrode qui pourraient fausser la surface de couche active visible sur le signal électrochimique. L'électrode RDE pourra être mise en rotation à des vitesses supérieures à 1000 tr min<sup>-1</sup> pour expulser les bulles.

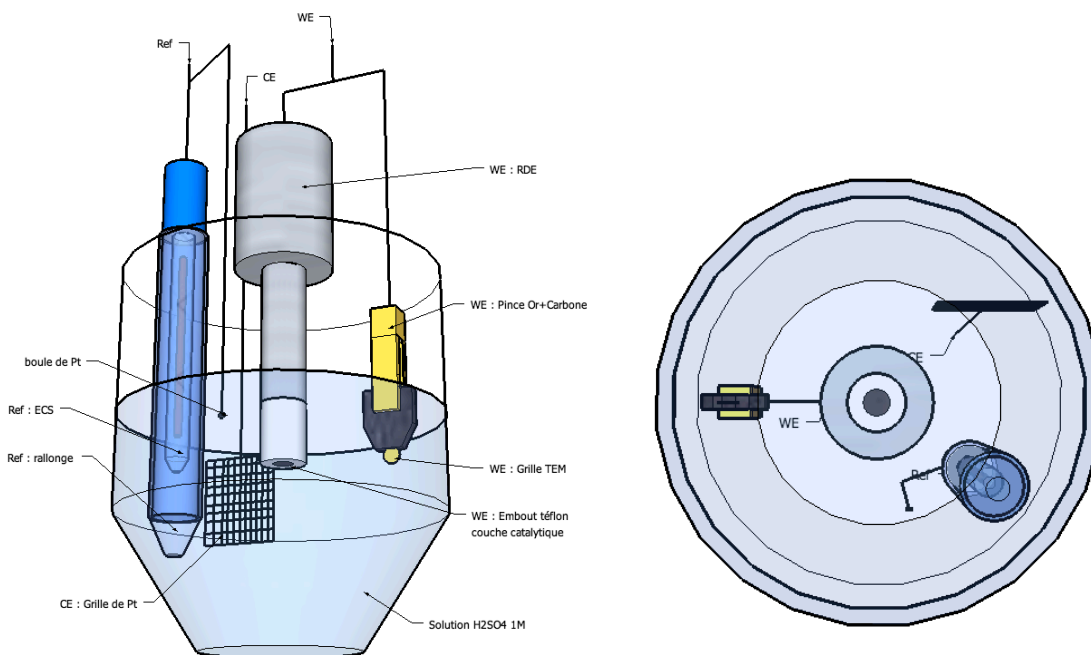


Figure 3. Schéma du montage électrochimique vu de profil et de dessus.

### 3. Manipulation du potentiostat

Les potentiostats utilisés pour ces travaux sont de la marque Autolab, ils sont contrôlés par les logiciels GPES ou NOVA. Le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode doit être en permanence contrôlé et maintenu dans la gamme de 0 à 1,6 V pour éviter de provoquer un bullage de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> susceptible de décoller la couche active de l'électrode.

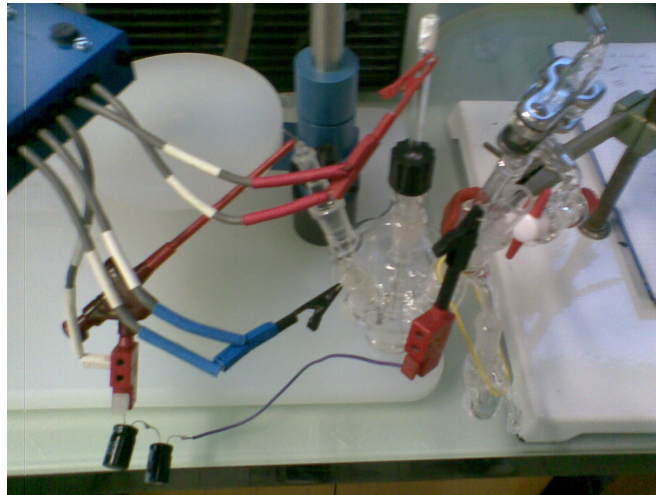


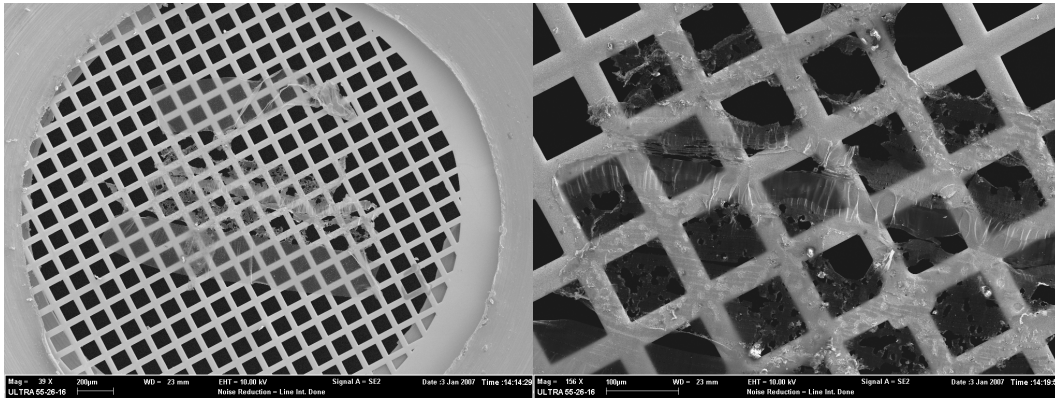
Figure 4. Photo du montage de la cellule électrochimique reliée au potentiostat.

Avant de commencer, et pour vérifier le contact entre les électrodes, l'absence de bulles dans la référence et sa bonne calibration ; un essai de CV sera réalisé entre la boule de platine (électrode de travail) et la contre électrode. Par la suite, l'option « cellule ON » du potentiostat et de chaque méthode utilisée sera activée pour contrôler le potentiel à la fin de chaque série de mesure/vieillessement.

## C. Manipulation en microscopie

### 1. Manipulation des grilles

Les grilles de microscopie sont réalisées en général en cuivre et dans notre cas en or. Elles sont rondes et d'un diamètre de 3 mm. Elles sont constituées d'un cerclage assurant la tenue mécanique et d'un quadrillage fin dont la taille unitaire de chaque carré est variable d'une grille à l'autre. Ce quadrillage est mesuré par un paramètre appelé Mesh. Les grilles utilisées pendant ces travaux sont des grilles de 300 mesh correspondant à des carrés de moins de 100 microns de côté. Les grilles de microscopie généralement en cuivre, ne sont pas adaptées aux mesures en électrochimie (chapitre 3 § II.A), et ne sont pas prévues pour être plongées dans l'acide concentré. Nous avons donc utilisé des grilles en or pour les expériences de ILTEM. Contrairement à l'équipe de Mayrhofer [1] qui utilise des grilles possédant un dépôt de carbone et des repères lettrés pour retrouver les zones observées, nous avons choisit d'utiliser des grilles à la géographie simple (seul le centre est repéré) et recouvertes d'un carbone à trou. Ainsi, une fois le cahier des charge définit, les grilles utilisées ont le patronyme : Ultrathin Carbon film on holey Carbon Support film, 300 M, Gold chez *TED PELLA, INC* [2]. La photo de la Figure 5 présente une grille de microscopie à faible grandissement observée au LEO 1530. La photo de droite montre le repère du centre de la grille. C'est grâce à celui ci que la cartographie de la grille sera réalisée pour la technique ILTEM. La grille a donc un sens unique avec l'orientation du repère au centre. De plus les grilles à membrane carbone possèdent une face carbonée de couleur plus foncée et une demi flèche dans le cerclage permettant l'orientation à l'œil nu.



**Figure 5. Grille de microscopie observée au MEB à faible grandissement. A gauche : repère du centre de la grille.**

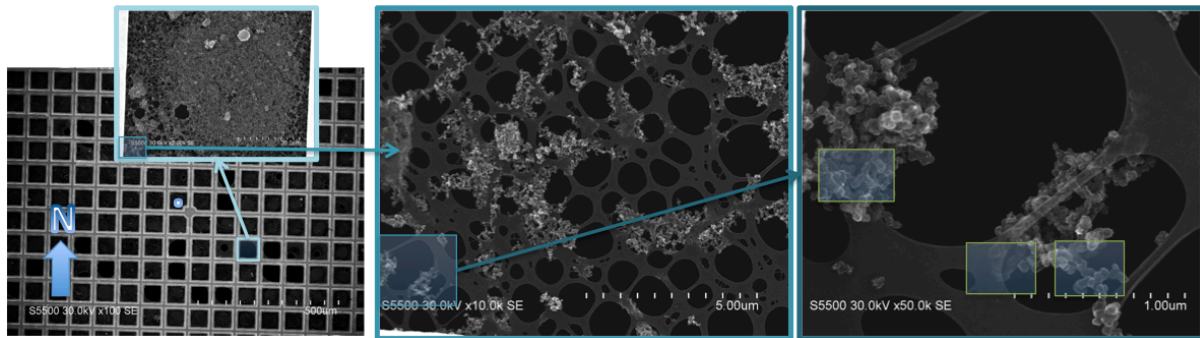
Les grilles de microscopie sont des objets miniatures et fragiles à manipuler avec une extrême précaution pour ne pas être altérées. Elles seront stockées dans des boîtes numérotées prévues à cet effet. Leur déplacement et placement seront exclusivement réalisés, et avec la plus grande attention, à l'aide de micro pinces prévues pour la manipulation de grilles de microscopie. Lors de l'utilisation de la pince, l'expérimentateur veillera à la placer le plus à l'extérieur possible de la grille, si possible dans le cerclage en or pour ne pas endommager la partie quadrillée. Toute grille tordue ou endommagée ne pourra plus être utilisée en ILTEM. En effet la flexion de celle-ci altère de manière irréversible le film carbone de la surface et déplace les grains de carbone déposés dessus. Une grille ayant subi un vieillissement dans l'acide pourra être rincée dans un bœcher d'eau et séchée délicatement sur un papier buvard après l'expérience.

## **2. Localisation de zones en ILTEM**

Chaque grille utilisée en ILTEM subira une série de traitements et de manipulations successifs. Il est important d'accorder une attention poussée à chaque étape de la manipulation afin de garder la grille intacte, pour les conserver des chances de retrouver des zones après vieillissement.

Chaque grille sera placée dans une case spécifique de la boîte de microscopie. De plus il sera noté avec attention dans quel sens la grille est observée à l'état initial. La grille devra être introduite exactement dans le même sens à chaque observation. Pour cela il sera défini un côté supérieur, par exemple le côté carbone, et le sens de la flèche par rapport au porte échantillon du microscope. Dans la mesure du possible l'expérimentateur veillera à aligner le quadrillage pour qu'il soit parallèle / perpendiculaire par rapport à l'axe de la canne du microscope.

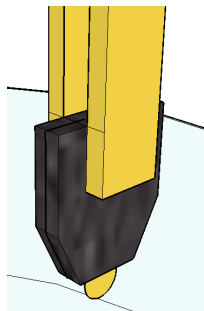
Après installation dans le microscope, l'expérimentateur devra chercher le centre de l'échantillon comme le montre la première image de la Figure 6 et le placer au centre de l'écran. Le sens du repère sera noté (point bleu) et 4 directions seront définies en fonction de celui-ci, Nord, Sud, Est, Ouest comme présenté dans la Figure 6. Une fois ceci déterminé, chaque case aura un numéro déterminé par son avancement dans chaque direction de l'espace. Dans l'exemple ci-dessous, la case observée correspondra à la position (3 Est ; 2 Sud).



**Figure 6. Localisation de zones à différents grossissements en vue d'observer une grille en ILTEM.**

Une image de ce carré à faible grossissement pourra être pris pour valider son état global et pour repérer les zones à observer. Des zooms seront réalisés jusqu'à des grossissements permettant l'observation des nanoparticules (zones vertes dans la Figure 6). De plus les grilles peuvent être partiellement consommées par des réactions catalysées par le platine pouvant entraîner des ruptures dans le film carbone. Dans le cas d'observations ILTEM, un minimum de 4 zones distinctes et séparés les unes des autres d'un minimum de 5 cases seront observées afin d'augmenter les chances de retrouver des zones intactes. Pour chaque zone, une carte du carré sera réalisée.

La grille de microscopie sera ensuite montée sur une pince en carbone représentée schématiquement dans la Figure 7. L'expérimentateur veillera à ne pas tenir les différents éléments sans gants de protection pour ne pas polluer la pince et la grille par des matières organiques. Cette étape est la plus délicate du processus, la grille nécessitant une manipulation intensive pour être placée sur la pince.



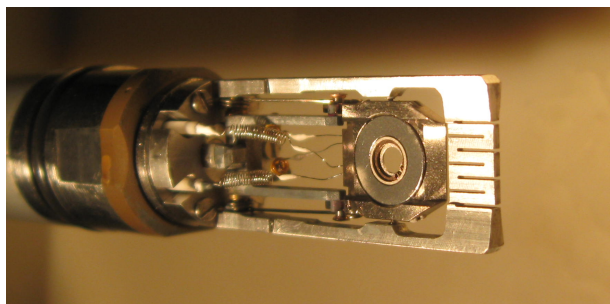
**Figure 7. Montage de la grille de microscopie sur la pince en carbone pour le vieillissement ILTEM.**

Après le vieillissement la grille sera séchée et replacée dans son compartiment pour l'observation *post mortem*. Les étapes précédentes seront répétées, et si les zones peuvent être retrouvées à l'aide des cartographies, les photos des mêmes particules seront faites. Ainsi l'expérimentateur pourra choisir les zones qui permettent de compter les nanoparticules de platine sur les mêmes grains de carbone avant et après vieillissement afin de réaliser les histogrammes de particules présentés dans le chapitre 2.

### 3. Précautions à prendre avec les microscopes

La grille est montée sur la canne et introduite dans le microscope. En général un laps de temps est réservé au pompage dans une chambre en amont du système, permettant au vide de se faire. Celui ci permet à l'échantillon de dégazer les impuretés pour de ne pas endommager les systèmes de pompe de vide secondaire du microscope et d'assurer une stabilité de l'échantillon au faisceau. Dans certains cas, la résolution du microscope nécessitera de passer la grille dans un *plasma cleaner* avant l'observation afin de la nettoyer de ces impuretés.

La préparation des échantillons pour le chauffage dans le microscope nécessite une procédure particulière. La grille est premièrement nettoyée de son FORMVAR à l'aide d'isopropanol absolu. Elle est ensuite passée au *plasma cleaner*, et stockée sous vide pour éviter toute contamination gênante en haute résolution. La poudre de Pt/C est déposée à sec sur la grille en frottant celle-ci délicatement sur le revêtement de carbone à trou. Une simple pression normale à la grille suffit à déposer de nombreux grains, tandis qu'une friction parallèle à la grille peut avoir pour effet de déchirer la membrane et est donc à proscrire. La canne chauffante (Figure 8) doit être passée 15 minutes au *plasma cleaner* pour désorber les molécules qui pourraient s'être déposées accidentellement. Elle est ensuite introduite dans le sas du microscope où elle va être chauffée à 500°C avec une rampe qui servira ensuite d'étalonnage pour le réglage de la température. Ceci permet de désorber la plupart des particules organiques présentes à la surface du porte échantillon. La canne est ensuite stockée sous vide, et si possible dans le sas du microscope.



**Figure 8 : canne chauffante du MET Jeol 3010**

Malgré toutes les précautions prises, l'expérience montre que quelques impuretés peuvent faire disjoncter les pompes ioniques à l'introduction de l'échantillon. Pour palier à cela le temps passé dans le sas est augmenté par rapport à une observation classique. Une fois le vide stabilisé, l'échantillon passera l'équivalent d'une nuit dans la colonne. En début de séance, nous avons choisi de monter la température du porte échantillon à 60-70°C pour décontaminer/dégazer l'ensemble une dernière fois, sans affecter l'échantillon.

Le microscope pourra alors être réglé selon la procédure adaptée. Le réglage du microscope a pour but d'aligner le faisceau dans les différentes lentilles électromagnétiques et de le focaliser sur l'échantillon, ce qui aura pour conséquence d'augmenter la netteté donc la résolution de l'observation. Le guide suivant est un exemple de manuel de réglage pour un microscope.

*Remarque : L'expérimentateur devra faire attention à la rotation de l'image par rapport à la canne, ainsi qu'aux différences d'affichage du grandissement des différents microscopes.*

## **Bibliographie**

[1] K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K.H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, J. Power Sources, 185 (2008) 734-739.

[2] [www.tedpella.com](http://www.tedpella.com), in, 2011.





# Annexe 2. Elaboration et caractérisation d'un catalyseur innovant

---

Cette annexe présente la fabrication d'un catalyseur modèle ainsi que les différentes caractérisations utilisées pour déterminer la porosité de carbones. Une des voies pour remplacer le noir de carbone classique utilisé en électrocatalyse est l'utilisation des aérogels et xérogels de carbone. Ces carbones sont obtenus soit par séchage supercritique, soit par séchage évaporatif de gels organiques aqueux, suivi par une pyrolyse. La structure poreuse du carbone final peut être facilement contrôlée en faisant varier la composition du mélange. De plus, les carbones obtenus sont très purs. Dans le cadre de ce travail, des nanoparticules de platine sur xérogels de carbone ont été élaborées et caractérisées dans le Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège avec le Dr Nathalie Job. Le choix de la porosité du carbone peut avoir une influence significative sur la diffusion induite par la perte de potentiel [1, 2]. Dans ce contexte N. Job, de l'Université de Liège, a développé une procédure simple pour obtenir des catalyseurs de platine sur Xérogel de carbone avec un taux de chargement élevé et une bonne dispersion en optimisant le pH d'adsorption et la texture du carbone. C'est cette technique que nous avons utilisé pour réaliser des catalyseurs modèles et que nous allons présenter dans cette partie. Le procédé consiste à passer d'un polymère à un carbone poreux par une pyrolyse, puis d'y imprégner les nanoparticules de platine.

<b>I. Elaboration de catalyseurs sur carbone Xérogel</b>	<b>190</b>
A. <i>Synthèse du carbone Xérogel</i>	190
1. Imprégnation	191
2. Limites de la technique	193
<b>II. Porosité du carbone</b>	<b>193</b>
A. <i>Principe de la porosimétrie mercure.</i>	193
B. <i>Présentation de l'Isotherme d'adsorption-désorption d'azote, BET</i>	196
<b>Conclusion</b>	<b>201</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>201</b>

## I. Elaboration de catalyseurs sur carbone Xérogel

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, la couche active est le sujet de nombreuses études ; nous allons voir dans cette annexe la méthode d'élaboration de catalyseurs Pt/Xérogels de carbone.

### A. Synthèse du carbone Xérogel

Un gel est obtenu par polycondensation de formaldéhyde et de résorcinol dans l'eau (Figure 1), en présence d'une base (NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) permettant d'ajuster le pH et de catalyser la réaction. Ces précurseurs mélangés forment en solution une chaîne qui se construit en réseau 3D dont la structure dépend essentiellement du pH de la solution.

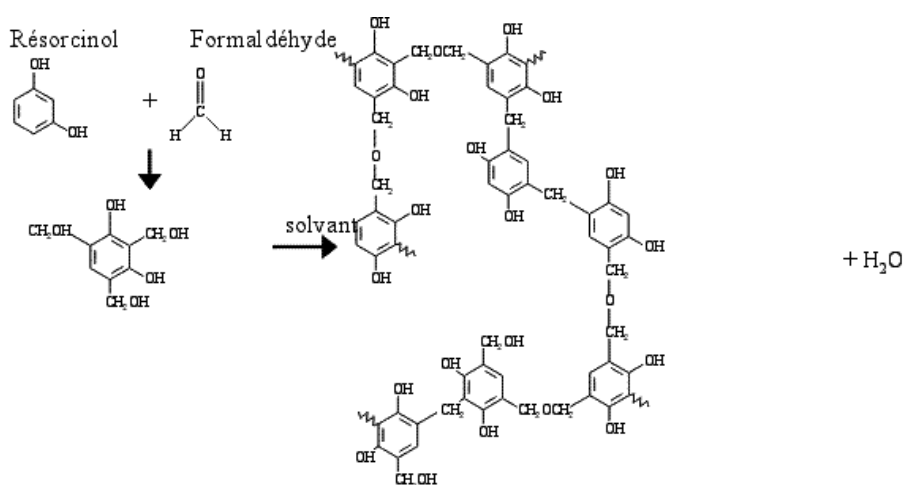


Figure 1. Equation de la polycondensation du formol et du Résorcinol [3].

Nous avons réalisé 4 Xérogels de carbone de structures poreuses différentes dont les compositions sont résumées dans le Tableau 1 ci-dessous :

Rapport R/C	500	1000	1500	2000
Résorcinol (g)	9,91	9,91	9,91	9,91
Formol (mL)	13,5	13,5	13,5	13,5
Eau (mL)	18,8	18,8	18,8	18,8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	19,8	9,7	6,6	4,7

Tableau 1. Composition des 4 gels de xérogels synthétisés.

A titre d'exemple le rapport molaire Résorcinol sur Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (R/C) peut varier de 50 à 2000 pour faire varier le pH de 7,5 à 6,0 et la taille des pores de 5 à 200 nm. Le rapport Résorcinol/Formol est fixé à 0.5 (i.e. rapport stoechiométrique théorique), et le rapport de Dilution :  $D = (\text{eau} + \text{méthanol}) / (R+F) = 6$ . Le méthanol est contenu dans la solution de formaldéhyde (stabilisant) ; la proportion d'eau tient compte de celle contenue également dans la solution de formol. Les mélanges sont réalisés en étuve à 85°C pendant 72 h. Le séchage des gels se fait dans une étuve sous vide à 150°C pendant 12 h. Le temps pour atteindre la pression et la

température de cette étape a peu d'effet sur l'aspect du monolithe (retrait), et la qualité du séchage. Une fois séchés les échantillons sont reconnaissables à leur gradient de couleur, allant de rouge à ocre clair. Le retrait de volume varie en fonction des tensions capillaires à l'intérieur des pores plus ou moins élevées lors du séchage. En effet, les tensions capillaires apparaissent à l'interface liquide-gaz lors du séchage, et elles sont d'autant plus grandes que les pores sont petits. D'autre part, la résistance du matériau au retrait lors du séchage dépend à la fois de la nature du matériau et de l'épaisseur des barreaux constituant le système 3D. Ainsi plus le rapport R/C est élevé, plus on a des pores de petite taille et des barreaux minces.

Le séchage se fait avec une légère perte de porosité (négligeable dans notre cas) mais conduit à des xérogels méso/macroporeux (micropores non accessibles). Dans le cas de la catalyse, les pores de taille inférieure à 30 nm ne permettent pas une bonne diffusion des gaz et les pores d'ouverture plus grande sont privilégiés [1].

Les échantillons sont cassés en monolithes plus petits à l'aide d'un pilon. Ils sont ensuite mis dans un creuset et placés dans un four tubulaire à atmosphère contrôlée pour la pyrolyse. Un flux d'azote est injecté, et la rampe de température suivante est imposée : de la température ambiante à 150°C avec une rampe de 1,7°C min<sup>-1</sup>, un palier de 15 minutes, une montée à 400°C pendant 1 heure à 5 °C min<sup>-1</sup> et une montée à 5°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 800°C pendant 2 heures et refroidissement à température ambiante.

Les échantillons dont les masses et les pertes sont résumées dans le Tableau 2 suivant sont sortis et stockés. Les carbones poreux obtenus sont très purs (moins de 0.1 % de cendres) et évolutifs. Ils sont sous forme de monolithes facilement broyables.

Echantillons	RC500	RC1000	RC1500	RC2000
Masse avant pyrolyse	12,2045 g	12,2075 g	12,3080 g	12,1750 g
Masse après pyrolyse	7,071 g	6,966 g	6,8695 g	6,9734 g
Perte de masse	-42 %	-43 %	-44 %	-42 %

**Tableau 2. Récapitulatif des masses des différents échantillons.**

### 1. Imprégnation

L'étape d'imprégnation consiste à déposer le platine sur le support carboné. Pour ceci, une caractéristique du carbone est utilisée. En effet, celui ci dispose de groupements à sa surface qui varient en fonction du PZC (Potential of Zero Charge) et du pH. Le PZC est la valeur de potentiel à laquelle la densité de charge électrique sur la surface support est nulle. Le PZC d'un solide mis en solution correspond à un plateau dans la courbe pH final vs. pH initial lorsque le solide est plongé dans une solution d'un pH donné (pH initial), et qu'on laisse l'équilibre s'établir (pH final). Dans ce cas, le PZC à la sortie de pyrolyse est d'environ 9 [3]. A un potentiel inférieur au PZC, le support se charge négativement, tandis qu'à un potentiel supérieur au PZC il se charge positivement. La méthode consiste à plonger le support carboné dans une solution de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, et à optimiser les interactions solide-précurseurs métalliques en ajustant le pH de la solution. Globalement,

l'interaction électrostatique avec un support chargé positivement (*i.e.*  $\text{pH} < \text{PZC}$ ) sera meilleure avec un anion ; à  $\text{pH} > \text{PZC}$ , un cation sera utilisé pour l'imprégnation.

Le pH optimal d'imprégnation dépend donc à la fois du support et du précurseur métallique utilisé. Des études précédentes ont permis de déterminer le pH optimal en rapport avec le PZC du support pour l'obtention d'un chargement en métal maximal. Dans le cas du couple « Xérogel de carbone- $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  », le pH optimal se situe environ à 2,5-3 ; pour l'étape d'imprégnation il est ajusté en utilisant  $\text{HNO}_3$ .

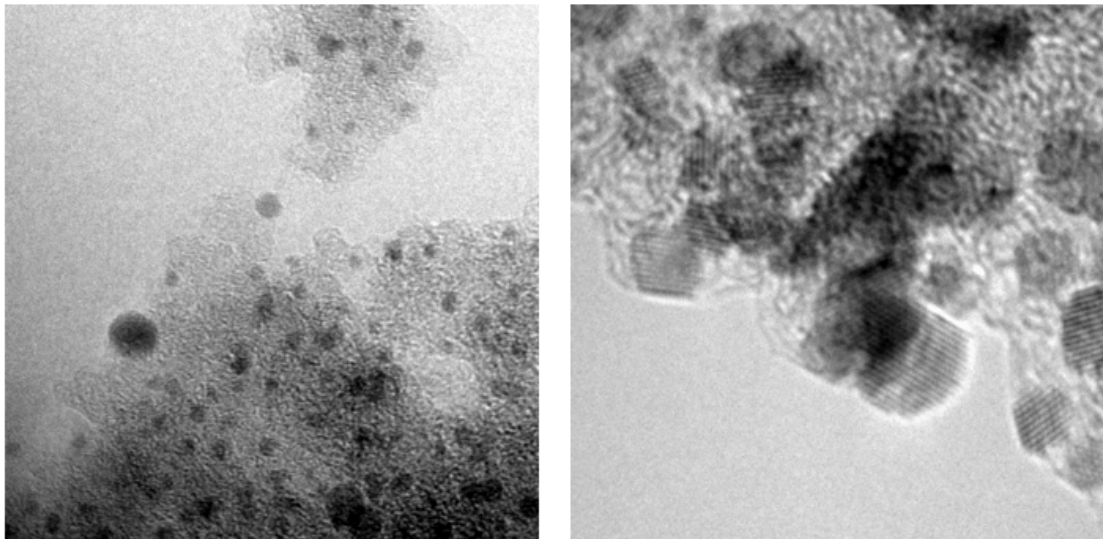
L'étape d'adsorption se fait en excès de liquide pour permettre de pallier à la variation de pH due au support. La masse de carbone a été fixée à  $1000 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  de SL (Surface Loading : surface de solide disponible dans la solution). Une solution de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  à 1000 ppm est réalisée dont on ajuste le pH à 2,5. Le carbone poreux est ajouté sous agitation pendant 2 h.

Dans le cadre de ces expériences, des Xérogel de carbone (ULg3 RC750) synthétisé par N. Job avec un RC de 750 ont été synthétisés, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 3 :

Rapport R/C	750
Surface spécifique	$715 \text{ m}^2/\text{g}$
Volume microporeux	$0,29 \text{ m}^3/\text{g}$
Volume total	$1,34 \text{ cm}^3/\text{g}$
Taille moyenne de pores	40 nm
Densité apparente	$0,55 \text{ g}/\text{cm}^3$

**Tableau 3. Caractéristiques du carbone ULg3 RC750 utilisé pour l'imprégnation.**

La solution est ensuite filtrée avec un filtre Buchner et le résidu de carbone est séché à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Cette poudre subit une réduction dans un four tubulaire à atmosphère contrôlée. Le four est purgé avant et après à l'hélium pour éviter toute explosion. L'échantillon est mis sous flux de dihydrogène avec une rampe de température de 20 à  $450^\circ\text{C}$  en 1 heure et un palier à  $450^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. Le cycle d'imprégnation-séchage-réduction peut être répété pour augmenter la quantité de particules métalliques (donc un chargement supérieur) tout en gardant une très bonne homogénéité en taille. On obtient une poudre de catalyseur platine/carbone avec un chargement homogène en taille et une bonne dispersion. Les deux clichés de la Figure 2 ont été réalisés sur un TEM de 300 kV au CEA.



*Figure 2. Clichés du catalyseur GRE11 prises avec un TEM 300kV.*

## **2. Limites de la technique**

Il reste néanmoins une quantité infime de chlore venant du précurseur  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  qui empoisonne le platine. Cette très faible quantité peut polluer une partie relativement importante de la surface de Pt : 5 à 10 %. L'influence est faible sur les ORR, mais peut être plus importante en CO stripping [4, 5]. De plus, la présence de chlore pourrait être responsable d'une mauvaise interaction Pt-Nafion®.

## **II. Porosité du carbone**

Les matériaux poreux font partie de la classe des matériaux hétérogènes. Ils peuvent être considérés comme un mélange de deux matériaux homogènes dont l'un est un fluide ou le vide et le second un solide. Il est bien connu que les propriétés physiques comme la densité apparente et la conductivité thermique sont dépendantes de la texture poreuse, mais la porosité a aussi une influence sur la réactivité chimique et les interactions physiques des solides avec les gaz et les liquides.

La caractérisation de la texture poreuse de ces matériaux est complexe car aucune méthode ne donne toutes les informations nécessaires. Il est donc important d'utiliser un ensemble de méthodes de mesures.

### **A. Principe de la porosimétrie mercure.**

La porosimétrie au mercure consiste à placer une certaine masse connue d'un matériau poreux à étudier dans un récipient à haute résistance (Figure 3) dans lequel est appliqué un vide poussé pour désorber les impuretés. Le récipient, qui se termine par une colonne capillaire remplie de mercure est ensuite rempli de mercure pur et la pression est augmentée progressivement. La pression et la variation de hauteur du mercure dans le capillaire sont mesurées simultanément, ce qui permet la mesure du volume de mercure qui entre dans

l'échantillon sous l'effet de la pression. Cette courbe de mesure du volume de mercure qui a pénétré l'échantillon en fonction de la pression exercée permet de caractériser la texture poreuse du matériau étudié.

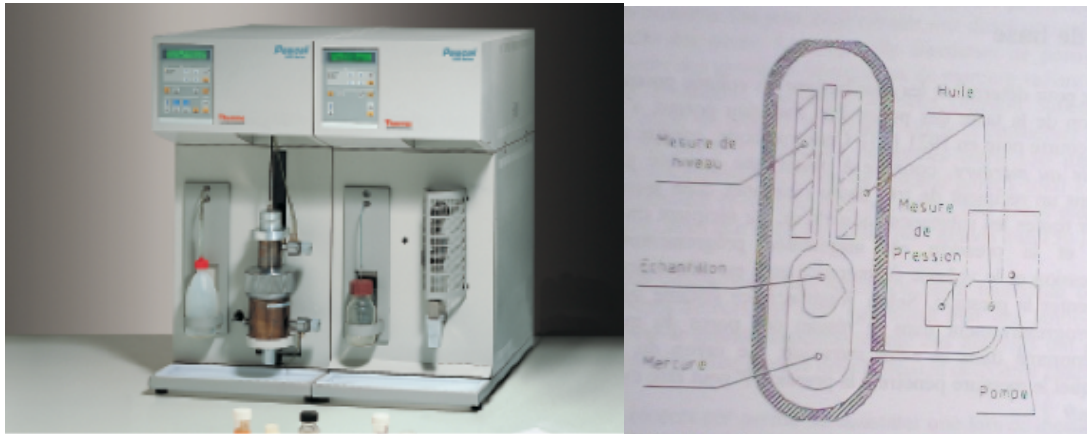


Figure 3. Vue schématique du système de porosimétrie au Hg dans le cas du porosimètre Pascal Thermoelectron 200.

La pression est appliquée au mercure par l'intermédiaire d'un fluide incompressible (l'huile), tandis que la variation de volume est évaluée par la mesure de l'interface mercure-huile dans le tube capillaire calibré. La mesure complète de la porosimétrie au mercure se fait dans une gamme de pression allant de 0,01 à 200 MPa. L'acquisition permet d'obtenir la courbe de la Figure 4.

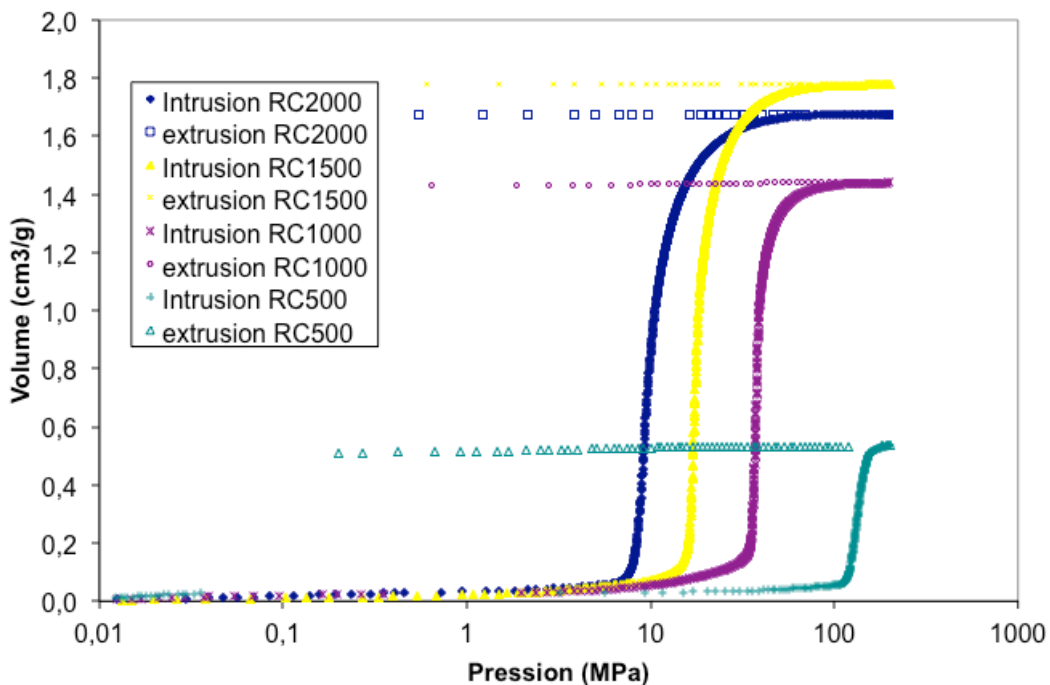


Figure 4. Courbe de porosimétrie au mercure sur un porosimètre Pascal thermoelectron. La variation du volume en fonction de la pression appliquée pour les 4 échantillons, permet déterminer le volume des pores de diamètre supérieur à 7,5 nm.

Les données sont ensuite traitées pour déterminer la taille de pores. Le modèle le plus souvent utilisé est fondé sur la méthode de Washburn [6] qui considère que le mercure pénètre à l'intérieur des pores progressivement. Connaissant la tension superficielle  $\gamma$  du mercure et son angle de contact  $\theta$  (supposés constants) avec le matériau considéré et suivant l'hypothèse que les pores ont une forme cylindrique et ont tous accès à la surface extérieure, l'équation de Washburn lie le diamètre des pores dans lesquels le mercure peut pénétrer à la pression exercée :

$$r_p = -\frac{2\gamma \cos\theta}{P}$$

En fonction du matériel utilisé [7] cette technique permet de remonter avec précision à la taille de pores de diamètre compris entre 7,5 nm à 150  $\mu\text{m}$ . Ceci permet d'établir la courbe de volume cumulé des pores en fonction de leur rayon  $r_p$  à partir de la courbe de volume vs. pression. La dérivée de cette courbe donne la distribution du volume en fonction de la taille des pores (Figure 5).

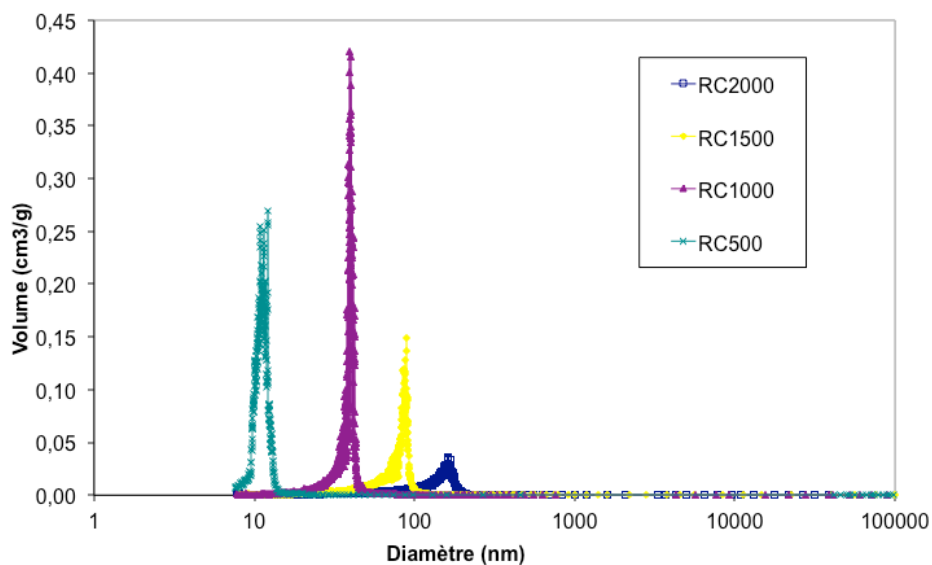


Figure 5. Taille de pores (pour les pores de taille >7,5 nm) des 4 échantillons calculée à l'aide de la méthode de Washburn sur la porosimétrie au mercure.

Les résultats obtenus par cette méthode sont regroupés dans le Tableau 4 ci dessous :

Échantillons	RC500	RC1000	RC1500	RC2000
Poids avant mesure (g)	0,216	0,153	0,1508	0,1311
Poids après mesure (g)	0,775	3,135	3,826	3,121
Volume mercure piégé (cm <sup>3</sup> /g)	0,191	1,444	1,805	1,69
Taille moyenne des pores (nm)	11	40	88	160
Volume total à 200MPa (cm <sup>3</sup> /g)	0,54	1,44	1,77	1,67

Tableau 4. Récapitulatif des données obtenues par porosimétrie mercure.



Cependant cette méthode a ses limites dans le cas où le mercure ne pénétrerait pas dans la structure poreuse mais écraserait le matériau, phénomène dont Pirard propose un modèle dans sa thèse [7]. De plus une pression exercée trop importante mettrait à mal l'hypothèse d'incompressibilité du mercure et du récipient. Néanmoins, les échantillons de Xérogel de carbone ne subissent pas d'écrasement, uniquement de l'intrusion : il n'est pas détecté de changement de mécanisme (écrasement puis intrusion, visible par une cassure dans la courbe  $V_{Hg}$  vs. P), et la masse de mercure piégée dans le matériau correspond au volume détecté par la mesure (parfois du mercure peut ressortir de l'échantillon avant la pesée).

## **B. Présentation de l'Isotherme d'adsorption-désorption d'azote, BET**

La mesure d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote consiste à mesurer le volume (ou la masse) d'azote qui s'adsorbe sur la surface développée des pores de l'échantillon ou qui se condense dans le volume poreux en fonction de la pression. Ces mesures sont effectuées dans toute la gamme de pression entre un vide primaire poussé et la pression atmosphérique.

L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote est basée sur la théorie de Brunauer, Emmet et Teller [8] connue sous le nom de théorie BET qui conduit à l'évaluation de la surface spécifique du matériau :  $S_{BET}$ . La théorie de Dubinin [9] permet d'estimer le volume microporeux  $V_{DUB}$ , c'est-à-dire le volume occupé par les pores de taille conventionnellement inférieure à 2 nm qui n'interviennent pas dans la condensation capillaire.

Il existe des théories plus poussées qui permettent de calculer simultanément  $S_{BET}$ ,  $V_{DUB}$ ,  $V_P$  le volume poreux à la saturation et la distribution en taille de 2 à 50 nm (méthode de Broekhoff-de Boer [10] qui est en fait un panel de méthodes donnant une image « globale » de la texture du matériau). La distribution obtenue est une approximation tenant compte des hypothèses des différentes méthodes.

Les isothermes d'adsorption-désorption des 4 échantillons précédents sont donnés dans la Figure 6. Les données relevées par cette méthode sont référencées dans le Tableau 5 ci dessous.

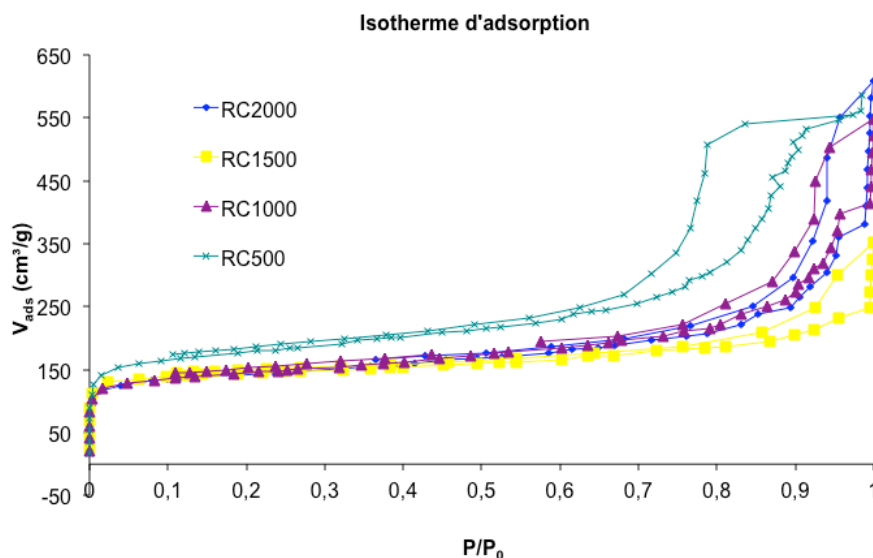


Figure 6. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote réalisé sur Fisons Sorptomatic permettant de donner la surface BET, le volume microporeux, le volume poreux à saturation, et la distribution de la taille des pores sur les 4 échantillons.

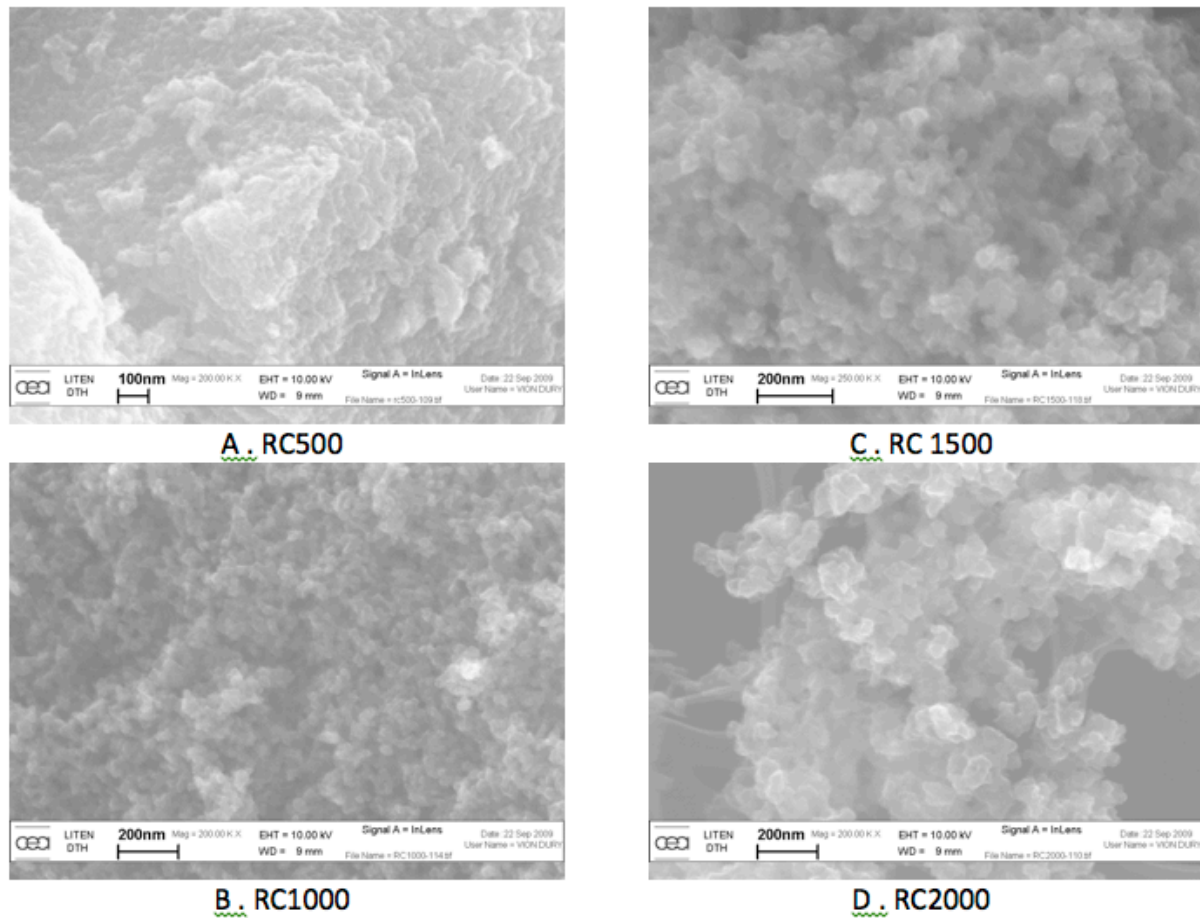
Échantillons	RC500	RC1000	RC1500	RC2000
Masse de l'échantillon (g)	0,248	0,218	0,22	0,191
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	662	533	552	533
VOLUME des micropores $V_{DUB}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,23	0,20	0,21	0,22
VOLUME poreux à saturation $V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,89	0,85	0,54	0,94

Tableau 5. Récapitulatif des données de BET.

(Note : pour les surfaces BET, l'erreur est de  $\pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour les surfaces et masses présentes. Pour  $V_{DUB}$ , il est admis de  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  dans les conditions présentes. Pour le volume poreux à saturation,  $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  pour les échantillons mésoporeux, mais pour des macropores, la mesure devient très imprécise, ce qui explique la nécessité d'utiliser la porométrie).

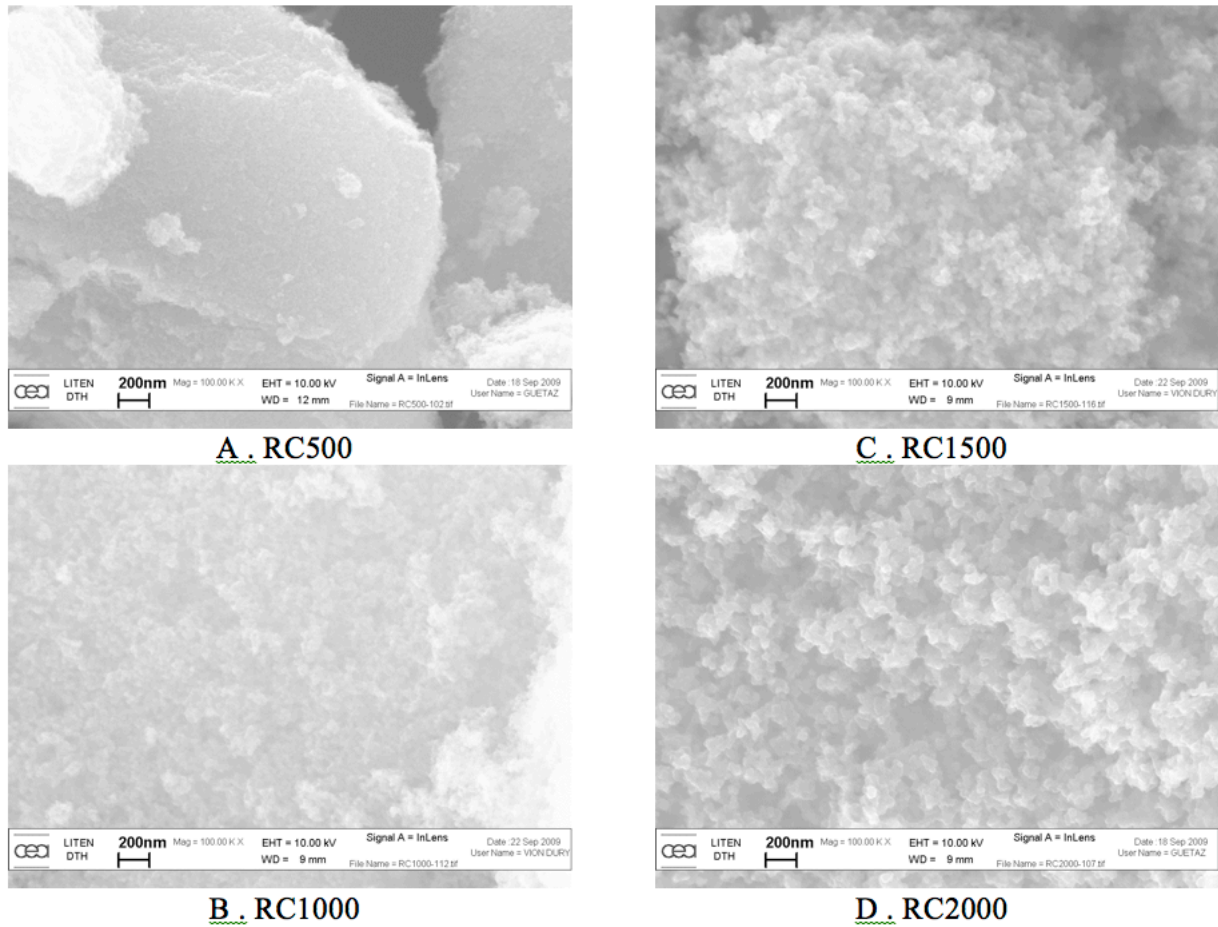
Les mesures d'adsorption-désorption d'azote sont limitées aux pores de taille inférieure à 50 nm (micropores, de 0 à 2 nm ; mésopores de 2 à 50 nm). Si des pores plus grands sont présents (macropores), le volume poreux obtenu à saturation n'est pas suffisamment précis : l'isotherme tend vers une asymptote verticale, alors qu'un plateau horizontal est obtenu pour les échantillons micro- et/ou mésoporeux. Dans ce cas, la combinaison de l'adsorption d'azote et de la porosimétrie s'avère nécessaire pour couvrir la totalité de la gamme de taille de pores.

Des photos MEB des différents catalyseurs ont été réalisées pour observer visuellement l'agencement du carbone et la différence de densité. On retrouve les résultats dans la Figure 7 pour un grandissement de  $\times 200\,000$ .



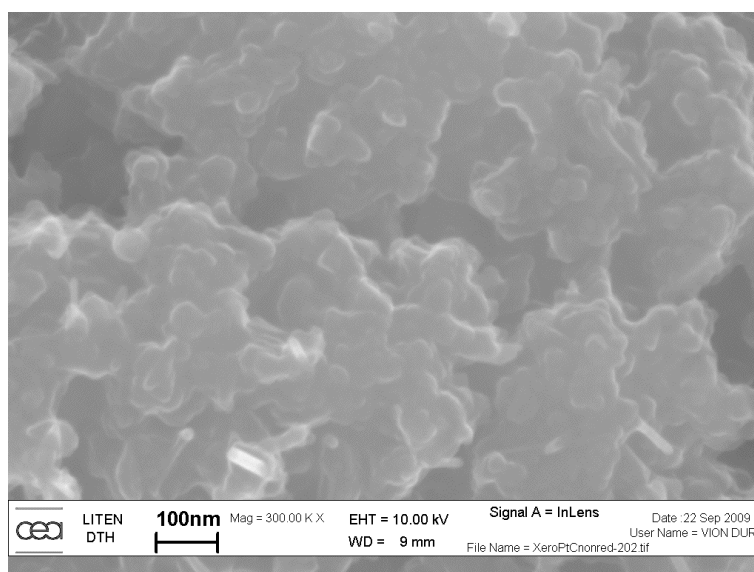
**Figure 7. Observations au MEB LEO 1530 des différents carbones fabriqués dans le paragraphe précédent. Grandissement x200k.**

Il est observé une tendance similaire à celle mesurée par porosimétrie au mercure, sur les clichés. Le RC 500 semble très compact, avec des grains plus petits, et quand le rapport R/C augmente, on note une augmentation de la taille des grains mais aussi de l'espace entre ceux-ci, donc de la porosité.

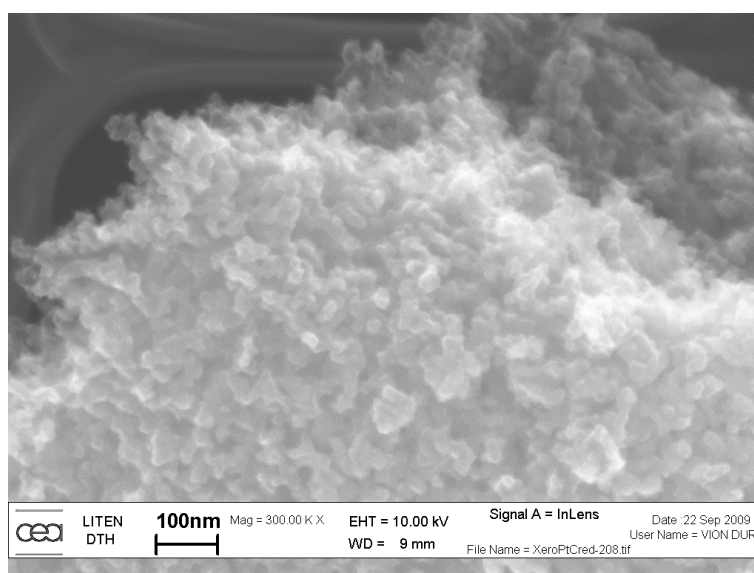


**Figure 8 : Observations au MEB LEO 1530 des différents carbones fabriqués dans le paragraphe précédent. Grandissement x100k.**

Le catalyseur a aussi été observé par la même technique, et donne des résultats surprenants. En effet comme le montre la Figure 9, les grains de carbone semblent recouverts d'une substance et ont une taille conséquente (de l'ordre de la centaine de nanomètres).



**Figure 9 : Photo MEB prise sur le carbone imprégné de  $H_2PtCl_6$  avant réduction à  $x300\ 000$ .**



**Figure 10 : Photo MEB prise sur le carbone imprégné de  $H_2PtCl_6$  après réduction 5 h sous  $H_2$  à  $x300\ 000$ .**

A l'inverse une fois réduit sous  $H_2$  à  $450^\circ C$  pendant 5 h, (Figure 10) les grains de carbone semblent se révéler et ont une taille bien inférieure, de l'ordre de la trentaine de nanomètres. Aucune particule de platine ne semble être observée, même à un grossissement de  $x400\ 000$ , mais cependant cela peut être expliqué par le détecteur utilisé (SE InLens) qui permet d'avoir une bonne résolution et un contraste topographique, mais pas de contraste chimique en Z poussé. De plus la taille des nanoparticules, déjà observées sur des échantillons similaires, est trop petite (environ 2 à 3 nm) et proche de la limite de résolution d'un tel matériel.

## Conclusion

Pendant ce séjour, nous avons donc réalisé 4 échantillons de carbone poreux dont il a été montré qu'ils ont des caractéristiques, notamment leur porosité, distinctes. Ces échantillons ont des rapports Résorcinol sur carbonate de sodium, R/C, de 500 à 2000, ce qui leur confère des tailles de pores moyennes respectives de 10 à 160 nm. Un carbone préparé par la même technique, mais avec un rapport R/C de 750 a permis de faire une imprégnation et une réduction sous H<sub>2</sub> de platine à partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> pour réaliser une poudre de catalyseur homogène en taille et en dispersion de nanoparticules de platine.

Les catalyseurs sur Xérogels ont l'avantage d'être de bonne dispersion et de très petite taille. Par contre il ont pour inconvénients de reposer sur de gros monolithes de carbone pouvant empêcher les réactifs d'atteindre toutes les nanoparticules. De plus le carbone est fragile, et il semblerait que quelques impuretés soient présentes à sa surface. Cependant ces carbones peuvent être considérés comme novateurs et prometteurs.

## Bibliographie

- [1] J. Marie, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, P. Achard, *J. Appl. Electrochem.*, 37 (2007) 147-153.
- [2] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 2461-2470.
- [3] S.L. B. Heinrichs, N. Job, J. P. Pirard, ch.8, *Sol gel synthesis of supported metals*.
- [4] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, J.R. Regalbuto, J.-P. Pirard, *Catalysis Today*, 150 (2010) 119-127.
- [5] N. Job, F. Maillard, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.P. Pirard, M. Chatenet, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 6591-6600.
- [6] E.W. Washburn, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 7 (1921) 115.
- [7] R. Pirard, Thèse de doctorat, Université de Liège, (2000).
- [8] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [9] M.M. Dubinin, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2 (1968) 217-235.
- [10] C. Alié, A. Benhaddou, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270 (2000) 77-90.



# Annexe 3. Développement d'une cellule sèche UMEC

---

Lors de ces travaux, une nouvelle cellule permettant de faire de l'électrochimie en interface Nafion® avec des paramètres contrôlés a été développée. Cette cellule encore à l'état de prototype a été élaborée en collaboration avec le LISE-Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, Université P. et M. Curie. Elle consiste à mettre en interface une UMEC (Ultra Micro Electrode à Cavité) avec une membrane Nafion® pour étudier les paramètres cinétiques de manière fine et se rapprocher d'une interface solide rencontrée en pile.

<b>I. Présentation de l'Ultra Micro Electrode à Cavité</b>	<b>204</b>
<b>II. Présentation de la Cellule sèche</b>	<b>205</b>
<i>A. Etude bibliographique</i>	<i>205</i>
<i>B. Présentation de la cellule sèche développée</i>	<i>206</i>
<b>III. Premiers résultats expérimentaux</b>	<b>209</b>
<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>212</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>213</b>



## I. Présentation de l'Ultra Micro Electrode à Cavité

L'ultramicroélectrode à cavité a pour but la caractérisation de matériaux pulvérulents. Elle possède de nombreux avantages tels que sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre ou les grandes vitesses de balayage et fréquence d'acquisition qu'elle permet. Dans le cadre de cette étude, il faut noter qu'elle permet l'étude des catalyseurs sous forme de poudre (en opposition à l'encre, c.à.d. en absence de Nafion®) puisqu'elle permet de se passer de liant ou d'adjuvants conducteurs. Cette caractéristique permet la caractérisation de l'activité intrinsèque des matériaux. Elle permet par ailleurs la caractérisation d'une très faible quantité de matière. Enfin les faibles courants mis en jeu rendent possibles les études de matériaux en l'absence d'électrolyte liquide, (milieu résistif), tout en conservant un contrôle raisonnable de l'apport de matière par diffusion sphérique, ce qui n'est évidemment pas possible avec les techniques de caractérisation macroscopiques [1]. Tous ces avantages permettraient théoriquement de réaliser des études cinétiques poussées et de proposer des pistes sur les mécanismes de vieillissement des matériaux étudiés. L'UMEC révèle tout son potentiel lorsqu'elle est liée à une cellule sèche détaillée ci dessous (§II). La technique UMEC a été utilisée avec succès pour étudier les matériaux de batteries comme les hydrures métalliques [2, 3], les oxydes de bismuth [4], la poly aniline [5, 6], les oxydes d'étain [7], les oxydes de Vanadium [8], et les phosphates de fer [9] ; mais aussi les matériaux de PEMFC [10].

L'UMEC consiste en une micro électrode de platine, de carbone ou d'or (50  $\mu\text{m}$  de diamètre) fondue dans un tube de pyrex (6 mm de diamètre) [10]. Une petite cavité cylindrique (35  $\mu\text{m}$  de diamètre et 30  $\mu\text{m}$  de profondeur) est creusée à la surface du fil de platine par abrasion LASER (Figure 1) [11]. La cavité a un volume de  $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ . Cette cavité va être remplie du matériau étudié (ici un catalyseur Tanaka TEC10 E50E), qui devra être de granulométrie la plus faible possible.

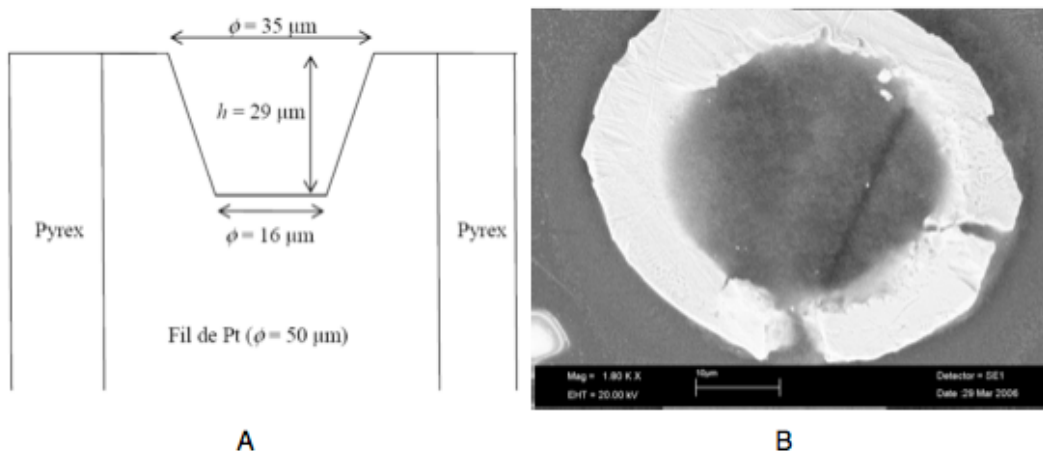


Figure 1. Géométrie (A) et image (B) de la cavité d'une UMEC d'après [10].

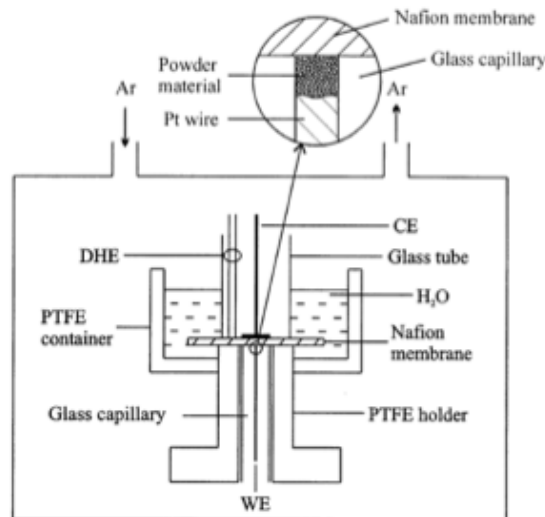
## II. Présentation de la Cellule sèche

Dans le cadre de l'étude des catalyseurs, une cellule dite sèche a été développée pour étudier les matériaux de manière poussée dans un milieu plus proche de celui d'une pile. Le terme cellule sèche est utilisé en opposition à celui de cellule électrochimique en électrolyte liquide qui permet l'étude en milieu aqueux des mêmes matériaux de couche active. Ainsi l'étude des phénomènes de diffusion superficielle sur le platine peut-être étudiée en interface avec le Nafion®. Elle s'inspire des travaux de Umeda *et coll.* [12].

### A. Etude bibliographique

La cellule sèche est composée d'un montage classique à 3 électrodes, dont l'électrode de travail est une Ultra Micro Electrode à Cavité présentée ci dessus. L'UMEC utilisée en interface avec la membrane Nafion® permet de réaliser des tests dans un milieu sec plus représentatif d'un milieu pile que les cellules électrochimiques classiques en bain. Cette cellule a pour but de mettre en évidence l'effet de l'électrolyte liquide sur les propriétés électrochimiques du catalyseur (interface Pt/C/Nafion® similaire un milieu pile).

C'est l'équipe de Cha *et coll.* qui a mis au point en premier une cellule électrochimique dans laquelle l'UMEC peut être utilisée en interface avec une membrane Nafion®, sans électrolyte liquide Figure 2 [13-15]. Il est ainsi possible de caractériser l'impact de la diffusion superficielle des espèces à la surface du matériau remplissant la cavité sur les processus y advenant puisque la poudre n'est ni au contact d'électrolyte liquide, ni liée par un conducteur ionique.



**Figure 2. Cellule utilisée par Liu et coll. [13, 15] avec une interface UMEC / électrolyte solide (Nafion®).**

Une UMEC remplie de Pt/C est gouvernée presque exclusivement par l'adsorption / désorption d'hydrogène sur platine. Il a été montré que les protons peuvent diffuser superficiellement depuis la face externe de la cavité (en contact avec le Nafion®) jusqu'aux sites Pt présents au fond de la cavité. L'étude des propriétés de diffusion superficielle de H et O sur C, Pt/C [15] et Pt<sub>black</sub> [13] et [14, 16] en milieu électrolyte liquide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou polymère (Nafion®) montre que les surfaces du C et du Pt/C sont influencées par l'environnement électrolytique. Contrairement au carbone seul, le Pt/C a permet l'adsorption/désorption et la

diffusion superficielle de l'hydrogène en milieu Nafion®. Ce qui tend à montrer que tout le Pt/C présent dans la cavité contribue à l'adsorption / désorption d'hydrogène, indépendamment de la quantité en contact avec l'électrolyte. En revanche la conduction par les espèces oxygénées de surface n'est possible que si le substrat carbone est suffisamment oxydé, ce qui requiert des cyclages ou un maintien prolongé à haut potentiel.

Les travaux de cette équipe sur l'UMEC ont donc permis de mettre en évidence l'importance des phénomènes de diffusion superficielle des espèces adsorbées O et H sur des électrocatalyseurs de pile à combustible. Ce travail n'aurait pas été réalisable en électrode classique nécessitant un liant, ce qui montre l'intérêt de cette électrode couplée à la cellule sèche [17].

## B. Présentation de la cellule sèche développée

La cellule utilisée dans ces travaux a été réalisée avec l'aide de Vincent Vivier du LISE à Paris. Un premier prototype en Téflon® a été réalisé pour vérifier la faisabilité du système. Par la suite une seconde cellule a été réalisée tenant compte des premiers retours d'expérience (Figure 3). Le matériau utilisé est le Kel-F choisi pour sa bonne résistance au milieu acide utilisé et des caractéristiques permettant une propreté du milieu suffisante. La cellule est en deux parties reliées par un joint en Vitton® comme le montre la Figure 3.

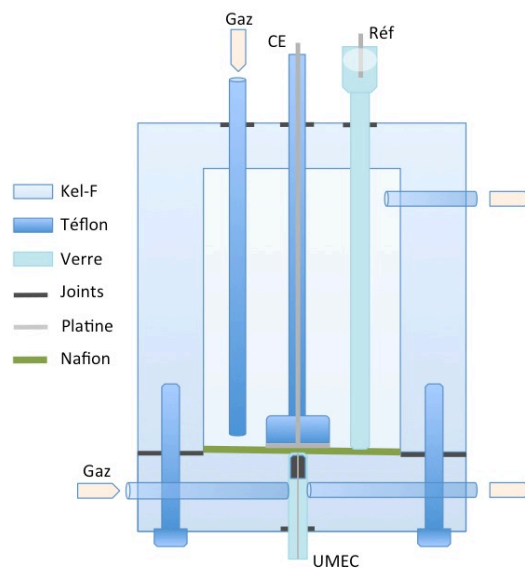
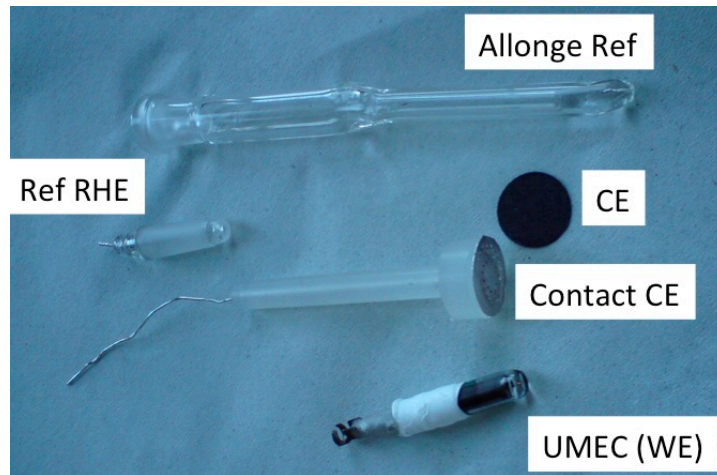
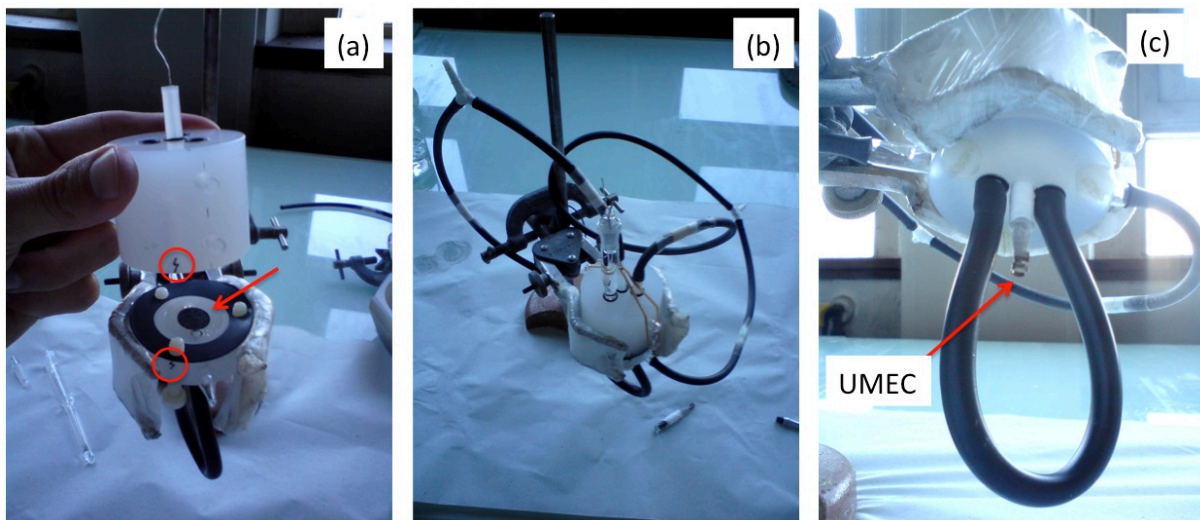


Figure 3. Vue en coupe de la cellule sèche.



**Figure 4. Trois électrodes du montage de la cellule sèche.**

Les 3 électrodes sont une contre électrode constituée d'une feuille de carbone et d'une connexion en platine, d'une référence RHE, et d'une électrode de travail UMEC (Figure 4). La contre électrode et la référence sont situées sur la partie haute de la cellule avec les entrées et sorties de gaz, tandis que l'électrode de travail, séparée par le Nafion®, se trouve dans la partie basse qui est alimentée en gaz également (Figure 3). Lors du montage de la cellule sèche, l'expérimentateur assemblera le bas de la cellule, le Nafion®, la contre électrode, le joint Vitton® d'une part, et la partie haute, l'amenée de courant de la CE d'autre part (Figure 5-a). Les 3 vis seront serrées sans forcer pour maintenir les 2 parties assemblées. Sur la partie haute, 2 élastiques permettent de maintenir la CE contre le Nafion® (Figure 5-b) et l'électrode de référence ainsi que les amenées de gaz peuvent être montées (Figure 5-b). Dans la partie basse, l'UMEC prendra place au centre (Figure 5-c), maintenue elle aussi pas des élastiques.



**Figure 5. (a) Assemblage des 2 parties de la cellule sèche, (b) partie haute montée, (c) partie basse montée.**

Après un bullage d'argon de quelques minutes, les électrodes sont branchées au potentiostat pour vérifier les contacts entre les électrodes (Figure 6-a). La cellule n'étant pas totalement étanche, il a été nécessaire de la maintenir dans un cristalliseur étanche (Figure 7 et Figure 6-b) sous atmosphère Argon afin de contrôler les gaz (éviter l'entrée d'air et des fuites de CO).

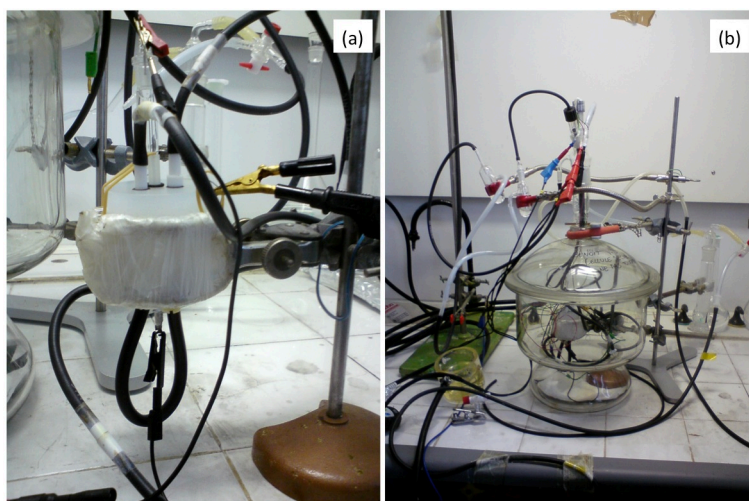


Figure 6. (a) Test de la cellule montée, (b) montage dans le cristalliseur.

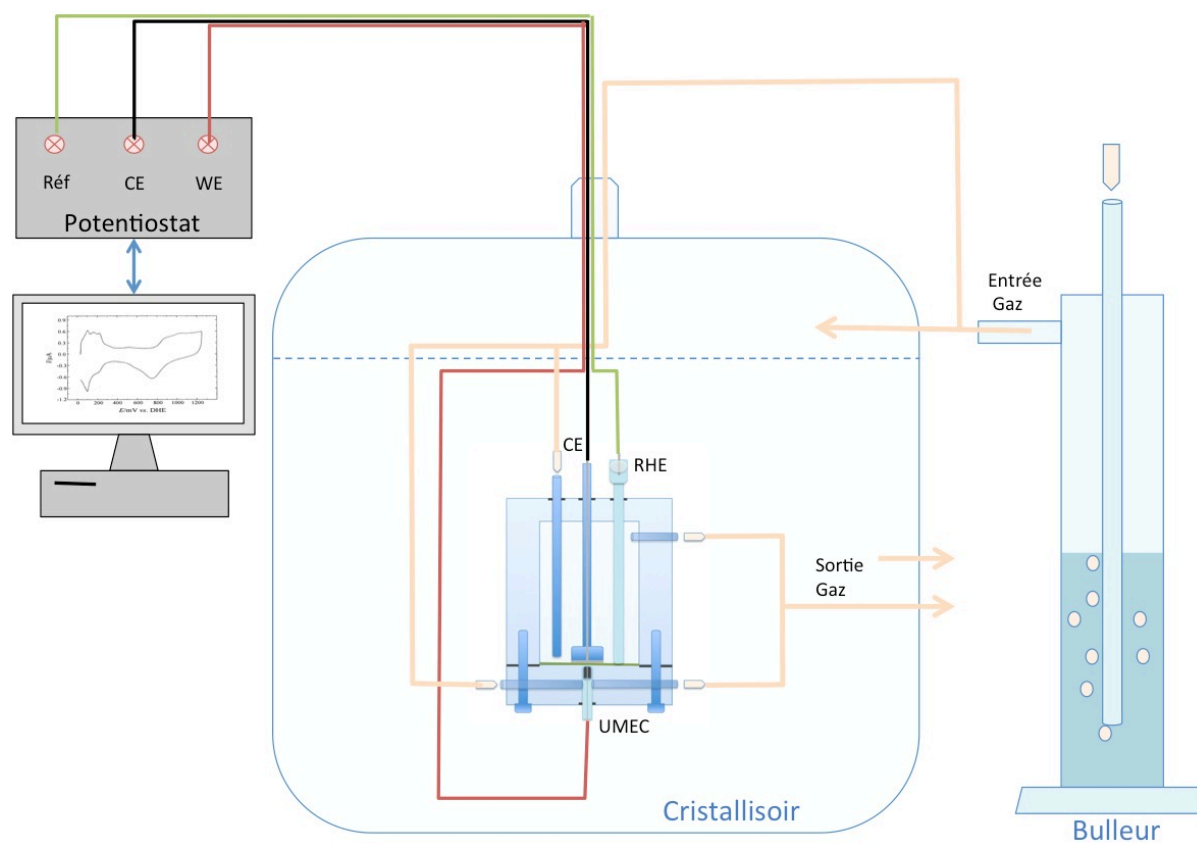


Figure 7. Schéma du montage de la cellule sèche dans un cristalliseur.

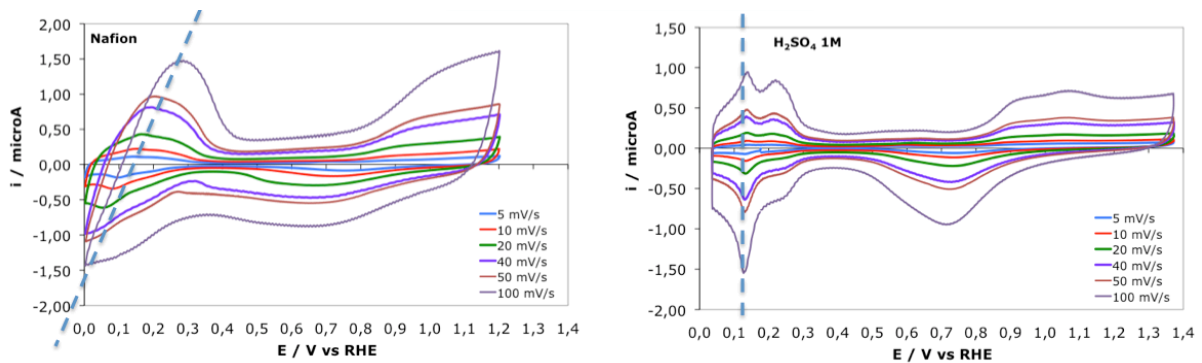
Les gaz sont humidifiés en passant par un bulleur en amont du cristalliseur. La moitié du débit des gaz est destinée au cristalliseur, et une autre à la cellule. Les fils électriques du potentiostat et les tuyaux de gaz entrent par une ouverture par le haut. L'étanchéité est assurée par des rodets de Téflon® et de la graisse à vide pour le cristalliseur.

*Remarque : L'étanchéité du cristalliseur n'est que partielle, et par conséquent, la plus grande attention sera portée lors de l'utilisation de gaz dangereux (en particulier pour les CO stripping).*

### III. Premiers résultats expérimentaux

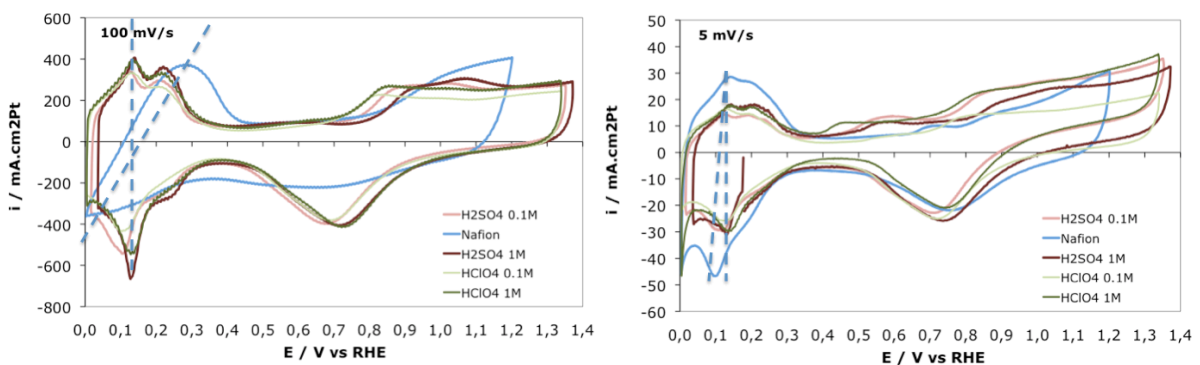
La cellule est aujourd'hui à l'état de prototype. De nombreux obstacles techniques sont venus perturber son développement dont la fiabilité et l'étanchéité. Cependant quelques tests ont été menés. Nous avons pu comparer les courbes obtenues en électrochimie classique avec la cellule sèche.

Nous avons comparé les courbes de CV à différentes vitesses de rotation comprises entre 5 et 100  $\text{mV s}^{-1}$  de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M (Figure 8). Il apparaît clairement que le milieu Nafion® est fortement limité par la diffusion des espèces. Les courbes en interface Nafion® 115 ne sont pas symétriques aux grandes vitesses de balayage, et les pics sont moins bien définis.



**Figure 8. Comparaison de CV à différentes vitesses de balayage pour une UMEC en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M et Nafion®.**

La Figure 9 présentant les courbes CV à 100  $\text{mV s}^{-1}$  et 5  $\text{mV s}^{-1}$  entre un milieu Nafion® et acide liquide montre l'importance de travailler à de faibles vitesses de balayage en interface Nafion®. A faible vitesse de balayage la limitation par diffusion des espèces n'est pas un facteur prédominant.



**Figure 9. Comparaison de CV à 100  $\text{mV s}^{-1}$  et 5  $\text{mV s}^{-1}$  entre un milieu Nafion® et deux acides à des concentrations de 1 M et 0,1 M.**

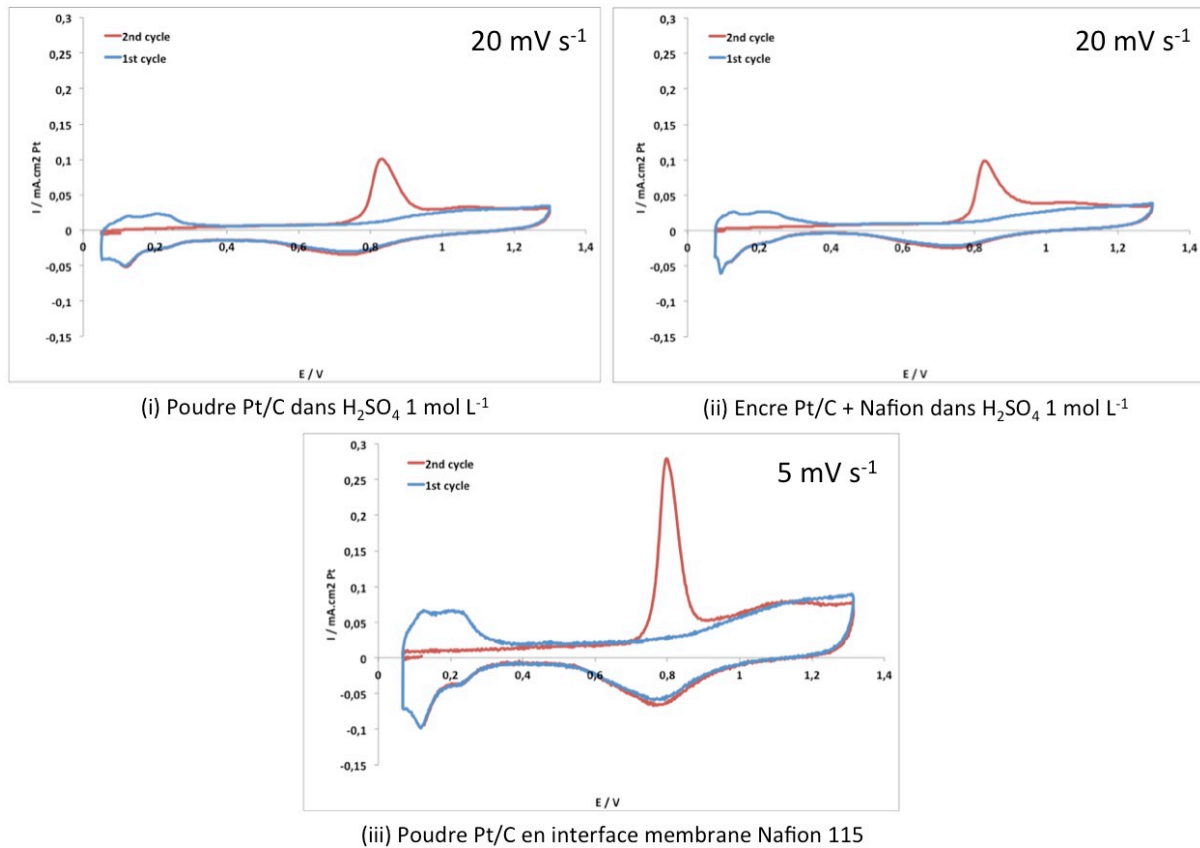
Suite à cette première étude, nous avons amélioré la cellule et réalisé une comparaison entre trois conditions électrochimiques distinctes afin de montrer l'effet du Nafion® d'une part en tant qu'électrolyte et d'autre part en tant que composant de la couche active. Les conditions testées sont :

(i) Poudre Pt/C dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1  $\text{mol L}^{-1}$ ,

(ii) Encre Pt/C + Nafion® dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>,

(iii) Poudre Pt/C en interface membrane Nafion® 115.

La Figure 10 présente les courbes de CO stripping de ces 3 essais. Nous constatons d'une part que la cellule sèche permet d'obtenir une courbe de CO stripping parfaitement utilisable, et d'autre part que celle-ci a un courant plus élevé qu'en milieu liquide. Le Tableau 1 présente en effet l'ECSA calculée par CO stripping, et l'ECSA de l'essai (iii) en électrolyte polymère est trois fois supérieure à l'ECSA de l'essai (i) avec le même type de remplissage en électrolyte liquide.

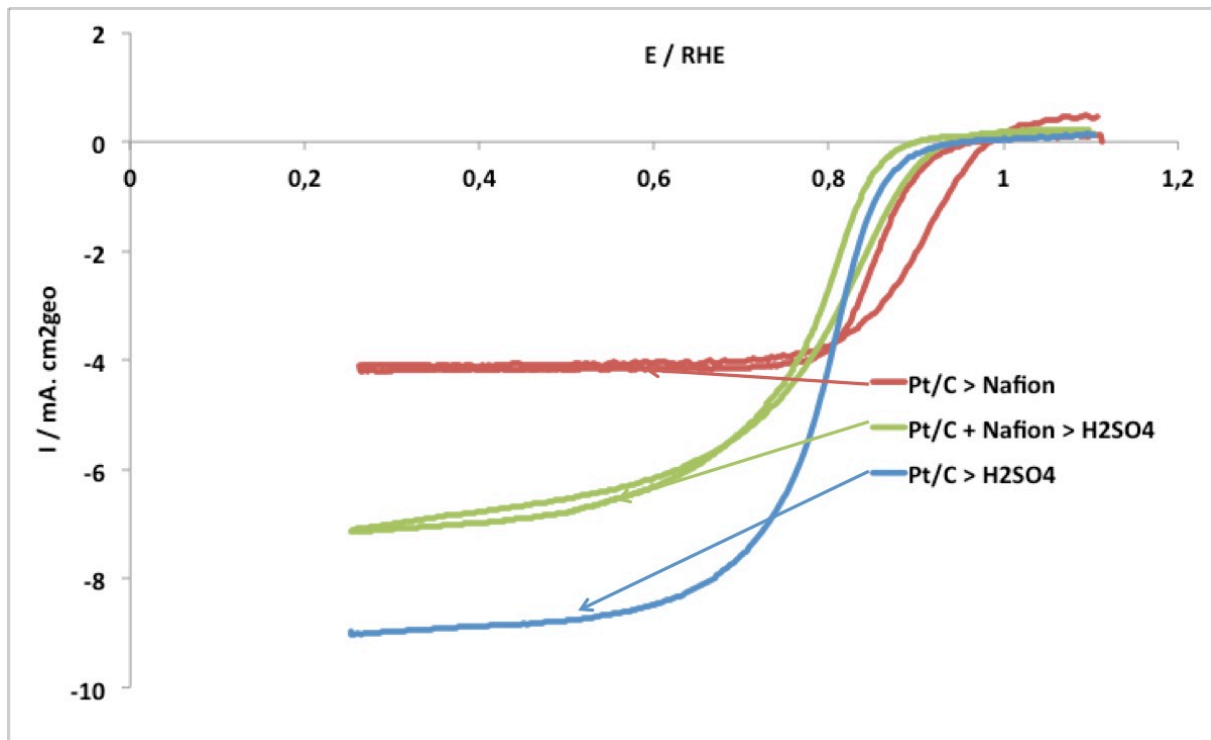


**Figure 10. Comparaison des courbes de CO stripping pour les 3 essais (i) Poudre Pt/C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> à 20 mV s<sup>-1</sup>, (ii) Encre Pt/C + Nafion® dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> à 20 mV s<sup>-1</sup>, (iii) Poudre Pt/C en interface membrane Nafion® 115 à 5 mV s<sup>-1</sup>.**

**Tableau 1. Calculs de l'aire électrochimique, de la surface active et de la masse active à 0,9 et 0,85 pour les 3 essais, comparés à un milieu pile.**

Caractéristiques	Pt/C / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	Pt/C + Nafion® / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	Pt/C / Nafion®	PEMFC [18]
ECSA / CO @5 mV s <sup>-1</sup> (cm <sub>Pt</sub> <sup>-2</sup> )	0,00053	0,00035	0,00157	-
SA <sub>0,9</sub> (μA cm <sub>Pt</sub> <sup>-2</sup> )	3,9	0,09	4,5	5,4
SA <sub>0,85</sub> (μA cm <sub>Pt</sub> <sup>-2</sup> )	25,6	17,7	33,5	-
MA <sub>0,9</sub> (A g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	3,7	0,08	4,2	-
MA <sub>0,85</sub> (A g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	24	16,6	31,3	-

La Figure 11 présente les courbes d'ORR enregistrées à  $1 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . La courbe (iii) possède un palier net et qui apparaît plus tôt que pour les autres essais. De plus la valeur de SA à  $0,9 \text{ V}$  est équivalente à la valeur trouvée dans la littérature pour le milieu pile par le groupe de Gasteiger [18].



**Figure 11. Comparaison des courbes d'ORR pour les 3 essais (i) Poudre Pt/C dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , (ii) Encre Pt/C + Nafion® dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , (iii) Poudre Pt/C en interface membrane Nafion® 115 à  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .**

Ces données montrent donc d'une part que les mesures en cellule électrochimique sèche avec UMEC paraissent pertinentes, et donnent des résultats cohérents avec ce qui se passe en pile. D'autre part, le transport de matière est meilleur en interface polymère, et la cinétique n'est pas la même en milieu liquide et en milieu polymère au vu des courbes obtenues. Une hypothèse serait que la mouillabilité de la cavité d'une microélectrode en milieu liquide pose problème.

Lorsque la poudre est placée dans un environnement ionique de faible conductivité, les espèces réagissant à la surface de la poudre à l'intérieur de la couche de poudre doivent migrer vers l'interface de poudre / Nafion® pour réagir électrochimiquement. Le taux de dissolution des réactifs et la plus grande densité de courant locale à l'interface de poudre / Nafion® sont des facteurs limitant la cinétique de la réaction électrochimique [13].



## Conclusions et Perspectives

L'utilisation de la cellule sèche couplée à l'UMEC en électrochimie est prometteuse. Elle pourrait permettre une étude cinétique plus fine des réactions de surface et faire un lien entre l'électrochimie expérimentale en milieu liquide et la réalité des piles industrielles. Cependant de nombreux problèmes techniques n'ont pas permis d'études sur des vieillissements au long terme. Les problèmes rencontrés ont été liés en grande partie au gonflement de la membrane. L'hydratation d'une membrane Nafion® fait varier ses dimensions de l'ordre de 20%, engendrant un gonflement et un changement de forme incompatible avec une surface plane pouvant accepter 3 électrodes. Des modifications ont été faites sur les électrodes et la cellule pour pallier à ce problème. Aujourd'hui la cellule sèche proposée est fiable et donne des résultats encourageants pour la suite.

## Bibliographie

- [1] Cachet-Vivier, C., Vivier, V., Cha, C. S., Nedelec, J. Y. and Yu, L. T. Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME). *Electrochim. Acta*, 47, 1-2 (Sep 2001), 181-189.
- [2] Merzouki, A., Cachet-Vivier, C., Vivier, V., Nédélec, J. Y., Yu, L. T., Haddaoui, N., Joubert, J. M. and Percheron-Guégan, A. Microelectrochemistry study of metal-hydride battery materials: Cycling behavior of  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$  compared with  $\text{LaNi}_5$  and its mono-substituted derivatives. *J. Power Sources*, 109, 2 (2002), 281-286.
- [3] Vivier, V., Cachet-Vivier, C., Nédélec, J. Y., Yu, L. T., Joubert, J. M. and Percheron-Guégan, A. Electrochemical study of  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$  by cavity microelectrode in 7 mol l<sup>-1</sup> KOH solution. *J. Power Sources*, 124, 2 (2003), 564-571.
- [4] Vivier, V., Régis, A., Sagon, G., Nedelec, J. Y., Yu, L. T. and Cachet-Vivier, C. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochim. Acta*, 46, 6 (2001), 907-914.
- [5] Vivier, V., Cachet-Vivier, C., Cha, C. S., Nedelec, J. Y. and Yu, L. T. Cavity microelectrode for studying battery materials: application to polyaniline powder. *Electrochem. Commun.*, 2, 3 (Mar 2000), 180-185.
- [6] Vivier, V., Cachet-Vivier, C., Michel, D., Nedelec, J. Y. and Yu, L. T. Voltamperometric study of chemically made polyaniline powder with cavity microelectrode technique. *Synthetic Metals*, 126, 2-3 (2002), 253-262.
- [7] Cachet, C., Cachet, H., Jousseau, B., Toupance, T. and Vivier, V. Electrochemistry of a new carbon-rich fluorine-doped tin oxide (CFTO) material as a powder electrode in chloride electrolytes. *Electrochim. Acta*, 47, 9 (2002), 1385-1394.
- [8] Vivier, V., Belair, S., Cachet-Vivier, C., Nedelec, J. Y. and Yu, L. T. A rapid evaluation of vanadium oxide and manganese oxide as battery materials with a micro-electrochemistry technique. *J. Power Sources*, 103, 1 (2001), 61-66.
- [9] Sauvage, F., Baudrin, E., Morcrette, M. and Tarascon, J. M. Pulsed laser deposition and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  thin films. *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, 1 (Jan 2004), A15-A18.
- [10] Guilminot, E., Corcella, A., Chatenet, M. and Maillard, F. Comparing the thin-film rotating disk electrode and the ultramicroelectrode with cavity techniques to study carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications. *J. Electroanal. Chem.*, 599, 1 (Jan 2007), 111-120.
- [11] Gao, F., Yang, Y. F., Liu, J. and Shao, H. X. Method for preparing a novel type of Pt-carbon fiber disk ultramicroelectrode. *Ionics*, 16, 1 (2010), 45-50.
- [12] Umeda, M., Maruta, T., Inoue, M. and Nakazawa, A. Cathode Platinum Degradation in Membrane Electrode Assembly Studied Using a Solid-State Electrochemical Cell. *J. Phys. Chem. C*, 112, 46 (Nov 2008), 18098-18103.
- [13] Tu, W. Y., Liu, W. J., Cha, C. S. and Wu, B. L. Study of the powder/membrane interface by using the powder microelectrode technique I. The Pt-black/Nafion (R) interfaces. *Electrochim. Acta*, 43, 24 (1998), 3731-3739.
- [14] Jiang, J.-h., Wu, B.-l., Cha, C.-s. and Zhai, R.-s. Application of SPE composite microelectrodes to the study of the spillover of adsorbed species on electrode surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, 445, 1-2 (1998), 13-16.
- [15] Liu, W.-J., Wu, B.-L. and Cha, C.-S. Surface diffusion and the spillover of H-adatoms and oxygen-containing surface species on the surface of carbon black and Pt/C porous electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 476, 2 (1999), 101-108.
- [16] Jiang, J.-h., Wu, B.-l. and Cha, C.-s. Investigation of the mass transport of electroactive compounds in an SPE membrane used for electro-organic synthesis. *J. Electroanal. Chem.*, 446, 1-2 (1998), 159-163.
- [17] Chatenet, M. *L'ultramicroélectrode à cavité (UMEC) en électrocatalyse – principe, exemples et difficultés expérimentales*. City, 2009.
- [18] Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. Electroanal. Chem.*, 495, 2 (Jan 2001), 134-145.



# Annexe 4. Récapitulatif des essais

Tableau. Récapitulatif des essais des chapitres 3 et 4.

Nom essai	Vieill.	Durée	Potentiel	CO	période	Catal.	Gaz	TEM	Apparition
● E <sub>48h</sub> <sup>9</sup> (χ)	V	48 h	0,9 V	9	Var.	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.III, tab1, §B
● E <sub>0,9</sub> <sup>9</sup> (χ)	V	48 h	0,9 V	9	Var.	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab2, §A.2
● E <sub>T50</sub> <sup>Ar</sup> (χ)	V	48 h	0,9 V	9	Var.	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab7, §D.2
— E <sub>48h</sub> <sup>2</sup> (χ)	VI	48 h	0,9 V	2	-	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.III, tab1, §B
— E <sub>T50</sub> <sup>Ar</sup> (χ)	VI	48 h	0,9 V	2	-	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab8, §E.2
E <sub>CO</sub> <sup>9</sup> (χ)	IV	7 h	-	9	/	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.III, tab1, §B
● E <sub>10h</sub> <sup>11</sup> (μ)	III	10 h	0,9 V	11	30 min	T-E50E	Argon	ILTEM	Ch.III, tab1, §B
E <sub>10h</sub> <sup>2</sup> (μ)	I	10 h	0,1-0,9 V	2	30 min	T-E50E	Argon	ILTEM	Ch.III, tab1, §B
E <sub>1+1h</sub> <sup>2</sup> (μ)	I	1+1 h	0,1-0,9 V	2+1	2 min	T-E50E	Argon	ILTEM	Ch.III, tab1, §B
— E <sub>0,1</sub> (χ)	VI	15 h	0,1 V	2	-	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab1, §A.2
— E <sub>0,6</sub> (χ)	VI	15 h	0,6 V	2	-	T-E50E	Argon	ILTEM	Ch.IV, tab1, §A.2
— E <sub>0,9</sub> (χ)	VI	15 h	0,9 V	2	-	T-E50E	Argon	ILTEM	Ch.IV, tab1, §A.2
— E <sub>1,4</sub> (χ)	VI	15 h	1,4 V	2	-	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab1, §A.2
● E <sub>0,6</sub> <sup>9</sup> (χ)	V	48 h	0,6 V	9	Var.	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab2, §A.2
■ E <sub>0,1-0,6</sub> (μ)	I	15 h	0,1-0,6 V	2	2 min	T-E50E	Argon	ILTEM	Ch.IV, tab3, §A.3
■ E <sub>0,1-0,9</sub> (χ)	I	15 h	0,1-0,9 V	2	2 min	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab3, §A.3
■ E <sub>0,1-1,4</sub> (χ)	I	15 h	0,1-1,4 V	2	2 min	T-E50E	Argon	P.M.	Ch.IV, tab3, §A.3
■ E <sub>2s</sub> (χ)	I	15 h	0,1-0,9 V	2	2 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab4, §B.2
■ E <sub>20s</sub> (χ)	I	15 h	0,1-0,9 V	2	20 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab4, §B.2
■ E <sub>40s</sub> (χ)	I	15 h	0,1-0,9 V	2	40 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab4, §B.2
■ E <sub>120s</sub> (χ)	I	15 h	0,1-0,9 V	2	120 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab4, §B.2
▲ E <sub>2s</sub> (χ)	II	15 h	0,1-0,9 V	2	2 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab5, §B.2
▲ E <sub>20s</sub> (χ)	II	15 h	0,1-0,9 V	2	20 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab5, §B.2
▲ E <sub>40s</sub> (χ)	II	15 h	0,1-0,9 V	2	40 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab5, §B.2
▲ E <sub>120s</sub> (χ)	II	15 h	0,1-0,9 V	2	120 s	T-E50E	Argon	-	Ch.IV, tab5, §B.2
● E <sub>T50</sub> <sup>O<sub>2</sub></sup> (χ)	V	48 h	0,9 V	9	Var.	T-E50E	O <sub>2</sub>	P.M.	Ch.IV, tab7, §D.2
● E <sub>e30</sub> <sup>Ar</sup> (χ)	V	48 h	0,9 V	9	Var.	E-t 30%	Argon	P.M.	Ch.IV, tab7, §D.2
● E <sub>e30</sub> <sup>O<sub>2</sub></sup> (χ)	V	48 h	0,9 V	9	Var.	E-t 30%	O <sub>2</sub>	P.M.	Ch.IV, tab7, §D.2
— E <sub>T50</sub> <sup>O<sub>2</sub></sup> (χ)	VI	48 h	0,9 V	2	-	T-E50E	O <sub>2</sub>	P.M.	Ch.IV, tab8, §E.2



Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la durabilité des PEMFC et s'intéresse plus particulièrement à la dégradation des électrocatalyseurs de type Pt/C qui sont utilisés dans leurs électrodes. L'objectif visé était la détermination des mécanismes responsables de leur dégradation, par combinaison d'expériences d'électrochimie en cellule à trois électrodes, de microscopie électronique en transmission et à balayage, et de spectrométrie de masse (DEMS). Dans un premier temps nous avons mis en évidence que les méthodes de caractérisation employées peuvent influencer les dégradations observées. Ainsi, la morphologie des nanocatalyseurs Pt/C peut être altérée par l'observation MET elle-même, comme d'ailleurs par la séquence de mesures par CO-stripping.

Forts de ces conclusions, nous avons ensuite appliqué des séquences bien choisies de vieillissement à des électrocatalyseurs modèles de type Pt/C. L'étude des paramètres de vieillissement souligne le grand effet de la polarisation appliquée : les sauts de potentiel et une valeur élevée de la borne supérieure de potentiel ( $>1$  V) favorisent la corrosion du catalyseur. L'atmosphère de mesure (Ar ou O<sub>2</sub>) et la nature du substrat carbone des nanoparticules de platine ont aussi une influence sur les dégradations observées, mais celles-ci sont moindres que pour la polarisation. Ces résultats ont finalement été rationalisés en termes de relation « type de vieillissement imposé vs. mécanismes de dégradation », l'étude montrant finalement qu'il est difficile de découpler en pratique la corrosion du carbone de l'altération des nanoparticules de platine.

*Catalyseurs, Pt/C, microscopie électronique, électrochimie, DEMS, nanoparticules, pile à combustible PEM.*

## **PEMFC electrocatalyst aging mechanisms**

This thesis is about the durability of PEMFC and particularly focuses on the degradation of Pt/C electrocatalysts that are used in their electrodes. The objective was to determine the mechanisms responsible for their degradation, by combining experiments in three-electrode electrochemical cell with transmission and scanning electron microscopy, and *in situ* mass spectrometry (DEMS). Initially we have shown that the characterization methods used can influence the degradation observed; the Pt/C morphology may be altered by the TEM observations and the sequences of CO-stripping measurements.

With these conclusions, we applied well-chosen sequences of aging to models Pt/C electrocatalysts. The study of the aging parameters emphasizes the large effect of the applied potential: The potential jumps and a high value of upper potential ( $> 1$  V) promote the corrosion of the electrocatalyst. The atmosphere of measurement (Ar or O<sub>2</sub>) and the nature of the carbon substrate also have an influence on the observed damages, but they are less than for the polarization. These results were finally rationalized in terms of relationship "type of imposed aging vs. degradation mechanisms", the study finally showing that it is difficult to decouple into practice the corrosion of the carbon substrate from that of the platinum nanoparticles.

*Catalysts, Pt/C, electron microscopy, electrochemistry, DEMS, nanoparticles, PEM fuel cell.*

