



HAL
open science

Carbones revêtus de dioxyde d'étain comme supports cathodiques plus durables dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFCs)

Fabien Labbe

► To cite this version:

Fabien Labbe. Carbones revêtus de dioxyde d'étain comme supports cathodiques plus durables dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFCs). *Energie électrique*. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM006 . tel-01874645

HAL Id: tel-01874645

<https://pastel.hal.science/tel-01874645>

Submitted on 14 Sep 2018

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Carbones revêtus de dioxyde d'étain comme supports cathodiques
plus durables dans les piles à combustible à membrane échangeuse
de protons (PEMFCs)

École doctorale n°432

SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR

Spécialité ÉNERGÉTIQUE ET PROCÉDÉS

Soutenue par **Fabien LABBÉ**
Le 22.03.2018

Dirigée par Sandrine BERTHON-FABRY
Rudolf METKEMEIJER

COMPOSITION DU JURY :

M. Dominique BÉGIN - Président
Université de Strasbourg, (ICPEES)

Mme. Nathalie JOB - Rapporteur
Université de Liège
(Department of Applied Chemistry - NCE)

M. Christophe COUTANCEAU - Rapporteur
Université de Poitiers (IC2MP)

Mme Camélia MATEI-GHIMBEU - Examineur
Université Haute-Alsace (IS2M)

Mme. Sandrine BERTHON-FABRY - Examineur
MINES ParisTech (PERSÉE)

M. Rudolf METKEMEIJER - Examineur
MINES ParisTech (PERSÉE)



Remerciements

On entend souvent que la thèse est un exercice personnel où le doctorant « doit prendre en main et être maître de son sujet ». Cela reste tout de même un travail d'équipe où de nombreux acteurs ont un rôle à jouer. Ces quelques lignes sont écrites pour remercier les différentes personnes sans qui cette thèse n'aurait pas pu être menée à bien.

Dans un premier temps, je tiens à remercier Arnaud Rigacci, directeur du centre PERSÉE, pour son amabilité et sa compréhension qui m'ont permis de finir ces travaux dans les conditions aussi sereines que possible. Je remercie mes deux encadrants, Sandrine Berthon-Fabry et Rudolf Metkemeijer, pour m'avoir accompagné et apporté leur soutien au cours de ces trois années de thèse. Je remercie Nathalie Job et Christophe Coutanceau qui ont accepté de rapporter mes travaux de thèse, ainsi que Dominique Bégin et Camélia Matei Ghimbeu pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse. Je remercie Christian Beauger pour sa relecture et ses corrections lors des différents séminaires du laboratoire ainsi que pour les discussions très intéressantes qui ont suivi. Un grand merci à Pierre Ibizian, responsable des laboratoires chimiques de PERSÉE, pour sa gentillesse et sa disponibilité. Ses consignes sur le comportement et les bonnes habitudes à avoir en laboratoire resteront pour moi des modèles. Je remercie Patrick Leroux et Cédric Sernissi pour leur disponibilité et leurs connaissances techniques dans de nombreux domaines gravitant autour de mes travaux de thèse. Je tiens aussi à remercier Guillaume Ozouf pour les discussions autour du dioxyde d'étain et des piles à combustible qui m'ont fait gagner un temps précieux lors de mes travaux de recherche. Je tiens particulièrement à remercier Frédéric Fabry pour sa patience et pour avoir partagé son savoir-faire et ses connaissances sur des domaines techniques annexes à ma thèse mais aussi pour avoir usiné la cellule de mesure de conductivité électrique et le réacteur plasma.

Ce travail de thèse a été englobé dans un projet de recherche ANR. Je tiens à remercier mes partenaires Katia Guérin, Marian Chatenet, Annette et Renaut Mosdale qui ont réussi à transformer les réunions de projet en moments de discussions passionnées et passionnantes sur de nombreux sujets scientifiques.

J'ai travaillé en collaboration avec plusieurs personnes qui ont pu me faire profiter de leurs connaissances sur les différentes techniques de caractérisations qui ont été utilisées dans ces travaux de thèse. Je remercie Suzanne Jacomet pour sa bonne humeur et sa gentillesse rendant les journées MEB-EDX agréables ; Gabriel Monge pour sa disponibilité et sa flexibilité me permettant d'avoir accès aux DRX rapidement lorsque j'en avais besoin ; Frédéric Géorgi pour le temps qu'il m'a accordé sur les mesures et l'analyse des résultats XPS. Je tiens aussi à remercier Marian Chatenet (LEPMI) pour les analyses MET, Frédéric Maillard (LEPMI) pour les caractérisations Raman et Tristan Asset (LEPMI) pour les caractérisations électrochimiques en électrode tournante, les dernières caractérisations Raman et les mesures de SAA. Je remercie toutes autres personnes du LEPMI ayant participé d'une manière ou d'une autre aux synthèses et/ou caractérisations utilisées dans ces travaux de thèse. De la même manière, je remercie Katia Guérin (ICCF) et Yasser Ahmad (ICCF) pour les analyses de sorption d'azote et les analyses thermogravimétriques, ainsi que toutes autres personnes ayant participé aux caractérisations présentées dans ces travaux de thèse.

Je tiens aussi absolument à remercier les différentes personnes ou groupes de personnes qui m'ont permis de m'oxygéner l'esprit lors de ces trois années de thèse. Premièrement, je remercie mon cercle familial. J'ai une pensée toute particulière pour mes parents qui m'ont toujours soutenu et

conseillé ainsi que pour leur relecture de ce manuscrit. Je remercie mes deux frangines pour leur bonne humeur et les bons moments passés ainsi que mes grands-parents pour leur bienveillance. Je tiens aussi à remercier Nicola, Maria Giuseppa et Angela Teresa Ianniciello pour leur gentillesse, leur grand cœur et pour m'avoir accepté au sein de leur famille, ce qui a rendu plus facile ces trois années de vie à Nice. Je pense notamment à l'aide que Nicola m'a apporté lors de ma convalescence après mon opération qui m'a permis de me rétablir dans les meilleures conditions possibles. Je remercie aussi évidemment mes collègues et amis doctorants pour les randonnées, les repas permettant de découvrir des cuisines d'autres continents, le brassage et la dégustation de bières maison, les soirées un peu plus arrosées, les parties de foot, les matchs de volley, de hockey, les pièces de théâtre, j'en passe et des meilleurs !! Je remercie aussi mes potes d'enfance de Bretagne (de S^t M'Hervé ahahahah) pour ces retours aux sources toujours rafraîchissants ainsi que mes potes d'école d'ingé de Toulouse pour ces (trop rares) soirées/weekends me remémorant à chaque fois pleins de bons souvenirs. Pour finir, je tiens à remercier Lucia pour son soutien, sa motivation, ses mots justes, ses petites attentions quotidiennes qui m'ont permis de tenir le cap dans les moments les plus compliqués. Merci à toi !

Je conclurais cette partie en écrivant que se sentir entouré, soutenu et apprécié par de nombreuses personnes est un luxe inestimable qui m'a permis d'aller au bout de ce manuscrit et pour cela je vous remercie !!!

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières	5
Liste d'abréviations.....	11
Introduction générale - Motivations	13
Chapitre I - Bibliographie.....	17
1. L'hydrogène	18
1.1. Découverte de l'hydrogène.....	18
1.2. Applications de l'hydrogène.....	18
1.3. Hydrogène naturel	19
1.4. Hydrogène produit.....	19
1.5. Inconvénients de l'hydrogène	20
2. La pile à combustible.....	21
2.1. Différents types de piles à combustible	21
2.2. Différentes applications des piles à combustible de type PEM	23
2.3. Projets mettant en jeu des piles à combustible de type PEM.....	24
2.4. Différentes parties des piles à combustible de type PEM	24
2.4.1. Système global.....	24
2.4.2. Assemblage membrane électrodes	25
2.4.3. Plaques bipolaires	29
2.5. Fonctionnement des piles à combustible de type PEM.....	30
2.5.1. Tension de circuit ouvert d'une pile à combustible de type PEM	30
2.5.2. Surtensions lors du fonctionnement des piles à combustible de type PEM.....	31
2.6. Mécanismes lors du fonctionnement des piles à combustible de type PEM.....	32
2.6.1. Mécanisme se déroulant à l'anode	32
2.6.2. Mécanismes se déroulant à la cathode	32
2.7. Situation actuelle des piles à combustible de type PEM et objectifs	33
3. Les phénomènes de vieillissement des piles à combustible de type PEM	35

3.1. Mécanismes de dégradation des électrocatalyseurs cathodiques	36
3.1.1. Dégradation des supports de catalyseur carbonés	36
3.1.2. Dégradation du catalyseur.....	41
3.2. Empoisonnement des piles à combustible de type PEM	43
3.2.1. Polluants présents dans le combustible.....	43
3.2.2. Polluants présents dans le comburant	44
3.2.3. Polluants issus de la pile à combustible.....	44
3.3. Autres facteurs entraînant une chute de performances.....	45
3.3.1. Températures extrêmes	45
3.3.2. Variations de charge.....	45
3.3.3. Manques locaux de gaz.....	45
4. Les supports de catalyseur	46
4.1. Différents types de carbone utilisés comme supports de catalyseur	46
4.1.1. Noirs de Carbone	46
4.1.2. Nanotubes de carbone.....	48
4.1.3. Aérogels de carbone.....	51
4.1.4. Autres types de carbone.....	54
4.2. Augmentation de la durabilité des supports de catalyseur en carbone.....	54
4.3. Matériaux utilisés pour remplacer le carbone comme support de catalyseur.....	55
4.3.1. Polymères organiques conjugués.....	55
4.3.2. Borures	55
4.3.3. Carbures.....	56
4.3.4. Nitrures de métal de transition	56
4.3.5. Aérogels bimétalliques.....	57
4.3.6. Oxydes métalliques.....	58
4.4. Revêtements dioxyde d'étain à la surface du carbone	62
4.4.1. Différents moyens de synthèses du composite dioxyde d'étain/carbone	63
4.4.2. Composites de dioxyde d'étain/carbone utilisés comme supports de catalyseur	64
5. Conclusion	65
Chapitre II - Cadre expérimental, protocoles de synthèse et caractérisations physico-chimiques, électriques et électrochimiques	67
1. Protocoles de synthèse.....	68
1.1. Synthèse de l'aérogel de carbone.....	68

1.2. Prétraitements des nanotubes de carbone	69
1.3. Revêtement des carbones par le dioxyde d'étain.....	70
1.3.1. Revêtement en milieu acide	70
1.3.2. Revêtement en milieu basique.....	70
1.4. Dépôt de platine	71
1.4.1. Méthode polyol modifiée.....	71
1.4.2. Méthode plasma.....	72
2. Caractérisations physico-chimiques.....	76
2.1. Caractérisations morphologiques.....	76
2.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....	76
2.1.2. Microscope électronique à transmission (MET)	76
2.1.3. Sorption d'azote	76
2.2. Caractérisations structurales	78
2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	78
2.2.2. Spectroscopie Raman	79
2.2.3. Analyses thermogravimétriques (ATG)	80
2.3. Caractérisations chimiques	80
2.3.1. Énergie dispersive en rayon X (EDX)	80
2.3.2. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	80
2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	81
2.3.4. Mesure du PZC (Point Zero Charge) des carbones bruts	81
2.3.5. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	81
3. Mesures de conductivité électrique	81
4. Caractérisations électrochimiques en électrode tournante.....	83
4.1. Présentation de la cellule électrochimique.....	84
4.2. Préparation de l'électrode de travail et de l'encre catalytique.....	85
4.3. Protocoles des mesures électrochimiques.....	85
4.3.1. Voltamétrie cyclique sous argon.....	85
4.3.2. Voltamétrie cyclique sous oxygène.....	85
4.4. Exploitation des résultats	86
4.4.1. Voltamétrie cyclique sous argon.....	86
4.4.2. Voltamétrie cyclique sous oxygène.....	88
4.5. Protocoles des tests de vieillissement accéléré	89
4.5.1. Tests de vieillissement accéléré de type « Load protocol » (protocole P1)	89

4.5.2. Tests de vieillissement accéléré de type « Start/Stop protocol » (protocole P2).....	89
Chapitre III - Caractérisations physico-chimiques et électriques des carbones.....	91
1. Caractérisations morphologiques.....	93
2. Caractérisations structurales.....	99
3. Caractérisations chimiques	102
4. Mesures de conductivité électrique	104
5. Récapitulatif des caractérisations.....	106
Chapitre IV - Revêtements de dioxyde d'étain effectués sur les différents carbones	109
1. Influence du prétraitement des nanotubes sur le revêtement	110
1.1. Caractérisations morphologiques.....	110
1.2. Caractérisations structurales	112
2. Premiers revêtements synthétisés avec le protocole de référence	114
2.1. Caractérisations morphologiques.....	115
2.2. Caractérisations structurales	116
2.3. Mesures de conductivité électrique.....	118
3. Conclusion	120
Chapitre V - Optimisation des revêtements	121
1. Introduction.....	122
1.1. Mécanismes de formation du SnO ₂	123
1.1.1. Étude bibliographique.....	123
1.1.2. Étude expérimentale.....	124
1.1.3. Récapitulatif.....	127
1.2. Mesures du PZC des différents types de carbone.....	128
1.3. Calculs des quantités de matière de précurseur.....	129
2. Optimisation du revêtement sur les nanotubes de carbone prétraités NTs+pré	130
2.1. Étude préliminaire	130
2.2. Caractérisations morphologiques.....	132

2.3. Caractérisations structurales	134
2.4. Mesures de conductivité électrique	138
2.5. Évolution de la nature du revêtement optimisé	140
3. Optimisation du revêtement sur le noir de carbone CBe	142
3.1. Caractérisations morphologiques.....	143
3.2. Caractérisations structurales	147
3.3. Mesures de conductivité électrique	149
4. Optimisation du revêtement sur le noir de carbone CBs	151
4.1. Étude préliminaire	151
4.2. Caractérisations morphologiques.....	152
4.3. Caractérisations structurales	156
4.4. Mesures de conductivité électrique	157
5. Optimisation du revêtement sur l'aérogel de carbone CA.....	158
5.1. Caractérisations morphologiques.....	158
5.2. Caractérisations structurales	162
5.3. Mesures de conductivité électrique	164
6. Conclusion	165
Chapitre VI - Synthèses et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des électrocatalyseurs	167
1. Synthèses et caractérisations physico-chimiques des électrocatalyseurs.....	168
1.1. Méthode polyol modifiée.....	168
1.2. Méthode plasma.....	173
1.2.1. Études préliminaires.....	173
1.2.2. Dépôts effectués sur l'aérogel de carbone	176
1.2.3. Dépôts effectués sur l'aérogel de carbone revêtu	180
1.3. Conclusion	185
2. Mesures électrochimiques sur électrode à disque tournant : performances et durabilité des électrocatalyseurs	186
2.1. Tests de vieillissement accéléré de type « Load protocol » (protocole P1)	186
2.2. Tests de vieillissement accéléré de type « Start/Stop protocol » (protocole P2)	195

3. Conclusion	203
Conclusion générale - Perspectives.....	205
Index des figures	211
Index des tableaux.....	217
Références bibliographiques.....	219

Liste d'abréviations

Ads	Adsorbé
AME	Assemblage Membrane Électrodes
AST	Accelerated Stress Test
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
CA	Aérogel de carbone
CBe	Noir de carbone ENSACO350G
CBS	Noir de carbone YS
DFT	Density Functional Theory
DOE	Department of Energy
DRX	Diffraction des Rayons X
DTP	Distribution de Taille de Pores
ECSA	ElectroChemical Surface Area
EDX	Énergie Dispersive en rayon X
FTIR	Fourier Transform InfraRed
GDL	Gaz Diffusion Layer
H _{UPD}	UnderPotentially Deposited Hydrogen
L _a	Taille moyenne des nanocristallites de graphite dans le plan
MA _{@0,9 V}	Mass Activity, mesurée à un potentiel de 0,9 V vs. RHE
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MET	Microscope Électronique à Transmission
NPs de Pt	NanoParticules de Platine
NTs	NanoTubes de carbone NC 7000
NTs+pré	NanoTubes de carbone NC 7000 ayant subi un prétraitement en milieu acide
OCV	Open Circuit Voltage
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PZC	Point Zero Charge
RDE	Rotating Disk Electrode
RHE	Reversible Hydrogen Electrode
SAA	Spectroscopie d'Adsorption Atomique
SA _{@0,9 V}	Specific Activity, mesurée à un potentiel de 0,9 V vs. RHE
S _{Pt}	Surface électrochimique active de platine
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction générale - Motivations

L'énergie peut être définie comme la faculté que possède un corps à produire un travail. Elle se présente sous diverses formes (mécanique, chaleur, rayonnement électromagnétique, électrique, chimique, nucléaire). Le développement des sociétés humaines est passé et passe encore aujourd'hui par sa conquête. Par ailleurs dans de nombreux pays, la maîtrise de l'énergie est devenue un des facteurs essentiels du développement social et économique car elle donne l'accès à l'éclairage, le chauffage ou encore l'électricité permettant d'utiliser des appareils électroménagers, de conserver des médicaments et vaccins ainsi que d'avoir un premier accès à l'information et à la culture (télévision, radio, ...). D'autre part, dans les pays développés la connaissance et la maîtrise de l'énergie a permis de remplacer le travail humain et/ou animal, augmentant ainsi de manière significative la production industrielle.

Depuis la révolution industrielle, la consommation d'énergie mondiale a été multipliée par un facteur supérieur à 100 en 150 ans. L'augmentation de cette consommation continuera dans le futur, et ce malgré les avancées technologiques permettant l'augmentation des rendements énergétiques. Deux phénomènes peuvent expliquer ce besoin croissant. Le premier est que les sociétés modernes possèdent un modèle économique basé sur la croissance qui est un des principaux critères de réussite et de performances d'un pays (quelques fois à tort). Cette notion de croissance nécessite une demande en énergie toujours plus importante. Le second est l'évolution démographique qui joue un rôle évident et majeur dans la consommation d'énergie. Il est estimé que la population mondiale continuera de croître pour atteindre un palier seuil dans deux cents ans compris entre 11 et 12 milliards d'habitants.

A l'heure actuelle, la plupart de l'énergie utilisée provient de ressources fossiles (principalement du pétrole, gaz naturel et charbon). Cependant, ces sources d'énergies possèdent plusieurs inconvénients. Premièrement, ce sont des sources non renouvelables donc leurs réserves sont limitées. Deuxièmement, ces sources d'énergies sont réparties de manière inhomogène à la surface du globe. Cette disparité peut entraîner des tensions géopolitiques entre les pays exportateurs et importateurs. Troisièmement, le système économique de ces sources énergétiques mis en place est discutable. En effet, le marché des sources énergétiques est indexé à celui du pétrole. Les différents chocs pétroliers précédents ont entraîné des crises énergétiques qui ont eu un impact direct sur les populations (récessions économiques, augmentations du chômage, conflits internationaux, ...). Il est facile d'imaginer qu'avec la raréfaction du pétrole, ces phénomènes viennent à se répéter. Pour finir, ces énergies posent des problèmes environnementaux (pollution des sols, des eaux et de l'air) qui prennent une part de plus en plus importante dans les politiques énergétiques internationales depuis 1970. En effet, la combustion des énergies fossiles est responsable d'un dégagement important de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , NO_2 ou encore la vapeur d'eau H_2O). Ces gaz ont la propriété d'absorber une partie des rayonnements infrarouges émis par la terre en direction de l'espace, entraînant un réchauffement de la planète, communément appelé réchauffement climatique. Plusieurs accords ont été signés suite à des réunions/sommets internationaux (COP) réunissant la plupart des États de la planète. Malheureusement, ces accords restent très souvent flexibles et peu contraignants pour les pays engagés. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme pleinement satisfaisants.

Au vu de ces problématiques, il devient impératif de trouver d'autres moyens de produire des sources d'énergie propre en utilisant des systèmes présentant de hauts rendements. Les énergies renouvelables (géothermique, photovoltaïque, éolien, biomasse, marémotrice, ...) présentent des alternatives intéressantes permettant de s'affranchir à la fois des problèmes environnementaux et de

renouvellement des réserves. Cependant, les énergies renouvelables doivent de manière générale surmonter des contraintes à la fois économiques (investissements initiaux lourds) et techniques (faibles densités de puissance, stockage important, intermittences alternant les moments de fortes et de faibles productions).

Le dihydrogène H_2 , communément appelé hydrogène peut aussi être utilisé pour produire l'énergie nécessaire au fonctionnement des sociétés actuelles. D'une part, l'hydrogène peut être utilisé en complément des énergies renouvelables dans le but de s'affranchir de leur caractère intermittent. En effet, lors des moments de fortes productions, il est possible d'utiliser l'excès d'énergie pour produire de l'hydrogène. A l'inverse, en période de pénurie, l'hydrogène peut être utilisé pour produire de l'énergie (sous forme d'électricité ou de chaleur). On parle alors dans ce cas de vecteur énergétique. D'autre part, l'hydrogène peut être aussi utilisé dans un système appelé pile à combustible afin de produire de l'énergie électrique et thermique pour différentes applications (portables, stationnaires, transports, spatial, ...).

Le travail de cette thèse s'inscrit dans une démarche expérimentale de recherche et d'amélioration des piles à combustible de type PEM. Cette technologie permet de générer de l'énergie électrique et thermique grâce à des réactions électrochimiques faisant intervenir l'hydrogène. Cependant, malgré leurs avantages, les piles à combustible de type PEM présentent encore certains obstacles empêchant leur développement à plus grande échelle. Un de leurs principaux défauts est leur durée de vie trop faible. En effet, la durabilité de ces systèmes n'atteint pas les objectifs visés pour les applications stationnaires (40 000 h), automobiles et range extender (5 000 h) ou portables (3 000 h) [1]. Il est possible de distinguer deux principales causes à ce problème de durabilité : la dégradation des différentes parties de la pile et leur empoisonnement par des polluants, pouvant dans certains cas entraîner des pertes de performances irréversibles. Les problématiques de dégradation sont, pour une grande partie, liées aux supports de catalyseurs carbonés qui se dégradent trop rapidement dans les conditions de fonctionnement de ces piles à combustible (80°C, environnement humide et acide, tension de cellule proche de 1 V). De plus, les phases de démarrage/arrêt accélèrent drastiquement ces phénomènes de dégradation.

C'est pourquoi de nombreuses études sont effectuées afin d'accroître la durabilité de ces supports de catalyseurs (graphitisation ou fluoration du carbone, remplacement du carbone par des polymères, borures, carbures, nitrures ou encore des oxydes métalliques, synthèse d'un revêtement protecteur à la surface du carbone, ...). Ces derniers doivent être à la fois résistants face à l'oxydation, faciles à mettre en œuvre avoir une bonne conductivité électrique, une grande surface spécifique avec une majorité de grands mésopores et de petits macropores pour faciliter la dispersion du catalyseur et la gestion de l'eau, ... Malheureusement, à l'heure actuelle, aucun matériau ne répond pleinement à ces critères. Ainsi, ces matériaux choisis résultent de compromis.

C'est pourquoi différents types de carbonés (noirs, nanotubes et aérogel) seront étudiés dans ce manuscrit. Le premier objectif de cette thèse est de comprendre les liens logiques entre les différentes propriétés intrinsèques de ces carbonés. Cette compréhension permet, entre autres, de mieux appréhender les mécanismes de dégradation des supports de catalyseurs mis en jeu dans les piles à combustible de type PEM. Le second objectif est d'améliorer la résistance de ces carbonés face à la corrosion en déposant un revêtement d'oxyde métallique stable dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs. Cependant, les oxydes métalliques sont des semis conducteurs ; c'est pourquoi ce revêtement devra être d'une épaisseur de seulement quelques nanomètres, l'idée étant d'avoir une percolation électrique permettant le passage des électrons au sein du matériau. Le troisième objectif

est d'étudier l'impact des propriétés intrinsèques des différents carbones sur la qualité des revêtements. Le dernier objectif est de déposer des nanoparticules de platine sur ces carbones revêtus afin d'étudier les performances électrochimiques des électrocatalyseurs et de juger de la pertinence de ces nouveaux matériaux en tant que support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM.

Ce manuscrit de thèse est constitué de six chapitres qui sont décrits brièvement ci-dessous.

Le premier chapitre exposera l'étude bibliographique effectuée sur le sujet. Il présentera tout d'abord la filière hydrogène qui est indispensable au développement de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Les différents types de pile à combustible seront alors décrits puis une attention toute particulière sera apportée à la technologie PEMFC. Les descriptions des mécanismes de dégradations pouvant intervenir sur les supports de catalyseur et sur les catalyseurs seront présentées dans une troisième partie. Pour finir, une quatrième partie détaillera les principaux types de carbone utilisés comme supports de catalyseur et listera les matériaux étudiés pour les remplacer. Les études portant sur le dioxyde d'étain seul ou servant de revêtement à la surface de carbone feront l'objet d'une description plus détaillée.

Le second chapitre présentera les protocoles de synthèse ainsi que les méthodes de caractérisations physico-chimiques, électriques et électrochimiques utilisés lors de ces travaux de thèse.

Le troisième chapitre présentera les caractérisations physico-chimiques et électriques effectuées sur les différents types de carbone sélectionnés dans cette étude avant l'étape de revêtement. Des liens logiques entre les propriétés intrinsèques de ces carbones seront discutés. De plus, les conséquences d'un prétraitement chimique effectué sur des nanotubes de carbones seront aussi étudiées dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre présentera les caractérisations effectuées sur les premiers revêtements de dioxyde d'étain effectués à la surface des différents types de carbone. L'influence des propriétés intrinsèques des carbones, ainsi que celle du prétraitement sur les nanotubes sur les caractéristiques du revêtement seront examinées.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'optimisation des revêtements. Une première partie sera effectuée pour étudier les mécanismes de formation du SnO_2 en fonction de la valeur du pH du milieu réactionnel. Quatre autres parties seront consacrées (une partie pour un type de carbone) à la caractérisation des nouveaux revêtements effectuées afin d'étudier l'influence de la valeur du pH du milieu et de la quantité de matière sur leur qualité. Une conclusion sera apportée à la fin de ces études et un ensemble d'échantillons sera choisi pour servir de support pour la synthèse d'électrocatalyseurs.

Le sixième et dernier chapitre sera dédié à la synthèse et aux caractérisations d'électrocatalyseurs. Dans cette étude, deux techniques différentes de dépôts de nanoparticules de catalyseur (platine dans notre cas) seront effectuées : la méthode polyol modifiée qui est largement utilisée pour ce type d'application et une méthode plasma, plus originale, inspirée de la littérature. Une comparaison des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des différents électrocatalyseurs sera réalisée dans le but d'étudier l'influence du revêtement sur la dispersion de nanoparticules de catalyseurs, les performances électrochimiques initiales et la durabilité des électrocatalyseurs.

Chapitre I - Bibliographie

« Je crois un jour que l'eau sera employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisées isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir »

(Jules Verne, L'île mystérieuse, 1874).

1. L'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus léger puisqu'il est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'association de deux atomes d'hydrogène forme la molécule de gaz dihydrogène H_2 , appelée aussi communément hydrogène. Dans la suite de ce manuscrit, nous emploierons le terme hydrogène pour désigner le gaz H_2 .

1.1. Découverte de l'hydrogène

La découverte de l'hydrogène a commencé au XVI^{ème} siècle avec les expériences de Paracelse qui avait remarqué la présence d'un gaz inodore en faisant réagir le vitriol (acide sulfurique) sur des copeaux de fer. En reprenant ces travaux, Cavendish arriva à isoler ce gaz en 1766. Il s'aperçut de sa faible densité. De plus, il remarqua que ce gaz réagissait au contact d'une flamme formant de la vapeur d'eau. C'est en 1783 que Lavoisier nomma ce gaz « hydrogène » (issu du grec signifiant gaz qui génère de l'eau).

1.2. Applications de l'hydrogène

Dans un premier temps, l'hydrogène fut utilisé pour gonfler les ballons des aérostats. Puis, à la fin de la seconde guerre mondiale, la conquête spatiale permit à l'hydrogène de connaître un nouveau souffle puisque sous forme liquide, il permet de propulser les fusées hors de la terre. Mais, c'est aussi au cours du XX^{ème} siècle que l'hydrogène connaîtra un véritable renouveau en étant introduit dans de nombreux secteurs industriels.

De nos jours, 60 millions de tonnes d'hydrogène sont utilisés dans l'industrie (Tableau 1). Il est principalement consommé dans l'industrie pétrolière (élimination du soufre, hydrocraquage) et chimique (synthèse de l'ammoniac ou du méthanol). Le reste de l'hydrogène industriel est utilisé pour l'industrie spatiale, électronique, alimentaire, du verre ou encore du textile.

Application	Consommation (million de tonnes/an)	Pourcentage de l'application
Raffinage	26,4	44%
Production d'ammoniac	22,8	38%
Autres produits chimiques	4,8	8%
Divers (espace, industrie alimentaire, verre, ...)	6,0	10%
Total	60,0	100%

Tableau 1 Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène dans le secteur industriel [2]

Cependant, dans un futur proche, l'hydrogène sera aussi de plus en plus utilisé pour ses propriétés énergétiques. En effet, dans le domaine stationnaire, l'hydrogène peut être mélangé avec du gaz naturel pour approvisionner des logements et leur permettre de se chauffer [3], [4] (projets ENERTRAG (Prenzlau, Allemagne) [5], INGRID (Bari, Italie) [6], GRHYD (Dunkerque) [7]). Dans le domaine du transport, des moteurs à combustion interne fonctionnant à l'hydrogène ont été conçus [8]. Cependant, ils n'ont jamais été commercialisés à grande échelle à cause de leurs faibles

performances (faible puissance des moteurs, taille importante des réservoirs due à la faible densité énergétique de l'hydrogène). L'hythane[®] (mélange allant jusqu'à 20% d'hydrogène et de gaz naturel) peut aussi faire office de carburant [9], [10]. Ce mélange est déjà utilisé dans la ville de Dunkerque pour son réseau de bus [7]. Et pour finir, comme nous le verrons dans la partie Chapitre I - 2.2, p.21, l'hydrogène utilisé comme combustible dans les piles (notamment de type PEM) peut fournir de l'énergie électrique et thermique pour de nombreuses applications.

1.3. Hydrogène naturel

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'univers. Cependant, le gaz dihydrogène n'existe comme tel qu'en faible quantité sur terre. En effet, les gisements d'hydrogène naturel prouvés sont peu nombreux. Le gisement le plus prometteur se situe au Mali (dans un village proche de Bamako).

A l'heure actuelle la plupart des gisements naturels restent au stade d'étude et fournissent une quantité d'hydrogène insuffisante (Mali, Kansas, Turquie, Russie, Nouvelle Calédonie) [11]. La synthèse de l'hydrogène est aujourd'hui la seule façon de produire une quantité suffisante de ce gaz.

1.4. Hydrogène produit

L'élément hydrogène présent sur notre planète est principalement lié à d'autres éléments chimiques tels que le carbone (sous forme d'hydrocarbure) ou l'oxygène (sous forme d'eau). Il est possible de transformer ces ressources afin d'obtenir de l'hydrogène purifié. De nos jours, plus de 95% de l'hydrogène produit est issu de matières fossiles (Tableau 2).

Source	Billion cubic meters / year	Share (%)
Natural gas	240	48
Oil	150	30
Coal	90	18
Electrolysis	20	4
Total	500	100

Tableau 2 Production annuelle d'hydrogène par source [12]

De nombreuses techniques sont possibles pour synthétiser l'hydrogène (Figure 1). Le procédé le plus répandu est le vaporeformage [13], [14]. Cette technique est utilisée pour convertir les charges légères telles que le gaz naturel, le pétrole liquéfié ou encore le naphta en gaz de synthèse. L'oxydation partielle [15] est utilisée pour convertir des charges plus lourdes. La gazéification est quant à elle utilisée pour convertir le charbon en hydrogène [16].

D'autres techniques n'utilisant pas les ressources fossiles peuvent aussi être utilisées pour produire de l'hydrogène. L'électrolyse [17]–[19] utilise un courant électrique pour transformer les molécules d'eau en molécules d'hydrogène et d'oxygène. La biomasse peut aussi être transformée en hydrogène via des procédés de pyrolyse [20]–[22], de gazéification [22], [23]. Pour finir, des procédés utilisant des micro-organismes sont aussi en cours de développement pour synthétiser de l'hydrogène [24].

Cependant, ces techniques sont pour la plupart en cours de développement et ne peuvent pas aujourd'hui remplacer les procédés utilisant les ressources fossiles. Evidemment, la source d'énergie

(fossile, nucléaire, renouvelable) choisie pour synthétiser l'hydrogène a une grande influence sur l'impact environnemental général de cette filière.

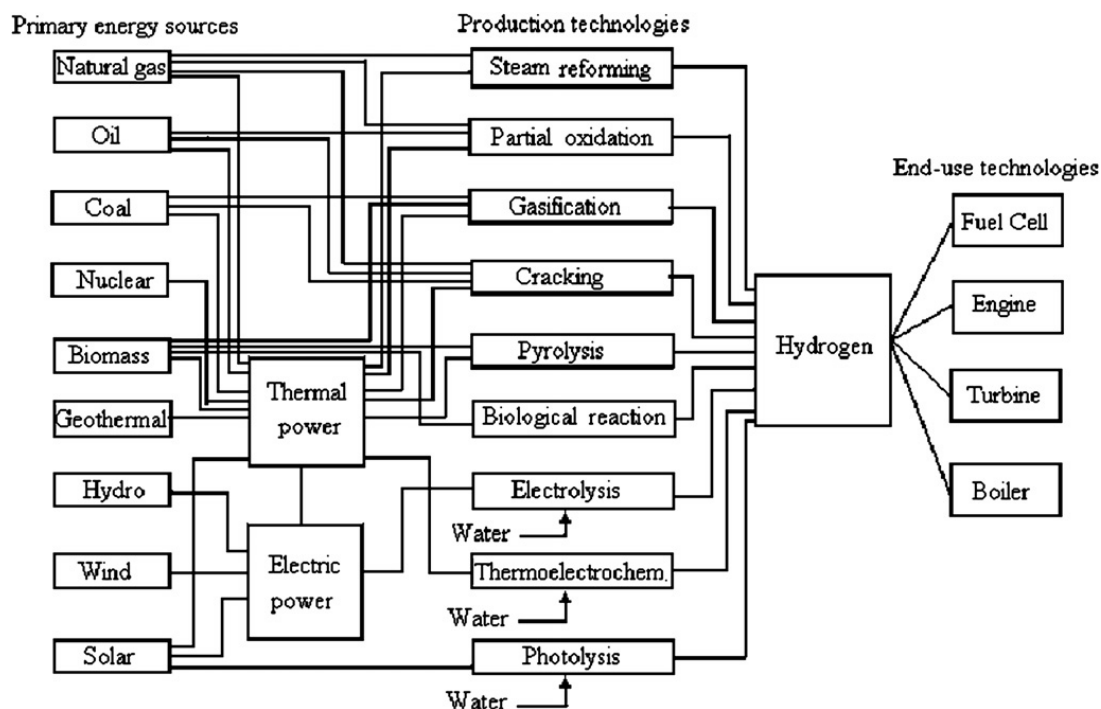


Figure 1 Principales méthodes de production d'hydrogène par sources énergétiques [12]

1.5. Inconvénients de l'hydrogène

Malgré son potentiel énergétique unique (à masse égale, l'hydrogène possède une densité énergétique environ trois fois supérieure à celle de l'essence [25]), l'hydrogène présente encore certains inconvénients qu'il faudra surmonter ou du moins minimiser pour pouvoir poursuivre son développement.

Comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe précédent, plus de 95% de l'hydrogène synthétisé est issu de matières fossiles (Tableau 2). Utiliser ces ressources revient seulement à déplacer les problèmes connus de dépendance et de raréfaction. De plus, les procédés de transformation des énergies fossiles posent des problèmes environnementaux puisqu'ils libèrent de grandes quantités de dioxyde de carbone qui est un des gaz responsables de l'effet de serre.

Deuxièmement, l'hydrogène possède une masse volumique extrêmement faible ($0,08 \text{ kg.m}^{-3}$). Ainsi malgré son excellente densité énergétique massique, l'hydrogène possède une très faible densité énergétique volumique (à 700 bars, la densité énergétique volumique de l'hydrogène est cinq fois inférieure à celle de l'essence). En conséquence, l'hydrogène nécessite un volume de stockage important. De nombreuses études sont effectuées pour optimiser le stockage [26] que ce soit sous forme de gaz comprimé [27], de liquide [28] (cette solution reste dans tous les cas extrêmement énergivore) ou solide [27], [29], [30].

Troisièmement, l'hydrogène devra être accepté par le grand public et effacer sa réputation de gaz extrêmement dangereux. Cette image est essentiellement liée à l'accident du ballon dirigeable Hindenburg en 1937, même s'il s'est avéré que la cause réelle de l'incendie soit liée à la nature inflammable du vernis qui recouvrait l'enveloppe du ballon et non à l'hydrogène. De nombreux tests

et mesures de sécurités ont été mis en place afin limiter au maximum les risques liés à l'utilisation de l'hydrogène [25], [31], [32].

Pour finir, le déploiement de l'hydrogène dans les filières énergétiques ne pourra pas s'effectuer sans investissements importants dans les infrastructures (synthèse, stockage, transport et distribution). Ceci devra passer par un travail en commun et une répartition des coûts entre les instances politiques et privées ainsi que de tous les acteurs de la filière. Différents scénarios sont possibles en fonction de la production (centralisée ou décentralisée) et de l'usage (concentré ou diffus) de l'hydrogène [33]. En fonction de la politique énergétique choisie, le déploiement de l'hydrogène nécessitera des infrastructures différentes.

2. La pile à combustible

2.1. Différents types de piles à combustible

Le principe de la pile à combustible repose sur la transformation directe de l'énergie chimique en énergie électrique et thermique par une réaction d'oxydo-réduction. Cette réaction se déroule en deux temps sur les deux électrodes que contient la pile à combustible. A l'anode se déroule la réaction d'oxydation et à la cathode se déroule la réaction de réduction. L'anode et la cathode sont séparées par un électrolyte pouvant être solide ou liquide. Son rôle est de séparer les réactifs tout en permettant un transfert de charges entre les deux électrodes.

Aujourd'hui, il existe différents types de pile à combustible qui se distinguent entre autres par la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement, les catalyseurs utilisés, le couple comburant/combustible mis en jeu. Le Tableau 3, issu des bibliographies [34]–[36], présente un résumé des principales piles à combustible utilisées ou à l'étude de nos jours.

Type de pile (1)	Réaction anodique (Catalyseur utilisé)	Électrolyte	Réaction cathodique (Catalyseur utilisé)	T (°C)
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ (Pt, Ni)	KOH (liquide)	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (Pt-Au, Ag)	En dessous de 0 à 250
EFC	Oxydation de matières organiques (Enzymes)	Polymère acide (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Enzymes)	20 à 40
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ (Pt)	Polymère acide (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	25 à 110
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ (Ni + 10% Cr)	LiCO ₃ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ (liquide)	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (NiO)	600 à 700
MFC	Oxydation de matières organiques (Biocatalyseurs microbiens)	Polymère acide (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	20 à 60
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (Pt)	H ₃ PO ₄ (liquide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	160 à 220
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (Pt)	Polymère acide (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	60 à 90
HT PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (Pt)	Polymère acide dopé à l'acide phosphorique	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Pt)	110 à 180
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ (Ni-ZrO ₂)	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (solide)	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ (La _x Sr _{1-x} MnO ₃)	750 à 1000
(1)	AFC Alkaline Fuel Cell EFC Enzymatic Fuel Cell DMFC Direct Methanol Fuel Cell MCFC Molten Carbonate Fuel Cell MFC Microbial Fuel Cell	PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell HT PEMFC High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell SOFC Solid Oxide Fuel Cell		

Tableau 3 Différents types de piles à combustible avec leurs principales caractéristiques

Ces différents types de piles à combustible recouvrent un large panel de puissance. Il est donc possible d'utiliser ces technologies dans de nombreuses applications (portable, transport ou stationnaire) (Figure 2). Les piles à combustible microbiennes et enzymatiques fournissent quant à elles une puissance nécessaire pour faire fonctionner des appareils médicaux tels que les pacemakers. Elles peuvent aussi être utilisées dans les stations d'épuration où l'électricité produite via le traitement des déchets peut servir à alimenter la station, ce qui se traduit par une économie d'énergie.

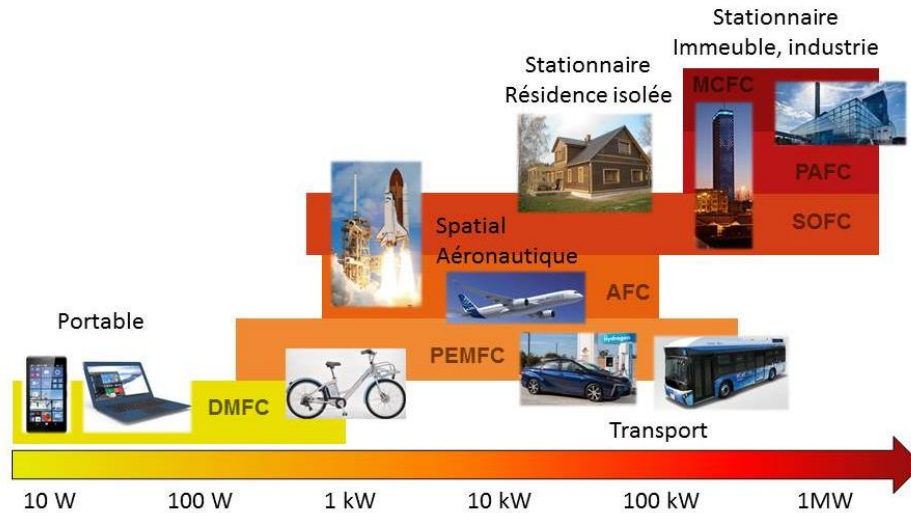


Figure 2 Applications des piles à combustible par domaines de puissance et par types de pile – inspirée de la bibliographie [37]

La suite de ce travail se base sur les piles à combustible de type PEM (PEMFC), nous nous concentrerons donc sur ce type de pile.

2.2. Différentes applications des piles à combustible de type PEM

Les piles à combustible de type PEM sont tout à fait adaptées pour des applications portables, stationnaires et pour le transport par leur panel de puissance atteignable.

Grâce à leur température de fonctionnement relativement basse (inférieure à 100°C), les piles à combustible de type PEM peuvent être utilisées pour des applications portables. Dans ce cas, les piles ont pour objectif de remplacer la batterie des systèmes électriques de faible puissance tels que les téléphones ou ordinateurs portables. Le remplacement de la cartouche d'hydrogène (quelques secondes) est beaucoup plus rapide que le temps de recharge d'une batterie (quelques heures).

Les piles à combustible de type PEM peuvent être aussi utilisées pour l'application stationnaire. En effet, en plus de l'énergie électrique, la pile génère de l'énergie thermique pouvant être valorisée dans le secteur du bâtiment. On parle alors de cogénération. Ces systèmes sont déjà utilisés notamment au Japon (système Ene-Farm). De plus, les piles à combustible de type PEM peuvent être utilisées comme générateurs de secours pour des bâtiments stratégiques (hôpitaux, relais de communication, ...).

Dans le domaine du transport, un grand nombre des constructeurs automobiles ont proposé des prototypes roulant grâce à la technologie PEMFC. Toyota a lancé la vente de la Mirai dès 2014 au Japon. Maintenant, on peut trouver ce modèle en Asie, aux États-Unis et certains pays européens disposant d'assez de bornes à hydrogène (Royaume Uni, Allemagne, Belgique, Danemark, ...). En France, le nombre de ces bornes n'est pas suffisant pour permettre l'implantation de ce type de véhicule. Cependant, plusieurs projets visant à utiliser l'hydrogène dans le cadre de la mobilité sont en cours. C'est le cas du projet HyWay, avec la société SymbioFCCell, qui a fourni des véhicules à plusieurs sociétés (dont La Poste) avec un prolongateur d'autonomie à pile à combustible de type PEM [38]. Les piles à combustible de type PEM sont aussi utilisées pour les transports en commun. En effet, plusieurs villes européennes telles que Londres, Hambourg, Amsterdam, Stockholm utilisent des

bus roulants grâce à ce type de pile. La société canadienne Ballard est le principal fournisseur de stack pour ces bus. Les deux roues tels que les scooters, motos ou vélos à assistance électrique peuvent être alimentés par ce type de pile.

Pour finir, les piles à combustible de type PEM sont utilisées dans les marchés niches tels que pour les engins de chantier et de manutentions. La technologie PEMFC est déjà opérationnelle pour le marché des chariots élévateurs avec plus d'un millier d'unités en service aux États Unis.

2.3. Projets mettant en jeu des piles à combustible de type PEM

De nombreux projets, nationaux ou internationaux, mettant en jeu la technologie pile à combustible de type PEM se développent tout autour du globe [33]. Parmi les pays les plus actifs, nous pouvons citer la Corée du sud [39], le Japon [40], les États-Unis [41] ou encore l'Allemagne [42]. Dans ces pays, ces projets sont favorisés par un nombre important d'infrastructures de distribution de l'hydrogène.

Encore peu représentée en France, la pile à combustible de type PEM commence à apparaître dans certains projets [43]. Par exemple, la start-up « STEP » (Société du Taxi Electrique Parisienne) a mis en place avec la société air liquide le projet « hype » mettant en circulation à Paris des taxis utilisant cette technologie [44]. On peut aussi citer la métropole nantaise qui a mis en place une navette fluviale fonctionnant grâce à une pile à combustible de type PEM [45]. Cependant, la filière hydrogène devra grandement se développer pour que la pile à combustible de type PEM puisse prendre de l'ampleur en France.

2.4. Différentes parties des piles à combustible de type PEM

La pile à combustible de type PEM est un système complexe dans lequel sont assemblées en série de nombreuses cellules, le tout formant un stack (empilement en français) (Figure 3). De plus des systèmes annexes nécessaires au bon fonctionnement de la pile se greffent au stack.

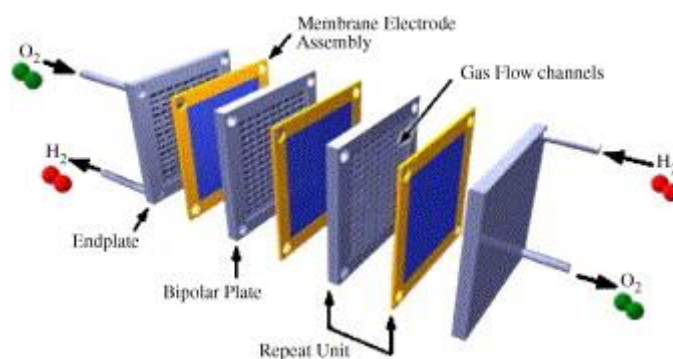


Figure 3 Schéma d'un stack d'une pile à combustible de type PEM [46]

Dans les parties suivantes, nous décrirons le système global, puis certaines parties du stack (assemblages membranes électrodes et plaques bipolaires).

2.4.1. Système global

De nombreux éléments annexes sont connectés au cœur de la pile à combustible ; le tout formant un système complexe (Figure 4). Nous pouvons citer entre autres la présence des systèmes d'approvisionnement et d'évacuation des réactifs et des produits, des pompes gérant les fluides caloporteurs (pour le refroidissement de la pile), des systèmes auxiliaires aidant au démarrage de la

pile, des systèmes de contrôle pouvant piloter et arrêter en cas d'urgence la pile ... Ces éléments annexes nécessitent une certaine quantité d'énergie, ce qui a pour conséquence de diminuer le rendement final de la pile.

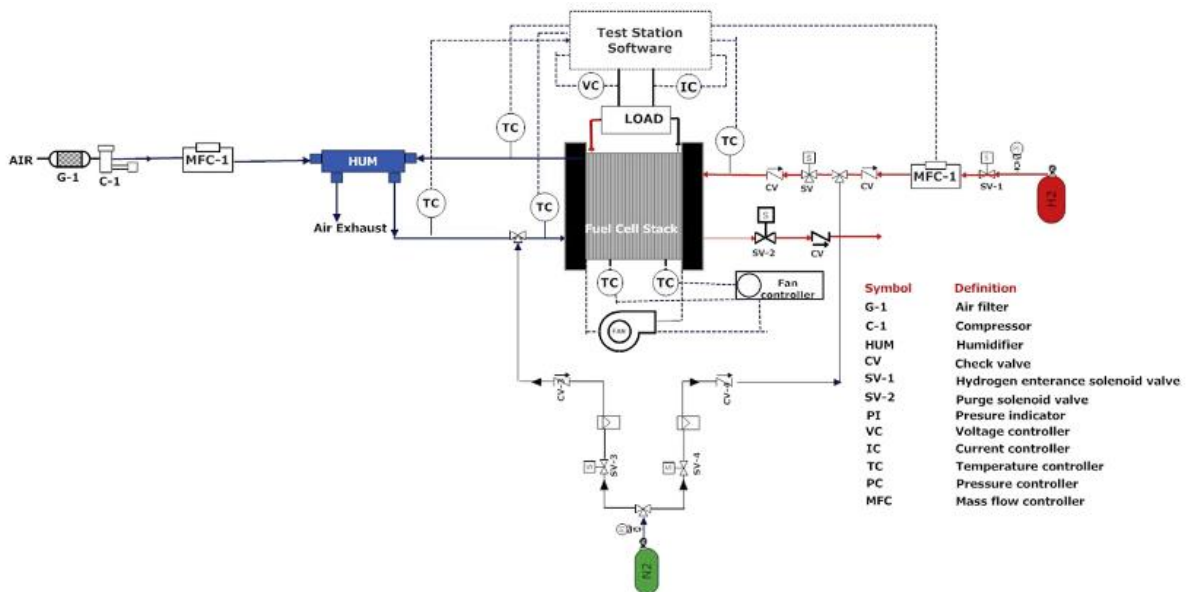


Figure 4 Exemple d'un système global d'une pile à combustible de type PEM (500 W, application portable) [47]

2.4.2. Assemblage membrane électrodes

L'Assemblage Membrane Électrodes (AME) est le cœur d'une pile à combustible (Figure 5). Il est constitué de deux électrodes (une anode et une cathode) qui sont divisées en deux parties (la couche de diffusion et la couche catalytique). Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte solide (membrane échangeuse de protons). La tension entre les deux électrodes fournie par ce type de montage est de l'ordre de 1 V, ce qui n'est pas suffisant pour les applications visées. Ainsi, plusieurs AMEs sont empilés en série pour pouvoir atteindre les tensions voulues. Le nombre et la surface des cellules déterminent la puissance totale de la pile.

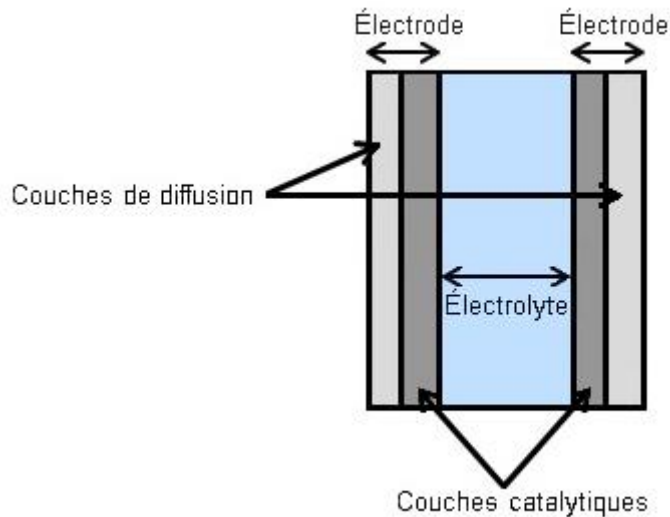


Figure 5 Schéma d'un AME

La couche catalytique, la couche de diffusion ainsi que l'électrolyte sont décrits plus en détails dans les paragraphes suivants.

2.4.2.1. Couche catalytique

La couche catalytique est le lieu où se déroule la réaction électrochimique. Cette section contient un catalyseur (généralement du platine) posé sur le support de catalyseur (généralement du noir de carbone) mélangé à un ionomère, qui est un conducteur protonique (généralement du Nafion®). La Figure 6 présente un cliché MET montrant le triple contact entre ces trois éléments. Le nombre de triples contacts doit être maximisé pour permettre au platine de catalyser au maximum la réaction et ainsi obtenir de bonnes performances. Dans ce cas, on parle de platine actif. Le platine inactif constitue une masse et un coût inutiles.

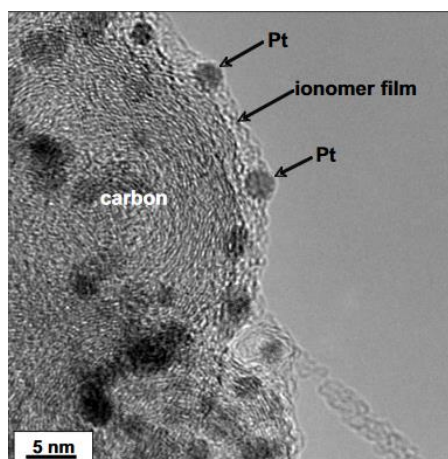


Figure 6 Cliché MET montrant le triple contact Ionomère/Platine/Carbone [48]

- **Le support de catalyseur**

Le support de catalyseur fera l'objet d'une présentation détaillée dans la partie Chapitre I - .4., p.46 de ce chapitre.

- **Le catalyseur**

Par définition, le catalyseur est une substance qui a pour action d'accélérer la cinétique d'une transformation chimique. La quantité de catalyseur mise en jeu est beaucoup moins importante que la quantité de réactifs. En théorie, cette substance est totalement restituée à la fin de la transformation chimique. Généralement, le catalyseur utilisé dans les piles à combustible de type PEM est le platine. Cependant depuis plusieurs années, des études sur des alliages de platine [49]–[52] ou sur des catalyseurs n'appartenant pas aux métaux du groupe du platine [53]–[56] ont aussi été effectuées.

Le système cristallin du platine est cubique à faces centrées, la forme d'équilibre thermodynamiquement stable pour une nanoparticule est un octaèdre tronqué [57]. Ces orientations cristallines sont principalement les plans (111) et (100). Pour la réaction de réduction de l'oxygène, Markovic *et al.* ont montré l'influence des plans cristallins du platine sur les activités en milieu liquide en fonction de l'électrolyte utilisé [58]. Avec de l'acide sulfurique dilué (0,1 M), l'activité catalytique du platine est supérieure selon la séquence d'orientation (100) > (111). Ces variations sont notamment dues à l'adsorption d'anion (bi)sulfates qui ont un effet plus ou moins inhibant suivant les plans cristallins. Avec de l'acide perchlorique dilué (0,1 M), les différences d'activités catalytiques sont moins importantes, voire négligeables, car l'adsorption anionique à la surface du platine est très faible dans ces conditions.

Le platine reste un élément rare sur notre planète. Le stock de platine exploitable sur terre est estimé à 13 000 tonnes. Cette rareté fait du platine un élément avec une forte valeur marchande. La Figure 7 présente l'évolution du prix du platine (€/kg_{platine}) entre 2007 et 2017. Comme on peut le voir, le prix du platine est élevé (environ 26000 €/kg_{platine} en aout 2017). Au vu de ces chiffres, il est aisé de comprendre pourquoi de nombreuses études s'intéressent à son recyclage [59]–[64].

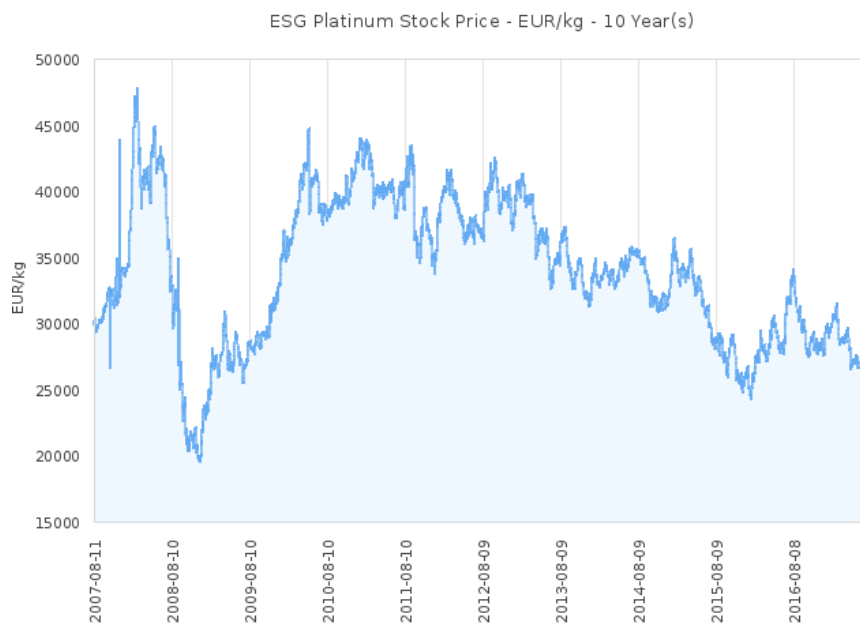


Figure 7 Évolution du prix du platine (€/kg_{platine}) entre 2007 et 2017 [65]

Au vu de sa rareté et de son prix, il est primordial de limiter la quantité de platine utilisée dans les piles. De plus, les réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène se basent sur

des étapes initiales d'adsorption ; il faut donc maximiser la surface active de platine pour une masse (et donc pour un coût) donnée. Or, plus une particule est petite, plus la proportion des atomes de surface est grande en rapport aux atomes de volume. C'est pour ces raisons que le dépôt de platine sur les supports de catalyseur doit se faire sous forme de nanoparticules. Kinoshita a démontré que l'activité massique (MA) est optimale pour des nanoparticules de platine d'une taille de 3 nm [57]. D'autre part, l'activité surfacique (SA) augmente avec l'augmentation de la taille des nanoparticules de platine [57], [66], [67]. De plus, les cristallites de platine plus petites ont tendance à se dissoudre plus facilement que les grosses cristallites [68], ce qui accélère la dégradation du platine. Ainsi, la taille des nanoparticules choisies doit être le résultat de compromis. La réaction d'oxydation de l'hydrogène étant beaucoup plus rapide que la réaction de réduction de l'oxygène la charge de platine à la cathode (entre $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ et $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$) est nettement plus élevée que celle à l'anode ($0,005 \text{ mg.cm}^{-2}$) [69].

Plusieurs méthodes de dépôts de platine sont disponibles dans la littérature. Toutes ne sont cependant pas compatibles avec la réalisation de dépôts de nanoparticules de taille contrôlée et à des chargements pertinents pour l'application pile à combustible de type PEM. Parmi les techniques, nous pouvons citer de manière non exhaustive, les techniques d'imprégnation/réduction dans lesquelles le précurseur est d'abord imprégné à la surface du support puis ensuite réduit. Différentes voies de réduction peuvent être utilisées telles que l'électroréduction [70], par voie aqueuse avec un fort réducteur tel que le NaBH_4 [71], [72]. La technique « Strong Electrostatic Adsorption » adapte le pH de la solution d'imprégnation au substrat pour maximiser l'interaction entre la surface et le sel de Pt [73], [74]. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir des chargements en platine importants sans plusieurs étapes d'imprégnation/réduction successives [75]. Les méthodes colloïdales ont aussi été largement utilisées pour le dépôt de nanoparticules de platine. Ces techniques ont l'avantage de synthétiser les nanoparticules en amont avant de les mettre en contact avec le support de catalyseur. Il est alors en principe possible de découpler la morphologie des nanoparticules du dépôt obtenu et ce, quelles que soient la morphologie, la structure et la composition du support. Parmi les techniques colloïdales, nous pouvons citer la méthode water in oil [76], les méthodes polyol [77] et polyol modifiée [78]. Pour finir, des techniques en phases gazeuses telles que le dépôt par couche atomique [79], [80], par pulvérisation à basse pression [81] ou autres méthodes plasma [82], [83] ont aussi été effectuées pour le dépôt de platine.

- **L'ionomère**

L'ionomère a pour but d'acheminer les protons H^+ synthétisés à l'anode vers la cathode via la membrane. Le même matériau (généralement du Nafion[®]) est d'ailleurs utilisé pour la membrane et le film d'ionomère dans les couches catalytiques.

2.4.2.2. Couche de diffusion

La couche de diffusion (GDL pour Gaz Diffusion Layer) est située entre la couche catalytique et la plaque bipolaire. Cette couche doit répondre à plusieurs critères. Elle doit (i) être perméable aux gaz (vapeur d'eau et gaz réactifs), (ii) être conductrice électrique pour assurer le passage des électrons, (iii) être hydrophobe pour éviter un engorgement par l'eau de la pile pouvant entraîner des pertes diffusives à la cathode.

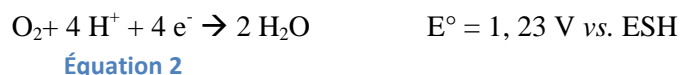
forme de serpents permettant d'assurer l'acheminement du gaz dont la fabrication, souvent complexe [46], augmente significativement le prix de ces plaques.

2.5. Fonctionnement des piles à combustible de type PEM

2.5.1. Tension de circuit ouvert d'une pile à combustible de type PEM

La tension de circuit ouvert E_{ocv} (OCV pour Open Circuit Voltage), aussi appelée force électromotrice (fem), est définie comme la différence de potentiel à l'équilibre entre la cathode (E_c) et l'anode (E_a) dans les conditions standards de pression.

Dans une pile à combustible de type PEM, l'hydrogène (combustible) est oxydé à l'anode suivant l'Équation 1 et l'oxygène (comburant) est réduit à la cathode suivant l'Équation 2.



L'équation globale est donnée dans l'Équation 3. De l'énergie électrique mais aussi thermique sont produites lors du fonctionnement des piles à combustible de type PEM.



Ainsi dans les conditions standards de pression (égale à 1 atm), la tension de circuit ouvert théorique d'une pile à combustible de type PEM est de 1,23 V. Cependant, cette valeur n'est jamais atteinte car une pile à combustible de type PEM ne fonctionne jamais dans ces conditions. C'est pourquoi, en se basant sur l'équation de Nernst, la tension de circuit ouvert d'une PEMFC à l'équilibre (notée E_{ocv}) s'écrit suivant l'Équation 4.

$$E_{ocv} = E_c - E_a = E_{ocv}^0 + \frac{R T}{4 F} * \ln \frac{a_{O_2} a_{H_2}^2}{a_{H_2O}^2}$$

Équation 4

L'eau produite étant liquide, le terme a_{H_2O} est égal à 1 ; alors que les termes a_{O_2} et a_{H_2} sont respectivement égaux à (P_{O_2}/P°) et (P_{H_2}/P°) , avec P° égale à 1 atm. Ce qui nous conduit à l'Équation 5.

$$E_{ocv} = E_c - E_a = E_{ocv}^0 + \frac{R T}{4 F} * \ln (P_{O_2} P_{H_2}^2)$$

Équation 5

Le terme E_{ocv}^0 n'est pas constant mais dépendant de la température lorsque que l'on s'éloigne des conditions standards (Équation 6) [107].

$$E_{ocv}^0 = 1,23 - 0,85 \cdot 10^{-3} * (T - 298,15)$$

Équation 6

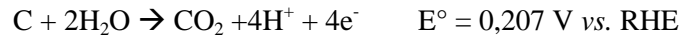
Ainsi, la tension de circuit ouvert E_{ocv} , peut être décrite par l'Équation 7.

$$E_{ocv} = E_c - E_a = 1,23 - 0,85 \cdot 10^{-3} * (T - 298,15) + \frac{R T}{4 F} * \ln (P_{O_2} P_{H_2}^2)$$

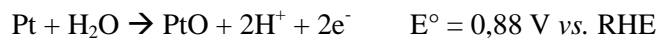
Équation 7

En prenant une température de 80°C et des pressions partielles en gaz d'entrée de 1,5 bar (paramètres utilisés au laboratoire pour les tests en monocellule), on obtient une valeur d' E_{ocv} égale à 1,19 V.

Or cette valeur n'est jamais atteinte en pratique car même si le courant total est nul, des réactions électrochimiques se déroulent tout de même. En effet, le platine et le carbone sont thermodynamiquement instables dans ces conditions (Équation 8 et Équation 9). De plus, une légère quantité d'hydrogène peut passer à travers la membrane (phénomène de cross over [108]) et s'oxyder à la cathode. Les électrons et les protons produits servent de réactifs pour la réduction de l'oxygène. Ainsi, le courant global sera nul, mais le potentiel à la cathode sera diminué, ce qui a pour conséquence de diminuer la valeur d' E_{ocv} .



Équation 8



Équation 9

Les mécanismes de dégradations du carbone et du platine seront expliqués en détails dans la partie Chapitre I - 3, à partir de la page 35.

2.5.2. Surtensions lors du fonctionnement des piles à combustible de type PEM

Lors du fonctionnement hors équilibre d'une pile à combustible de type PEM, des surtensions peuvent intervenir à la cathode et à l'anode. Ces différentes surtensions sont visibles sur les courbes de polarisation. La Figure 9 présente une courbe de polarisation (courbe noire) mesurée au laboratoire PERSÉE en banc monocellule sur un assemblage membrane électrodes commercial (TEC10E40E, société Tanaka). De plus, les courbes représentant la tension de la cellule avec seulement les pertes cinétiques (courbe verte) et avec les pertes cinétiques et ohmiques (courbe orange) sont présentées.

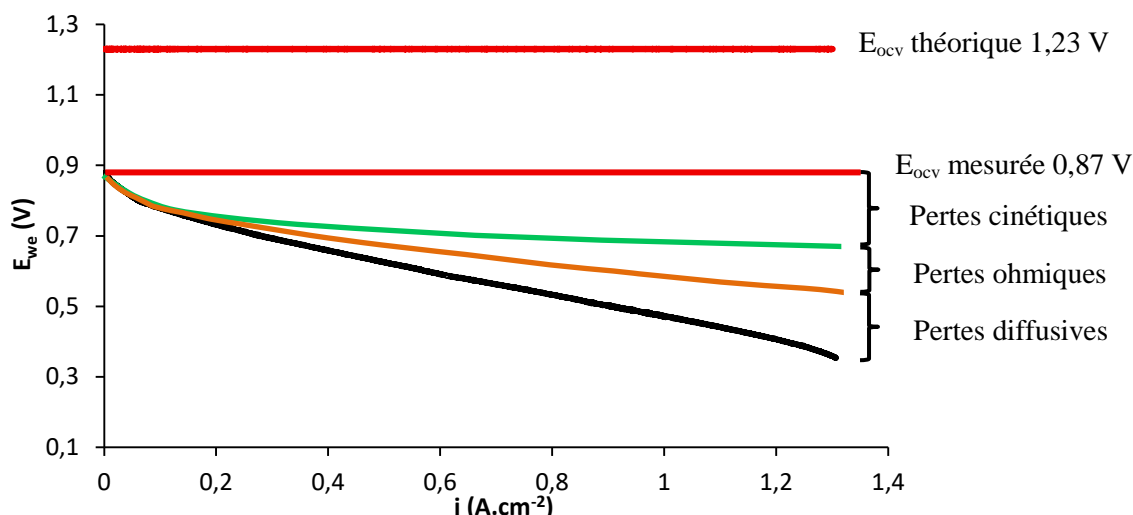


Figure 9 Courbe de polarisation d’une AME commerciale TEC10E40 (courbe noire) obtenue sur banc monocellule. La courbe noire représente la tension de la cellule mesurée, la courbe verte représente la tension de cellule avec seulement les pertes cinétiques et la courbe orange représente la tension de cellule avec les pertes cinétiques et ohmiques.

La première surtension, observée dès les plus faibles densités de courant, est liée aux faibles cinétiques de transfert de charge. La réaction de la réduction de l’oxygène à la cathode est cinétiquement plus lente que l’oxydation de l’hydrogène à l’anode [69], c’est pourquoi on peut estimer que cette surtension est principalement due à des phénomènes cathodiques.

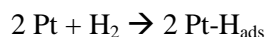
La deuxième surtension, observée à partir des densités de courant intermédiaires, est une surtension liée à la résistance de transferts de charges (électriques et protoniques) des différents matériaux et interfaces. Ces pertes entraînent une chute de la tension quasi linéaire au fur et à mesure qu’augmente la densité de courant.

Pour finir, la troisième surtension intervient pour les plus grandes densités de courant. Dans ce cas, la vitesse de diffusion des gaz réactifs (surtout l’oxygène à la cathode) est le paramètre limitant. Les cinétiques de transfert de charge sont trop rapides par rapport à la vitesse de diffusion de l’oxygène. L’arrivée d’oxygène sur les particules de catalyseur est dans ce cas insuffisante.

2.6. Mécanismes lors du fonctionnement des piles à combustible de type PEM

2.6.1. Mécanisme se déroulant à l’anode

A l’anode, la réaction d’oxydation de l’hydrogène se déroule en deux étapes. Premièrement, l’hydrogène est adsorbé à la surface du platine (Équation 10) ; le composé formé est ensuite oxydé suivant l’Équation 11.



Équation 10

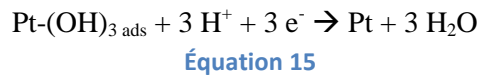
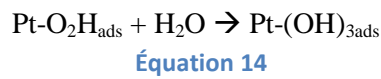
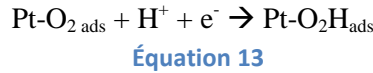
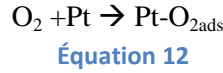


Équation 11

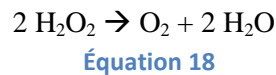
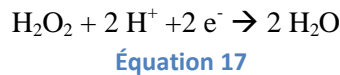
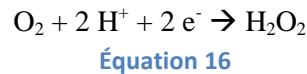
2.6.2. Mécanismes se déroulant à la cathode

A la cathode, la réaction de réduction de l’oxygène se déroule en quatre étapes. Ce mécanisme, a été proposé par Antoine *et al.* [109] en se basant sur les travaux de Damjanovic *et al.*[110], [111].

Dans un premier temps, l'oxygène est adsorbé à la surface du platine (Équation 12) ; cette étape présente une cinétique rapide. Par la suite, les protons synthétisés à l'anode vont traverser la membrane pour réagir avec l'oxygène adsorbé suivant l'Équation 13. L'hydrolyse des espèces Pt-O₂H_{ads} vont conduire à la formation de groupements hydroxyles adsorbés à la surface du platine (Équation 14) qui seront ensuite réduits pour former de l'eau et libérer la surface du platine (Équation 15). Ainsi, la réaction globale de la réaction de réduction de l'oxygène met en jeu quatre électrons.



Cependant, un autre mécanisme, mettant en jeu deux électrons [112], peut aussi avoir lieu (Équation 16). Ce mécanisme entraîne la formation de peroxyde d'hydrogène qui peut à son tour subir une électroréduction (Équation 17) ou une décomposition chimique (Équation 18). Cette espèce est principalement synthétisée aux bas potentiels [113]–[115].



La Figure 10 résume les mécanismes possibles de la réaction de réduction de l'oxygène pouvant amener à la formation de deux produits : H₂O et H₂O₂.

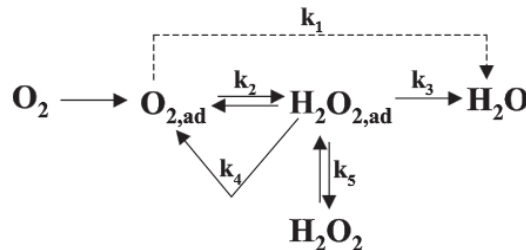


Figure 10 Mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène [113]

2.7. Situation actuelle des piles à combustible de type PEM et objectifs

La durabilité et le prix des piles à combustible sont les deux principaux challenges à relever pour permettre leur commercialisation à plus grande échelle (Figure 11). L'objectif du DoE (Department of Energy) pour 2020 de 40 \$/kW correspond à la valeur à partir de laquelle les piles à

combustible de type PEM deviendraient compétitives avec les prix proposés par les moteurs thermiques. De même, l'objectif de 5000 heures de fonctionnement (avec une perte des performances de moins de 10%) est l'équivalent de 150000 miles de conduite effectués avec un moteur thermique.

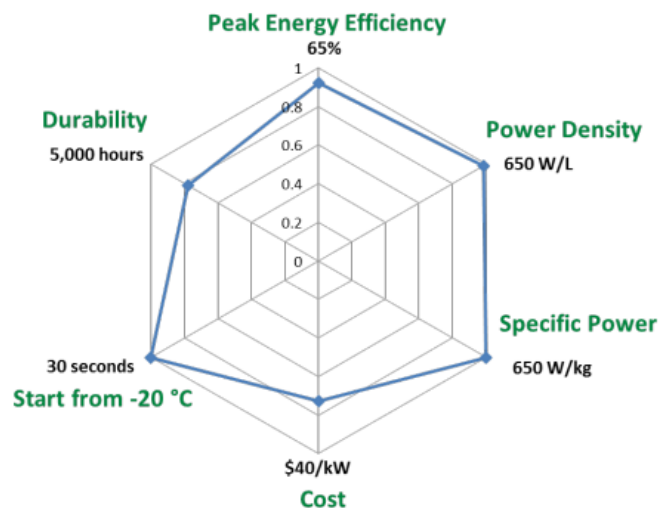


Figure 11 États en 2015 (traits bleus) et objectifs pour 2020 des piles à combustible pour l'application automobile. Les prix ont été calculés sur la base d'une production de 500 000 modèles par an [1]

Le Tableau 4 définit les performances de certaines parties des piles à combustible de type PEM d'une puissance de 80 kW en 2015, leurs coûts (sur la base d'une production de 500 000 piles par an) pour l'application automobile, ainsi que les objectifs fixés par le DoE pour 2020.

	Caractéristiques	Unité	Statut 2015	Objectif 2020
Système	Rendement énergétique	%	60	65
	Densité de puissance	W.L ⁻¹	640	650
	Durabilité pour l'application automobile	Heures	3 900	5000
	Durabilité lors de phases arrêt/démarrage	Nombres de cycles	-	5000
	Température minimale de démarrage sans assistance	°C	-30	-40
Stack	Densité de puissance	W.L ⁻¹	3000	2250
	Puissance spécifique	W.kg ⁻¹	2000	2000
	Performance @ 0,8 V	mAcm ⁻²	-	300
	Coût	\$.kW _{net} ⁻¹	26	20
AME	Durabilité avec cycles	Heures	2 500	5000
	Durabilité avec phases d'arrêt/démarrage	Nombres de cycles	2 500	5000
	Performance @ 0.8 V	mA.cm ⁻²	240	300
	Coût	\$.kW _{net} ⁻¹	17	14
Électrocatalyseurs	Chargement en métaux du groupe du platine	mg.cm ⁻² _{électrode}	0,130	0,125
	Activité massique @ 0,9V _{IR free}	A.mg _{Pt} ⁻¹	> 0,50	0,44
	Perte de l'activité catalytique initiale ^(a)	%	66	< 40
	Perte de l'activité massique ^(b)	%	41	< 40
	Perte des performances @ 0,8 A.cm ⁻² ^(a)	mV	13	< 30
	Perte des performances @ 1,5 A.cm ⁻² ^(b)	mV	65	< 30
Membrane	Maximum de l'O ₂ crossover	mA.cm ⁻²	2,4	2,0
	Maximum de l'H ₂ crossover	mA.cm ⁻²	1,1	2,0
	Résistance électrique minimum	Ohm.cm ⁻²	> 5 600	1000
	Résistance surfacique protonique à 80°C et 25 kPa de pression partielle en eau	Ohm.cm ⁻²	0,027	0,020
	Coût	\$.m ⁻²	17	20

Tableau 4 Détails de l'état en 2015 et des objectifs fixés pour 2020 des piles à combustible de type PEM pour l'application automobile [1] – (a) après le test de vieillissement accéléré avec des cycles rectangulaires de 6 s entre 0,6 et 0,95 V vs. RHE à 80°C, (b) après le test de vieillissement accéléré avec des cycles triangulaires de 6 s entre 1,0 et 1,5 V vs. RHE à 80°C

Des objectifs différents (performances et coûts) pour les piles à combustible de type PEM pour d'autres applications (système de secours, application résidentielle, application portable ...) sont aussi fournis dans la bibliographie [1].

3. Les phénomènes de vieillissement des piles à combustible de type PEM

Le terme de vieillissement désigne l'usure d'une pile à combustible. Au cours de son fonctionnement, la pile à combustible se dégrade progressivement entraînant une baisse de ses

performances. Il est possible de distinguer deux principales causes à ces baisses de performances : la dégradation de ses différentes parties et leur empoisonnement par des polluants.

Dans cette partie, nous décrirons dans un premier temps les mécanismes de dégradation que peuvent subir les électrocatalyseurs cathodiques. Puis dans un deuxième temps, les différents phénomènes d'empoisonnement des électrocatalyseurs seront présentés. Pour finir, nous listerons les autres facteurs pouvant entraîner ou accentuer des chutes des performances des piles à combustible de type PEM.

3.1. Mécanismes de dégradation des électrocatalyseurs cathodiques

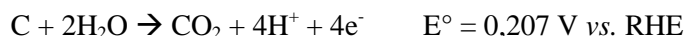
Dans ces travaux de thèse, nous nous intéresserons à la durabilité des électrocatalyseurs cathodiques des piles à combustible de type PEM. C'est pourquoi, cette partie présentera dans un premier temps les mécanismes de dégradation du support de catalyseur (le carbone) puis du catalyseur (le platine).

Les lecteurs voulant avoir plus d'informations sur les mécanismes de dégradations subies par les autres parties des piles à combustible de type PEM pourront se référer aux articles de revue traitant de ce sujet [86], [116], [117].

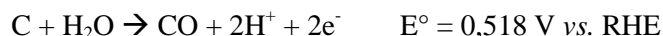
3.1.1. Dégradation des supports de catalyseur carbonés

3.1.1.1. Corrosion du carbone

De nos jours, les supports de catalyseurs des piles à combustible de type PEM sont réalisés à partir de carbone et plus précisément à partir de noirs de carbone. Dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs, le carbone se transforme de manière irréversible en CO₂ et en CO suivant l'Équation 19 et l'Équation 20.



Équation 19



Équation 20

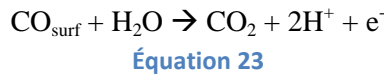
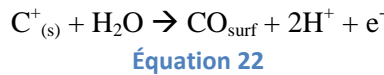
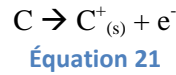
On remarque que la formation de CO₂ est thermodynamiquement favorable dès les bas potentiels. Mais même pour des potentiels supérieurs à 0,518V vs. RHE, des études ont montré que la quantité de CO créée reste largement inférieure à celle du CO₂ [118], [119].

La dégradation du carbone intervient du fait que le carbone n'est pas thermodynamiquement stable dans les conditions de fonctionnement d'une PEMFC. La Figure 12, issue de calculs thermodynamiques dérivés du diagramme pH - potentiel de Pourbaix, présente le CO₂ comme le composé stable du carbone dans ces conditions. Les calculs ont été effectués pour une valeur de pH égale à 0, une température de 80°C et un potentiel de 1,0 V vs. SHE.

Metal-H ₂ O system at 80°C												B	C	N	O	F
Li	Be											H ₃ BO ₃ (a)	CO ₂ (a) CO ₂ (g)			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
Na ⁺	Mg ²⁺											Al ³⁺	H ₂ SiO ₃ (a) (H ₄ SiO ₄)	H ₂ P ₂ O ₇ (a)	HSO ₄ ⁻	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	TiO ₂	VO ₄ ⁻	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺ (Fe ₂ O ₃)	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	CeO ₂	HA ₂ O ₄ (a)	H ₂ SeO ₃ (a)	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	ZrO ₂ ⁺	Nb ₂ O ₅	MoO ₃		RuO ₂	RhO ₂ (g)	PdO ₂	Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	Te(OH) ₃ (H ₂ TeO ₄)	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs ⁺	Ba ²⁺		HfO ₂	Ta ₂ O ₅	O ₂ W(OH) ₂	ReO ₄ ⁻	OsO ₄ (a) (OsO ₂)	IrO ₂	Pt	Au		Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃		

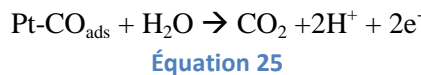
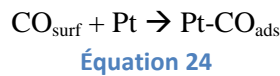
Figure 12 Composés stables pour le système métal-H₂O dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs [120]

Plusieurs études ont été effectuées afin d’expliquer ce mécanisme de dégradation du carbone. Castanheira *et al.* [121] ont proposé le mécanisme suivant :



D’après ce mécanisme, la corrosion du carbone commence par la formation d’un intermédiaire instable (Équation 21). Ces intermédiaires sont formés sur les carbones les plus amorphes, sur les bords des plans graphitiques et sur les défauts des plans graphitiques. Ces carbones présentent des liaisons de valences insaturées et des électrons σ libres [122]. Ces intermédiaires vont rapidement s’hydrolyser pour former des groupements oxydes à la surface du carbone (Équation 22). Les groupes phénol, carboxyle, carbonyle, quinone et lactone ont été identifiés comme des groupes oxydes possibles à la surface du carbone [121], [123], [124]. Ces groupements vont ensuite s’oxyder pour former du CO₂ (Équation 23).

Même si en théorie, la dégradation du carbone est possible dès 0,207 V *vs.* RHE, elle est en pratique observée pour des potentiels plus importants (sans catalyseur, la corrosion du carbone est détectée pour un potentiel de travail supérieur ou égal à 0,9 V *vs.* RHE [118], [119], voire à 1,1 V *vs.* RHE [125]). Cependant, la présence de platine catalyse la dégradation du carbone. Dans ce cas, la corrosion du carbone est détectée à partir de potentiel égal à 0,6 V *vs.* RHE [118], [119], [121], [125]. Le mécanisme catalysant cette corrosion est décrit suivant l’Équation 24 et l’Équation 25.



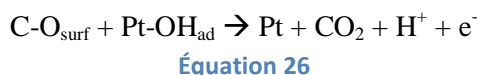
Les groupements oxydes à la surface du carbone vont s'adsorber à la surface du platine car le CO possède une bonne affinité avec cet élément [86]. Ils vont être ensuite transformés en dioxyde de carbone. Ce mécanisme explique en partie pourquoi seule une faible quantité de matière de CO est détectée lors de la dégradation du carbone [118], [119]. Le CO adsorbé à la surface du platine peut alors se transformer en CO₂ dès 0,55 V vs. RHE [118], [119], [125].

Pour les conditions dites « classiques » de fonctionnement des PEMFCs (*i.e.* température inférieure à 100°C, potentiel inférieur à 0,9 V vs. RHE), les cinétiques de corrosion du carbone sont assez lentes [126]–[128]. Dans ce cas de figure, une dégradation locale est observée, alors que la morphologie macroscopique du carbone reste stable.

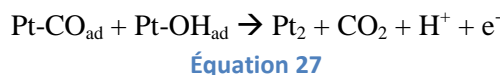
3.1.1.2. Paramètres influençant la corrosion du carbone

La corrosion du carbone est une dégradation complexe où de nombreux paramètres ont une influence sur les mécanismes ou sur l'importance du phénomène.

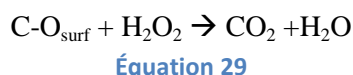
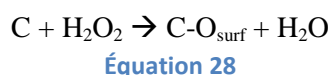
Par exemple, le **potentiel de travail** joue un rôle primordial sur les mécanismes. Dès 0,7 V vs. RHE, des groupements hydroxyles à la surface du platine se combinent avec des groupements oxydes pour former du CO₂ suivant l'Équation 26. Cette transformation est d'autant plus importante au fur et à mesure que le potentiel de travail augmente [118].



Le composé Pt-OH_{ad} peut aussi réagir avec le composé Pt-CO_{ad} pour former du CO₂ suivant l'Équation 27 pour des potentiels supérieurs à 0,55 V vs. RHE [118].



Pour les plus bas potentiels de travail, du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut être formé durant la réaction de réduction de l'oxygène [113]–[115]. Sa formation suit un mécanisme à deux électrons [112]. Ce mécanisme est en compétition avec le mécanisme de formation de l'eau mettant en jeu quatre électrons. Ce composé est très nocif pour l'ionomère et la membrane en cas de présence de cations métalliques (tels que Fe²⁺ ou Cu²⁺ issus de la dégradation des plaques bipolaires) [129], [130]. Il peut aussi réagir avec le carbone et le dégrader suivant l'Équation 28 et l'Équation 29 [118].



Les caractéristiques intrinsèques du carbone choisi ont aussi logiquement une influence sur sa dégradation. Des études effectuées en banc monocellule [131] ou en électrode tournante [132] montrent le meilleur comportement d'un carbone organisé face à la corrosion. Castanheira *et al.* ont remarqué que pour des potentiels de travail compris entre 0,4 et 0,9 V vs. RHE, la dégradation du carbone s'initiait sur les carbones les plus amorphes et sur les bords des couches graphitiques, puis elle se propageait vers les zones les plus organisées pour des potentiels de travail supérieurs [124]. Au même moment, de nouveaux défauts apparaissent à la surface du carbone. Ainsi la graphitisation

ralentit la cinétique de dégradation des carbones mais ne l'inhibe pas totalement. Artyushkova *et al.* ont mis en avant la complexité de la relation entre les propriétés de noirs de carbone (structure, morphologie, chimie de surface, ...) et leur résistance à la corrosion [133]. Les auteurs suggèrent que les noirs de carbone résistant le mieux à la corrosion sont les carbones étant les plus organisés, avec le moins de groupements oxydes de surface, ayant une surface spécifique faible, une faible rugosité et avec une grande hydrophobicité.

L'humidité relative joue aussi un rôle dans la dégradation du carbone. En effet, Maass *et al.* ont démontré une relation linéaire entre la concentration molaire d'eau et le taux de corrosion [118]. Une concentration en eau plus importante entraîne un taux de corrosion plus important ce qui est logique au vu de l'Équation 23.

La température a aussi une influence sur la cinétique de corrosion des supports catalytiques carbonés [118], [125], [134]–[137]. La valeur de la température influe directement sur l'humidité relative (même s'il est possible de réajuster ce paramètre pour s'affranchir de l'influence de la température), ce qui rend plus difficile l'étude de l'influence de la température [118]. Toutefois, ces études montrent que la dégradation du carbone est dépendante de la température suivant une loi d'Arrhenius. Néanmoins, l'influence exacte de la température sur les mécanismes de dégradation du carbone reste peu connue, certaines études se contredisant à ce sujet. En effet, Wickman *et al.* ont étudié l'évolution de la masse d'électrodes en milieu aqueux (H_2SO_4 , 0.5 M, saturé en azote) au cours de cycle voltamétriques en température ambiante et à 70°C [135]. Leur étude a montré une perte de masse plus importante à 70°C pour les électrodes de carbone contenant du platine (les pertes sur les électrodes constituées seulement de platine ou de carbone présentent les mêmes pertes à l'ambiante et à 70°C). Ainsi dans cette étude, la température influencerait seulement les cinétiques des réactions catalysées par le platine. A l'inverse, Roen *et al.* ont étudié la dégradation du carbone comme support de catalyseur en AME à 30, 50 et 70°C en mesurant le taux d'émission du CO_2 [125]. Le résultat de cette étude montre qu'augmenter la température favorise la dégradation du carbone, et ce avec ou non la présence de platine. Ainsi dans ce cas, la température favorise plutôt les mécanismes de dégradation du carbone où le catalyseur n'intervient pas. En conclusion, même si l'influence de la température est indiscutable, d'autres études doivent être effectuées afin de déterminer les mécanismes de dégradation les plus affectés par ce paramètre.

Pour finir, **l'atmosphère** utilisée influence aussi la dégradation du carbone. En effet, Dubau *et al.* ont montré des dégradations différentes lors tests de vieillissements accélérés en milieu liquide (HClO_4 , 0.1 M) à bas potentiels (cycles allant de 0,05 à 0,50 V *vs.* ERH) pour des tests en électrode tournante sous différentes atmosphères [138]. Sous atmosphère oxydante (cellule électrochimie sous oxygène), la dégradation du carbone est visible malgré les faibles potentiels appliqués. Ceci peut être expliqué par la formation d'intermédiaires de réactions (radicaux hydroperoxydes ($\text{HOO}\bullet$) et hydroxydes ($\text{HO}\bullet$)) à ces bas potentiels, via l'adsorption d'oxygène et de groupes hydroxydes à la surface des particules de platine [139], [140]. Ces radicaux peuvent être la cause de dégradation supplémentaire sur le carbone [128]. Des radicaux de carbone, résultant d'une réaction entre le support de catalyseur carboné et les radicaux hydroperoxydes et hydroxydes, ont aussi été détectés dans plusieurs études [141], [142]. A l'inverse sous atmosphère neutre (cellule électrochimique sous argon), la corrosion du carbone n'est pas importante. Pour des potentiels supérieurs, l'influence de l'atmosphère devient négligeable [124].

3.1.1.3. Phénomène de courant inverse

Un autre mécanisme peut être la cause d'une corrosion rapide et sévère du carbone se trouvant à la cathode. Ce phénomène, appelé « courant inverse », intervient lorsque l'anode est en contact avec l'oxygène ou du moins avec l'air [125], [143]. Ceci arrive notamment après une période d'arrêt de la pile où l'oxygène diffuse dans l'anode. C'est pourquoi, l'application automobile est très sensible à cette dégradation car les phases de démarrage/arrêt y sont fréquentes. Les différentes réactions mises en jeu lors de ce mécanisme sont récapitulées dans la Figure 13.

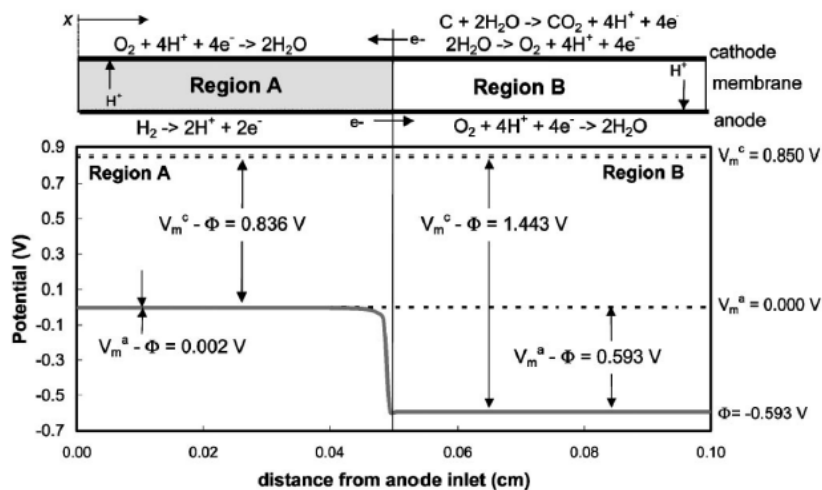


Figure 13 Schéma représentant la corrosion du carbone lors du mécanisme de courant inverse [143]

Ce mécanisme fait apparaître quatre régions distinctes (deux à l'anode et deux à la cathode) avec une réaction électrochimique propre à chaque région. Lorsque l'anode est en contact avec l'air, les réactions d'oxydation de l'hydrogène (région A) et de réduction de l'oxygène (réduction B) se déroulent à l'anode et évoluent avec le front d'air créé au démarrage de la pile. Au vu de la bonne conductivité électrique du support, les électrons produits dans la région A sont directement transférés dans la région B de l'anode. La réaction dans la région B de l'anode a pour conséquence de diminuer dans cette région la valeur de la différence entre le potentiel de l'anode et de l'électrolyte (noté $V_m^a - \Phi$ sur la Figure 13) par une diminution de la valeur du potentiel de l'électrolyte (noté Φ). De ce fait, la valeur de la différence entre le potentiel de la cathode et de l'électrolyte (noté $V_m^c - \Phi$) s'élève et peut atteindre 1.44 V. L'oxydation du carbone et de l'eau peuvent se produire dans la région B de la cathode. Leurs potentiels d'équilibre respectifs sont de 0,207 V vs. RHE et 1,23 V vs. RHE. Cela implique que l'oxydation du carbone est, d'un point de vue thermodynamique, largement favorisée. Ce mécanisme, faisant intervenir de hauts potentiels, entraîne des dommages locaux irréversibles très importants, et ce en très peu de temps [143], [144].

Plusieurs options peuvent être envisagées pour limiter le phénomène de courant inverse : (i) utiliser un système de purge [145], [146], (ii) utiliser un système contrôlant et stabilisant le potentiel à l'anode à l'arrivée de l'hydrogène [147], (iii) changer le support de catalyseur en utilisant des matériaux stables dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM, (iv) améliorer/modifier les propriétés du carbone pour le rendre plus résistant à la corrosion ou (v) protéger la surface du carbone avec un matériau stable afin de créer un composite stable dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM. Les points (iii), (iv) et (v) seront développés plus tard dans ce chapitre (à partir de la page 54).

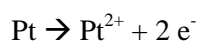
En conclusion, la corrosion du carbone est un phénomène irréversible pouvant entraîner dans certaines conditions d'importants changements dans la nature même du carbone. D'un point de vue chimique, la formation de nouvelles fonctions [121], [123], [124] diminue les propriétés hydrophobes du carbone (pouvant augmenter les pertes diffusives ou voire même entraîner le noyage de la pile [148]). La présence de ces nouvelles fonctions peut aussi amener à une diminution de la conductivité électrique du support [149], [150]. Pour finir, elle change la morphologie du carbone avec les phénomènes d'effondrements locaux. Ce phénomène d'effondrement s'accompagne d'une perte de nanoparticules de platine qui se retrouvent isolées d'un point de vue électrique ce qui diminue la surface spécifique active de platine. Ces différentes modifications entraînent une forte baisse des performances des piles à combustible de type PEM et accélèrent leurs vieillissements.

3.1.2. Dégradation du catalyseur

De nos jours, le catalyseur utilisé dans les piles à combustible de type PEM est le platine. Différentes dégradations peuvent intervenir en fonction du potentiel de travail appliqué, ce qui diminue la surface spécifique active de platine et par conséquent les performances de la pile.

Pour les plus faibles potentiels, ($E_{we} < 0,7 \text{ V vs. RHE}$), le phénomène de migration et coalescence entraîne l'agglomération des particules de platine. Ce phénomène est thermodynamiquement possible car il tend à minimiser les énergies de surface [151]. Ceci se traduit par une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules de platine et un élargissement de la distribution de taille vers les plus grandes valeurs [152]. Dans ce cas, certaines particules de platine changent de géométrie et deviennent ovales [153]. Bett *et al.* ont supposé que ce phénomène était directement lié aux interactions platine/carbone [154]. Si le nombre de sites d'ancrage (sites où l'énergie nécessaire au départ du platine est élevée) pour les nanoparticules de platine sur le carbone est insuffisant, le surplus de platine pourrait plus facilement migrer. Dans ce cas, le phénomène de migration/coalescence est d'autant plus important que le chargement en platine est élevé ou que le carbone utilisé possède une structure plus organisée (avec donc moins de sites d'ancrages) [155], [156].

Pour des potentiels intermédiaires ($0,7 \text{ V vs. RHE} < E_{we} < 1,1 \text{ V vs. RHE}$), le phénomène de dissolution a été observé expérimentalement plusieurs fois [157]–[159]. Ce phénomène apparaît pour des potentiels supérieurs à $0,7 \text{ V vs. RHE}$ car en dessous de ce potentiel, la forme thermodynamiquement stable du platine est sa forme métallique [160]. Cette dissolution s'effectue en une seule étape suivant l'Équation 30.



Équation 30

Une fois dissout, le platine va soit se réduire et se redéposer à la surface d'autres particules de platine via le mécanisme du mûrissement d'Ostwald, soit se réduire et reprécipiter dans l'ionomère et/ou la membrane.

Dans le cas du mûrissement d'Ostwald, les espèces dissoutes des plus petites particules se redéposent sur de plus grosses particules [68], [161]–[163]. De la même manière que pour le phénomène de migration et coalescence, ce phénomène est thermodynamiquement favorable car il diminue les énergies de surface [164]. Lors de ce phénomène, les nanoparticules de platine gardent leurs formes circulaires, une augmentation de leur taille moyenne est cependant à noter avec un décalage marqué de la distribution de taille vers les plus grandes valeurs.

Le cas d'une reprecipitation dans l'ionomere et/ou la membrane a été observée expérimentalement à de nombreuses reprises [165]–[168]. Ce phénomène est rendu possible par l'imperméabilité imparfaite aux gaz de la membrane. En effet, ceci permet à l'hydrogène de passer de l'anode à la cathode sans être oxydé (phénomène de crossover) [108]. L'hydrogène peut alors réduire les espèces dissoutes qui reprecipitent [165]. La présence d'ions F^- ou SO_x^- présents entre autres dans le Nafion[®], facilite le transport des espèces Pt^{z+} ce qui favorise ce mécanisme [167]. En plus d'être isolé électriquement, le platine reprecipité peut être la cause d'une dégradation plus rapide de l'ionomere et/ou de la membrane [169].

Pour les potentiels les plus importants, ($E_{we} > 1,1$ V vs. RHE), une couche de passivation se forme. Jerkiewicz *et al.* ont proposé un mécanisme de passivation du platine [170] mettant en jeu la physisorption de molécules d'eau entraînant la formation d'oxygène chimisorbé à la surface du platine. Une maille Pt-O est alors créée suite à des échanges entre les atomes de platine et d'oxygène chimisorbé afin de minimiser les phénomènes de répulsions électrostatiques. Le système Pt-O forme une couche de passivation dans laquelle la dissolution du platine est encore possible mais est cinétiquement lente [158]. Les différentes étapes de ce mécanisme sont résumées dans la Figure 14.

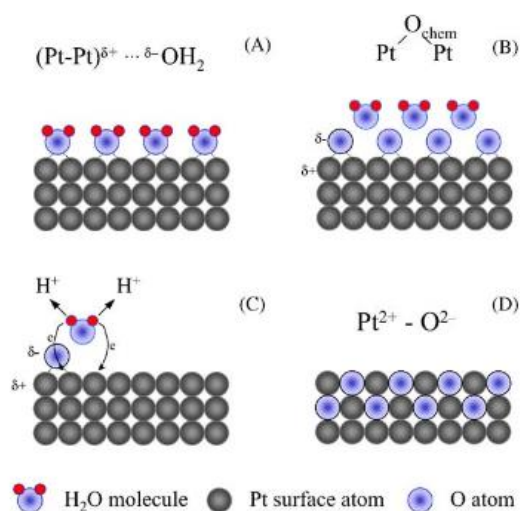


Figure 14 Schéma des différentes étapes du mécanisme de formation de la couche de passivation à la surface du platine [170]

La Figure 15 récapitule les différents phénomènes de transformation subis par le platine ainsi que leurs conséquences en fonction du potentiel de travail appliqué.

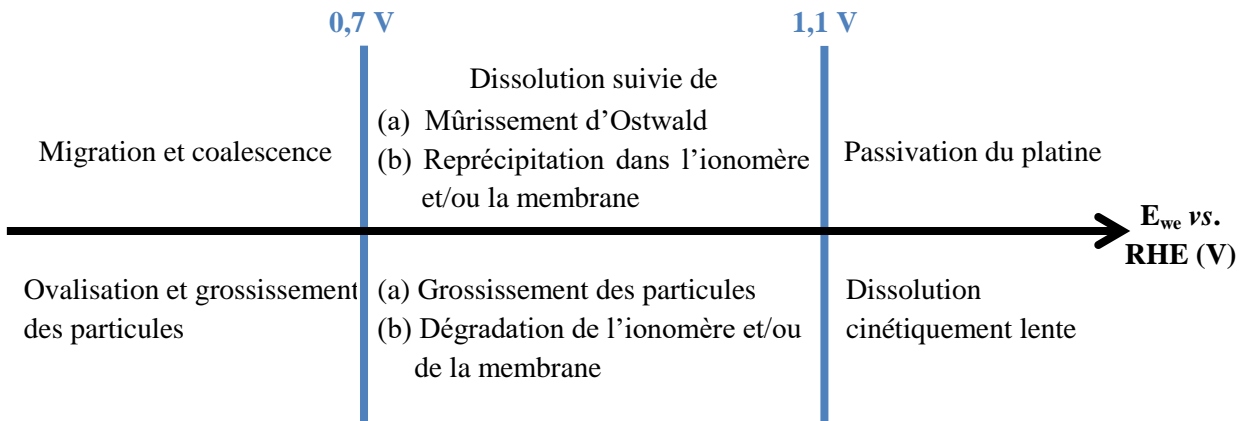


Figure 15 Schéma récapitulant les transformations subies par le platine en fonction du potentiel de travail appliqué

A noter que certains paramètres tels que la température, l'humidité relative [171] ou encore l'atmosphère [128], [138] peuvent influencer les phénomènes de dégradation du platine présentés ci-dessus.

3.2. Empoisonnement des piles à combustible de type PEM

La présence de polluants peut entraîner une diminution des performances à l'anode et à la cathode de la pile à combustible de type PEM de manière réversible ou irréversible. Il existe trois grandes sources de polluants (le combustible, le comburant et la pile elle-même).

3.2.1. Polluants présents dans le combustible

Comme cela a été signalé dans la partie Chapitre I - 1.4, p.19, l'hydrogène est synthétisé à plus de 95% à partir de matière fossile hydrocarbonée. Ce mode de synthèse conduit à la présence d'impuretés telles que le CO, NH₃ ou encore le H₂S pouvant nuire aux performances totales de la pile à combustible [86].

Le phénomène de pollution de l'anode par le monoxyde de carbone CO a longtemps été étudié dans la littérature car l'on retrouve ce polluant régulièrement dans l'hydrogène [172]–[175]. Le CO forme un pont avec le platine en se chimisorbant à sa surface. Ceci bloque l'adsorption de l'hydrogène sur les sites actifs du platine, ce qui entraîne une chute des performances avec l'apparition de nouvelles surtensions. Heureusement, ce phénomène est réversible.

L'ammoniac NH₃ entraîne une rapide chute des performances de la pile et ce même en très faible quantité. Cette chute des performances devient irréversible pour de longues durées d'exposition [176]. La dégradation est attribuée à la réaction entre une molécule de NH₃ et un proton H⁺ formant un cation NH₄⁺ possédant une plus grande affinité avec les groupements sulfonates de l'ionomère et de la membrane que les protons H⁺ [177], [178]. Ceci se traduit par une diminution de la conductivité protonique du système et donc une diminution des performances de la pile.

Pour finir, le sulfure d'hydrogène H₂S peut s'absorber à la surface du platine car il existe une bonne affinité entre ces deux éléments. Une fois adsorbé, le H₂S peut former des liaisons Pt – S_{ad} et de

l'hydrogène [179] et ainsi bloquer l'accès aux sites actifs du platine. Cette dégradation dépend de la durée d'exposition, de la concentration en H_2S , de la température ou encore de l'humidification de l'anode [180]. De plus, il est difficile de désorber les atomes de soufre S_{ad} de la surface du platine. C'est pourquoi, on peut parler de phénomène irréversible.

3.2.2. Polluants présents dans le comburant

Le plus souvent l'oxygène utilisé dans les piles à combustible provient de l'air ambiant qui est compressé et injecté dans la pile. Ceci évite d'avoir une réserve d'oxygène dans le système global, ce qui est un atout important notamment pour les applications de transport où la masse et le volume doivent être minimisés. Cependant, l'air ambiant possède certains éléments (SO_2 , NO_x , NaCl) pouvant entraîner une diminution réversible ou irréversible des performances de la pile.

Le dioxyde de soufre SO_2 est issu de la combustion des matières fossiles. On en trouve en concentration importante notamment en milieu urbain. Les effets de l'empoisonnement dépendent principalement de la concentration en SO_2 [181], [182]. Les conséquences sont similaires aux conséquences décrites pour le H_2S [181]. Les pertes de performance engendrées sont en partie irréversibles [181], [182].

Les oxydes d'azote NO_x sont eux aussi issus de la combustion de matières fossiles. Dès son introduction, les chutes de performance de la pile sont observées [181], [183]. Cependant, les mécanismes d'empoisonnement ne sont pas totalement compris. Mohtadi *et al.* propose un mécanisme où les NO_x réagissent avec les protons pour former du NH_4^+ [181]. Dans ce cas, les conséquences de l'empoisonnement seraient les mêmes que celles décrites avec l'ammoniac NH_3 à l'anode. Yang *et al.* propose un mécanisme où réagissent les espèces NO et NO_2 pour former respectivement du NO_2 et du HNO_3 [182]. Les pertes des performances observées seraient le résultat de la compétition entre ces réactions et la réduction de l'oxygène. Dans tous les cas, il a été admis que cet empoisonnement est réversible même si les cinétiques pour retrouver les performances initiales sont longues [182].

Le chlorure de sodium NaCl, présent au bord de mer ou sur les routes dégivrées, entraîne une diminution de la conductivité protonique. En effet, les cations Na^+ prennent la place des protons H^+ dans l'ionomère et la membrane [184]. De plus, les anions Cl^- sont connus pour s'adsorber à la surface du platine et ainsi diminuer la surface disponible pour la réaction de réduction de l'oxygène [114], [185], [186].

3.2.3. Polluants issus de la pile à combustible

Pour finir, des cations (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , ...) issus des différentes parties de la pile (plaques bipolaires, plaques terminales) peuvent être la cause de pollution entraînant une diminution des performances de la pile. En effet, certains de ces cations montrent une meilleure affinité que les protons H^+ avec les groupes sulfonés de la membrane [184]. Cet empoisonnement se traduit par une baisse de la conductivité protonique.

De plus, les cations Fe^{2+} et Cu^{2+} peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (synthétisé aux faibles tensions) pour former des radicaux $\bullet OH$ ou $\bullet OOH$ [129], [130]. Ces derniers sont très nocifs pour l'ionomère et la membrane [130]. Ces phénomènes peuvent entraîner un amincissement voire une perforation de la membrane.

3.3. Autres facteurs entrainant une chute de performances

D'autres facteurs peuvent aussi amener à une perte de performance de la pile. Ces phénomènes sont présentés ci-dessous.

3.3.1. Températures extrêmes

La température environnante a une influence sur les performances de la pile, notamment dans les applications de transport où la pile doit être capable de démarrer et de fonctionner même à des températures inférieures à 0°C. Ces basses températures peuvent entrainer des pertes de performances de la pile en favorisant les effets de la contamination du catalyseur telle que celle par le monoxyde de carbone CO [134], [187], [188], augmentant les différentes surtensions [134]. La gestion de l'eau devient un facteur capital, puisque l'eau gelée peut bloquer l'arrivée de gaz et entrainer des pertes de diffusion ou générer des dégradations des différentes parties de la pile par contraintes mécaniques [189].

Utiliser des températures de fonctionnement supérieures à 100°C peut être avantageux puisque cela permet de diminuer l'effet néfaste des polluants, d'augmenter les cinétiques de réactions, d'améliorer la gestion d'eau et de favoriser le transport des gaz réactifs [36], [190]. Cependant, les membranes Nafion[®] ne sont pas conçues pour être performantes à de telles températures. C'est pourquoi, des études sont effectuées sur différents types de membranes plus performantes à hautes températures (*cf.* Chapitre I - 2.4.2.3, p.29). Pour finir, augmenter la température favorise les mécanismes de dégradation du carbone utilisé comme support de catalyseur (*cf.* Chapitre I - 3.1.1.2, p.38).

3.3.2. Variations de charge

La pile à combustible de type PEM doit être capable d'accepter de nombreuses variations rapides et fréquentes de charge, notamment dans les applications de transport (embouteillage, dépassement d'autres véhicules, topographie des routes, ...). Ces variations de charge entrainent entre autres, une variation de la tension qui est d'autant plus importante que la variation de charge est importante [191] et/ou rapide [192]. Ceci peut amplifier les phénomènes de dégradation du support de catalyseur ou du catalyseur vu dans la partie Chapitre I - 3.1, p.36.

3.3.3. Manques locaux de gaz

Lors de son fonctionnement, il est possible qu'une partie du cœur de la pile manque de gaz réactifs. Ces manques locaux de gaz peuvent être causés par une arrivée non homogène des gaz sur les différentes cellules du stack, un blocage des arrivées de gaz (bouchons d'eau, blocs de glace ou corps étrangers dans la GDL), un défaut sur les capteurs de gaz, ou encore une variation de charge [193], [194]. Ces phénomènes peuvent amener à la corrosion du carbone [195] avec des mécanismes proches que ceux décrits pour les phénomènes de courant inverse (*cf.* Chapitre I - 3.1.1.3, p.40). Il est alors nécessaire d'éviter ces phénomènes au maximum. C'est pourquoi des études sont effectuées pour réduire au maximum leurs fréquences d'apparition [196], [197].

4. Les supports de catalyseur

Comme leur nom l'indique, les supports de catalyseur sont les parties sur lesquelles le catalyseur est déposé. Pour l'application des piles à combustible de type PEM, des composés carbonés sont communément utilisés.

Cette partie présentera dans un premier temps, les différents types de carbone utilisés comme support de catalyseurs pour l'application pile à combustible de type PEM. Une description plus pointue (méthodes de synthèse, propriétés du matériau et utilisation comme supports de catalyseur) sera effectuée sur les types de carbone utilisés dans le cadre de cette thèse (noirs, nanotubes et aérogels). Dans un deuxième temps, les techniques utilisées pour améliorer la durabilité des carbones dans les conditions de fonctionnement de ces piles seront présentées. Dans un troisième temps, nous étudierons les matériaux pouvant substituer le carbone comme supports de catalyseur. Pour finir, une dernière partie présentera les études effectuées sur les composites oxyde métallique/carbone comme support de catalyseur.

4.1. Différents types de carbone utilisés comme supports de catalyseur

4.1.1. Noirs de Carbone

4.1.1.1. Synthèse des noirs de carbone

L'appellation « noir de carbone » désigne un large éventail de produits carbonés issus de différentes synthèses. Le Tableau 5, inspiré des articles [198]–[200], présente les principales voies de synthèse de ce composé.

Procédé	Processus chimique	Matières premières
Furnace	Décomposition thermo-oxydante	Huiles aromatiques, Gaz naturel
Channel	Décomposition thermo-oxydante	Gaz naturel
Thermal black	Décomposition thermique	Gaz naturel
Acetylen black	Décomposition thermique	Acétylène
Plasma	Décomposition thermique	Tous types d'hydrocarbures

Tableau 5 Principaux procédés de synthèse de noirs de carbone

Le principal procédé de synthèse du noir de carbone est le procédé « furnace ». Il se base sur une combustion incomplète d'un hydrocarbure. Ce procédé présente toutefois certains désavantages tels que de grandes émissions de CO₂ (environ 45 millions de tonnes par an, soit 0,125% des émissions globales annuelles [201]), des rejets d'espèces polluantes (NO_x, SH₂, CO) [202] ou de faibles rendements de matière (environ 30%) [203]. Dans le procédé « acetylen black », le noir de carbone est produit par décomposition thermique en absence d'oxygène. Les conditions de réaction, avec une température de l'ordre de 2500 K, et l'hydrocarbure utilisé confèrent au noir d'acétylène des propriétés uniques telles qu'une grande pureté et un haut degré d'organisation micro structurale situé entre celui du noir de carbone de type « furnace » et celui du graphite [204]. Les propriétés finales des noirs de carbone (morphologie, structure, chimie de surface) dépendent des caractéristiques de leurs synthèses, notamment de la température, de l'environnement chimique et des précurseurs utilisés.

4.1.1.2. Propriétés des noirs de carbone

Le noir de carbone peut être divisé en plusieurs entités. La plus petite d'entre elles est la microcristallite (empilement de couches carbonées polyaromatiques). Ces dernières coalescent pour former des nanoparticules de forme quasi sphérique (Figure 16). La taille moyenne des nanoparticules peut aller d'une dizaine à quelques centaines de nanomètres en fonction du procédé de synthèse utilisé.

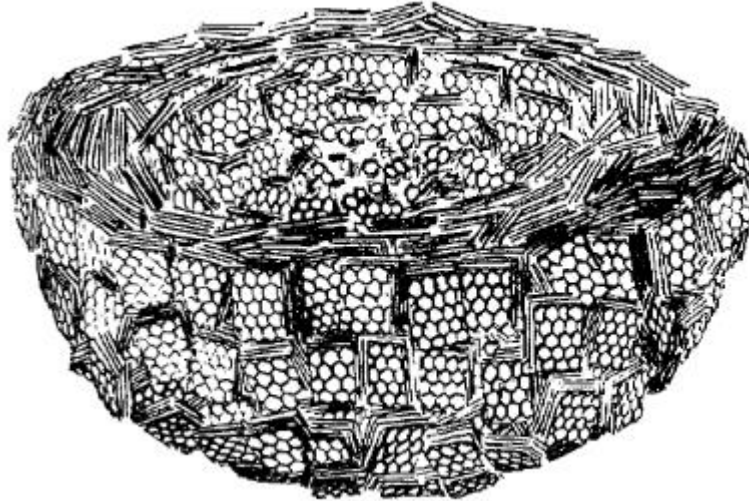


Figure 16 Structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites [205]

Ces nanoparticules de carbone peuvent se lier entre elles pour former des agrégats via des liaisons de type covalent. Ces agrégats peuvent à leur tour se joindre et former des agglomérats via des liaisons de Van der Waals qui peuvent être cassées en cas de contraintes mécaniques. Une part importante de la porosité et de la valeur de la surface spécifique proviennent de la porosité entre les agrégats.

La structure des nanoparticules composant les noirs de carbone n'est pas totalement cristalline mais les couches aromatiques qui les composent sont de type graphène (structure 2D) empilées parallèlement avec un désordre par rotation suivant l'axe perpendiculaire au plan graphitique. C'est pourquoi les noirs de carbone appartiennent à la classe des carbones aromatiques turbostratiques. Le degré d'organisation de ces carbones dépend du rapport entre les zones structurées et les zones amorphes responsables du désordre.

La composition chimique des noirs de carbone dépend du procédé et de la nature des réactifs utilisés. Les éléments soufre et azote peuvent être détectés [206]. La plupart des groupements de surface observés sont des groupements oxygénés (carboxyle, carbonyle, phénol, quinone, lactone, lactols, ...). L'élément oxygène se base principalement sur les bords graphitiques ou sur les défauts tels que des lacunes pour former ces groupements.

La conductivité électrique des noirs de carbone dépend à la fois des paramètres intrinsèques des noirs de carbone (structure [207], chimie de surface [208], ...) et des paramètres d'agencement des agrégats. En effet, la conductivité électrique augmente lorsque les noirs de carbone sont compactés [206]–[208]. Sous l'effet d'une compression, les agrégats se réarrangent entre eux pour former un ensemble plus compact où le nombre de contacts entre les agrégats augmente. Cependant, ceci se fait à l'encontre de la porosité qui devient plus faible, ce qui est préjudiciable pour l'application de supports de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM.

4.1.1.3. Noirs de carbone comme supports de catalyseur

De nos jours, le noir de carbone est le plus souvent utilisé pour les supports de catalyseurs des piles à combustible de type PEM en raison leurs nombreux avantages. Premièrement, les matières premières de ce type de matériaux sont relativement abondantes et les coûts de production des différents procédés de synthèse ne sont pas trop élevés. Ces matériaux peuvent avoir une grande surface spécifique avec une majorité de mésopores et de petits macropores, permettant une bonne dispersion du catalyseur et une bonne imprégnation de l'ionomère. Leur morphologie poreuse/perméable permet le transport des gaz réactifs et l'évacuation de l'eau produite lors du fonctionnement des piles à combustible de type PEM. Leurs propriétés électriques (de l'ordre de quelques $S.cm^{-1}$) sont suffisantes cette application.

Le Tableau 6, issu des bibliographies [209]–[211], présente certains supports de catalyseur commerciaux en noirs de carbone.

Nom commercial	Fournisseur	Procédé de synthèse	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille moyenne de particule (nm)
Denka black	Denkikagaku kogyo	Acetylen black	58	40
Shavinigan	Gulf Oil	Acetylen black	70 – 90	40 – 50
Conductex 975	Columbian	Furnace	250	24
Vulcan XC-72R	Cabot	Furnace	254	30
Black pearls 2000	Cabot	Furnace	1475	15
3950 FB	Mitsubishi Kasei	Furnace	1500	16
Ketjenblack DJ-600	AkzoNobel	Furnace	1300	35 - 40
Ketjenblack EC-300	AkzoNobel	Furnace	800	30 - 40

Tableau 6 Exemples de supports de catalyseurs commerciaux en noirs de carbone

Cependant, ces noirs de carbone possèdent aussi certains désavantages. Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I - 3.1.1, p.36), le carbone est thermodynamiquement instable dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM, ce qui entraîne une diminution des performances du système global. Ce problème de corrosion n'est évidemment pas propre aux noirs de carbone ; il est plus ou moins visible sur tous les éléments carbonés. De plus, l'élément soufre S pouvant être présent dans ces matériaux est un polluant néfaste pour le catalyseur (*cf.* Chapitre I - 3.2, p.43). Pour éliminer cet élément, il est possible d'effectuer un traitement thermique [212]. De plus, l'architecture des couches catalytiques des AME préparés avec du noir de carbone n'est pas totalement contrôlée à cause de l'agencement aléatoire des particules et des agrégats de carbone lors de la mise en œuvre.

4.1.2. Nanotubes de carbone

4.1.2.1. Synthèse des nanotubes de carbone

Il existe des procédés pour synthétiser des nanotubes de carbone. Ils peuvent être classés en deux grandes catégories : les synthèses « Haute Température » (ablation laser, arc électrique, four solaire) et les synthèses « Moyenne température » (CCVD pour Catalytic Chemical Vapour Deposition et ses dérivés).

La catégorie « Haute Température » consiste à sublimer une source solide carbonée (graphite) puis de condenser la vapeur de carbone générée par contact avec un gaz rare (hélium, argon, ...). Ces techniques de synthèse produisent des nanotubes avec un fort degré de cristallinité. Cependant, de nombreux sous-produits carbonés (fullerènes, carbones amorphes, ...) accompagnent la synthèse des nanotubes. Des techniques de purification ont été mises au point afin de limiter la présence de ces impuretés [213] même si elles peuvent aussi endommager les nanotubes [214].

Pour ces raisons, la catégorie « Moyenne température » apparaît plus appropriée pour la synthèse des nanotubes de carbone. Dans le cas de la CCVD, un mélange d'hydrocarbures (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , ...) et des gaz diluants (H_2 , NH_3) sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni) posés sur un support (Si_3N_4 , SiO_2 , MgO, TiN, Al_2O_3 ...), dans un four porté à des températures supérieures à 700°C . Le carbone est libéré par décomposition thermique et précipite à la surface du catalyseur. La technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) fait aussi partie de la famille des CVD. Cette dernière technique permet entre autres la synthèse de nanotubes de carbone à des températures inférieures à 700°C . Pour finir, la technique HiPCO (« High-pressure carbon monoxide method ») fait aussi partie de la catégorie « Moyenne Température ». Elle consiste à faire réagir du monoxyde de carbone CO dans une enceinte sous pression (10 atm) à 1200°C .

Ces différents procédés de synthèse sont résumés dans le Tableau 7.

Catégories	Procédés de synthèse	Matière première	Bibliographie
Haute Température	Arc électrique	Graphite	[215], [216]
	Ablation laser		[217], [218]
	Four solaire		[219]
Moyenne Température	CCVD	Hydrocarbures	[220], [221]
	PECVD	Hydrocarbures	[222]
	HiPCO	CO	[223]

Tableau 7 Principaux procédés de fabrication des nanotubes carbone

4.1.2.2. Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont constitués de feuillets de graphène repliés sur eux même. Dans ce cas, les atomes de carbone s'agencent entre eux pour former des motifs hexagonaux. L'orientation de ces motifs par rapport à l'axe du tube, fixe la structure et l'hélicité du nanotube (armchair, zigzag et chiral). Un nanotube peut être constitué d'une seule paroi (Single Wall Carbon Nanotube, SWCNT) ou de plusieurs parois (Multi Wall Carbon Nanotube, MWCNT). Dans le second cas, deux configurations sont possibles. Soit le nanotube est composé de plusieurs feuillets empilés les uns dans les autres, liés entre eux via des force de Van der Waals (cas le plus courant). Soit le nanotube est composé d'un seul feuillet de graphène qui s'enroule en spirale [224]. A noter que le diamètre des nanotubes est extrêmement faible (pouvant atteindre des valeurs inférieures à 1 nm) par rapport à leur longueur (allant jusqu'à plusieurs μm), c'est pourquoi ces matériaux sont considérés comme des matériaux 1D.

Étant composé de feuillets de graphène, les nanotubes de carbone présentent une structure organisée [225], avec chaque atome de carbone qui est en état d'hybridation sp^2 [226], [227]. Cependant, il existe localement (notamment aux bords des plans aromatiques) des défauts de surface, qui diminuent l'organisation de la structure [227].

Les nanotubes de carbone bruts ne comprennent que très peu de groupements de surface [228]. Les seuls groupements observés semblent provenir des défauts locaux de structure servant de sites réactifs. Cette chimie de surface est responsable du caractère hydrophobe des nanotubes de carbone. Des études sur différents traitements chimiques ont été réalisées afin d'augmenter le nombre de ces groupements de surface [229]–[231]. Ces traitements chimiques sont notamment utilisés pour augmenter la solubilité des nanotubes de carbone dans l'eau. Pour finir, il est possible de détecter la présence des catalyseurs ou supports de catalyseur sur certains échantillons ce qui en diminue la pureté.

Les propriétés électriques des nanotubes de carbone sont très complexes à étudier et dépendent de nombreux paramètres (hélicité, diamètre des parois, impuretés, défauts de surface, ...). En ce qui concerne les SWCNTs, l'hélicité du nanotube joue un rôle primordial dans les propriétés électriques. En effet, les nanotubes de configuration armchair ont un comportement métallique et sont donc conducteurs. Les autres types de nanotubes se comportent comme des semis conducteurs. En ce qui concerne les nanotubes multi-parois, l'étude des propriétés électriques est complexe car chaque paroi comprend une hélicité qui lui est spécifique. Même si Kasumov *et al.* ont démontré que la conductivité électrique des MWCNTs est régie par la paroi la plus extérieure [232], il est admis que les MWCNTs sont de meilleurs conducteurs électriques que les SWCNTs [233].

4.1.2.3. Nanotubes de carbone comme supports de catalyseur

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés intéressantes pour l'application de support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM. En effet, leur morphologie 1D unique leur permet d'avoir une surface relativement facile d'accès favorisant la dispersion du catalyseur. De plus, comme nous l'avons vu précédemment certains types de nanotubes sont de bons conducteurs électriques. Pour finir, ils possèdent aussi une grande stabilité chimique.

Des études ont montré le potentiel des électrocatalyseurs synthétisés à base de nanotubes de carbone. En effet, les activités catalytiques de ces nouveaux électrocatalyseurs sont supérieures à celles mesurées avec des électrocatalyseurs à base de noirs de carbone [234]–[236].

Cependant, certaines études ont mis en avant certains inconvénients des nanotubes de carbone. Premièrement, la structure organisée des nanotubes possède peu de points d'ancrages pour le dépôt des nanoparticules de précurseur. Celles-ci se déposent principalement sous forme d'agglomérats avec des zones où le carbone reste nu [125], [237]. Pour remédier à ce problème, certains chercheurs ont étudié l'influence d'un traitement chimique sur la dispersion du catalyseur sur la surface de nanotubes de carbone. L'apparition de défauts et de nouvelles fonctions chimiques de surface permet une meilleure dispersion du catalyseur. Les meilleurs résultats semblent être obtenus avec un mélange acide $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ [236], [238], [239]. Cependant, ce type de traitement agressif peut diminuer la résistance des nanotubes de carbone face au phénomène de corrosion.

De plus, il existe des problèmes lors de la mise en œuvre des AMEs. L'agencement des nanotubes est aléatoire, ce qui rend difficile la reproductibilité des résultats. Pour finir, il est possible que certains nanotubes de carbone mal agencés puissent transpercer la membrane et entraîner une diminution de son imperméabilité envers les gaz, voire créer des courts-circuits.

4.1.3. Aérogels de carbone

4.1.3.1. Synthèse des aérogels de carbone

On peut définir un gel comme étant un système bi-phasique (solide-liquide) thermodynamiquement stable constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et le second liquide [240]. L'aérogel est obtenu lorsque la phase liquide est éliminée sans que la structure du gel ait été endommagée. Différents protocoles sont proposés afin d'obtenir un aérogel de carbone. La synthèse proposée par Pekala et son équipe est la plus communément utilisée [241]. Dans ce cas, les réactifs utilisés sont le résorcinol ($C_6H_6O_2$) et le formaldéhyde (CH_2O). Du carbonate de sodium (Na_2CO_3) est aussi ajouté dans le rôle de catalyseur.

La synthèse des aérogels de carbone suivant le protocole de Pekala se déroule en trois étapes principales qui sont décrites ci-dessous.

La première étape est la synthèse du gel, appelée gélification. Cette réaction se déroule en deux grandes parties. La première est la formation d'espèces réactives (groupement hydroxyméthyl CH_2OH) par l'addition du formaldéhyde sur le cycle aromatique du résorcinol. Cette étape est activée par la température (environ $85^\circ C$) et est catalysée en milieu basique. La seconde étape est la condensation des groupements hydroxyméthyl sur une molécule de résorcinol. Les cycles aromatiques sont alors liés entre eux par des ponts de méthylène ($-CH_2-$) ou de méthoxyméthane ($-CH_2-O-CH_2-$). La Figure 17 ci-dessous illustre les mécanismes de ces deux réactions.

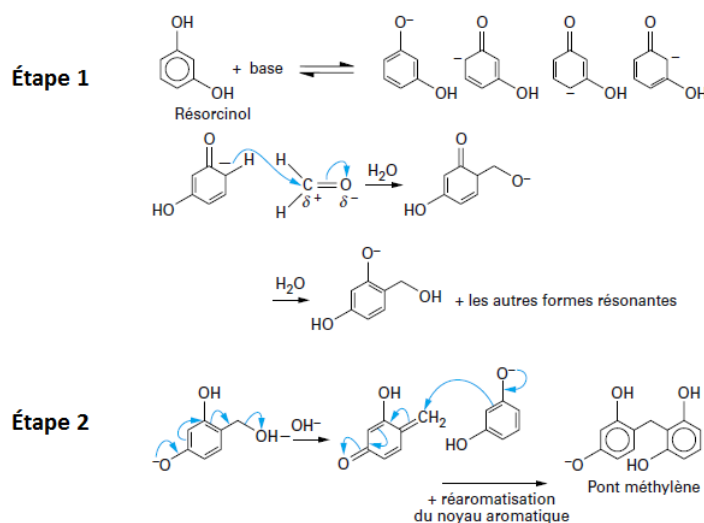


Figure 17 Illustration des différentes étapes de la réaction de gélification entre le résorcinol et le formaldéhyde [240]

La Figure 18 montre le réseau tridimensionnel obtenu lors de la gélification. Les espèces formées se lient entre elles pour former des amas puis un gel d'un seul bloc. La gélification s'obtient en quelques heures mais il est préférable de laisser le gel plusieurs jours à l'étuve pour qu'il puisse acquérir des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir être manipulé.

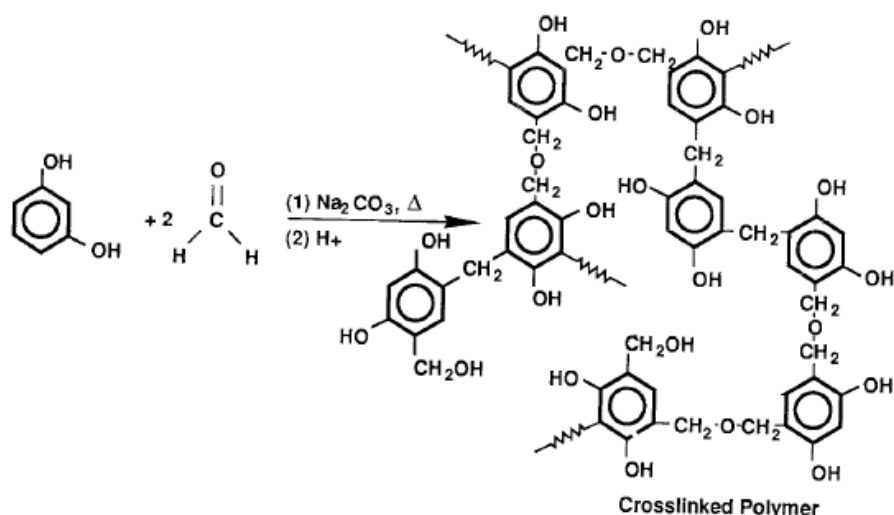


Figure 18 Réseau tridimensionnel obtenu lors de l'étape de gélification [240]

La seconde étape de la synthèse d'un aérogel de carbone est le séchage qui vise à éliminer le solvant présent dans le gel. Un séchage « classique » à l'air libre peut avoir de grandes conséquences sur la structure du gel. En effet, lors de l'évaporation du solvant, des forces capillaires, dues à une différence de pression entre le liquide et le solide, apparaissent. Ces forces peuvent entraîner une contraction du gel allant jusqu'à créer des dégradations de la texture. Un séchage de type supercritique est utilisé dans la plupart des cas afin de conserver au maximum l'architecture du gel synthétisé. Cependant, d'autres séchages sont possibles [242]. Un séchage de type « évaporatif » amène à la formation de xérogel. Dans ce cas, il est soit nécessaire d'échanger avant le séchage le solvant aqueux avec un autre solvant qui possède des tensions de surfaces inférieures (acétone, cyclo-hexane, ...), soit de conserver le solvant d'origine et de le sécher en température (50°C) et sous vide primaire (0,01 bar) [239]. Ceci permet de limiter les contraintes capillaires responsables des dégradations de la structure [243]–[245]. Une autre méthode de séchage consiste dans un premier temps à geler l'eau puis à la sublimer à basse pression afin d'éviter les interfaces liquide-vapeur [246], [247]. Dans ce cas, on obtient un cryogel.

Le séchage supercritique consiste à amener le solvant utilisé (dans notre cas l'eau) dans ces conditions supercritiques pour pouvoir l'extraire par diffusion. Cependant, les conditions supercritiques de l'eau sont difficiles à obtenir. Il est alors préférable de réaliser préalablement un échange de solvant. Généralement, le CO₂ est utilisé car ces conditions supercritiques sont faciles à atteindre (*cf.* Tableau 8). De plus, le CO₂ possède une grande inertie chimique, ainsi dans ce cas la composition chimique de l'aérogel n'est pas modifiée. Pour finir, le CO₂ possède des propriétés économiques intéressantes (relativement peu cher et sans coût d'élimination comparativement aux solvants organiques).

	Température (°C)	Pression (bar)
CO ₂	31	74
H ₂ O	257	218

Tableau 8 Conditions supercritiques du CO₂ et de l'H₂O

Lors du séchage supercritique, il est nécessaire que le solvant ne soit constitué que d'une seule phase. Dans le cas contraire, des contraintes capillaires peuvent apparaître dues à l'apparition d'une interface liquide/gaz. C'est pourquoi, le solvant doit être totalement miscible avec le CO₂ et ce quelles

que soient les conditions de température et de pression atteintes lors du séchage. Malheureusement, l'eau n'est pas miscible avec le CO₂. Il faut donc changer de solvant avant d'effectuer le séchage supercritique. Des alcools ou de l'acétone peuvent être utilisés pour substituer l'eau. Le séchage supercritique est alors effectué. Il permet d'obtenir un matériau, appelé aérogel organique, ayant une grande porosité.

La dernière étape est l'étape de pyrolyse. Ce processus élimine dans un premier temps l'eau adsorbée puis les groupements -OH et -CH₂-O-CH₂ reliés aux cycles aromatiques [248]. Pendant la pyrolyse, le matériau évolue et perd en masse (environ la moitié pour un gel issu du résorcinol et du formaldéhyde) et en volume. La structure est conservée même si une légère diminution de la taille des pores est observée. De plus, la pyrolyse entraîne une augmentation de la conductivité du matériau due à l'élimination de la majorité des groupements oxygénés et dépendante de la température de pyrolyse [248]. A la fin du processus, l'aérogel de carbone est obtenu.

Il est possible de contrôler la morphologie (surface spécifique, taille des particules, porosité) de l'aérogel de carbone en modifiant certains paramètres [249], [250]. Nous pouvons citer par exemple le pourcentage de solide en solution (% sol). Il correspond au rapport massique de matière solide (résorcinol, formaldéhyde et carbonate de sodium) sur le solvant (eau) et permet de contrôler la densité ainsi que le volume poreux de l'aérogel. Le rapport molaire résorcinol/catalyseur (R/C) permet quant à lui de contrôler la taille des particules de carbone.

4.1.3.2. Propriétés des aérogels de carbone

Les aérogels de carbone sont constitués de nanoparticules reliées les unes aux autres via des liaisons covalentes. L'ensemble forme un matériau avec un réseau tridimensionnel. Ils possèdent une porosité importante (> 90%) qui est ajustable comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. En fonction des paramètres de synthèse, il est alors possible d'obtenir des aérogels avec une porosité et une surface spécifique adaptées à l'application visée.

Les aérogels de carbone présentent en général une structure peu organisée avec de nombreuses zones amorphes [72]. Ceci peut être expliqué par la faible température de la pyrolyse (environ 1000°C).

De la même manière que pour les noirs de carbone, des groupements de surface oxygénés (carbonyle, carboxyle, lactone) ont été détectés à la surface d'aérogel de carbone [251]. De plus, les aérogels de carbone sont issus d'une synthèse organique réalisée en laboratoire. La pureté de ces matériaux dépend donc de la pureté des produits chimiques utilisés lors de la synthèse. Pour ceux synthétisés avec le protocole proposé par Pekala, il est possible dans certains cas de détecter des légères traces de sodium issu de reste de catalyseur.

Les aérogels de carbone sont des conducteurs électriques. Lu *et al.* ont prouvé expérimentalement que la conductivité électrique (σ_e) de ces matériaux est proportionnelle à la densité des aérogels (ρ) suivant l'Équation 31 [252].

$$\sigma_e \propto \rho^{3/2}$$

Équation 31

4.1.3.3. Aérogels de carbone comme supports de catalyseurs

Les aérogels de carbone présentent des propriétés intéressantes qui en font des candidats logiques comme supports de catalyseur des piles à combustible de type PEM. Comme nous l'avons vu ci-dessus, il est possible de contrôler leur architecture et ainsi de développer une grande surface spécifique pour obtenir un dépôt des nanoparticules de catalyseur bien dispersées et ce même avec des taux de chargements importants [253]. De plus, leur texture tridimensionnelle a l'avantage de conduire à une architecture contrôlée des couches catalytiques des AMEs. Cette caractéristique permet d'avoir une meilleure gestion de l'eau et des gaz réactifs ce qui diminue les pertes diffusives lors du fonctionnement de la pile [254]–[256]. Pour finir, le contrôle des impuretés de l'aérogel via la pureté des produits chimiques utilisés permet d'éviter les effets indésirables liés aux phénomènes de pollution (*cf.* Chapitre I - 3.2, p.43).

Malheureusement, Ouattara-Brigaudet *et al.* ont constaté la faible durabilité des aérogels de carbone utilisés comme supports de catalyseur en banc monocellule via un test de vieillissement accéléré simulant les effets de cycles de démarrage/arrêt [72]. Ce résultat est expliqué par le faible degré d'organisation des aérogels de carbone.

4.1.4. Autres types de carbone

D'autres types de carbone ont aussi été utilisés comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM. Nous pouvons citer notamment les fibres de carbone, les carbones mésoporeux ordonnés, les tissus de carbone, les fullerènes, ...

Les lecteurs intéressés par ces différents matériaux pourront se référer aux articles de revue traitant de ce sujet [257]–[259].

4.2. Augmentation de la durabilité des supports de catalyseur en carbone

Même si de nombreux types de carbone bruts ont été testés comme supports de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM, aucun ne s'est révélé être le matériau idéal. En effet, les différentes dégradations que peuvent subir les carbones durant le fonctionnement des piles à combustible ne sont pas compatibles avec les objectifs de durabilité fixés par le DOE [1]. C'est pourquoi des études visant à modifier les propriétés intrinsèques des carbones dans le but de les rendre plus résistants face au phénomène de corrosion ont été effectuées.

La solution la plus étudiée consiste à augmenter le degré d'organisation du carbone. Pour cela, il faut effectuer un traitement thermique qui élimine certains défauts de surface et qui favorise l'hybridation sp^2 des atomes de carbone [260]. Ces derniers deviennent alors plus conducteurs et plus résistants à la corrosion. Cependant, un compromis entre le degré d'organisation et les propriétés morphologiques et chimiques des noirs de carbone doit être trouvé. En effet, Zhao *et al.* ont effectués des traitements thermiques à différentes températures (1100, 1600 et 2000°C) sur deux noirs de carbone (Vulcan-XC et Ketjen Black EC600-JD) pendant trois heures sous atmosphère neutre afin d'obtenir des carbones avec un degré de graphitisation plus ou moins important [261]. Les auteurs ont alors mis en avant une quantité d'agglomérations de nanoparticules de platine plus importantes sur les carbones les mieux organisés. Ceci peut s'expliquer par la surface spécifique du carbone qui se réduit avec le traitement thermique et une plus faible interaction entre la surface du carbone et les nanoparticules de platine [155], [156] (moins de sites d'ancrage). Castanheira *et al.* ont prouvé que la graphitisation ralentissait la cinétique de dégradation des carbones mais ne l'inhibait pas totalement [124].

Une autre solution consiste à modifier la chimie de surface du carbone. Par exemple, effectuer une fluoration permet de lier les liaisons pendantes de la surface des carbones avec des atomes de fluor. Dans ce cas, ces liaisons limitent la formation des groupements oxydes à la surface du carbone (début du mécanisme de corrosion du carbone, *cf.* partie Chapitre I - 3.1.1, p.36). Berthon-Fabry *et al.* ont procédé à des fluorations sur des aérogels de carbone avant (noté Pt/F-CA) ou après le dépôt de platine (noté F/Pt-CA) et les ont comparé avec un électrocatalyseur platine-aérogel (Pt/CA) [262]. Dans tous les cas, l'étape de fluoration diminue la qualité de la dispersion des nanoparticules de platine (agglomérations détectées). Cependant, l'échantillon Pt/F-CA présente des résultats électrochimiques intéressants puisque les activités catalytiques mesurées pour la réaction de réduction de l'oxygène en électrode tournante en milieu liquide (0,1 M de H₂SO₄ à 25°C) sont proches de celle de l'électrocatalyseur Pt/CA. Viva *et al.* ont aussi constaté en électrode tournante (0,5 H₂SO₄ à 25°C) que la fluorisation du carbone favorise le mécanisme de l'ORR à 4 électrons ce qui est bénéfique pour la durabilité de la membrane ou du carbone. (*cf.* Chapitre I - 3.1.1.2, p.38) [263]. La durabilité du Pt/F-CA lors d'un test de vieillissement accéléré s'est avéré meilleure que celle du Pt/CA et que celle d'un électrocatalyseur commercial [262]. Cependant, l'étape de fluoration peut diminuer la conductivité électrique du carbone [264], ce qui peut être rédhibitoire pour notre application.

4.3. Matériaux utilisés pour remplacer le carbone comme support de catalyseur

Pour atteindre les objectifs de durabilité fixés par le DoE, de nombreuses études ont proposé de substituer le carbone par d'autres matériaux plus stables dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM. La partie qui suit liste certains de ces matériaux.

4.3.1. Polymères organiques conjugués

Un polymère organique conjugué est un polymère constitué d'un squelette carboné où s'alternent les liaisons simples et doubles. Ces matériaux possèdent plusieurs propriétés adaptées pour remplacer le carbone. En effet, ce sont des matériaux tri dimensionnels avec une grande surface spécifique accessible. De plus, certains d'entre eux possèdent une bonne conductivité électrique. Pour finir, ce sont de bons conducteurs protoniques [265]. Les polymères les plus étudiés sont le polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène ou encore le poly(o-phenylenediamine). Malheureusement, il s'avère que la plupart de ces polymères se dégradent sous atmosphère oxydante [266], c'est pourquoi ce type de matériau ne peut être utilisé qu'à l'anode des piles à combustible de type PEM.

4.3.2. Borures

Un borure est composé d'au moins deux éléments chimiques différents dont le bore. Il semble que seul le matériau TiB₂ ait été étudié comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM. Malgré ces propriétés intéressantes (une conductivité électrique d'environ 10⁵ S.cm⁻¹, une bonne stabilité thermique et chimique en milieu acide [267]) il existe peu d'études sur ce matériau. Ce manque d'engouement peut-être expliqué par les mauvaises interactions entre le platine et ce matériau [268]. Yin *et al.* ont essayé de remédier à ce problème en ajoutant du Nafion[®] avant le dépôt de platine pour faire office de stabilisateur [268], [269]. Après cette étape, la dispersion de platine obtenue est correcte (absence d'agglomération et tailles moyenne des nanoparticules égales à 3,1 nm). Cependant, ces études ont été réalisées avec un chargement de 20% massique, il serait intéressant d'observer si les mêmes conclusions peuvent être faites pour des chargements plus importants. Les auteurs ont comparé les performances catalytiques pour l'ORR de l'électrocatalyseur Pt/TiB₂ avec un Pt/C commercial en électrode tournante (0,5 M de H₂SO₄ à 25°C). Malgré une valeur d'ECSA plus faible, les activités

catalytiques pour l'ORR sont meilleures pour le Pt/TiB₂. Les auteurs mettent en avant la valeur de conductivité électrique élevée du support pour expliquer ce résultat. De plus, les tests de vieillissement accéléré montrent que l'électrocatalyseur Pt/TiB₂ est quatre fois plus résistant face au phénomène de corrosion que le Pt/C (estimé par rapport à la perte d'ECSA en fonction du nombre de cycles du test de vieillissement). Cependant, aucune information n'est donnée sur l'évolution des activités catalytiques de l'ORR.

Pour conclure, le nombre limité d'études ne permet pas d'évaluer de manière correcte ce matériau même si les premiers tests semblent intéressants. De nouvelles études devraient être effectuées pour mieux caractériser ce matériau (aucune donnée sur la surface spécifique) et mieux comprendre les interactions entre le platine et le TiB₂. Pour finir, des tests en banc monocellule sont nécessaires afin d'étudier la durabilité de ce type de matériau dans des conditions qui se rapprochent au maximum de celles de fonctionnement des piles à combustible de type PEM.

4.3.3. Carbures

Les carbures sont des composés chimiques constitués de carbone et d'un deuxième élément chimique autre que l'oxygène. Ils présentent une formulation générale de type C_nX_m où n et m sont deux entiers naturels. Les carbures sous forme de céramiques ont été étudiés comme supports de catalyseur pour différents types de piles à combustible [270]. Différents matériaux ont été testés comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM : TiC, SiC, Mo₂C et WC [267]. Ces deux derniers matériaux ont donné les résultats les plus encourageants, c'est pourquoi la suite de cette partie leur sera consacrée.

Ces deux matériaux présentent plusieurs avantages tels qu'une stabilité chimique en milieu acide [271] et une conductivité électrique très élevée (10⁵ S.cm⁻¹ mesurée pour WC [270]). De plus, les interactions entre les nanoparticules de platine et ce type de support change les propriétés du platine en le rendant par exemple plus tolérant à l'empoisonnement par le CO [272]. De plus, les activités catalytiques de la réaction de réduction de l'oxygène sont supérieures à celles mesurées sur des électrocatalyseurs Pt/C dues à des effets de synergie [273], [274]. Pour finir, ces matériaux semblent avoir une meilleure durabilité que les électrocatalyseurs Pt/C. En effet, des études montrent que les caractéristiques électrochimiques de ces matériaux sont supérieures à celles des Pt/C après un test de vieillissement accéléré en électrode tournante (0.5 M de H₂SO₄ à 25°C) et en banc monocellule (AME de 4 cm², étude réalisée à 60°C) [275]. Cependant, des tests à 80°C devront être effectués pour se rapprocher au maximum des conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM et valider cette étude.

Malheureusement, la surface spécifique des carbures céramiques est extrêmement faible dans certains cas (1,6 m².g⁻¹ pour du WC commercial [276]). La distribution des nanoparticules de catalyseurs n'est pas optimale avec notamment la présence d'agglomérats et une taille moyenne des nanoparticules de catalyseur plus importante [274], [277]. C'est pourquoi plusieurs études ont été effectuées afin d'augmenter la surface spécifique de ces matériaux. Pour les WC, Ganesan *et al.* ont réussi à synthétiser des microsphères de WC avec une surface spécifique allant jusqu'à 176 m².g⁻¹ permettant d'obtenir une distribution des nanoparticules de platine correcte [278].

4.3.4. Nitrures de métal de transition

Les nitrures sont composés d'au moins deux éléments chimiques différents dont l'azote qui est au degré d'oxydation III. Dans le cas où l'azote est associé avec un métal de transition, on parle alors

de nitrures de métal de transition (ZrN, WN, VN, NiN, TaN, TiN, ...). La plupart des études sur les supports de catalyseurs sont effectuées sur les nitrures de titane (TiN) [279]–[281]. Ces matériaux possèdent une bonne conductivité électrique (environ 80 S.cm^{-1} [281]) et une bonne stabilité chimique en milieu acide [279], [282]. De plus, malgré une faible surface spécifique (comprise entre 40 et $55 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ces matériaux permettent une distribution correcte des nanoparticules de catalyseur [279].

Différents tests, réalisés en électrode tournante (soit sous HClO_4 (0,1 M) à 60°C [279] ou soit sous H_2SO_4 (0,5 M) à 25°C [281]), montrent que les activités catalytiques pour l'ORR des électrocatalyseurs Pt/TiN sont supérieures à celles des Pt/C commerciaux. An Kwon *et al.* expliquent ces bons résultats par une meilleure stabilité du platine sur le TiN que sur le carbone [283]. En effet, la plus grande énergie d'adsorption du TiN permettrait d'avoir une meilleure interaction entre le platine et le TiN. Xiao *et al.* ont comparé l'activité pour l'ORR de trois électrocatalyseurs : Pt/C commercial, Pt/TiN et Pt/Ti_{0,9}Co_{0,1}N en électrode tournante (H_2SO_4 (0,5 M) à 25°C [281]). Il s'avère que les électrocatalyseurs Pt/Ti_{0,9}Co_{0,1}N et Pt/TiN présentent des caractéristiques électrochimiques initiales supérieures à celles du Pt/C avec les meilleures performances qui sont obtenues pour le Pt/Ti_{0,9}Co_{0,1}N. Les auteurs expliquent ce résultat par la présence du dopant Co qui favorise la présence du platine sous forme métallique (Pt(0) par rapport au Pt(II)). Des tests de vieillissement accéléré ont aussi été effectués afin d'évaluer la durabilité des électrocatalyseurs. Il s'avère que l'électrocatalyseur Pt/Ti_{0,9}Co_{0,1}N présente une meilleure durabilité que le Pt/C commercial. Ceci peut être expliqué à la fois par la stabilité du platine sur ce type de support (pas d'effet de coalescence ou d'agglomération) et par la stabilité même du support [281].

Pour conclure, les nitrures de métal de transition semblent prometteurs comme support de catalyseur pour l'application des piles à combustible de type PEM. Des tests en banc monocellule devront être réalisés afin de tester les performances initiales et la durabilité de ces matériaux dans des conditions les plus proches possibles de la réalité.

4.3.5. Aérogels bimétalliques

Plusieurs études ont montré que des catalyseurs bimétalliques de type PtM_x (avec M = Ni, Cu ou encore Co) donnent des activités catalytiques pour l'ORR supérieures à celle du Pt seul [69], [284]. C'est pourquoi, Henning *et al.* ont récemment décidé d'utiliser ce type de matériau sans support pour l'application pile à combustible de type PEM [285]–[287]. Pour cela, ils ont synthétisé des aérogels bimétalliques qu'ils ont directement pulvérisés sur la GDL. En plus des bonnes caractéristiques électrochimiques de ces matériaux, cette technique permet de s'affranchir de la dégradation du support, d'avoir un matériau stable (liaison covalente entre les différentes particules métalliques) et d'avoir une architecture contrôlée permettant une bonne gestion de l'eau et des gaz réactifs. Les auteurs se sont concentrés sur la synthèse et la caractérisation d'aérogel de Pt₃Ni et différents alliages de Pt et de Cu. Les deux paragraphes ci-dessous décriront chacun un de ces matériaux.

Henning *et al.* ont démontré que leur aérogel Pt₃Ni présente de meilleures activités qu'un électrocatalyseur Pt/C commercial en électrode tournante (0,1 M de HClO_4). Des tests en banc monocellule à 80°C ont aussi été effectués. L'AME synthétisé avec un matériau Pt₃Ni optimisé présente les mêmes performances initiales que celle contenant le Pt/C. Cependant, des tests de vieillissement accéléré montrent que le matériau Pt₃Ni reste stable malgré les conditions sévères du test (10000 cycles entre 1,0 et 1,5 V vs. RHE à $0,5 \text{ V.s}^{-1}$). Une perte de seulement 10% des activités due à la dissolution du Ni est enregistrée contre une perte de 60% pour le Pt/C.

Les auteurs ont aussi testé différents aérogels de Pt et de Cu en électrode tournante (0,1 M de HClO₄) [287]. De la même manière que pour le Pt₃Ni, chaque aérogel présente des activités catalytiques pour l'ORR supérieures à celle de l'électrocatalyseur Pt/C commercial. Les auteurs ont remarqué qu'augmenter la quantité de cuivre par rapport à celle du platine améliore les activités catalytiques. Mais dans ce cas, la dissolution du cuivre en milieu acide est plus importante [288]. Il faut donc trouver un compromis entre les performances initiales et la durabilité du matériau. Des tests en banc monocellule seraient intéressants afin d'étudier le comportement et la durabilité de ce type d'aérogel dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM et de pouvoir les comparer avec le Pt₃Ni.

Les études sur ce type de matériaux sont récentes et semblent prometteuses même si la quantité de platine utilisée devra être limitée. D'autres tests de durabilité devront être effectués pour confirmer la stabilité des éléments nickel et cuivre, considérés comme thermodynamiquement instables dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM (cf. Figure 12, p.37).

4.3.6. Oxydes métalliques

La Figure 19, déjà présentée dans la partie Chapitre I - 3.1.1.1, p.36, est issue de calculs thermodynamiques dérivés du diagramme pH - potentiel de Pourbaix. Elle présente la forme stable de chaque élément issu du tableau périodique dans des conditions se rapprochant de celles du fonctionnement des piles à combustible de type PEM (en rouge les espèces solides non ioniques et en noir les espèces ioniques ou non solides).

Metal-H ₂ O system at 80 °C												B	C	N	O	F
Molality m (m=10 ⁻⁹ mol/kgH ₂ O) PH=0												H ₃ BO ₃ (a)	CO ₂ (a) CO ₂ (g)			
Cathode Eh(vs.SHE)=1.0V												Al	Si	P	S	Cl
Li	Be											Al ³⁺	H ₂ SiO ₃ (a) (H ₄ SiO ₄)	H ₃ P ₂ O ₇ (a)	HSO ₄ ⁻	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	TiO ₂	VO ₄ ⁻	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺ (Fe ₂ O ₃)	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	CeO ₂	HA ₂ O ₄ (a)	H ₂ SeO ₃ (a)	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	ZrO ₂ ⁺	Nb ₂ O ₅	MoO ₃		RuO ₂	RhO ₂ (g)	PdO ₂	Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Te(OH) ₂ (H ₂ TeO ₄)	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs ⁺	Ba ²⁺		HfO ₂	Ta ₂ O ₅	O ₃ W(OH) ₂	ReO ₄ ⁻	OsO ₄ (a) (OsO ₂)	IrO ₂	Pt	Au		Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃		

Figure 19 Composés stables pour le système métal-H₂O dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs [119]

Comme nous pouvons le constater, une majorité des espèces stables solides dans ces conditions sont des oxydes métalliques. C'est pourquoi un nombre très important d'études sur ce type de matériau comme supports de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM ont été effectuées. Nous pouvons citer de manière non exhaustive les études portant sur les CeO₂ [289], [290], ZrO₂ [291], MoO₃ [292], Nb₂O₅ [292], TaO₂ [293], Ta₂O₅ [292], ZrO₂ [293], ... Une majorité d'étude s'est concentrée sur trois types d'oxydes métalliques, à savoir les oxydes de tungstène, de titane et d'étain. Chacun de ces matériaux fera l'objet d'une sous-partie. Une attention toute particulière sera apportée au dioxyde d'étain qui sera utilisé dans ces travaux de thèse. Une première partie décrira les principales caractéristiques intrinsèques de ce matériau puis une seconde partie présentera les études effectuées sur le dioxyde d'étain comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM.

4.3.6.1. Oxyde de tungstène

L'oxyde de tungstène WO_3 possède une bonne stabilité électrochimique en milieu acide [294]. Les performances et la durabilité de l'électrocatalyseur Pt/WO_3 ont été testées de nombreuses fois du côté anodique et quelques fois du côté cathodique. A l'anode, le Pt/WO_3 présente des propriétés électrochimiques intéressantes avec notamment une très bonne tolérance au CO [295]. Ceci est expliqué par la présence de protons H^+ venant s'insérer dans la structure de l'oxyde et former des bronzes de tungstène (H_xWO_3), stables à bas potentiel et favorisant le départ du CO adsorbé à la surface du platine [296]. Du côté de la cathode, Martin *et al.* ont testé la durabilité d'électrode Pt/WO_3 en banc monocellule ($15,2 \text{ cm}^2$ à 80°C) [297]. Les performances initiales de l'AME synthétisé avec l'électrode $\text{Pt}-\text{WO}_3$ à la cathode sont comparables, même supérieures pour les plus hautes densités de courant, à celle d'une AME commerciale. Cependant, leur test de durabilité montre une perte de performances électrochimiques due à la transformation de WO_3 en WO_2 qui se dissout dans les conditions de fonctionnement de la cathode. Malgré d'autres résultats qui contredisent ce résultat et qui montrent que les activités catalytiques pour l'ORR du système Pt/WO_3 restent stables, [293] il semble que les chercheurs ont concentré leurs efforts sur des oxydes métalliques qui étaient plus prometteurs pour remplacer le carbone à la cathode [292].

De plus, certaines propriétés du WO_3 telles que sa faible surface spécifique ou sa faible conductivité électrique [298] doivent être améliorées. Cependant, Cui *et al.* ont réussi à synthétiser des microsphères de WO_3 d'une surface spécifique de $86 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ via l'utilisation de template [299]. De plus, Kamal *et al.* ont prouvé que la formation de bronze de tungstène permet d'augmenter la conductivité électrique jusqu'à quatre ordres de grandeurs [300].

En conclusion, l'oxyde de tungstène WO_3 possède des propriétés physico-chimiques et électrochimiques intéressantes pour les supports de catalyseur, notamment du côté anodique.

4.3.6.2. Oxydes de titane

Du à son abondance sur notre planète, le titane et ses oxydes sont utilisés dans de nombreux domaines. Le dioxyde de titane TiO_2 est le plus utilisé de cette famille. Il a notamment été testé comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM pour sa stabilité électrochimique [301] et ses interactions avec les métaux servant de catalyseur.

Huang *et al.* ont comparé le système Pt/TiO_2 en banc monocellule (à 75°C) avec une AME commerciale contenant du Pt/C [302]. Leur étude montre que les performances initiales entre les deux AME sont comparables (malgré une plus faible ECSA pour le Pt/TiO_2). Il s'avère que la durabilité du Pt/TiO_2 est supérieure à celle du Pt/C . Les auteurs expliquent ce résultat à la fois par la stabilité électrochimique du support TiO_2 mais aussi par les fortes interactions entre le TiO_2 et le platine (appelé SMSI pour « strong metal support interaction »).

Cependant, il est acquis que le TiO_2 possède une surface spécifique et une conductivité électrique faibles [270]. Des nano-objets tels que des nanotubes (matériau 1D) ont été synthétisés afin d'augmenter la surface disponible pour le dépôt de nanoparticule de catalyseurs, ce qui favorise sa dispersion et augmente son activité [303]. La synthèse d'aérogel est un autre moyen qui permet d'obtenir un matériau TiO_2 avec une plus grande surface spécifique (allant jusqu'à $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [304]). Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,2 eV [305]. Il est possible d'obtenir un matériau TiO_2 avec une valeur de bande interdite plus faible (3,0 eV) grâce à un

traitement thermique d'au moins 700°C (transition de phase cristallographique anatase vers rutile) [306]. Cependant, ce type de traitement entraîne une diminution de la surface spécifique de l'ensemble. Il faut donc utiliser d'autres techniques telles que le dopage. Beauger *et al.* ont étudié l'influence de certains éléments dopants (V, Ta, Nb) sur la conductivité électrique de xérogels de dioxyde de titane [304]. Même si les valeurs restent faibles, il s'avère qu'un dopage au niobium permet de gagner 3 ordres de grandeur ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). Park *et al.* ont réalisé des électrocatalyseurs Pt/Nb-TiO₂ qu'ils ont comparé en électrode tournante (0,5 M de H₂SO₄ à température ambiante) avec un électrocatalyseur Pt/C commercial [307]. Il s'avère que les activités catalytiques du Pt/Nb-TiO₂ sont supérieures à celles du Pt/C. Pour finir, Kim *et al.* ont remarqué qu'un traitement avec de l'acide fluorhydrique permet de diminuer la valeur de la bande interdite du TiO₂ [308].

Cependant, le dioxyde de titane n'est pas le seul matériau à avoir été testé. En effet, la famille d'oxyde d'étain de formules générales Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) a aussi été étudiée. L'oxyde Ti₄O₇ présente la conductivité électrique la plus élevée (de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1}) et une bonne stabilité électrochimique [309]. Iori *et al.* ont démontré que l'activité surfacique du platine sur du Ti₄O₇ pour l'ORR en AME (tests en banc monocellule à 80°C) était semblable à celle d'une AME Pt/C commerciale [310]. Ils ont aussi démontré la durabilité du système Pt/Ti₄O₇ dans des conditions de fonctionnement sévères lors de tests de vieillissement accéléré [311]. Cependant, la faible surface spécifique (comprise entre 1 et 2 m².g⁻¹) entraîne la présence d'agglomérations de nanoparticules de platine et une taille moyenne de particule importante (comprises entre 10 et 20 nm) et ce même à très faible chargement (inférieur ou égale à 5% massique) [310], [311]. Ainsi même si l'activité surfacique du platine est bonne et stable, il sera très dur d'atteindre des plus hauts chargements de catalyseur pour augmenter la puissance du système. De plus, une telle surface spécifique posera des problèmes de gestion d'eau et de gaz réactifs entraînant de grandes surtensions ou le noyage de la pile.

4.3.6.3. Dioxyde d'étain

L'oxyde d'étain existe sous deux formes principales : le dioxyde d'étain SnO₂ (appelé aussi oxyde stannique) et l'oxyde d'étain SnO (appelé aussi oxyde stanneux). La possible formation de ces deux oxydes met en avant la propriété de double valence de l'étain avec respectivement des degrés d'oxydation +IV et +II. A haute température, la formation d'un composé intermédiaire entre SnO et SnO₂, de composition Sn₃O₄, a été reportée [312]. Dans le cas de ces travaux de thèse, nous nous intéresserons seulement au dioxyde d'étain SnO₂.

La cassitérite, est le principal minerai du SnO_2 . A pression atmosphérique et pour une température de 25°C , ce matériau cristallise dans une structure de type rutile où le système cristallin est tétragonal ($a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (Figure 20).

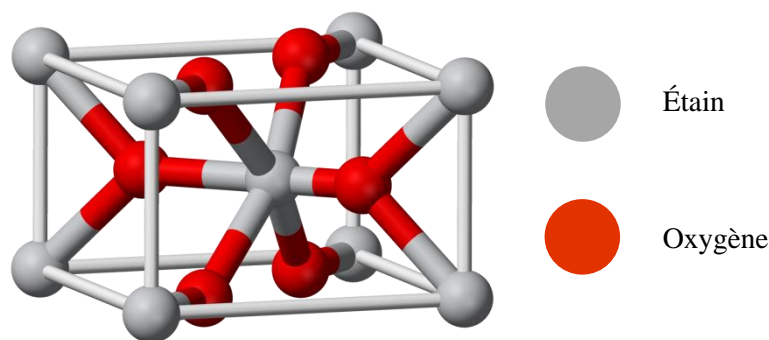


Figure 20 Maille élémentaire de la structure rutile de l'oxyde d'étain [313]

La maille élémentaire contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Les atomes d'étain et d'oxygène ont respectivement une coordinence de 6 et de 3 : chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. Une phase orthorhombique métastable du SnO_2 peut être obtenue à température et pression élevées ($1\ 473^\circ\text{C}$, $74\ \text{GPa}$).

Le SnO_2 , comme tout oxyde stœchiométrique sans impureté, est un isolant électrique. Cependant, les énergies de formation de lacunes en oxygène et d'insertion d'étain en position interstitielle sont très basses [314], ce qui permet au SnO_2 d'être considéré comme un semi-conducteur à large bande interdite de $3,6\ \text{eV}$ [305]. Une façon d'augmenter la conductivité électrique du SnO_2 est de doper ce matériau en utilisant des éléments chimiques tels que l'antimoine Sb, le niobium Nb, le tantale Ta, le molybdène Mo ou encore le vanadium V [315]–[317]. Le matériau SnO_2 est utilisé dans de nombreuses applications telles que les batteries Li-ion, la catalyse, la détection de gaz ou encore comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM... Plus de détails sur les propriétés intrinsèques du SnO_2 et sur ses domaines d'application sont fournis dans les articles de revue [318], [319].

Le dioxyde d'étain possède plusieurs caractéristiques intéressantes pour être utilisé comme support de catalyseur dans les piles à combustible de type PEM. En effet, le SnO_2 possède une stabilité chimique dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs, il favorise l'oxydation du CO en CO_2 [320] ce qui limite les phénomènes d'empoisonnement de la surface du platine (*cf.* Chapitre I - 3.2.1, p.43). Il favorise le mécanisme de la réduction de l'oxygène à quatre électrons [321] ce qui évite la formation du composé H_2O_2 néfaste pour notre application (*cf.* Chapitre I - 3.1.1.2, p.38). De plus, comme d'autres oxydes métalliques, il possède de fortes interactions avec le platine (appelé SMSI pour « strong metal support interaction »), ce qui permet entre autres de stabiliser les nanoparticules à sa surface. Pour finir, il élimine la présence des groupements $-\text{OH}$ à la surface du platine, ce qui augmente la surface active disponible [322]. Takabatake *et al.* ont comparé les activités initiales pour l'ORR ainsi que la durabilité d'électrocatalyseurs synthétisés à partir de plusieurs oxydes métalliques (MoO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , TiO_2 et SnO_2) en électrode tournante ($0,1\ \text{M}$ de HClO_4 à 25°C). Leur comparaison montre que l'électrocatalyseur Pt/ SnO_2 semble être le plus prometteur de tous ces électrocatalyseurs [292]. Cependant, le SnO_2 possède généralement une surface spécifique et une conductivité électrique faibles. Pour le premier point, il est possible de synthétiser des nano-objets

[323] ou des aérogels pour obtenir une surface spécifique et une porosité adaptée à notre application. Ozouf *et al.* ont réussi à obtenir un aérogel de SnO₂ avec une surface spécifique de 81 m².g⁻¹ avec une majorité de grands mésopores et de petits macropores [324]. Ces mêmes auteurs ont augmenté la conductivité électrique de leur matériau de SnO₂ de quatre ordres de grandeur pour arriver à une valeur maximale de 0,97 S.cm⁻¹ en utilisant un dopage à l'antimoine Sb. Ils ont aussi remarqué que ce dopage avait un effet positif sur la morphologie de l'aérogel puisqu'il augmente sa surface spécifique.

Plusieurs études effectuées sur des électrocatalyseurs Pt/SnO₂ dopé ont été réalisées dans le but d'étudier leurs activités catalytiques pour l'ORR initiales et leurs durabilités [325]–[333]. Par exemple, Kakinuma *et al.* ont synthétisé des supports SnO₂ dopé Nb et Sb préparés par décomposition par flamme d'un précurseur organométallique permettant d'obtenir des nanoparticules agrégées avec une faible résistance de contact. L'activité massique pour l'ORR et la durabilité de ces électrocatalyseurs sont supérieures à celle de la référence Pt/C [330]. Malheureusement, des études récentes mettent en avant une dégradation du support de catalyseur dopé à l'antimoine sous forme d'une dissolution de l'élément dopant Sb et/ou de l'étain Sn [332]–[335]. De nombreux paramètres tels que les potentiels appliqués, l'atmosphère, l'électrolyte, la température, ou encore l'état de surface du support (dépendant par exemple des conditions de calcination) semblent rentrer en jeu, ce qui rend la compréhension de ce phénomène difficile. Cognard *et al.* ont mis en avant l'influence du potentiel mis en jeu pour la dissolution d'électrocatalyseur Pt/SnO₂ dopé Sb lors de différents tests de vieillissement accéléré en électrode tournante (0,1 M de H₂SO₄ à 57°C) [332], [333]. Il s'avère que l'élément Sb se dissout et qu'une partie de cet élément vient s'adsorber à la surface du platine en bloquant l'accès des sites catalytiques. Après plus de 5000 cycles d'un test de vieillissement accéléré agressif (cycles entre 1,0 et 1,5 V vs. RHE à 57°C), les auteurs ont aussi mis en évidence la présence de l'élément Sn dans l'électrolyte.

4.4. Revêtements dioxyde d'étain à la surface du carbone

Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi de recouvrir la surface de différents types de carbone par une fine couche de dioxyde d'étain (seulement quelques nanomètres) afin de protéger le carbone des phénomènes de corrosion tout en gardant de bonnes propriétés électriques. C'est pourquoi, nous nous intéresserons dans cette partie seulement aux revêtements dioxyde d'étain à la surface du carbone. Cependant à titre d'informations, nous pouvons citer de manière non exhaustive la synthèse d'autres oxydes métalliques à la surface du carbone : TiO₂/C [336]–[341], WO₃/C [342], ZnO/C [343], (Fe-Sn-O)/C [344], NbO₂/C [345], Nb₂O₅/C [345] ou encore NiO/C [346].

Cette partie sera divisée en deux sous-parties. Dans la première, nous listerons les procédés de synthèse des revêtements du dioxyde d'étain à la surface du carbone et ce quelle que soit l'application visée. Puis dans la seconde sous-partie, nous nous intéresserons aux résultats obtenus par ce type de matériau comme support de catalyseur pour l'application pile à combustible de type PEM.

4.4.1. Différents moyens de synthèses du composite dioxyde d'étain/carbone

Dans de nombreuses études, des chercheurs ont synthétisé et caractérisé un revêtement fin de SnO₂ à la surface de carbone pour des applications diverses et variées (détecteurs de gaz, électrode de batterie, ...). Le Tableau 9 résume ces travaux.

Technique	Précurseur	Type de carbone	Description du revêtement	Bibliographie
Sol-gel	(Sn[OCH(CH ₃) ₂] ₄)	Vulcan XC-72	Non visible	[343], [347]
	SnCl ₄ .5H ₂ O ou (Sn[OCH(CH ₃) ₂] ₄)	MWCNT ^(a) ou SWCNT ^(b)	Carbone englué dans une matrice de SnO ₂	[348], [349]
	SnCl ₄ .5H ₂ O	CNT ^(c)	Particulaire Φ ≈ 2 - 5 nm	[350]
Imprégnation	SnCl ₄	Aérogel de carbone	Composite SnO ₂ -C	[351]
Reflux	Sn ou SnCl ₄ .5H ₂ O	MWCNT ^(a) ou Oxyde de graphite	Particulaire Φ ≈ 40 - 50 nm	[352], [353]
Reflux puis imprégnation	SnCl ₂ .2H ₂ O	MWCNT ^(a)	Particulaire Φ ≈ 4 nm	[354]
Hydrothermale	SnCl ₄ .5H ₂ O ou SnCl ₂	Fibres de carbone ou MWCNT ^(a)	Particulaire Φ ≈ 15 nm	[355]–[358]
	SnCl ₂	MWCNT ^(a)	Feuillet de 50 nm	[355]
Hydrothermale puis imprégnation	SnCl ₄ .5H ₂ O	MWCNT ^(a)	Particulaire Φ ≈ 3 nm	[359]
Hydrolyse	SnCl ₂ .2H ₂ O	SWCNT ^(b) et MWCNT ^(a)	Particulaire Φ ≈ 2 - 12 nm	[360]–[369]
Dissolution puis Carbonisation	SnO ₂	Pyrrôle (précurseur)	Composite SnO ₂ -C	[370]
CVD^(d)	(CH ₃) ₄ Sn ou SnH ₄	MWCNT ^(a)	Particulaire Φ ≈ 6 - 8,5 nm	[371], [372]
	SnCl ₂ .2H ₂ O	MWCNT ^(a)	Grappe de nanocristallites Φ ≈ 10 nm	[373]
ALD^(e)	Sn(O(CH ₂) ₃ CH ₃) ₄ ou SnCl ₄	CNT ^(c)	Particulaire Φ ≈ 1,5 - 5 nm	[322], [374]
(a) Multi Walls Carbon Nanotubes (b) Single Wall Carbon Nanotubes (c) Carbon Nanotubes		(d) Chemical Vapor Deposition (e) Atomic Layer Deposition Φ Diamètre des particules du revêtement		

Tableau 9 Synthèse de revêtements de SnO₂ à la surface de différents types de carbone

Comme on peut le voir, la plupart des revêtements sont sous forme de nanoparticules de dioxyde d'étain à la surface de carbone avec des tailles de particules variant entre 2 et 50 nm. Il est aussi intéressant de noter que la plupart des études ont été effectués sur des nanotubes de carbone car leur morphologie 1D permet une plus grande surface d'approche pour les nanoparticules de SnO₂. La tortuosité et la morphologie 3D de certains types de carbone (aérogels et noirs de carbone) nécessitent

une plus grande attention afin d'avoir un revêtement fin, recouvrant et qui ne bouche pas toute la porosité.

Certaines techniques semblent plus adaptées pour notre objectif de thèse (revêtement de seulement quelques nanomètres et le plus couvrant possible) telles que la technique dite « d'hydrolyse » proposée en premier par Han et Zettl [361]. Elle se base sur une seule étape chimique relativement simple à mettre en place. Les auteurs ont réussi à obtenir un revêtement fin de nanoparticules (inférieures à 5 nm) recouvrant à la surface de SWCNT. Comme le montre le Tableau 9, cette technique a été reprise pour de nombreuses études. La technique de reflux dans des acides oxydants tels que l'acide nitrique HNO_3 en haute concentration, amène à la formation d'amas de 50 nm de nanoparticules de SnO_2 . Cependant, Srivastava *et al.* ont utilisé un reflux pour dissoudre du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans de l'éthanol à 30°C pendant 24 heures et ensuite le faire imprégner à la surface des nanotubes, ce qui a amené à la création d'un revêtement fin de particules (environ 4 nm) même si certaines zones présentent des nanotubes totalement emprisonnés dans les nanoparticules de SnO_2 . De la même manière, utiliser deux étapes pour la technique hydrothermale semble permettre de mieux contrôler la taille des nanoparticules déposées [359]. La technique de CVD amène soit à des revêtements fins de nanoparticules (6 nm) peu couvrants soit à des bons recouvrements mais avec une taille moyenne de nanoparticules trop importante (environ 30 nm).

4.4.2. Composites de dioxyde d'étain/carbone utilisés comme supports de catalyseur

Malgré le grand nombre d'études portant sur la synthèse d'un revêtement de SnO_2 à la surface du carbone, peu d'études portent sur les supports de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM ou sur les électrocatalyseurs pour l'ORR. On peut essayer d'expliquer ce résultat par deux phénomènes. Le premier est que la plupart des études citées ci-dessus portent sur des nanotubes de carbone. La mauvaise dispersion des nanotubes dans les encres catalytiques pose des soucis au niveau de la répétabilité des résultats que ce soit au niveau des tests en électrode tournante ou en banc monocellule. De plus comme l'atteste la longue liste citée précédemment des matériaux étudiés pour substituer le carbone, de nombreux chercheurs ont décidé de ne pas protéger le carbone mais directement de le remplacer. La suite de cette partie décrira certaines études effectuées sur les composites SnO_2 -Carbone comme supports de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM [322], [343], [356], [370], [375].

Toutes les études citées présentent des électrocatalyseurs Pt/ SnO_2 -C avec de bonnes propriétés électrochimiques (ECSA et activités catalytiques pour l'ORR). Ces études ont toutes été effectuées en électrode tournante dans un électrolyte de H_2SO_4 à 0,5 M. Les bonnes propriétés électrochimiques sont dues aux interactions entre le platine et le dioxyde d'étain qui ont été discutées précédemment (modification de la structure électronique du platine en favorisant la phase métallique par rapport aux oxydes de platine, élimination des groupements $-\text{OH}$ à la surface de platine) [322], [375]. De plus, Jia *et al.* ont inséré de l'azote dans le matériau ce qui augmente d'autant plus les activités catalytiques par un effet de synergie [370]. Les durabilités de ces électrocatalyseurs sont supérieures à celles des électrocatalyseurs Pt/C, ce qui prouve que le SnO_2 protège le support carboné. Du *et al.* ont montré que le matériau composite SnO_2 -C était électrochimiquement stable jusqu'à 1,8 V vs. RHE (test réalisé dans un électrolyte de H_2SO_4 à 0,5 M, aucune information n'est donnée sur la température) [356].

5. Conclusion

Ce chapitre bibliographique a mis en avant les deux principales améliorations (prix et durabilité) qui devraient être apportées au niveau des assemblages membrane électrodes afin que la pile à combustible de type PEM soit commercialisée à plus grande échelle. La filière hydrogène (production, stockage, transport et distribution) devra aussi en parallèle être développée et mise en place à plus grande échelle.

Les pertes de performances irréversibles, responsables de la trop faible durabilité des PEMFCs, sont principalement observées à la cathode. Elles sont particulièrement liées à la dégradation du support de catalyseur (carbone) et du catalyseur (platine). Le carbone est thermodynamiquement instable dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM (80°C, environnement humide et acide, tension de cellule proche de 1 V). De plus, le phénomène de courant inverse, survenant lorsque l'anode est en contact avec de l'oxygène, entraîne une augmentation du potentiel à la cathode (jusqu'à un potentiel de 1,4 V *vs.* RHE). Ce phénomène peut causer des dégradations importantes au support de catalyseur cathodique en très peu de temps. Certaines conditions (températures extrêmes, variations subites de charge, manques locaux en gaz réactifs) peuvent favoriser la dégradation du carbone. Le platine, quant à lui, peut subir des phénomènes de migration et coalescence, de dissolution (suivie d'un mûrissement d'Ostwald ou de reprecipitation dans la membrane) et de passivation en fonction de la valeur du potentiel appliqué. Tous ces phénomènes se traduisent par une perte d'activité électrochimique. Des polluants peuvent bloquer une partie de la surface active du platine et ainsi diminuer les activités électrochimiques.

De nombreuses études ont été effectuées afin de résoudre les problèmes de stabilité du support de catalyseur dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible de type PEM. La modification des propriétés des carbones (graphitisation ou fluoration) ont permis d'obtenir des matériaux plus résistants. Cependant, ces manipulations ralentissent les cinétiques de dégradation mais ne les arrêtent pas totalement. D'autres chercheurs ont remplacé le carbone par des matériaux plus stables (polymères organiques conjugués, les borures, les carbures, les nitrures de métal de transition, les aérogels bimétalliques ou encore les oxydes métalliques). Certaines études, notamment sur les nitrures de métal de transition, les aérogels bimétalliques ou les aérogels de SnO₂ dopé Sb, présentent des résultats encourageants. Cependant, ces études relativement récentes doivent être répétées et complétées par d'autres tests se rapprochant des conditions réelles d'utilisation des PEMFCs (tests en banc monocellule ou tests en stack). La troisième possibilité proposée pour augmenter la résistance des supports de catalyseur est d'effectuer un fin revêtement d'un matériau stable à la surface du carbone. Ceci permet à la fois de garder la morphologie et les propriétés électriques du carbone (par percolation) tout en ajoutant la stabilité thermodynamique du revêtement. Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur les revêtements de SnO₂. Dans la littérature, la plupart des revêtements de SnO₂ sont de type granulaire et sont effectués sur des nanotubes de carbone. La technique d'imprégnation proposée par Zettl et Han donne notamment des revêtements homogènes et couvrants [361]. De plus, même si les premiers résultats observés sont prometteurs, peu de ces matériaux ont été testés comme support de catalyseur pour l'application pile à combustible.

Ce travail de thèse vise à développer de nouveaux électrocatalyseurs comme matériaux de cathode de PEMFC basés sur un revêtement fin de SnO₂ inspiré de la méthode de Zettl et Han à la surface de nanotubes de carbone mais aussi de manière plus originale sur celle de noirs et d'aérogels de carbone. Si nécessaire, des ajustements seront effectués en fonction des propriétés intrinsèques de chaque type de carbone et des premiers revêtements obtenus. Certains de ces nouveaux matériaux

serviront de supports à la synthèse d'électrocatalyseurs qui seront testés en électrode tournante et pourront apporter une nouvelle solution aux problèmes de durabilité rencontrés par les supports de catalyseurs carbonés.

**Chapitre II - Cadre expérimental, protocoles de synthèse et
caractérisations physico-chimiques, électriques et
électrochimiques**

L'objectif de ce chapitre est d'exposer le cadre expérimental de cette thèse. Une première partie présentera les différents protocoles de synthèse utilisés au cours de ces travaux. La deuxième partie sera dédiée aux outils de caractérisations physico-chimiques et la troisième à la cellule permettant de mesurer la conductivité électrique des différents échantillons. Pour finir, la quatrième et dernière partie détaillera les outils de caractérisations électrochimiques utilisés en milieu liquide en électrode tournante.

1. Protocoles de synthèse

1.1. Synthèse de l'aérogel de carbone

L'aérogel de carbone est directement synthétisé au laboratoire PERSÉE. Au vu du revêtement qui sera effectué sur l'aérogel, l'objectif est d'obtenir un matériau avec une grande surface spécifique, une majorité de grands mésopores et de macropores. Pour répondre à ces critères, les conditions expérimentales ont été choisies en se basant sur les travaux de thèse précédemment réalisés au laboratoire PERSÉE [376]. Pour anticiper la diminution de la taille des pores due à l'étape de revêtement, les paramètres de synthèse ont été choisis de telle sorte à obtenir un aérogel avec des pores plus grands que ceux étant les plus adaptés pour l'application de support de catalyseur des PEMFCs.

Du résorcinol **R** ($C_6H_6O_2$, 99%, Alfa Aesar), du formaldéhyde **F** (CH_2O , 37wt% dans le méthanol, Arcos Organics), de l'eau et du carbonate de sodium **C** (Na_2CO_3 , 99,9999% metal basis, Sigma Aldrich) sont utilisés respectivement comme réactifs, solvant et catalyseur. Le pourcentage de solide en solution est de 5% et les rapports molaires **F/R** et **R/C** sont respectivement de 2 et 300. La solution, mise dans des ampoules de verre, commence à gélifier rapidement. Cependant, le gel est placé dans une étuve à 85°C pendant une semaine afin de s'assurer que sa tenue mécanique soit suffisante pour pouvoir le manipuler. Le séchage supercritique au CO_2 est effectué après avoir procédé à plusieurs échanges de solvant (un échange acétone - eau par jour pendant une semaine) pour éliminer les molécules d'eau présentes dans le gel par diffusion. Une première phase dynamique (flux continu de CO_2 à 37°C et 80 bars) est opérée pendant 1 heure suivie d'une deuxième phase statique (permettant la diffusion de l'acétone de l'intérieur de l'échantillon vers l'extérieur) pendant une autre heure. Enfin, le séchage se termine par une autre phase dynamique de deux heures. Afin de relâcher les tensions dans la structure du gel, une lente dépression isotherme (5 bars.h^{-1}) est effectuée de 80 bars jusqu'à la pression atmosphérique. Pour finir, une pyrolyse est réalisée avec une première montée en température de 2°C.min^{-1} jusqu'à un palier de 2 heures à 250°C. Après cette étape, une seconde montée de température (4°C.min^{-1}) est effectuée jusqu'à un second palier de 30 minutes à 1050°C. Le refroidissement du four se fait par inertie thermique. La totalité de la pyrolyse est réalisée sous un flux d'azote ($1,5 \text{ L.min}^{-1}$). A la fin de cette étape, l'aérogel de carbone est obtenu. Les différentes étapes de la synthèse d'un aérogel de carbone sont données dans la Figure 21.

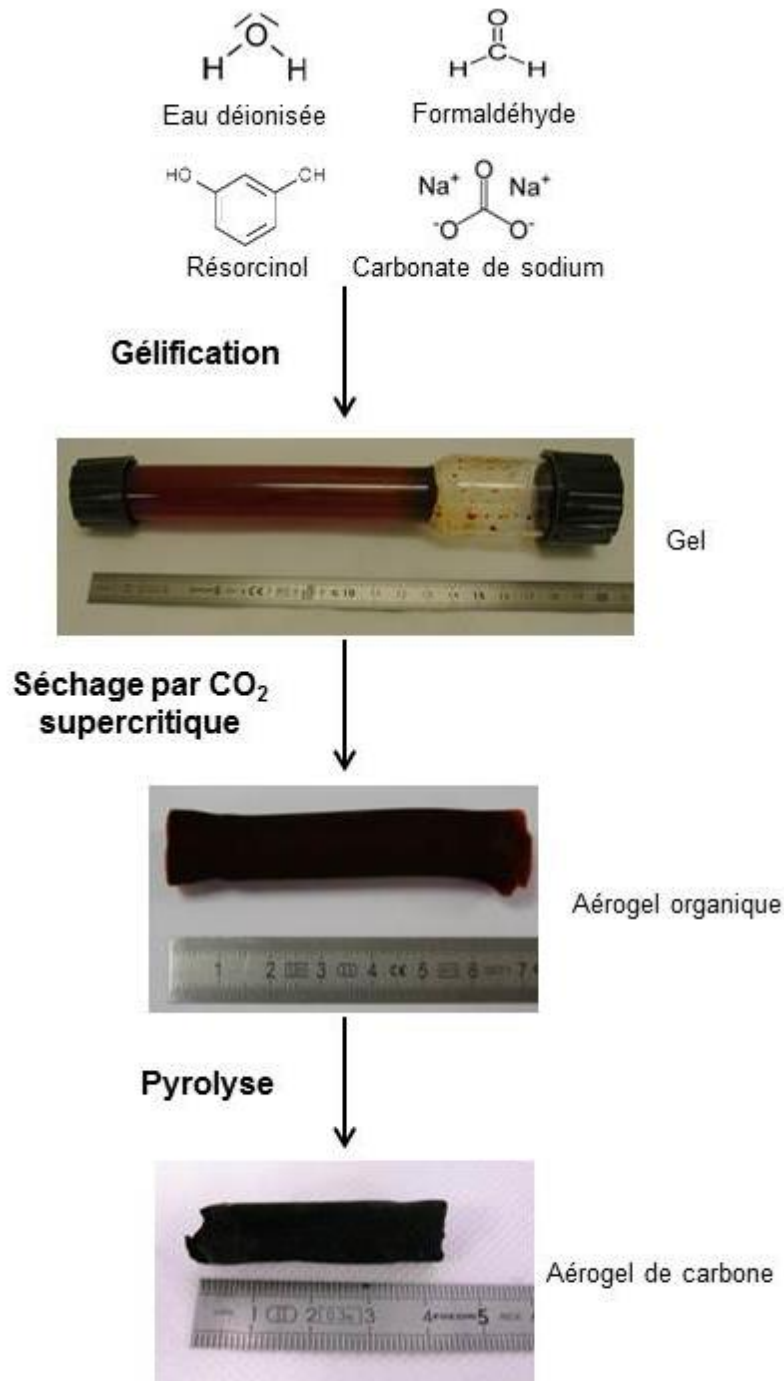


Figure 21 Schéma représentant les différentes étapes de la synthèse d'un aérogel de carbone

Pour finir, l'aérogel de carbone est broyé dans un mortier pendant 15 minutes afin d'obtenir une fine poudre.

1.2. Prétraitements des nanotubes de carbone

Lors de cette étude, un prétraitement est effectué sur les nanotubes de carbone avant de procéder à l'étape de revêtement. Ce prétraitement consiste à effectuer un reflux à l'acide nitrique (HNO₃, 35wt%, VWR) dilué à 5 mol.L⁻¹ pendant 2 h à 105°C. Les nanotubes sont ensuite récupérés par

filtration et lavés à l'eau distillée jusqu'à obtenir un filtrat avec une valeur de pH égale ou supérieure à 5. Pour finir, les nanotubes sont séchés toute une nuit à l'étuve à 100°C.

1.3. Revêtement des carbones par le dioxyde d'étain

1.3.1. Revêtement en milieu acide

Le revêtement effectué se base sur un protocole proposé par Zettl et Han [361]. Ce protocole, repris dans de nombreuses études (*cf.* Chapitre I - 4.4.1, p.63), a été choisi pour différentes raisons. Premièrement, les revêtements obtenus via cette méthode possèdent les caractéristiques voulues (revêtement couvrant et fin, d'épaisseur inférieure à 5 nm). Deuxièmement, ce protocole est facile à mettre en place en laboratoire, sans besoin de grands investissements matériels. De plus, même si certaines précautions sont à prendre, il met en jeu des réactifs relativement peu dangereux et à des prix abordables. Ces derniers arguments sont notamment à prendre en compte pour une possible industrialisation. Le protocole est donné ci-dessous.

Dans un premier temps, le carbone (100 mg) est mélangé dans de l'eau distillée (400 mL). La suspension est agitée à la sonotrode (3 X 5 minutes, 50 W) dans le but d'augmenter la dispersion des carbones dans le solvant aqueux et casser les agglomérats de carbone. Le bécher contenant le mélange carbone/eau est placé dans un cristalliseur rempli d'eau afin d'éviter un échauffement trop important. De plus, pour les mêmes raisons au moins une minute est laissée entre chaque cycle de sonotrode. De l'acide chlorhydrique (HCl, 37wt% reagent grade, Sigma-Aldrich) est ajouté (7 mL) juste après la mise en marche de la sonotrode. A ce moment-là, le pH mesuré est d'environ 0,7. Après cette étape, une quantité définie de précurseur ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%, Alfa Aesar) est ajoutée à la dispersion (10 g pour le protocole proposé par Zettl et Han). Le mélange est agité à température ambiante pendant une heure. La solution est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillée jusqu'à obtenir un filtrat avec une valeur de pH supérieure ou égale à 5. La poudre obtenue est séchée à l'air libre, puis mise à l'étuve à 90°C pendant 6 heures. Pour finir, l'échantillon est broyé dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une fine poudre.

1.3.2. Revêtement en milieu basique

Dans la suite de ce manuscrit, une étude sur l'influence de la valeur du pH sur la qualité du revêtement est effectuée. C'est pourquoi le protocole proposé par Zettl et Han a été modifié afin d'obtenir un milieu réactif avec une valeur de pH basique. Dans ce protocole, le carbone (100 mg) est dispersé dans l'eau grâce à la sonotrode (3 X 5 minutes, 50 W) sans ajout d'acide chlorhydrique. A la fin de cette étape, quelques gouttes de soude NaOH (5 M) sont ajoutées au mélange afin d'obtenir une valeur de pH égale à 11,5. Le précurseur d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%, Alfa Aesar) est ensuite ajouté à la dispersion. Après cette étape la valeur du pH chute brusquement, c'est pourquoi de la soude NaOH (5 M) est à nouveau ajoutée jusqu'à obtenir une valeur de pH égale à 11,5. La valeur du pH est suivie pendant toute la durée de l'agitation. A la fin de l'étape d'agitation, la solution est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillée jusqu'à obtenir un filtrat avec un pH inférieur ou égal à 9. Les dernières étapes (séchage à l'air libre et sous étuve et broyage) sont identiques au protocole initial.

La Figure 22 résume les protocoles des dépôts en milieu acide et basique.

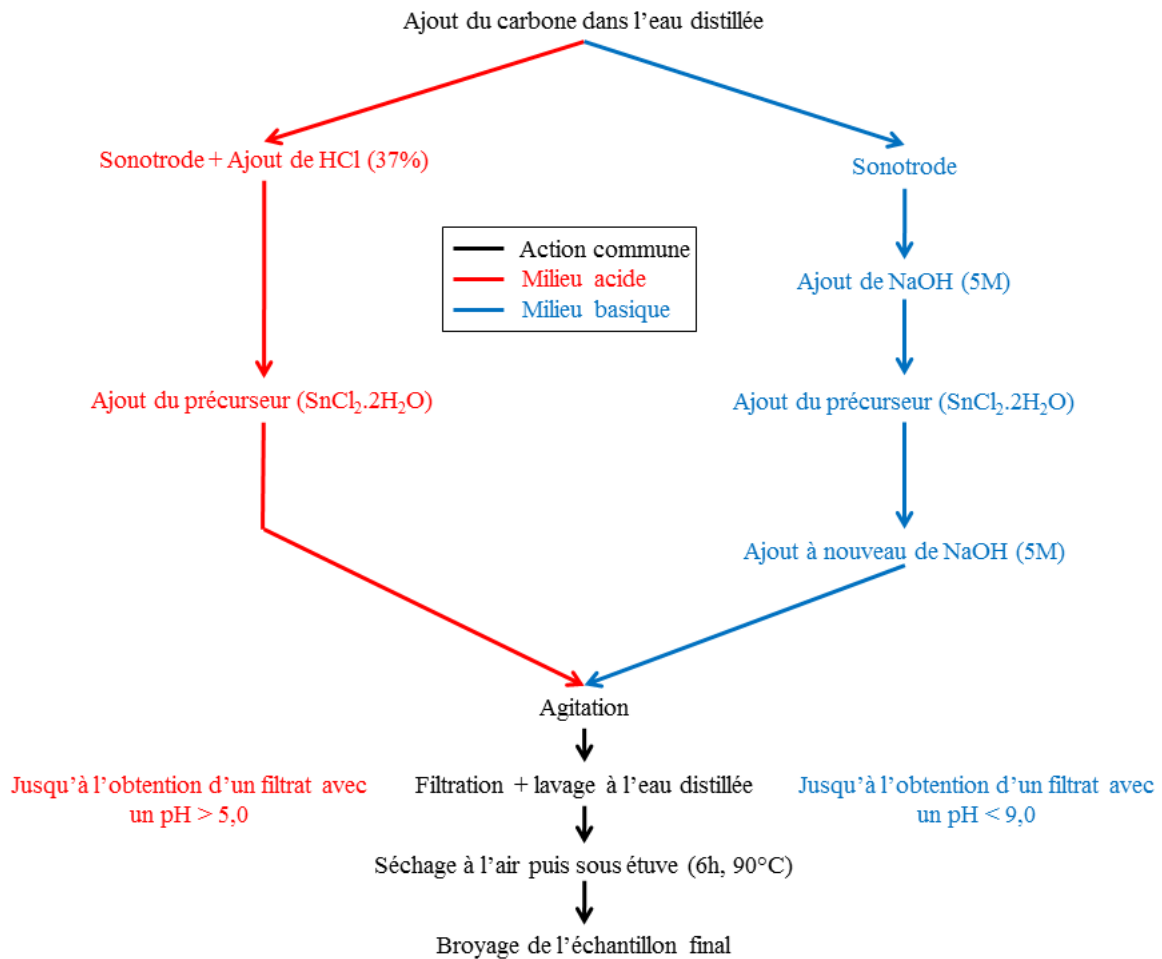


Figure 22 Protocoles de synthèse des revêtements sur carbone en milieu acide et basique

1.4. Dépôt de platine

Deux méthodes de dépôt de nanoparticules de platine ont été étudiées. La première méthode est une méthode polyol modifiée faisant intervenir un sel de platine comme précurseur (H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa Aesar). La seconde méthode est une méthode plasma faisant intervenir le Platine(II) 2,4-pentanedionate, communément appelé $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ($\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, 48wt% de platine minimum, Alfa Aesar). Les protocoles de ces deux méthodes sont présentés ci-dessous.

1.4.1. Méthode polyol modifiée

La méthode polyol modifiée se déroule en 3 étapes. Premièrement, une solution colloïdale de nanoparticules de platine (**solution A**) est synthétisée en milieu basique ($\text{pH} = 12,0$) par la réduction du sel de platine (H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa Aesar) dans un mélange équimolaire d'eau et d'éthylène glycol [377], [378]. L'éthylène glycol (Rotipuran[®], Roth) est utilisé à la fois pour solubiliser et réduire le précurseur métallique puis stabiliser les nanoparticules formées [77]. Le mélange mis sous agitation magnétique est chauffé par reflux à 160°C pendant 3 heures sous argon (99,99%, Messer) puis refroidi par inertie thermique pendant au moins 3 heures, toujours sous un flux d'argon.

Deuxièmement, le support (carbone brut ou carbone revêtu de dioxyde d'étain) est mélangé dans une solution équivolumique d'eau et d'éthylène glycol (**solution B**). La quantité de support ajouté est calculée afin d'obtenir un chargement massique en platine de 40%. Le mélange est agité à la sonotrode afin d'obtenir une meilleure dispersion.

Troisièmement, **les solutions A et B** sont mélangées puis la valeur du pH est ajustée à 3,0 par ajout d'une solution de H_2SO_4 (0,5 M) afin de favoriser l'attraction électrostatique entre les particules de platine et le carbone [78] ou le dioxyde d'étain [379], [380]. La solution finale est ensuite laissée au moins pendant 12 heures sous air et sous agitation magnétique puis filtrée et lavée à l'eau ultra-pure. La dernière étape consiste à sécher la poudre obtenue à 110°C pendant 1 heure.

Un des avantages de cette méthode est qu'il est possible d'utiliser le même batch de nanoparticules de platine (**solution A**) pour différents supports. Dans ce cas, l'étude de l'influence du support (morphologie, structure, chimie de surface) sur la taille et la dispersion des nanoparticules est plus précise puisqu'elle ne tient pas compte de la façon dont ces nanoparticules ont été synthétisées.

Les dépôts de platine via la méthode polyol modifiée sur les carbones bruts et revêtus ont été réalisés au Laboratoire Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble.

1.4.2. Méthode plasma

Des dépôts de nanoparticules de platine ont aussi été réalisés sur des aérogels de carbone bruts et revêtus de dioxyde d'étain via une méthode plasma. Cette méthode originale et innovante n'a été que très peu utilisée dans la littérature. Nous pouvons tout de même citer les études proposées par Laurent-Brocq *et al.* [82], Pireaux *et al.* [381], Merche *et al.* [83] ou encore Brault [382], [383]. Laurent-Brocq *et al.* [82] ont mis en avant le double intérêt de l'environnement plasma pour le dépôt de nanoparticules de platine sur un noir de carbone. Premièrement, il permet de transformer le précurseur en platine métallique par décomposition thermique. Deuxièmement, le plasma change la surface du carbone en créant des défauts de surface et de nouvelles fonctions chimiques. Selon les auteurs, ces changements de surface serviraient à des sites d'ancrage pour la nucléation des nanoparticules de platine.

Nos travaux sont basés sur ces références même si plusieurs différences expérimentales sont à noter (pression, température, géométrie du réacteur, gaz utilisés, ...). De plus, à notre connaissance, aucune étude portant sur le dépôt de nanoparticules de platine sur des supports composites SnO_2 -C ou SnO_2 seul via cette méthode n'a été recensée. Les paragraphes suivants présentent les différentes étapes de cette méthode.

1.4.2.1. Préparation du mélange précurseur-support

La première étape consiste à mélanger le précurseur avec le support (aérogel de carbone brut ou revêtu) avec pour objectif d'obtenir un mélange où le précurseur est dispersé au maximum à la surface et dans la porosité du support. Plus la dispersion sera bonne, plus le dépôt final de platine sera homogène. Le précurseur de platine utilisé est le Platine (II) acétylacétonate (Figure 23), noté par la suite $Pt(acac)_2$, $(Pt(C_5H_7O_2)_2)$, 48wt% de platine minimum, Alfa Aesar).

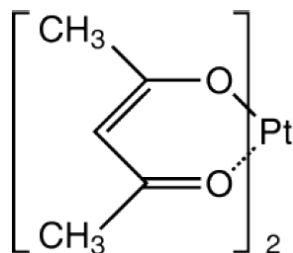


Figure 23 Formule du précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$

La quantité de matière du support mise en jeu est de 50 mg. La quantité de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ est calculée pour obtenir un échantillon final avec une teneur en platine de 40% massique. Les calculs sont effectués en supposant que la totalité du précurseur réagisse.

Dans un premier temps, le précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$, sous forme de poudre jaune, est plongé dans de l'acétone puis placé dans un bain à ultrason (180 W) pendant 10 minutes afin d'être totalement dissous. Par la suite, le support est ajouté au mélange qui est remplacé aux ultrasons pendant 10 minutes (180 W). La solution est placée en bain marie à 60°C sous agitation magnétique jusqu'à évaporation totale de l'acétone (la température d'évaporation de l'acétone est égale à 56°C). Le mélange obtenu est ensuite broyé dans un mortier afin d'obtenir une fine poudre.

1.4.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé lors du dépôt de nanoparticules de platine via la méthode plasma est donné ci-dessous (Figure 24). Différentes expériences ont été réalisées grâce à ce système dans le but d'étudier l'influence de la puissance électrique du plasma, de la nature du gaz plasmagène, de la durée du traitement sur la qualité du dépôt des nanoparticules de platine. Même s'il présente des résultats prometteurs [82], l'oxygène n'a pas été utilisé afin de ne pas oxyder le carbone, particulièrement sensible en présence de nanoparticules de platine. Deux autres gaz chimiquement inertes (l'ALPHAGAZ™ 1 Argon, 99,999%, Air Liquide et l'ALPHAGAZ™ 2 Hélium, 99,9999%, Air Liquide) ont été utilisés comme gaz plasmagènes.

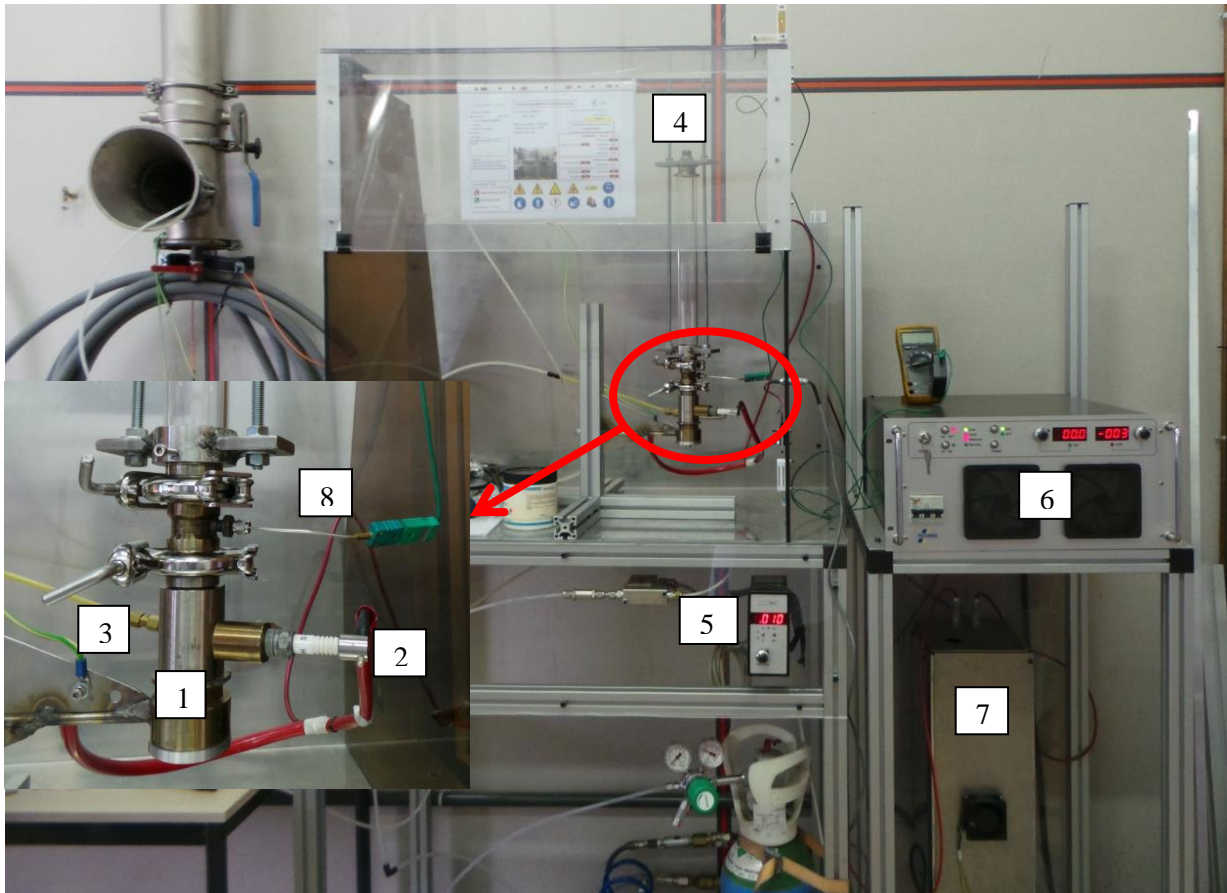


Figure 24 Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts de nanoparticules de platine via la méthode plasma

Le dispositif expérimental est composé des éléments suivants :

- **Un réacteur (1)** en acier inoxydable. Les éléments d'alliage sont principalement du chrome, du nickel et du molybdène.
- **Une bougie (2)** qui génère un arc électrique pour le plasma.
- **Une arrivée de gaz plasmagène (3)** qui est située en amont de la formation de l'arc électrique. Les objectifs de cet apport de gaz sont multiples : (i) souffler l'arc électrique jusqu'au réacteur (1) afin d'en augmenter la longueur, (ii) contrôler l'environnement gazeux au niveau de la zone de dépôt de platine (absence d'oxygène, atmosphère chimiquement neutre) et (iii) mélanger les poudres grâce à l'écoulement gazeux et ainsi rendre le dépôt plus homogène.
- **Le haut du réacteur (4)** ouvert qui permet l'évacuation et une circulation constante du gaz.
- **Un débitmètre massique (5)** pour permettre le contrôle du débit de gaz plasmagène. Le débitmètre est étalonné pour l'argon entre 0 et 1000 NL.h⁻¹ (normaux litres par heure). Une correction du débit réel doit être faite lors des essais à l'hélium via un facteur de correction fonction du gaz utilisé et du gaz d'étalonnage.

- **Une source de courant électrique SR-15-R-10000 (société TECHNIX) (6)** dont le courant de sortie peut être contrôlé entre 0 et 660 mA et dont la tension de l'arc peut varier de 0 à 15 kV.
- **Des résistances de Ballast (7)** de 1 k Ω chacune, insérées en série pour une résistance totale théorique de 2 k Ω , qui protègent la source électrique d'éventuels courts-circuits au niveau des électrodes plasma. Des mesures expérimentales ont permis de déterminer la résistance réelle estimée à 2020 Ω . Cette valeur expérimentale a été retenue pour les calculs de puissance électrique dans le plasma.
- **Un thermocouple (8)** permettant la mesure de la température du gaz en sortie de réacteur après l'extinction de l'arc électrique (des interférences électromagnétiques dues au plasma ne permettent pas la mesure de température lors de la présence de l'arc électrique). Ainsi, la valeur mesurée de température est sous-estimée, d'autant plus que le thermocouple est placé au-dessus du réacteur et non à l'endroit où est traité la poudre.

Le mélange sous forme de poudre Pt(acac)₂-support est placé dans le bas du réacteur (1) au plus proche de la sortie de l'arc électrique afin d'être au plus proche de la zone de formation du plasma. L'objectif est que l'arc électrique passe au voisinage du mélange (cf. Figure 25) pour que le Pt(acac)₂ réagisse au maximum et se transforme de manière homogène.

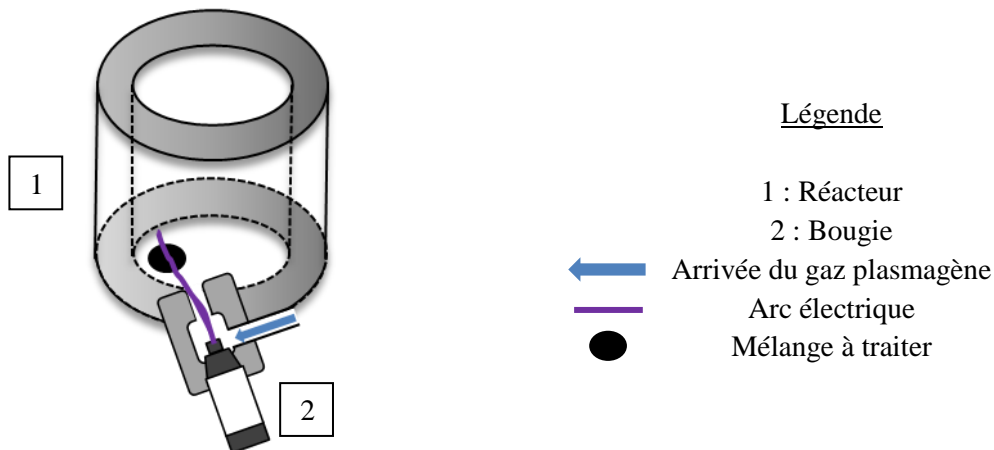


Figure 25 Schéma représentant le passage de l'arc électrique au voisinage de la poudre à traiter dans la partie basse du réacteur

Une expérimentation plasma commence avec la génération de l'arc électrique et se finit avec son extinction. Après l'arrêt de l'expérience, un débit de gaz (le même que celui utilisé lors de l'expérimentation) fixé à 10 NL.h⁻¹ est appliqué dans le but de refroidir plus rapidement le système et que la poudre, contenant du platine, ne soit pas en contact avec de l'oxygène, car, en température, le carbone supportant des nanoparticules de Pt s'enflamme au contact de l'oxygène. Afin d'accélérer le refroidissement du système, de l'air comprimé est envoyé sur les parois extérieures du réacteur. Une fois le réacteur refroidi, la poudre est récupérée en enlevant les parties supérieures du réacteur. Les différentes parties du réacteur sont nettoyées à l'acétone, sauf les joints en NBR nettoyés à l'éthanol.

2. Caractérisations physico-chimiques

2.1. Caractérisations morphologiques

2.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

De l'imagerie par microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour visualiser la morphologie des différents échantillons. Pour cela, un modèle Supra 40 (ZEISS), avec une colonne Gemini exploité à 3,00 kV, est utilisé. Les échantillons, sous forme de grains formant une poudre, sont collés à des plots en aluminium grâce à une laque d'argent (Agar Scientific). Les échantillons sont placés à l'étuve à 55°C pendant une nuit afin d'éviter les pollutions dans la colonne via l'évaporation du solvant de la laque d'argent. Les images sont prises en utilisant le détecteur « Inless » en mode électrons secondaires.

Pour chaque échantillon, trois parties distinctes sont prélevées et déposées sur les plots. De nombreux grains sont observés à des grossissements allant de X 2500 à X 200000 afin d'avoir une vision la plus précise possible de l'homogénéité et de la morphologie des échantillons. Pour la première partie, trois grains sont observés. Au minimum deux zones sont observées sur le premier grain (plus de zones sont observées en cas d'inhomogénéité) et une zone sur les deux autres grains. Pour les deux autres parties, une zone sur au minimum trois grains différents est étudiée. Ce qui fait un total de 10 zones différentes observées pour chaque échantillon.

2.1.2. Microscope électronique à transmission (MET)

De l'imagerie par microscope électronique en transmission (MET) a aussi été effectuée sur certains échantillons. Le MET utilisé lors de cette étude est un JEOL 2010 à un filament LaB6 fonctionnant à 200 kV avec un détecteur rétractable SDD Centurio. Les échantillons ont été observés avec le mode BF (Bright field) avec une résolution point par point de 0,19 nm, éventuellement couplé avec des analyses XEDS pour vérifier la composition locale des échantillons.

Les imageries MET ont permis entre autres de déterminer le diamètre moyen des particules de platine déposés sur les différents supports (carbones bruts ou carbones revêtus). Seules les nanoparticules isolées, bien définies, ont été prises en compte et un nombre minimum de 100 mesures ont été effectuées sur chaque échantillon. Pour chaque échantillon, une dizaine de clichés au minimum a été utilisée pour déterminer ces valeurs.

Les clichés MET présentés ont été réalisés au Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble. Les mesures de la taille des nanoparticules ont été effectuées avec le logiciel imageJ au laboratoire PERSÉE par mes soins.

2.1.3. Sorption d'azote

Pour obtenir des données complémentaires sur les morphologies des échantillons, des analyses de sorption d'azote ont été effectuées sur un appareil ASAP 2020 (MICROMERITICS). Les échantillons ont d'abord été dégazés (10 h à 90°C en vide primaire puis 10 h à 90°C en vide secondaire). Cette température de dégazage a été choisie afin de ne pas modifier la morphologie et la structure du dioxyde d'étain [384]. Afin de pouvoir comparer les composites de dioxyde d'étain - carbone avec les carbones bruts, les mêmes conditions opératoires sont gardées pour tous les échantillons.

Les surfaces spécifiques ont été calculées sur la base du modèle BET (du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmett et Teller) [385]. Ces derniers ont réussi à définir une équation, vérifiée pour les basses pressions relatives, reliant la quantité de gaz adsorbée n^a à la pression relative $\frac{p}{p^\circ}$ (Équation 32).

$$\frac{\frac{p}{p^\circ}}{\frac{n^a}{m^s} \left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right)} = \frac{1}{\frac{n_m^a}{m^s} C} + \left(\frac{C-1}{\frac{n_m^a}{m^s} C}\right) * \frac{p}{p^\circ}$$

Avec $\frac{p}{p^\circ}$ la pression relative n_m^a la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon d'une couche monomoléculaire
 n^a la quantité de gaz absorbée C constante liée à l'énergie d'adsorption de la couche et de l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable
 m^s masse de l'adsorbant

Équation 32

Il existe deux inconnues dans cette équation (C et $\frac{n_m^a}{m^s}$) qu'il est possible de déterminer en traçant $\frac{\frac{p}{p^\circ}}{\frac{n^a}{m^s} \left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right)}$ en fonction de $\frac{p}{p^\circ}$. Ceci donne une fonction linéaire. En calculant la pente s de la droite obtenue ainsi que l'ordonnée à l'origine b , il est possible de remonter aux valeurs de C (Équation 33) et de $\frac{n_m^a}{m^s}$ (Équation 34) et ainsi calculer la valeur de la surface spécifique $a(\text{BET})$ de l'échantillon (Équation 35)

$$C = \frac{s}{b} + 1$$

Équation 33

$$\frac{n_m^a}{m^s} = \frac{1}{b C}$$

Équation 34

$$a(\text{BET}) = 0,097 \frac{n_m^a}{m^s}$$

Avec $a(\text{BET})$ en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $\frac{n_m^a}{m^s}$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

Équation 35

Plusieurs critères doivent être respectés pour pouvoir utiliser cette méthode. Premièrement, on remarque via l'Équation 32 que l'expression $\frac{n^a}{m^s} \left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right)$ croit en même temps que $\frac{p}{p^\circ}$. Cette observation permet de limiter les points expérimentaux utilisés. Deuxièmement, il est nécessaire que la valeur $\frac{n_m^a}{m^s}$ calculée soit comprise dans l'intervalle des valeurs $\frac{n^a}{m^s}$ utilisées pour le calcul. Pour finir, la valeur C obtenue doit être positive et idéalement comprise entre 50 et 200.

Le volume poreux total est calculé à partir du volume total de gaz adsorbé. Les distributions de tailles de pores (DTP) sont calculées en appliquant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [386]. Une comparaison des DTP obtenues en prenant la partie adsorbée et désorbée a été effectuée sur différents types de carbone. Un exemple de comparaison est donné dans la Figure 26 où l'on voit les DTP du noir de carbone ENSACO350G obtenues via les branches d'adsorption et de désorption.

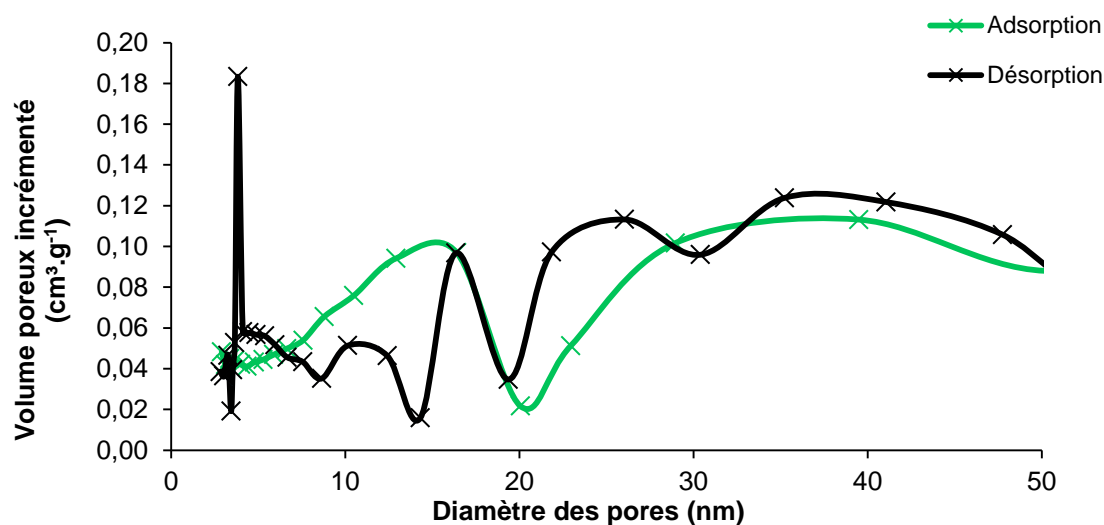


Figure 26 Distributions de la taille de pores du noir de carbone ENSACO350G obtenu par la méthode BJH en prenant la branche d'adsorption ou de désorption

Comme on peut le voir sur cette figure, la DTP issue de la partie désorbée présente un pic fin et intense centré à 3,8 nm. Ce genre de pic, non visible sur la DTP issue de la partie adsorbée, ne représente pas de porosité de l'échantillon. Il est plutôt caractéristique d'effets de contraintes de traction dues à des phénomènes de condensation capillaire sur les pores de diamètres inférieures à 4 nm se traduisant par des effets réversibles d'adsorption et de désorption qui ne conduisent pas à l'apparition d'hystérésis [387]. C'est pourquoi, il a été choisi de présenter les DTP des échantillons obtenues sur la partie des isothermes correspondant à l'adsorption.

Pour finir, la méthode BJH est réputée pour ne pas être fiable pour les diamètres de pores les plus petits [387], c'est pourquoi le volume microporeux est calculé à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) en prenant en compte les pores avec un diamètre inférieur ou égal à 20 Å.

Les mesures de sorption d'azote des échantillons sont réalisées à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Le traitement des données brutes est effectué au laboratoire PERSÉE par mes soins.

2.2. Caractérisations structurales

2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été majoritairement effectuées en utilisant un diffractomètre pro X'Pert, Philips (Cu K α , $\lambda = 1,5405$ Å). Le diffractomètre a été utilisé à 45 kV et 30 mA. Les données ont été recueillies avec un pas de 0,05 ° sur un intervalle de 20 ° à 90 ° en mode 2 θ . Les diagrammes obtenus ont ensuite été traités via le logiciel HighScore.

Seules les mesures de DRX sur les électrocatalyseurs synthétisés via la méthode polyol modifiée ont été effectuées au Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble en utilisant un diffractomètre PANanalytical X'Pert Pro (Cu K α , $\lambda = 1,5418$ Å). Le diffractomètre a été utilisé à 45 kV et 40 mA.

Les tailles des cristallites de dioxyde d'étain ou de platine ont été estimées via la formule de Debye Scherrer (Équation 36).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos\theta}$$

Avec

- d = taille des cristallites (Å)
- k = facteur de correction (ici k = 0.89)
- λ = longueur d'onde incidente (Å)
- H = largeur du pic à mi-hauteur (radian)
- Θ = angle incident (radian)

Équation 36 Équation de Debye Scherrer

2.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été effectuée sur un spectromètre Jobin Yvon T64000. La source utilisée est un laser argon ionisé (Ar⁺) qui présente une longueur d'onde d'émission de 514 nm produisant une puissance de 2 mW. Chaque échantillon a été analysé sur cinq zones. Le temps et la puissance ont été adaptés pour chaque échantillon. La courbe finale correspond à la moyenne des cinq spectres mesurés.

Les spectres obtenus ont été normalisés avec l'intensité mesurée de la raie caractéristique de la maille de graphite (à environ 1585 cm⁻¹). La caractérisation Raman sur des échantillons de carbone peut entraîner l'apparition de cinq raies (cf. Tableau 10) [388]. C'est pourquoi tous les spectres ont été réalisés entre des intervalles incluant ces raies.

Bande	Décalage Raman	Mode de vibration
G	1585 cm ⁻¹	Maille parfaite de graphite
D1	1350 cm ⁻¹	Défauts de la maille de graphite (bords de la maille)
D2	1610 cm ⁻¹	Défauts de surface de la maille de graphite
D3	1495 cm ⁻¹	Carbones amorphes
D4	1190 cm ⁻¹	Polyènes, impuretés ioniques

Tableau 10 Modes de vibrations pouvant être observés sur des supports carbonés par spectroscopie Raman – tableau issu de la source [388]

La taille moyenne des nanocristallites de graphite dans le plan (L_a) est calculée suivant la formule de Knight et White [389].

$$L_a \text{ (nm)} = 4,4 * (\text{Aire}_{\text{bande G}} / \text{Aire}_{\text{bande D1}})$$

Équation 37

Due à la proximité des raies G et D2, une déconvolution (via le logiciel LabSpec) est nécessaire afin de déterminer la valeur de l'aire de la bande G.

La valeur L_a donne des informations sur le degré d'organisation des carbones. En effet, plus la valeur de L_a est élevée (faible), plus le carbone est organisé (désorganisé). Cela nous permet à la fois de comparer le degré d'organisation des différents carbones bruts mais aussi d'obtenir des informations sur les modifications structurelles engendrées par les tests de vieillissement accélérés sur les électrocatalyseurs qui seront présentés à la fin de ce chapitre.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées au Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble.

2.2.3. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont effectuées sur un appareil TGA-50 (Shimadzu) avec une précision de 0,1 mg. L'analyse se fait sous air jusqu'à 600°C (montée de 2°C.min⁻¹) avec un maintien à cette température de 30 minutes.

Les mesures d'analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand.

2.3. Caractérisations chimiques

2.3.1. Énergie dispersive en rayon X (EDX)

La composition chimique en volume a été analysée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) en utilisant un microscope électronique à balayage Philips XL30 fonctionnant à 15 kV sous atmosphère contrôlée (0,5 mbar). Les analyses sont effectuées sous forme de pointés qui donnent des informations sur la présence et le pourcentage relatif des éléments sur une poire d'interaction d'une profondeur comprise entre 0,9 et 3,3 µm (valeurs calculées respectivement pour du SnO₂ brut et du C brut). Les spectres sont ensuite analysés via le logiciel Esprit (Bruker).

Les mesures sont effectuées sur les mêmes échantillons (mêmes plots utilisés) que ceux ayant servis pour l'analyse MEB présentée précédemment (*cf.* Chapitre II - 2.1.1, p.76). Ainsi, les trois parties distinctes sont analysées avec au minimum un pointé effectué sur deux grains différents de chaque partie. De plus, plusieurs pointés sont effectués sur quelques grains afin de juger de l'homogénéité (ou de l'inhomogénéité) chimique des échantillons.

Cependant, les résultats obtenus sont à analyser avec une certaine prudence. En effet, les mesures d'EDX sont normalement réalisées sur des matériaux compacts et plats (voire polis), ce qui n'est absolument pas le cas de nos échantillons. De plus, ces mesures ne permettent pas d'identifier certains éléments chimiques (éléments à petits numéros atomiques tels que H, He, Li, Be ou B). Pour finir, les valeurs mesurées sur d'autres éléments légers tels que le carbone et l'oxygène (qui sont présents dans nos échantillons) possèdent de plus grandes incertitudes [390]. Ainsi, les valeurs mesurées peuvent être utilisées à titre qualitatif (vérification de la présence ou non d'éléments chimiques) ou au maximum à titre semi-quantitatif (comparaison des pointés des mêmes échantillons, voire comparaison des échantillons entre eux). Dans le second cas, il est nécessaire d'être extrêmement prudent sur les conclusions avancées à cause des grandes incertitudes.

2.3.2. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La composition chimique de surface a été analysée par spectroscopie photoélectronique X (XPS) en utilisant un système Thermo Scientific K-alpha. Le spectromètre est équipé d'une source de photons-X Al K α et une énergie flood-gun est utilisée afin de compenser les charges. La taille du spot ellipsoïde est d'environ 350 µm X 800 µm. Les échantillons (sous forme de poudre) posés sur un scotch de carbone (Agar Scientific). Une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier que la mesure analyse seulement l'échantillon (et non aussi une partie du scotch). Les échantillons sont placés dans une antichambre afin de dégazer 24 heures avant l'analyse. Les spectres obtenus sont ensuite analysés via le logiciel Thermo advantage.

Quatre mesures sur des zones différentes sont effectuées sur chaque échantillon afin de vérifier l'homogénéité des échantillons. Les valeurs données correspondent à la moyenne de ces quatre mesures.

2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est effectuée sur l'appareil Tensor27 (Bruker). Un laser hélium-néon envoie une onde monochromatique d'une longueur d'onde de 633 nm qui est ensuite modulée via un Interferomètre (Rocksolid™). L'échantillon sous forme de poudre est déposé sur un cristal de germanium (Pike Technology®) ; la mesure est effectuée en mode réflexion totale atténuée (ATR). L'analyse est effectuée en 256 scans entre 4000 et 600 cm⁻¹ à une vitesse de 4 cm⁻¹. Cette gamme de nombre d'ondes correspond à l'énergie des IR moyens et les énergies mesurées correspondent aux modes de rotation-vibration des liaisons. Les spectres obtenus sont analysés via le logiciel OPUS (Bruker Optics).

2.3.4. Mesure du PZC (Point Zero Charge) des carbones bruts

Le protocole de mesure du PZC des carbones bruts est basé sur celui proposé par l'ASTM (American Society for Testing and Materials), (protocole ASTM n° D1512 – 95) [391].

Cette mesure consiste à ajouter 0,750 g de carbone dans 10 mL d'eau avec quelques gouttes d'acétone pour faciliter la dispersion du carbone. Après avoir alterné agitation magnétique (1500 rpm) et agitation sous ultrason (une minute pour chaque agitation, la manipulation a été répétée trois fois pour une agitation totale de six minutes), la valeur du pH du mélange est mesurée sous faible agitation magnétique (300 rpm) jusqu'à stabilisation de la valeur qui est alors considérée comme la valeur du PZC.

Afin de valider ce protocole, la mesure a d'abord été effectuée sur un noir de carbone (ENSACO350G) dont le fournisseur avait donné la valeur du PZC.

2.3.5. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Des mesures de spectroscopie d'absorption atomique (SAA) sont effectuées sur les électrocatalyseurs synthétisés afin de connaître leur teneur en platine. Pour cela, 5,0 mg d'électrocatalyseurs sont dispersés dans 1,0 mL d'un mélange, appelé « eau régale », HCl/HNO₃ (HCl 30% et HNO₃ 65% - Suprapur®, Merck) en proportion 3:1 en volume. Le mélange est laissé pendant une nuit à 60°C. L'ensemble est centrifugé afin de récupérer seulement la partie liquide qui est ensuite diluée dans de l'eau ultra-pure afin d'obtenir un volume de 10 mL. L'échantillon est alors injecté dans un spectromètre PinAAcle 900F (Perkin Elmer) avec un mélange air/acétylène. La quantité de platine est déterminée à l'aide du logiciel Syngistix en se basant sur la courbe d'étalonnage préalablement obtenue par l'intermédiaire de solutions de platine étalon.

Les mesures de spectroscopie d'absorption atomique ont été effectuées au Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble.

3. Mesures de conductivité électrique

La cellule de conductivité a été conçue au laboratoire PERSÉE. Elle se compose de deux électrodes de cuivre d'un centimètre de diamètre, entourées par un corps en Téflon isolant (Figure 27).

L'échantillon à mesurer (sous forme de poudre) est déposé entre les deux électrodes de cuivre. La cellule est alors reliée à un potentiostat Biologic HCP-803 puis placée dans une presse (Figure 28).



Figure 27 Les électrodes de cuivre et le corps en Téflon utilisés lors des mesures de conductivité électrique

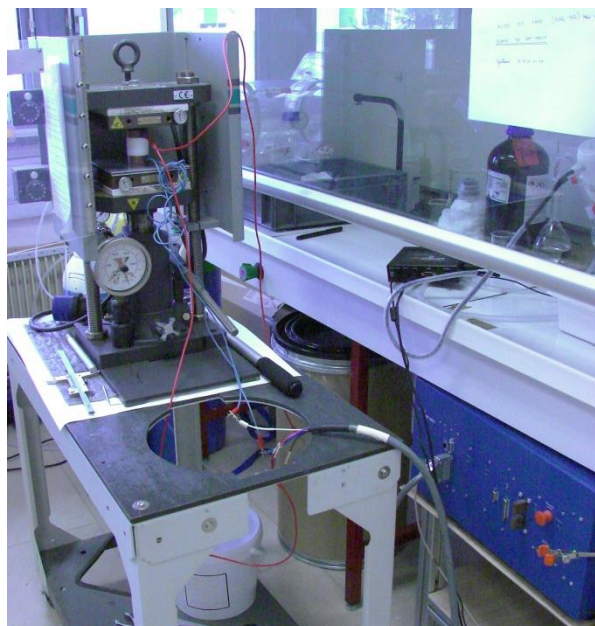


Figure 28 Montage global utilisé pour les mesures de conductivité électrique

Avant chaque série de mesures, les électrodes de cuivre sont nettoyées avec de l'acide chlorhydrique (HCl, 37wt% reagent grade, Sigma-Aldrich) car cet acide a la propriété de dissoudre rapidement les oxydes de cuivre. Un nettoyage à l'acétone est ensuite effectué afin d'éliminer le surplus d'acide car celui-ci peut aussi réagir avec le cuivre (cinétique de réaction extrêmement lente). Un nettoyage de ce type est aussi effectué entre chaque mesure d'une même série. Pendant ce temps, le corps en Téflon est placé dans un béccher rempli d'acétone puis passé aux ultrasons et nettoyé en passant un papier dans son milieu.

Le protocole de mesure, issu d'un protocole fourni par Nanocyl est détaillé ci-dessous. Les conductivités électriques des échantillons sont mesurées en appliquant 0 et 637 kg.cm⁻², ce qui correspond respectivement à une masse appliquée de 0 tonne et 0,5 tonne. Les valeurs de masse appliquée sont données par l'appareil de mesure de la presse. A la valeur de 0 tonne, le contact entre les électrodes et l'échantillon ainsi que celui entre les différents grains de l'échantillon est jugé correct. Plusieurs études ont mis en avant le rôle de la pression exercée sur la poudre sur les mesures de conductivité électrique [208], [392]–[394], il est donc nécessaire de toujours appliquer les mêmes pressions sur les différents échantillons.

Trois intensités de courant différentes (-105 mA, 105 mA et 400 mA) sont appliquées pour les deux pressions afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Ces intensités de courant sont pilotées via le logiciel EcLab. La tension de sortie correspondante à l'intensité de courant envoyée est mesurée et la conductivité électrique est alors calculée suivant l'Équation 38. Les mesures sont réalisées à température ambiante.

$$\sigma = \frac{e * I}{U * S}$$

Avec σ = Conductivité électrique (S.cm⁻¹) U = Tension mesurée (V)
 e = Épaisseur de l'échantillon (cm) S = Surface des électrodes (cm²)
 I = Intensité de courant appliquée (A)

Équation 38 Calcul de la conductivité électrique

Au vu des faibles quantités d'échantillon récupérées après l'étape de revêtement, une étude portant sur la quantité de matière minimale à mettre en jeu a été effectuée. Il s'avère que la mesure doit être faite sur au moins 50 mg de matière pour avoir un recouvrement total des électrodes et une épaisseur jugée suffisante. Il a été décidé de garder cette masse pour tous les échantillons (même les carbones avant l'étape de revêtement) afin d'avoir des conditions de mesure identiques. Des mesures de reproductibilité ont été menées sur les carbones bruts. Les valeurs données sur ces matériaux sont estimées à plus ou moins 0,3 S.cm⁻¹ (0,5 S.cm⁻¹ pour les nanotubes de carbone).

Avant chaque nouvelle série de mesure sur de nouveaux échantillons, une mesure préliminaire est effectuée sur un noir de carbone (ENSACO350G) dont les valeurs de conductivité électrique sont connues afin de vérifier le bon fonctionnement de la cellule.

4. Caractérisations électrochimiques en électrode tournante

Dans le cadre de cette thèse, les performances électrochimiques initiales ainsi que la durabilité d'électrocatalyseurs ont été déterminées sur électrode à disque tournant (RDE pour Rotating Disk Electrode) en milieu liquide. Ces mesures permettent de déterminer la surface électrochimique active de platine (notée S_{pt}) mais aussi l'activité surfacique (SA) et massique (MA) des électrocatalyseurs.

Les caractérisations électrochimiques initiales ainsi que celles faites au cours des tests de vieillissement accéléré présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble. Les calculs et les analyses des résultats ont été effectués au laboratoire PERSÉE par mes soins.

4.1. Présentation de la cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée lors de cette étude est présentée ci-dessous (Figure 29).

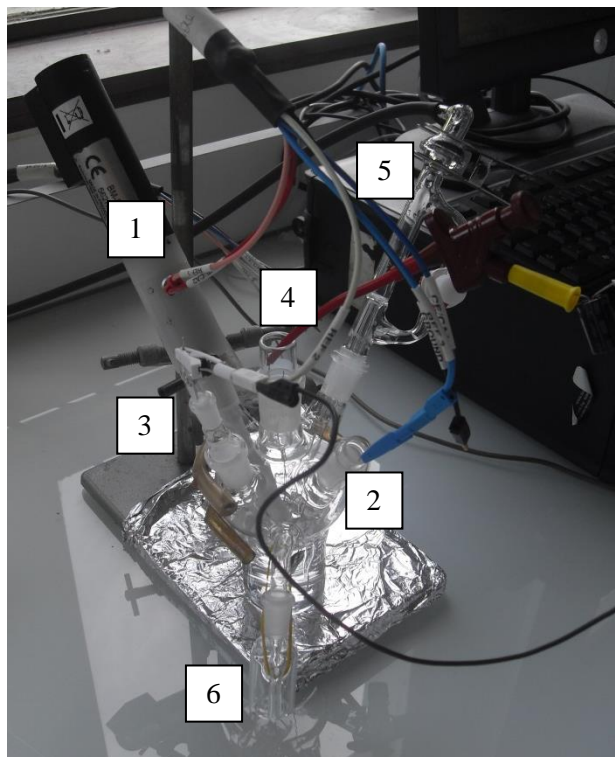


Figure 29 Photographie de la cellule électrochimique

La verrerie utilisée est plongée au minimum douze heures avant utilisation dans de l'acide de Caro (mélange équimolaire de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$), afin d'éliminer toute trace de matière organique puis rincée abondamment à l'eau ultra-pure. La cellule est composée des éléments suivants :

- **Une électrode de travail (1)** constituée d'une électrode à disque tournant en carbone vitreux d'une surface géométrique de $0,196 \text{ cm}^2$, sur laquelle le matériau électrocatalyseur est déposé (*cf.* ci-dessous).
- **Une contre électrode (2)** en carbone vitreux.
- **Une électrode de référence (3)** réversible à hydrogène (RHE). Un capillaire de Luggin a été utilisé de telle sorte à limiter au maximum la chute ohmique.
- **Un fil de platine (4)** connecté à l'électrode de référence à l'aide d'un pont capacitif afin de filtrer le bruit haute-fréquence du au réseau électrique du bâtiment.
- **Une arrivée de gaz (5)** permettant d'injecter le gaz au sein de la cellule soit en bullage dans ou au-dessus l'électrolyte.
- **Un bulleur (6)** afin de permettre l'évacuation des gaz et de vérifier l'étanchéité de la cellule.

La cellule électrochimique est déposée dans un support à double paroi relié à un bain thermostaté afin de réaliser les manipulations électrochimiques avec une température qui soit toujours contrôlée (25°C ou 80°C).

La cellule est remplie avec un électrolyte constitué d'une solution d'acide perchlorique HClO_4 concentrée à 0.1 M. De nombreuses études utilisent un électrolyte constitué d'acide sulfurique H_2SO_4 dilué [185], [327], [328], [332], [395], [396]. Cependant, il a été remarqué que les activités mesurées d'un même électrocatalyseur dans l'acide sulfurique sont plus faibles que celles mesurées dans l'acide perchlorique [58]. Ceci peut être expliqué par l'adsorption d'anions (bi)sulfate à la surface du platine (notamment sur les plans cristallins (111)). De plus, les tests de durabilité sur des électrocatalyseurs Pt/C effectués dans de l'acide sulfurique présentent de moins bons résultats à cause de la formation de complexes entre le platine et le soufre qui se dissolvent facilement dans le milieu [397].

4.2. Préparation de l'électrode de travail et de l'encre catalytique

Les électrodes de travail sont polies (pate diamantée de 1 μm) dans le but d'obtenir des surfaces les plus planes possibles puis lavées successivement à l'acétone, éthanol et à l'eau ultra-pure.

Les encres catalytiques ont été formulées comme suit. Une suspension composée du catalyseur, une solution contenant du Nafion[®] (5% massique Nafion[®] perfluorinated-sulfonic acid solution-Aldrich), d'eau ultra-pure et d'isopropanol (23% massique, Roth $\geq 99,5\%$) est préparée. La quantité de Nafion[®] a été normalisée par la masse du support afin d'avoir pour chaque échantillon un rapport égal à $0,3 \text{ g}_{\text{Nafion}^{\text{®}}} \cdot \text{g}_{\text{support}}^{-1}$. Le mélange est passé 15 minutes aux ultrasons afin d'obtenir une encre catalytique homogène. Une goutte d'encre de 10 μL est déposée sur l'électrode de travail ce qui représente un chargement en platine de $20 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}_{\text{géo}}^{-2}$. Une fois le dépôt de l'encre catalytique sur l'électrode de travail, celle-ci est placée sur le support RDE pour être intégrée à la cellule électrochimique.

4.3. Protocoles des mesures électrochimiques

4.3.1. Voltamétrie cyclique sous argon

Un bullage à l'argon (99,999%, Messer) a été effectué pendant 20 minutes afin de saturer l'électrolyte et éliminer la présence d'oxygène. Un courant d'argon extérieur (*i.e.* passant au-dessus de l'électrolyte) est laissé lors des mesures.

Premièrement, 50 voltamétries cycliques sont effectuées entre 0,05 V *vs.* RHE et 1,23 V *vs.* RHE avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le but de nettoyer la surface de l'électrocatalyseur. Deuxièmement, 3 voltamétries cycliques sont effectuées entre 0,05 V *vs.* RHE et 1,23 V *vs.* RHE avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ afin de déterminer la surface électrochimique active de platine (*cf.* la partie Chapitre II - 4.4.1, p.86).

4.3.2. Voltamétrie cyclique sous oxygène

Un barbotage en dioxygène (99,995%, Messer) est effectué pendant 20 minutes à un potentiel contrôlé de 0,40 V *vs.* RHE afin de saturer l'électrolyte en dioxygène à 25°C. Deux voltamétries cycliques entre 1,05 V *vs.* RHE et 0,20 V *vs.* RHE avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sont effectuées à une vitesse de rotation de $1600 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.4. Exploitation des résultats

Les caractérisations électrochimiques en RDE permettent de déterminer la surface électrochimique active de platine (notée S_{Pt}) mais aussi l'activité surfacique (SA) et massique (MA) des électrocatalyseurs. Les paragraphes suivants présentent comment sont définies et calculées ces caractéristiques.

4.4.1. Voltamétrie cyclique sous argon

La Figure 30 représente une courbe de voltamétrie cyclique enregistrée sous argon à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) thermostaté à 25°C sur un électrocatalyseur Pt/ENSACO350G. L'ENSACO350G est l'un des deux noirs de carbone sélectionnés pour ces travaux de thèse. Plus d'informations le concernant sont fournies dans le Chapitre III - , à partir de la page 91.

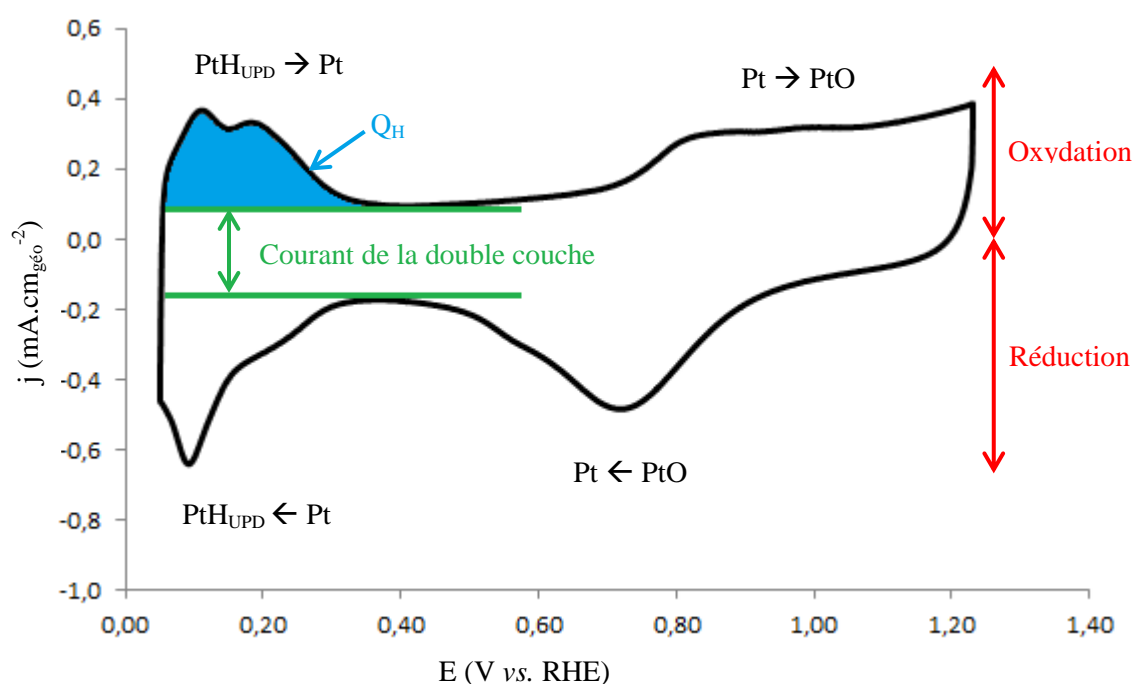


Figure 30 Courbe de voltamétrie cyclique obtenue sous argon à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte de $0,1 \text{ M}$ de HClO_4 à 25°C sur un électrocatalyseur de Pt/ ENSACO350G

La partie de la courbe de la voltamétrie cyclique avec les courants positifs (négatifs) représente les phénomènes d'oxydation (de réduction). Différentes zones possédant des pics caractéristiques de ces phénomènes sont présentées ci-dessous.

Premièrement, le pic observé lors du balayage **en courant positif** avec un potentiel compris entre $0,05$ et $0,40 \text{ V vs. RHE}$ correspond à la désorption d'hydrogène H_{UPD} (UPD signifiant UnderPotentially Deposited). Les différents pics présents dans la région où les potentiels sont supérieurs à $0,7 \text{ V vs. RHE}$ correspond à la formation de surface (phénomène d'adsorption) d'oxyde de platine. A noter que certains électrocatalyseurs Pt/C présentent un pic peu intense entre $0,50$ et $0,80 \text{ V vs. RHE}$ correspondant à la transformation quinone/hydroquinone à la surface du carbone [124], [398].

Le large pic présent lors du balayage **en courant négatif** avec un potentiel centré au voisinage de 0,75 V vs. RHE correspond à la désorption des espèces oxygénées, alors que le pic compris entre 0,05 V vs. RHE et 0,40 V vs. RHE correspond à l'adsorption des protons H^+ à la surface du platine.

Entre ces différentes zones, il existe une zone de « double couche » (entre 0,40 et 0,60 V vs. RHE) où le courant mesuré correspond à un courant capacitif correspondant à la double couche du support.

A partir de ce type de courbe, il est possible de calculer la surface spécifique de platine (notée par la suite S_{Pt}), cette grandeur s'exprime en $cm^2.g_{Pt}^{-1}$. Pour l'obtenir, il faut calculer la charge de désorption de H_{upd} (noté Q_H , elle s'exprime en $\mu C.cm^{-2}$) en enlevant la contribution de la double couche. La valeur Q_H correspond à la charge coulombique nécessaire à la désorption des ions hydrogène de la surface du platine. Q_H peut s'exprimer suivant l'Équation 39 ou encore l'Équation 40.

$$Q_H = \int I dt$$

Équation 39

$$Q_H = \int \frac{I}{V_b} dE$$

Équation 40

La vitesse de variation linéaire de potentiel (V_b) étant constante, on peut la sortir de l'intégrale. De plus, la désorption d'hydrogène H_{UPD} intervient pour des potentiels compris entre 0,05 V vs. RHE et 0,40 V vs. RHE, l'Équation 40 peut s'écrire suivant l'Équation 41.

$$Q_H = \frac{1}{V_b} \int_{0,05}^{0,40} I dE$$

Équation 41

Or, il est possible de calculer l'intégrale $\int_{0,05}^{0,40} I dE$ en calculant l'aire sous la courbe de voltamétrie cyclique entre 0,05 V et 0,40 V vs. RHE en enlevant la contribution de la double couche (aire de la zone bleue de la Figure 30). Il est nécessaire d'ajuster la ligne de base de l'aire à intégrer en fonction des échantillons. Pour cela, une droite obtenue en prenant les points de la courbe au voisinage de 0,4 V vs. RHE est tracée et utilisée comme ligne de base. Il est alors possible de calculer la surface spécifique de platine (S_{Pt} en $cm^2.g_{Pt}^{-1}$) suivant l'Équation 42.

$$S_{Pt} = \frac{Q_H}{m_{Pt} * q_H} * 100$$

Équation 42

La grandeur q_H correspond à la charge coulombique nécessaire à la désorption d'une monocouche d'hydrogène sur du platine, elle s'exprime en $\mu C.cm^{-2}$. Dans le cas du platine polycristallin, il est admis que cette valeur soit égale à 210 $\mu C.cm^{-2}$ [399], [400]. Cette valeur est calculée en prenant en compte la charge coulombique calculée pour les trois plans cristallins principaux du platine (240 $\mu C.cm^{-2}$ pour le plan cristallin Pt (111), 225 $\mu C.cm^{-2}$ pour le plan cristallin Pt (100) et 147 $\mu C.cm^{-2}$ pour le plan cristallin Pt (110)) [401].

La grandeur m_{Pt} (en μg) correspond à la masse de platine déposée sur l'électrode de travail. Dans notre cas, elle est égale à $3,92 \mu\text{g}$.

4.4.2. Voltamétrie cyclique sous oxygène

La Figure 31 représente une courbe de voltamétrie cyclique enregistrée sous oxygène à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le sens de l'oxydation dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) thermostaté à 25°C sur un électrocatalyseur Pt/ENSACO350G. La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à $1600 \text{ tour}\cdot\text{min}^{-1}$.

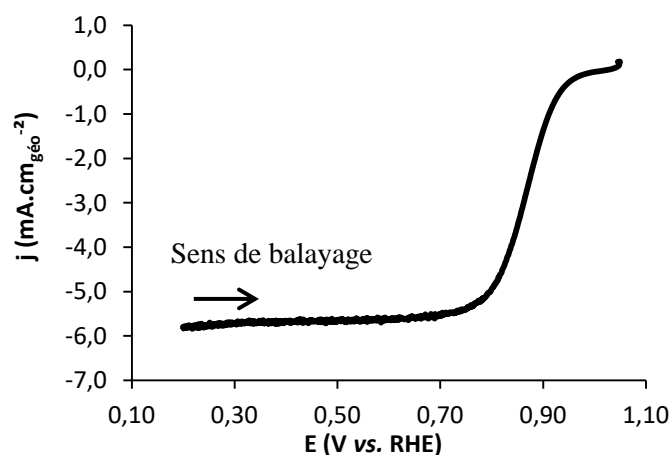


Figure 31 Courbe de voltamétrie cyclique obtenue sous oxygène à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte de $0,1 \text{ M}$ de HClO_4 à 25°C sur un électrocatalyseur de Pt/ENSACO350G

Les activités surfaciques ($SA_{@0,9V}$, en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et massiques ($MA_{@0,9V}$, en $\text{A}\cdot\text{g}_{Pt}^{-1}$) à un potentiel de $0,9 \text{ V vs. RHE}$ sont calculées via la méthode de Levich. Pour définir ces deux activités, il est nécessaire de connaître la valeur de la densité de courant cinétique de transfert de charges $j_{k@0,9V}$ pour un potentiel de $0,9 \text{ V vs. RHE}$ (calculée suivant l'Équation 43).

$$j_{k@0,9V} = \frac{j_{lim} * j_{@0,9V}}{|j_{lim} - j_{@0,9V}|}$$

Équation 43

Les valeurs j_{lim} et $j_{@0,9V}$ correspondent respectivement à la densité de courant limite (mesurée concrètement à un potentiel de $0,20 \text{ V vs. RHE}$) et à la densité de courant mesurée à $0,90 \text{ V vs. RHE}$. En connaissant ces valeurs, il est possible de calculer les activités surfaciques (Équation 44) et massiques (Équation 45) des électrocatalyseurs.

$$SA_{@0,9V} = \frac{j_{k@0,9V} * S_{géo}}{ECSA}$$

Équation 44

Les valeurs $S_{géo}$ et $ECSA$ correspondent respectivement à la surface géométrique de l'électrode (égale à $0,196 \text{ cm}^2$ dans notre étude) et la surface électrochimique active (en cm^2_{Pt}).

$$MA_{@0,9V} = \frac{j_{k@0,9V}}{L_{Pt}}$$

Équation 45

La valeur L_{Pt} correspond au chargement en platine sur l'électrode (en $\mu\text{g}_{Pt} \cdot \text{cm}_{géo}^{-2}$). Dans notre cas, il est égal à $20 \mu\text{g}_{Pt} \cdot \text{cm}_{géo}^{-2}$.

4.5. Protocoles des tests de vieillissement accéléré

4.5.1. Tests de vieillissement accéléré de type « Load protocol » (protocole P1)

Le premier test de vieillissement accéléré (AST pour Accelerated Stress Test) sera appelé protocole P1 dans la suite de notre étude. Il consiste à réaliser des cycles « en triangle » de 6 secondes entre des potentiels de 0,6 V *vs.* RHE et 1,0 V *vs.* RHE (Figure 32) à une vitesse de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans un électrolyte (HClO_4 à 0,1 M) thermostaté à 80°C . L'objectif de cet AST est de simuler le fonctionnement dit classique d'une pile à combustible de type PEM afin d'étudier son influence sur le comportement des électrocatalyseurs. L'AST complet comprend 15000 cycles.

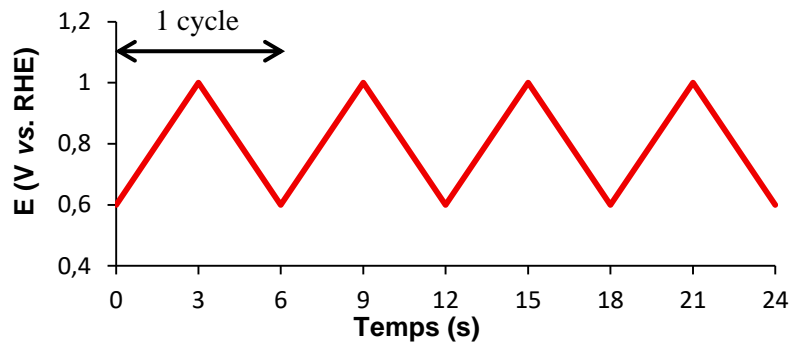


Figure 32 Cycles réalisés lors de l'AST « Load protocol » (P1)

Les voltamétries cycliques sous argon et sous oxygène sont effectuées à l'état initial et après 15000 cycles dans une cellule thermostatée à 25°C .

4.5.2. Tests de vieillissement accéléré de type « Start/Stop protocol » (protocole P2)

Le second AST (appelé protocole P2 pour la suite de notre étude) consiste à réaliser des cycles de 6 secondes avec un palier de potentiel de 3 secondes à 1,0 V *vs.* RHE suivi d'un palier de potentiel de 3 secondes à 1,5 V *vs.* RHE (Figure 33) à une vitesse de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans un électrolyte (HClO_4 à 0,1 M) thermostaté à 80°C . L'objectif de cet AST est de simuler des phases de démarrage/arrêt d'une pile à combustible de type PEM afin d'étudier son influence sur le comportement des électrocatalyseurs. Au vu des conditions sévères de cet AST, seulement 1000 cycles sont réalisés.

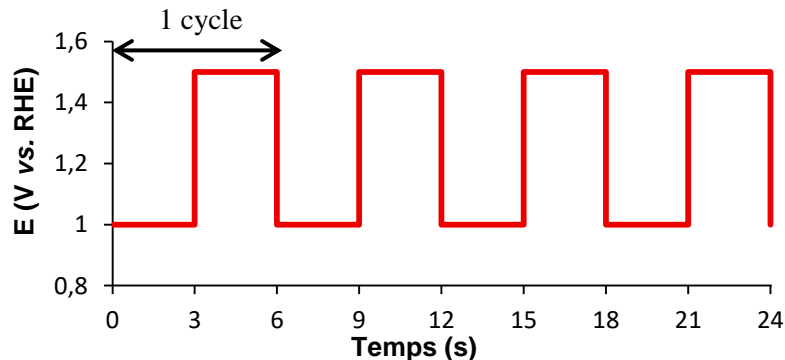


Figure 33 Cycles réalisés lors de l'AST « Start/Stop protocol » (P2)

Les voltamétries cycliques sous argon et sous oxygène sont effectuées à l'état initial et après 1000 cycles dans une cellule thermostatée à 25°C .

**Chapitre III - Caractérisations physico-chimiques et électriques
des carbones**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, chaque type de carbone possède des caractéristiques physico-chimiques qui lui sont propres (Chapitre I - 4.1, p.46). C'est pourquoi choisir plusieurs types de carbone permet d'avoir un panel de textures et de structures amenant à la synthèse d'électrocatalyseurs avec des caractéristiques différentes. Par exemple, plus la surface spécifique du carbone est développée, meilleure sera la dispersion de nanoparticules de platine et ce même pour des chargements importants. Par contre, le matériau sera plus amorphe et plus sensible au vieillissement. Un carbone avec un haut degré d'organisation présentera à l'inverse de moins bonnes dispersions de nanoparticules de platine dues à une surface spécifique plus faible et la présence moins marquée de défauts de surface servant de sites de nucléation. Sa résistance face au phénomène de vieillissement sera par contre plus importante.

Deux noirs de carbone différents ont été choisis pour s'approcher de ce qui est employé actuellement comme support de catalyseurs dans les piles à combustible de type PEM. Les fournisseurs d'électrocatalyseurs n'ayant pas voulu fournir de support carboné seul, nous en avons choisi deux en termes de surface spécifique et de degré de graphitisation se rapprochant d'électrocatalyseurs commerciaux. Un noir de carbone avec une grande surface spécifique et un autre avec un haut degré d'organisation ont été choisis pour se rapprocher respectivement des supports carbonés des électrocatalyseurs commerciaux TEC10E40E et TEC10EA40E proposés par la société TANAKA. De plus, des nanotubes de carbone ont aussi été choisis au vu de leurs propriétés uniques et de l'engouement actuel de la communauté scientifique envers ce type de matériaux. Pour finir, un aérogel de carbone a été choisi afin de compléter l'étude. Deux thèses effectuées au laboratoire PERSÉE, ont notamment mis en évidence l'intérêt de la morphologie contrôlée des aérogels de carbone sur la dispersion des nanoparticules de platine [376], [402]. Les différents carbones utilisés dans cette étude sont présentés ci-dessous.

- Noir de carbone ENSACO350G : Ce noir est fourni par la société Imerys Graphite & Carbon (Suisse). Il est synthétisé par décomposition thermique du pétrole. Il possède une grande surface spécifique ($775 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ donnée par le fournisseur) et un faible degré d'organisation.
- Noir de carbone YS : Ce noir est fourni par la société SN2A (France). Il est obtenu par craquage thermique de l'acétylène. Le fournisseur assure une pureté en carbone supérieur à 99,5%. Contrairement à l'ENSACO350G, il possède une faible surface spécifique ($110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ donnée par le fournisseur) et une structure très organisée.
- Nanotubes de carbone NC 7000 : Ces nanotubes sont fournis par la société Nanocyl (Belgique). Ces nanotubes sont des Multi Wall Carbon NanoTubes synthétisés par CVD (Chemical Vapor Deposition) en réacteur rotatif incliné en décomposant un hydrocarbure gazeux en ajoutant un débit contrôlé d'hydrogène et d'azote gazeux. Ils présentent une pureté en carbone moyenne de 90% massique. Les 10% restant sont des résidus catalytiques constitués majoritairement d'alumine (Al_2O_3) qui sert de support au dépôt de particules de métaux de transition qui agissent comme point de nucléation pour la formation des nanotubes. Ces nanotubes possèdent une surface spécifique garantie de $275 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ par le fournisseur et un bon degré d'organisation.

Ces nanotubes subiront un prétraitement (*cf.* Chapitre II - 1.2, p.69) comme cela est suggéré dans de nombreuses études [360], [362], [363], [403]. L'intérêt de ce prétraitement est double. Premièrement, il permet d'éliminer les impuretés (résidus catalytiques) et les carbones amorphes de la

surface des nanotubes [231], [404]. Deuxièmement, il fonctionnalise la surface avec des groupements carboxyles, carboxyles, hydroxydes, quinones, phénols, époxydes, ... [237], [238], [405]–[410]. Ces fonctions permettent une meilleure dispersion des nanotubes en milieu aqueux (avec la formation de liaisons hydrogènes entre les fonctions de surface et le solvant).

- **Aérogel de carbone** : Ce matériau est directement synthétisé au laboratoire (*cf.* Chapitre II - 1.1, p.68). Un des principaux avantages de ce matériau est que son architecture peut être contrôlée en modifiant les paramètres de synthèse. Dans notre étude, cet aérogel devra avoir une grande surface spécifique avec une porosité importante composée principalement de grands mésopores et de macropores afin de conserver une porosité adéquate pour répondre aux exigences liées aux supports de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM après avoir été revêtu par le dioxyde d'étain.

La nomenclature présentée dans le Tableau 11 sera utilisée dans la suite de ce manuscrit.

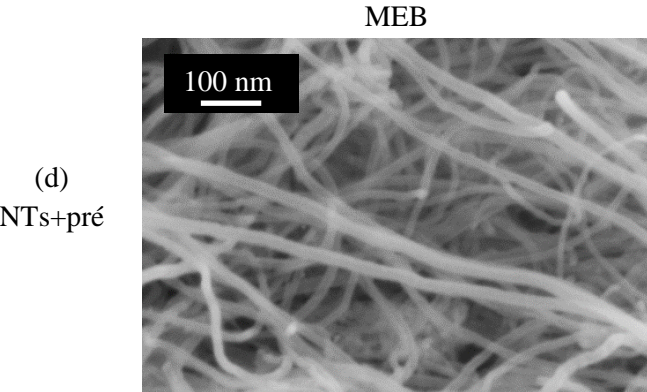
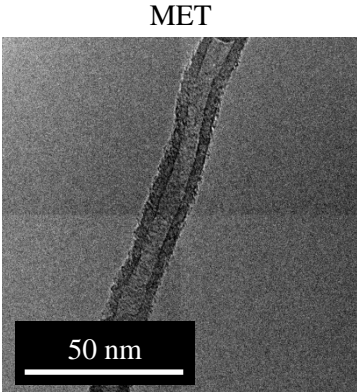
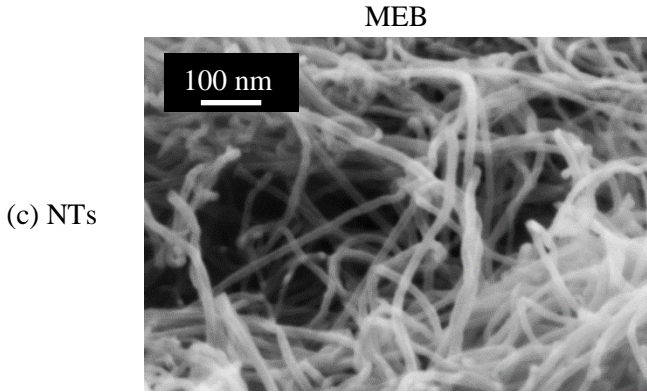
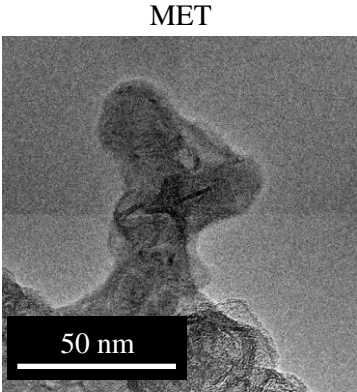
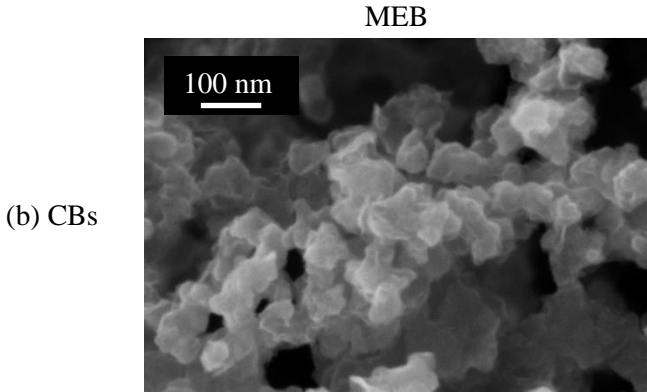
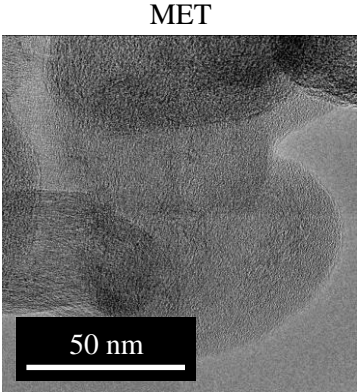
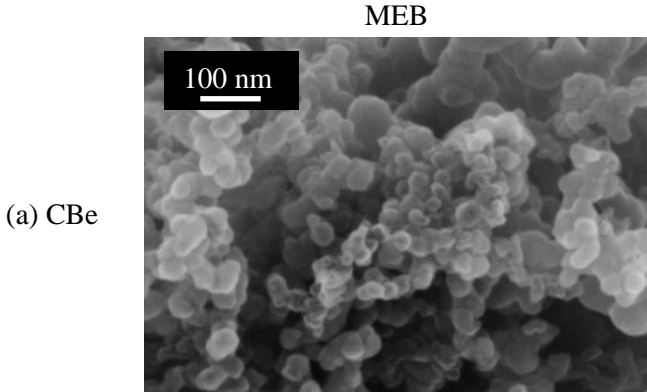
Nom commercial	Nomenclature
Noir de carbone ENSACO350G	CBe
Noir de carbone YS	CBs
Nanotubes de carbone NC 7000	NTs
Nanotubes de carbone NC 7000 + prétraitement	NTs+pré
Aérogel de carbone	CA

Tableau 11 Nomenclature utilisée dans ce manuscrit pour les différents types de carbone

Ce chapitre se divise en quatre parties principales décrivant à tour de rôle les caractérisations morphologiques, structurales, chimiques et les mesures de conductivité électrique effectuées sur ces différents carbones. Pour plus de clarté, une cinquième et dernière partie récapitulera les différentes informations collectées. L'objectif est d'établir des liens logiques entre ces différentes propriétés.

1. Caractérisations morphologiques

De la microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET) sont utilisées dans le but d'étudier les différences de morphologie des carbones. La Figure 34 présente un cliché MEB (à droite) et MET (à gauche) pour chaque type de carbone (une ligne par carbone).



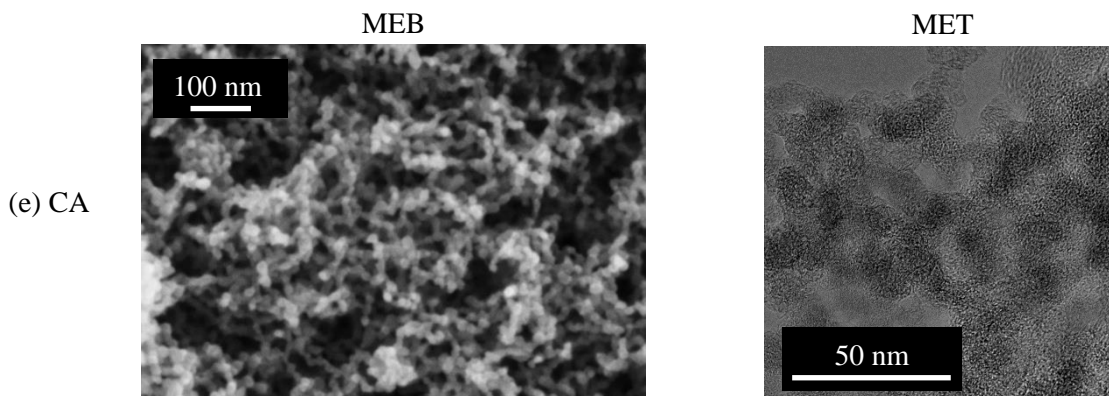


Figure 34 Clichés MEB (à gauche) et MET (à droite) des carbones (a) CBe, (b) CBs, (c) NTs, (d) NTs+pré et (e) CA

Les deux noirs de carbone **CBe** et **CBs** sont formés d'un ensemble de nanoparticules d'un diamètre moyen de 50 ± 10 nm (CBe) et de 30 ± 10 nm (CBs). Ceci est en accord avec les données du CBs présentées par le fournisseur (35 nm). Aucune information n'a été fournie à ce sujet pour le CBe. Le CBe possède des nanoparticules de carbone arrondies et présente comme attendu une structure essentiellement amorphe. Quant au CBs, il présente des particules de formes plus anguleuses avec des zones graphitisées en surface.

Les nanotubes **NTs** présentent un diamètre moyen de 10 ± 5 nm, ce qui est en accord avec la fiche technique du produit (moyenne de 9,5 nm). La longueur des nanotubes (1,5 μ m, garantie par le fournisseur) n'a pas pu être vérifiée car les nanotubes sont regroupés sous forme de pelotes rendant la mesure impossible. Les **NTs+pré** possèdent le même diamètre moyen (mesuré seulement sur les clichés MEB), ainsi il semblerait que le prétraitement effectué ne change pas foncièrement la morphologie de ces nanotubes.

Pour finir, le **CA** se présente sous la forme de nanoparticules de carbone liées les unes aux autres par des liaisons covalentes conduisant à un matériau texturé à porosité ouverte, tridimensionnel. Le diamètre des nanoparticules est de 15 ± 5 nm. Même si la plupart des zones sont totalement amorphes, certains clichés MET mettent cependant en évidence localement et à très petite échelle la présence de zones graphitisées.

Afin de compléter les observations effectuées par imagerie MEB et MET, des mesures de sorption d'azote à 77 K ont été effectuées sur les différents carbones sous forme de poudre. Les isothermes (Figure 35), les distributions de taille de pore (Figure 36) ainsi que les valeurs caractéristiques obtenues (Tableau 12) sur chaque carbone sont données ci-dessous.

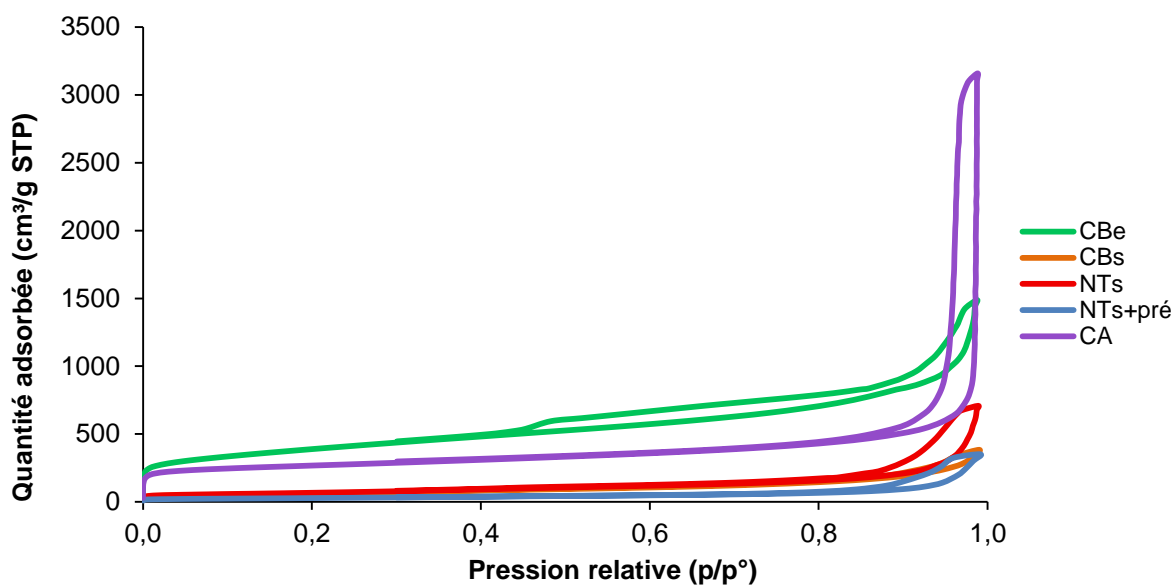
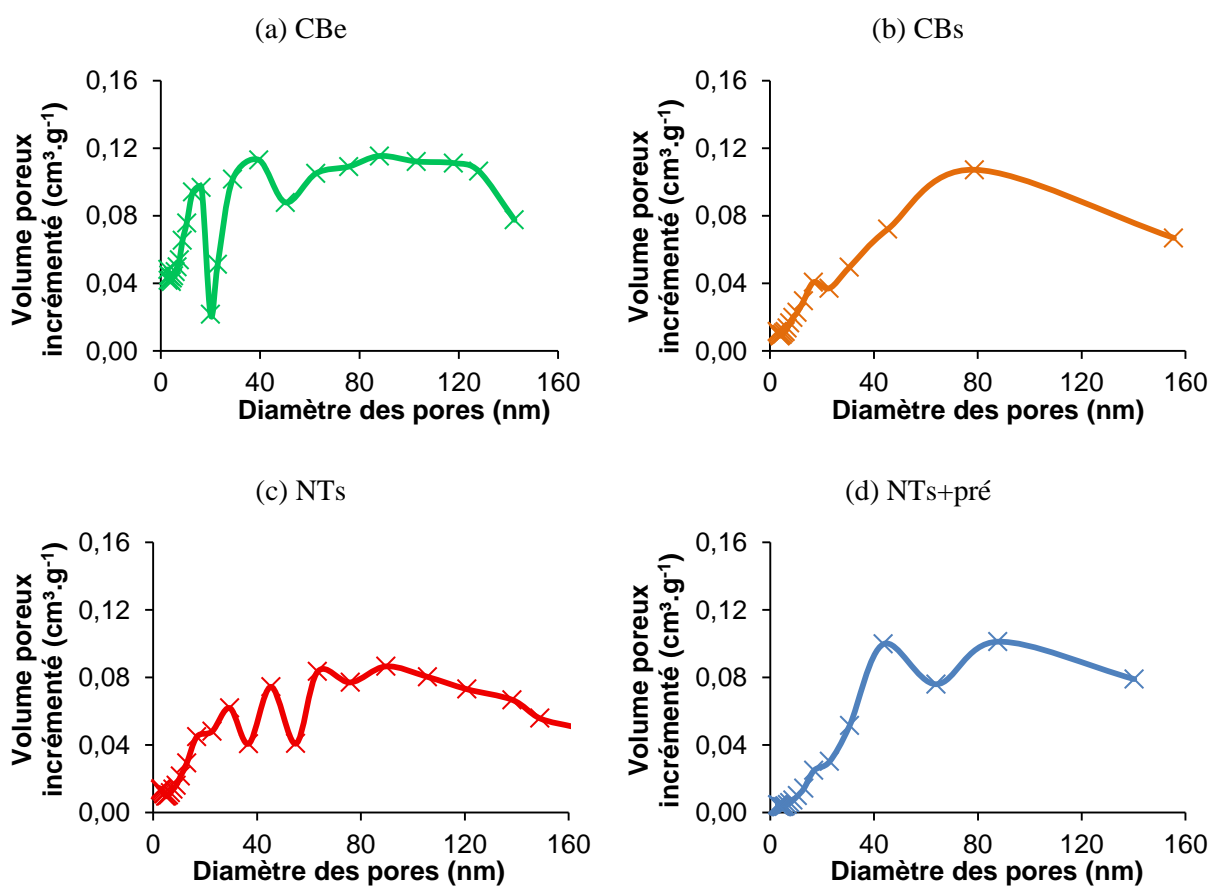


Figure 35 Isothermes de sorption d'azote à 77 K après un dégazage à 90°C des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA



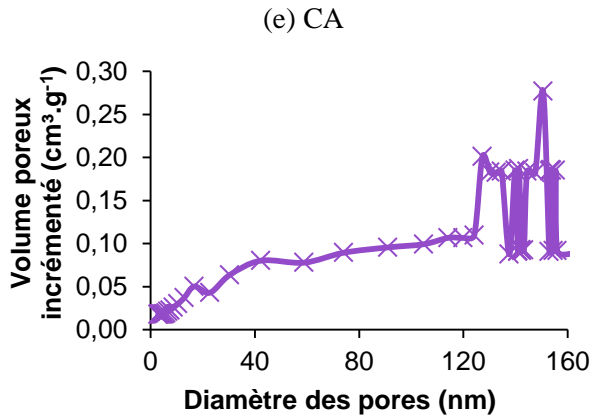


Figure 36 Distribution de taille de pores des échantillons (a) CBe, (b) CBs, (c) NTs, (d) NTs+pré et (e) CA

Échantillons	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{poreux total}}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporeux}}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
CBe	1382 ± 34	$2,30 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,01$
CBs	217 ± 5	$0,59 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$
NTs	236 ± 6	$1,09 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$
NTs+pré	99 ± 2	$0,54 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,01$
CA	967 ± 24	$4,88 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,01$

Tableau 12 Caractéristiques texturales des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA

Les différents types de carbone présentent des isothermes de type IV associés aux matériaux mésoporeux, caractéristiques d'adsorbant formant des agrégats. Il faut souligner que même si la technique de sorption d'azote est réputée pour ne caractériser que le domaine mésoporeux, la précision de plus en plus importante des détecteurs de pression permet d'élargir le domaine de caractérisation en donnant des informations allant des micropores aux petits macropores.

L'échantillon **CBe** présente un caractère mésoporeux avec tout de même un volume microporeux important lui donnant une valeur de surface spécifique très importante. Le caractère microporeux correspond à la porosité intra-granulaire intrinsèque du matériau. On peut assimiler le caractère mésoporeux aux sites d'adsorption inter-granulaire des petits mésopores avec un premier pic centré autour de 16 nm. De plus grands mésopores sont aussi observés, les volumes concernant les macropores sont à prendre avec précaution car les vides entre les agglomérats de carbone peuvent être considérés comme des macropores et ainsi surestimer la mesure du volume poreux total.

Le carbone **CBs** possède un volume poreux et une surface spécifique nettement moins importante que celle du CBe. Les valeurs plus faibles du volume poreux total et de la surface spécifique peuvent être expliquées par la méthode de synthèse différente conduisant à un plus haut degré d'organisation pour ce carbone.

Les sites d'adsorption préférentiels sur les nanotubes de carbone sont généralement assimilés aux parois extérieurs des tubes et aux espaces inter-particulaires développés par l'agrégation en pelote des nanotubes [411]–[413]. De plus, on peut imaginer que la présence d'impuretés (résidus catalytiques) et/ou de carbones amorphes participent à la porosité globale du **NTs**. Une discussion avec le fournisseur (Nanocyl) confirme cette information puisque la surface spécifique de nanotubes purifiés (NC7100, 98% massique en carbone) est plus faible du fait du procédé de purification. Aucune valeur n'a cependant été communiquée. Le prétraitement effectué sur ces nanotubes

(NTs+pré) diminue globalement le volume poreux total et la surface spécifique. On peut supposer que l'élimination (totale ou partielle) des impuretés et/ou des carbones amorphes soit responsable de cette modification.

Pour finir, l'aérogel de carbone CA possède une distribution de taille de mésopores et de macropores étendus sur toute la distribution. Un volume poreux plus important est remarqué pour les pores de diamètre supérieur à 100 nm, chose qui n'a pas été remarquée sur les autres poudres. Même si ce phénomène peut être surestimé à cause du vide entre les différents grains d'aérogel, ce matériau possède intrinsèquement de plus grands macropores visibles sur les clichés MEB de la Figure 34, p.95. Cette porosité est intéressante dans le sens où l'étape de revêtement de dioxyde d'étain entraînera une diminution du diamètre des pores. Avoir cette macroporosité permet d'obtenir théoriquement un matériau après l'étape de revêtement qui présentera une morphologie adaptée pour l'application visée.

Des mesures de sorption d'azote ont aussi effectuées de manière « plus classique » avec un dégazage proche de 300°C en vide secondaire [414] (dans notre cas 350°C). Les valeurs obtenues ainsi que celles mesurées par les fournisseurs sont données dans le Tableau 13.

Échantillons	Surface spécifique @ 90°C (m ² .g ⁻¹)	Surface spécifique @ 350°C (m ² .g ⁻¹)	Surface spécifique mesurée par les fournisseurs
CBe	1382 ± 34	804 ± 20	775
CBs	217 ± 5	125 ± 3	110 ± 10
NTs	236 ± 6	274 ± 7	275 ± 25
NTs+pré	99 ± 2	-	-
CA	967 ± 24	771 ± 19	-

Tableau 13 Surface spécifique des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA pour des températures de dégazage de 90°C et 350°C

On remarque que les valeurs des surfaces spécifiques sont différentes en fonction de la température de dégazage. Pour l'échantillon NTs, la valeur de la surface spécifique à 90°C est inférieure à celle obtenue à 350°C ; ceci peut être expliqué par la présence de molécules physisorbées ou chimisorbées à l'entrée des pores. Augmenter la température de dégazage permet d'éliminer ces molécules [415]. A l'inverse, les échantillons CBe, CBs et CA présentent des valeurs supérieures à 90°C. Ces valeurs ont été confirmées par des mesures de reproductibilité. Ce comportement, non attendu, n'a pas été reporté dans la littérature. Les valeurs des surfaces spécifiques des carbones commerciaux (CBe, CBs et NTs) obtenues avec un dégazage de 350°C sont en accord avec celles données par leur fournisseur.

Dans la littérature, Ozouf *et al.* ont effectué des mesures de sorption d'azote sur des aérogels de dioxyde d'étain effectuées avec des températures de dégazage relativement basses (100°C) [324]. Il est d'ailleurs préconisé d'utiliser une température de dégazage inférieure à 200°C pour les oxydes métalliques afin d'éviter les transformations thermiques qui peuvent altérer leurs propriétés chimiques, texturales et structurales [384]. C'est pourquoi, les mesures de sorption d'azote sur les matériaux SnO₂/C synthétisés dans la suite de cette étude seront effectuées avec une température de dégazage de 90°C et seront comparées aux valeurs obtenues sur les échantillons de carbones bruts dans les mêmes conditions.

2. Caractérisations structurales

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur les différents carbones. Les diagrammes obtenus sont donnés ci-dessous (Figure 37).

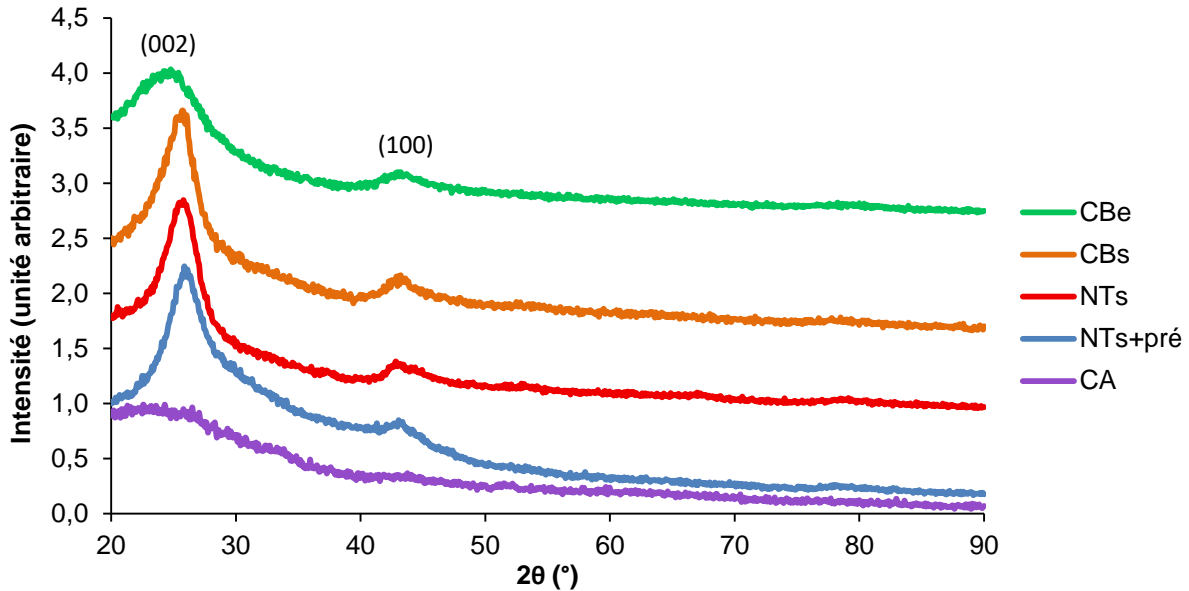


Figure 37 Diagrammes DRX des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA

Les échantillons de carbone présentent des diagrammes avec deux pics pour des angles de 2θ égaux à 26° et 43° correspondant respectivement aux plans cristallins (002) et (100) caractéristiques du graphite [342], [356]. Les carbones présentent une structure cristallographique plus ou moins bien définie de type hexagonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 60^\circ$). Les échantillons CBs, NTs et NTs+pré présentent des pics relativement fins, caractéristiques d'une bonne organisation et de grandes tailles de cristallites. A l'inverse, le CBe présente des pics plus larges synonymes d'une faible organisation et de plus petites tailles de cristallites. De plus, le pic du plan cristallin (002) du CBe est légèrement décalé vers les plus faibles angles 2θ , ce qui a déjà été remarqué pour les carbones moins organisés [124]. Le diagramme des NTs ne présente pas de pics caractéristiques des résidus catalytiques tels que l'alumine, ce qui indique que celui-ci n'est pas sous forme cristalline.

Les pics caractéristiques des plans cristallins du graphite sur le diagramme des NTs+pré sont très ressemblants à ceux observés sur celui des NTs. Ainsi, il semble que le prétraitement n'a eu que très peu d'influence sur la structure de ces nanotubes. Pour finir, le diagramme de l'aérogel présente des pics difficilement observables, ce qui est caractéristique d'un matériau en très grande partie amorphe.

Des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées afin de compléter les analyses effectuées sur les diagrammes DRX. Les spectres obtenus (Figure 38) ainsi que les valeurs de la taille moyenne des nanocristallites de graphite dans le plan (notée L_a) de chaque carbone sont donnés ci-dessous (Tableau 14).

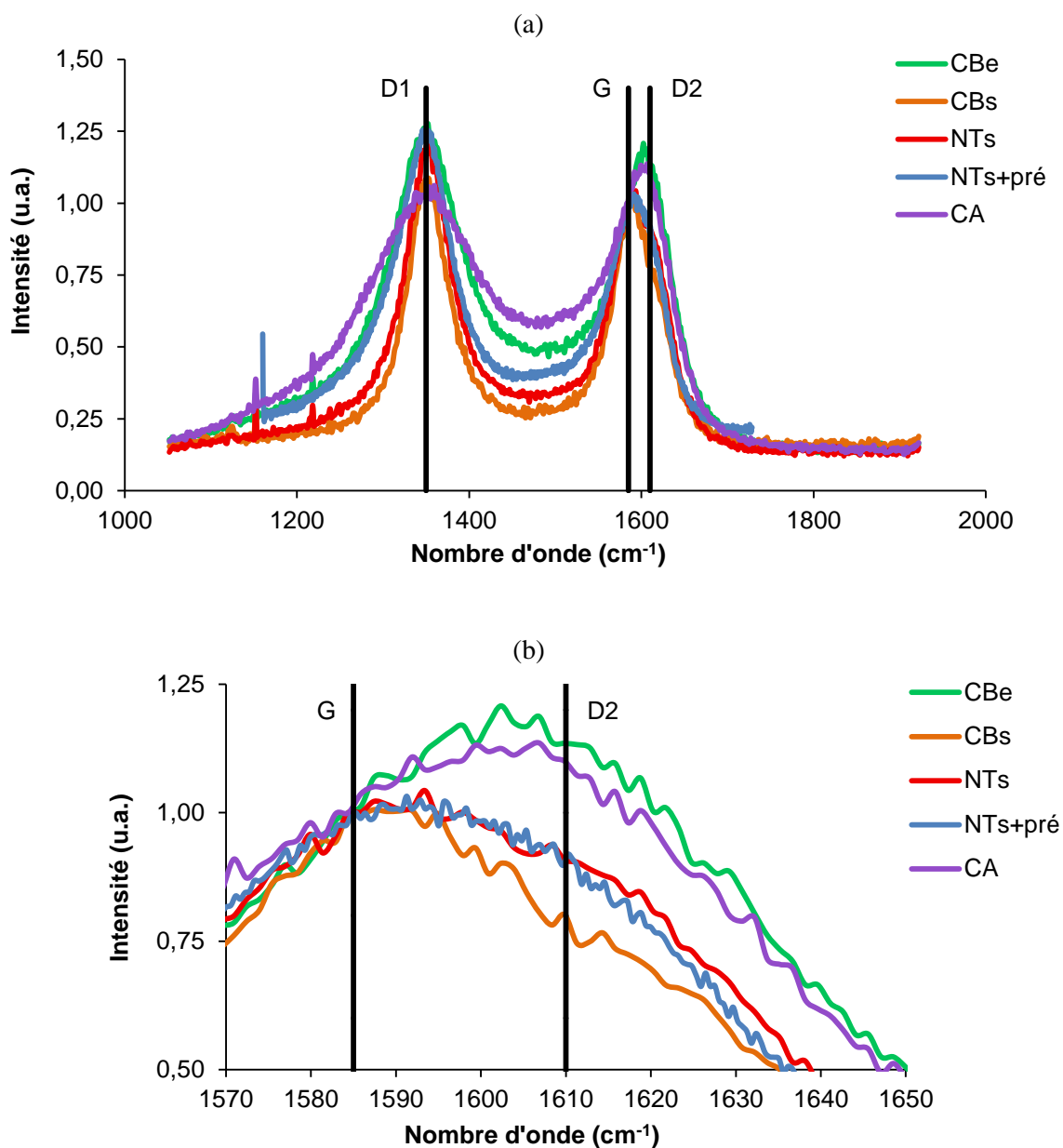


Figure 38 Spectres obtenus par spectroscopie Raman des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA :
 (a) spectres entiers, (b) agrandissement au voisinage des pics G et D2

Carbone	L_a (nm)
CBe	$1,3 \pm 0,1$
CBs	$3,5 \pm 0,1$
NTs	$2,4 \pm 0,1$
NTs+pré	$2,5 \pm 0,1$
CA	$0,8 \pm 0,1$

Tableau 14 Valeurs des L_a des échantillons obtenues par spectroscopie Raman via la formule de Knight et White [389]

La valeur L_a donne des informations sur le degré d'organisation des carbones. En effet, plus la valeur de L_a est élevée (faible), plus le carbone est organisé (désorganisé). Dans ce cas, le carbone CBs, avec la valeur L_a la plus élevée, possède le meilleur degré d'organisation, suivi par les échantillons NTs+pré et NTs. Les valeurs quasiment similaires obtenues sur ces deux échantillons

confirment que le prétraitement effectué n'a eu que très peu d'influence sur la structure des nanotubes. Les échantillons CBe et CA présentant les valeurs L_a les plus faibles, sont les carbones les moins organisés, ce qui est en accord avec les observations faites sur les diagrammes DRX. De plus, on remarque que ces deux échantillons présentent un spectre Raman avec un second pic qui se décale vers les plus grandes longueurs d'onde (Figure 38-(b)) dû à la présence de la bande D2, caractéristique des défauts de surface qui sont plus importants sur ces échantillons.

Pour finir, des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air ont été effectuées sur ces échantillons. Les courbes (Figure 39 (a)) ainsi que les caractéristiques obtenues (Tableau 15) sont données ci-dessous. Les pourcentages massiques des échantillons NTs et NTs+pré ont été recalculés à partir de 100°C afin que les pertes d'eau n'influencent pas les conclusions sur les observations sur les pertes à plus haute température (Figure 39 (b)).

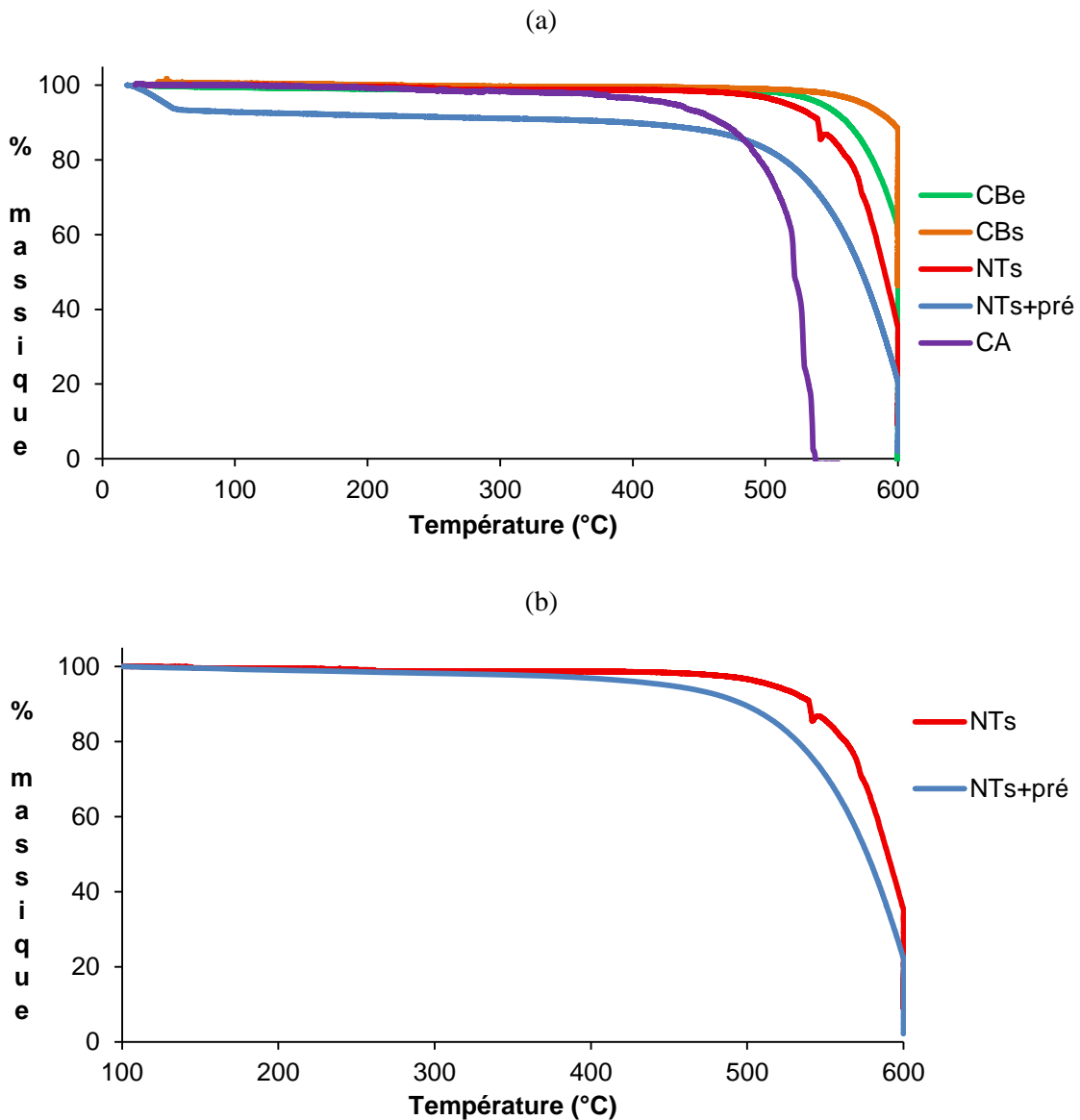


Figure 39 Suivi thermogravimétrique sous air (a) des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA, (b) des échantillons NTs et NTs+pré en enlevant les pertes liées à l'eau physisorbée

Carbone	% massique final
CBe	0,0
CBs	46,3
NTs	10,3
NTs+pré	2,1
CA	0,0

Tableau 15 Pourcentage massique final des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA issu des analyses thermogravimétriques

Les carbones les moins organisés (CBe et CA) sont totalement oxydés à la fin de l'analyse. Ces carbones possèdent plus de parties désordonnées et amorphes avec des faibles énergies d'activation, ce qui se traduit par la présence de nombreux sites d'activation facilitant l'oxydation des carbones [231]. A l'inverse, les carbones les plus organisés (CBs, NTs) ne sont pas totalement oxydés à 600°C. Les structures plus graphitisées peuvent s'oxyder à des températures supérieures ou égales à 600°C [416], [417]. C'est pourquoi, il reste notamment une quantité non négligeable de CBs à la fin de l'analyse (46,3% massique).

Les échantillons NTs et NTs+pré présentent un comportement différent. En effet, à 100°C les NTs ne présentent aucune perte de masse alors que les NTs+pré présentent une perte de 7,2% massique. Ce pourcentage peut être associé à la perte d'eau physisorbée suite au prétraitement.

Les pertes massiques comprises entre 150°C et 500°C, correspondant aux pertes des groupes carboxyles et hydroxyles [231], [418], sont de 3,0% pour les NTs et de 10,1% pour les NTs+pré (ces calculs ont été effectués à partir des valeurs présentées dans la Figure 39 (b)). Les pertes massiques, plus importantes pour les NTs+pré, semblent indiquer que la surface des nanotubes a été modifiée avec la création de nouvelles fonctions chimiques. Il en résulte que l'échantillon NTs+pré résiste moins bien à l'oxydation que les NTs. Les caractérisations chimiques effectuées pour vérifier entre autres ces observations, seront présentées dans la sous-partie suivante. Le plus faible pourcentage massique final des NTs+pré montre que le prétraitement a créé de nouveaux sites actifs dans la structure des nanotubes [231], rendant le matériau plus facile à oxyder.

3. Caractérisations chimiques

Des analyses de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été effectuées sur les carbones bruts (Tableau 16). Les valeurs ci dessous sont données en pourcentage atomique.

Éléments	CBe	CBs	NTs	NTs+pré	CA
Carbone	95,8 ± 0,1	98,1 ± 0,1	90,7 ± 1,7	90,5 ± 0,1	96,1 ± 1,3
Oxygène	4,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1	7,3 ± 1,6	8,0 ± 0,1	3,9 ± 1,2
Aluminium	-	-	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	-

Tableau 16 Pourcentage atomique des éléments détectés sur les différents carbones par énergie dispersive en rayon X (EDX)

Tous les échantillons sont constitués majoritairement de carbone et d'oxygène. Il est intéressant d'observer que les carbones les moins structurées (CBe et CA) sont ceux qui possèdent le plus d'oxygène (exception faite des échantillons NTs et NTs+pré) car ces carbones possèdent de nombreux

sites avec des faibles énergies d'activation permettant la formation de groupements chimiques oxygénés de surface [231].

Les échantillons NTs et NTs+pré échappent à cette règle. Ceci peut être expliqué par la pureté des NTs (90% massique de pureté en carbone) et de ce fait, par la présence de résidus catalytiques tels que l'alumine (Al_2O_3). Les pourcentages (atomiques et massiques) mesurés permettent d'obtenir des tendances sur l'influence du prétraitement sur les nanotubes même si ces valeurs sont à prendre avec précaution (cf. Chapitre II - 2.3.1, p.80). Premièrement, les échantillons NTs et NTs+pré présentent respectivement un pourcentage massique en alumine Al_2O_3 de 5,8% et de 4,7%. Ainsi le prétraitement permet d'éliminer partiellement les résidus dans les nanotubes de carbone (environ 20% d'alumine éliminé). Un prétraitement plus agressif (concentration plus importante en acide nitrique) aurait pu éliminer plus de matière résiduelle [231]. De plus, si l'on enlève le pourcentage atomique d'oxygène dû à la présence d'alumine, l'échantillon NTs+pré possède une quantité d'oxygène supérieure à celle du NTs (5,7% contre 4,3%), ce qui signifie que le prétraitement a formé des groupes oxygénés à la surface des nanotubes.

Des analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont aussi été effectuées sur les échantillons afin de caractériser leur chimie de surface et de confronter les valeurs mesurées à celles obtenues par EDX. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous en pourcentage atomique (Tableau 17).

Éléments	CBe	CBs	NTs	NTs+pré	CA
Carbone	99,19 ± 0,04	99,56 ± 0,16	98,62 ± 0,63	96,37 ± 0,12	97,77 ± 0,30
Oxygène	0,81 ± 0,04	0,44 ± 0,16	1,11 ± 0,38	3,41 ± 0,06	2,23 ± 0,17
Aluminium	-	-	0,27 ± 0,12	0,22 ± 0,10	-

Tableau 17 Pourcentage atomique des éléments détectés sur les différents carbones par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Même si les valeurs obtenues par XPS diffèrent de celles obtenues par EDX, les tendances observées sont identiques. Premièrement, exceptés les échantillons NTs et NTs+pré, les carbones les moins structurés (notamment le CA) sont ceux qui possèdent le plus d'oxygène. Les échantillons NTs et NTs+pré présentent un pourcentage atomique d'oxygène élevé malgré leur degré d'organisation qui est expliqué par la présence d'alumine. L'élément aluminium est d'ailleurs détecté sur ces deux échantillons, même si les pourcentages sont plus faibles que ceux obtenus par EDX. Après calcul, les échantillons NTs et NTs+pré possèdent respectivement un pourcentage massique en alumine de 1,53% et de 1,22%. La quantité d'alumine éliminée calculée est d'environ 20% (même pourcentage que celui obtenu par EDX). Pour finir, après avoir enlevé le pourcentage atomique d'oxygène dû à la présence d'alumine, l'échantillon NTs+pré possède une quantité d'oxygène supérieure à celle du NTs (3,75% contre 0,55%).

Des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont effectuées sur les échantillons NTs, les NTs+pré mais aussi sur les nanotubes de carbone NC7100 (Figure 40). Ces derniers sont synthétisés par le même fournisseur (Nanocyl) via le même procédé que les NTs ; seulement une étape de purification est effectuée afin d'obtenir une pureté massique de 98% (contre 90% pour les NTs). Ainsi, il est possible de connaître l'empreinte des résidus catalytiques présents dans les NTs. Cette analyse permet aussi d'observer si des pics apparaissent/disparaissent après l'étape

de prétraitement (reflux dans l'acide nitrique) en comparant les spectres obtenus des échantillons NTs et NTs+pré.

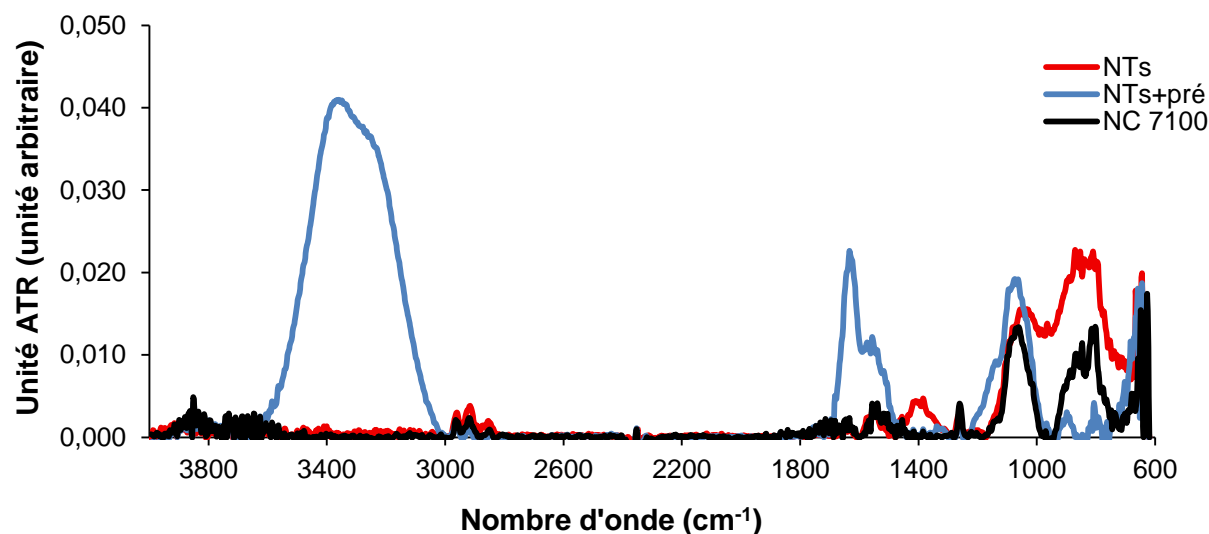


Figure 40 Spectres FTIR des échantillons NTs, NTs+pré et NC7100

Les trois spectres présentent plusieurs pics similaires avec des intensités différentes. Les pics visibles à des nombres d'onde de 1090 cm^{-1} et de 1560 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations des liaisons C-C et C=C [404], [407], [410], [419]. Les faibles pics compris entre 2850 cm^{-1} et 2980 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-H symétriques et asymétriques à la surface des nanotubes de carbone dues aux défauts de surface [420], [421]. Les pics présents aux plus faibles nombres d'onde (inférieures à 1000 cm^{-1}) sont aussi observés sur les mêmes nanotubes de carbones, sans qu'aucune explication ne soit donnée [421]. Thamri *et al.* supposent que des liaisons C-H à la surface des nanotubes de carbone vibrent aussi pour des nombres d'onde comprises entre 700 et 800 cm^{-1} [422]. Shek *et al.* affirment que les pics compris entre 500 et 900 cm^{-1} peuvent correspondre aux parties amorphes de l'alumine [423]. A noter, qu'un pic compris entre 1340 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} apparaît seulement sur le spectre des NTs. On peut alors supposer qu'un autre résidu catalytique serait présent dans cet échantillon et que le prétraitement effectué a éliminé ce résidu.

Pour finir, des nouveaux pics apparaissent après le prétraitement (sur le spectre de l'échantillon NTs+pré). Un large pic compris entre 3000 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} (avec un maximum à 3400 cm^{-1}) correspond aux vibrations des liaisons O-H pouvant provenir à la fois d'eau adsorbée mais aussi de groupes carboxyles ou phénoliques [230], [237], [238], [404]–[406], [410], [420], [422]. De plus, un nouveau pic à 1650 cm^{-1} caractéristique des vibrations des liaisons C=O appartenant aux groupes carboxyles, lactones, esters, quinones et cétones est visible [230], [405], [410]. L'apparition de ces pics confirme les premières observations faites par ATG mais aussi l'augmentation du pourcentage d'oxygène observée par EDX et XPS sur cet échantillon. Ainsi, le prétraitement effectué sur les NTs semble avoir éliminé certains résidus catalytiques et modifié la chimie de surface des nanotubes de carbone.

4. Mesures de conductivité électrique

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur les cinq carbones. Elles ont été effectuées en exerçant 0 et 637 kg.cm^{-2} correspondants respectivement à des masses appliquées de 0 et $0,5$ tonne (valeur donnée par l'appareil de mesure de la presse) ; à différentes intensités de courant

(-105, 105 et 400 mA). Les détails du protocole de mesure sont fournis dans la partie Chapitre II - 3, p.81. Les valeurs de conductivités électriques présentées ci-dessous présentent les moyennes des valeurs obtenues pour chaque carbone en appliquant une masse de 0 tonne (Figure 41 (a)) et 0,5 tonne (Figure 41 (b)). Les barres d'erreurs correspondent aux écarts types de ces mesures et permettent de juger de la fiabilité des mesures.

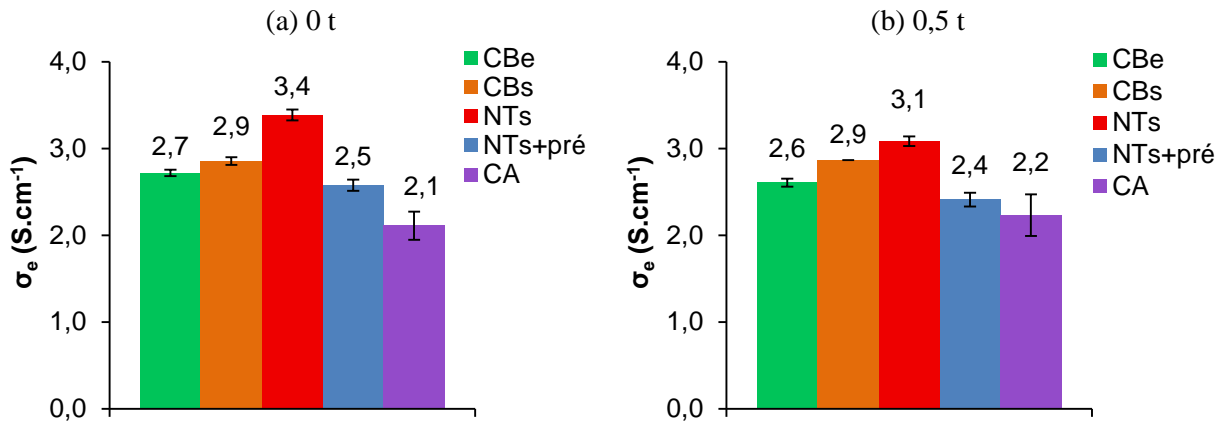


Figure 41 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA en exerçant une pression de (a) 0 t et (b) 0,5 t

Premièrement, on remarque que les erreurs de mesure sur les cinq échantillons sont faibles, signes de la fiabilité des mesures et ce quelle que soit l'intensité de courant ou la masse appliquée. Deuxièmement, on remarque que la masse exercée n'a que peu d'influence sur les valeurs moyennes des conductivités électriques mesurées dans la gamme de masse appliquée. On remarque une très légère baisse des valeurs avec une différence maximale de $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ observée pour les NTs. Des études ont mis en avant l'effet de la pression exercée sur les valeurs de conductivité électrique obtenues [208], [392]–[394]. Ces études montrent un gain de conductivité électrique en augmentant la pression exercée. Marinho *et al.* ont expliqué cette augmentation par le fait que la pression entraîne un réarrangement des agglomérats de poudre permettant d'obtenir une diminution de l'espace entre les agglomérations et ainsi plus de contacts électriques entre les agglomérats [393]. Dans notre cas, la faible quantité de matière mise en jeu (50 mg contre 1 g dans la plupart des études) se traduit par une faible épaisseur d'échantillon. L'augmentation du nombre de contact électrique par réarrangement des agglomérats est logiquement beaucoup plus faible que dans ces études. C'est pourquoi dans notre cas, l'influence de l'application d'une pression sur la conductivité électrique n'est pas observée. A noter que chaque étude présentant un protocole de mesure différent avec ces propres spécificités ; il est alors difficile de comparer les valeurs trouvées dans la littérature avec celles obtenues dans ces travaux. Troisièmement, on remarque une différence entre les valeurs de conductivité électrique des carbones avec les structures les plus organisées (NTs et CBs) et le carbone avec la structure la moins organisée (CA) (*cf.* partie Chapitre III - 2, p.99). Les structures plus organisées possèdent une proportion plus importante de liaisons covalentes sp^2 favorables aux passages des électrons [207]. Dans le cas des nanotubes, leur morphologie 1D semble permettre plus de contact entre chaque nanotube, ce qui permet d'obtenir un passage plus important pour les électrons et donc une meilleure conductivité électrique. Une baisse des valeurs de conductivité est remarquée sur les nanotubes après l'étape de prétraitement (NTs vs. NTs+pré). Cette baisse peut être expliquée par la présence des fonctions oxygénées à la surface des nanotubes qui augmentent l'énergie de transfert des électrons d'un élément microcristallin à un autre [149], [150].

5. Récapitulatif des caractérisations

Le Tableau 18 présente un récapitulatif des caractérisations obtenues sur les différents carbones de notre étude. Les valeurs de conductivité électrique données sont celles mesurées en exerçant une masse de 0,5 tonne ; les erreurs de mesure correspondent à celles déterminées lors des mesures de reproductibilité menées sur les différents types de carbones (*cf.* Chapitre II - 3, p.81).

Carbone	Dimensions (nm)	$S_{spé} @ 90^{\circ}C$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{poreux} @ 90^{\circ}C$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	L_a (nm)	% atomique	$\sigma_e @ 0,5 t$ ($S \cdot cm^{-1}$)
	MEB - MET	Sorption N_2		Raman	EDX	-
CBe	$\Phi = 50 \pm 10$	1382 ± 35	$2,30 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,1$	C = $95,8 \pm 0,1$ O = $4,2 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,3$
CBs	$\Phi = 30 \pm 10$	217 ± 5	$0,59 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,1$	C = $98,1 \pm 0,1$ O = $1,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,3$
NTs	$\Phi = 10 \pm 5$	236 ± 6	$1,09 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,1$	C = $90,7 \pm 1,7$ O = $7,3 \pm 1,6$ Al = $2,0 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,5$
NTs+pré	$\Phi = 10 \pm 5$	99 ± 2	$0,54 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,1$	C = $90,5 \pm 0,1$ O = $8,0 \pm 0,1$ Al = $1,5 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,5$
CA	$\Phi = 15 \pm 5$	967 ± 24	$4,88 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,1$	C = $96,1 \pm 1,3$ O = $3,9 \pm 1,2$	$2,2 \pm 0,3$

Φ : Taille des particules de carbone, dans le cas des NTs et NTs+pré il représente le diamètre extérieur des nanotubes

Tableau 18 Récapitulatif des caractérisations physico-chimiques et électriques effectuées sur les échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA

Des liens logiques apparaissent entre les différentes propriétés des carbones bruts. En effet, le noir de carbone CBs qui est le carbone le plus organisé, caractérisé entre autres par une valeur de L_a plus importante, présente une surface spécifique et un volume poreux total plus faible que les carbones moins organisés (CBe et CA). De plus, un pourcentage atomique en C (en O) plus élevé (plus faible) est observé sur le CBs comparé aux carbones CBe et CA. Le CBs possède donc moins de groupements oxygénés à sa surface car moins de défauts (considérés comme des sites avec de faibles énergies d'activation facilitant la formation des groupements de surface [231]) sont présents sur carbone. De plus, on remarque un lien entre les valeurs de conductivités électriques et le degré d'organisation des carbones, puisque le carbone le moins organisé est le moins conducteur. D'autres facteurs tels que la géométrie du type de carbone semblent avoir une influence sur la valeur de la conductivité électrique obtenue avec ce type de système de mesure.

La comparaison des nanotubes bruts (NTs) et ceux prétraités (NTs+pré) met en avant l'impact du prétraitement sur leurs propriétés physico-chimiques et électriques. Tout d'abord, le prétraitement ne modifie pas le diamètre des nanotubes mais semble tout de même changer leurs caractéristiques texturales (diminution de la surface spécifique et du volume poreux après le prétraitement), ce qui peut être expliqué par l'élimination de carbones amorphes et/ou de résidus catalytiques. Au vu de la très légère augmentation de la valeur du L_a , il semblerait que la deuxième option soit à privilégier. La diminution de plus de 20% atomique d'aluminium observée par XPS et EDX semble aussi aller dans ce sens. Néanmoins, ce prétraitement ne permet pas d'éliminer totalement la présence d'impuretés ; un

prétraitement plus agressif aurait pu aller dans ce sens [231] mais aurait modifié plus largement la structure du carbone en créant plus de défauts de surface ce qui l'aurait rendu plus vulnérable au phénomène de corrosion. Pour finir, la présence de nouveaux groupements de surface caractérisée par l'augmentation du pourcentage d'oxygène sur les NTs+pré et confirmée par analyses FTIR, a pour conséquence de diminuer la conductivité électrique du matériau.

**Chapitre IV - Revêtements de dioxyde d'étain effectués sur les
différents carbones**

Afin de protéger les carbones de la corrosion se produisant au sein des PEMFCs, des matériaux SnO₂/C ont été synthétisés. L'objectif est de créer un revêtement fin (seulement quelques nanomètres d'épaisseur) de dioxyde d'étain le plus homogène et couvrant possible. Le revêtement par des nanoparticules de dioxyde d'étain est effectué en se basant sur une méthode d'imprégnation en suivant le protocole proposé par Zetl et Han [361]. Les détails de ce protocole sont donnés dans la partie Chapitre II - 1.3.1 , p.70.

Ce chapitre se divisera en deux parties principales. La première partie exposera l'influence du prétraitement qu'ont subi les nanotubes de carbone sur la qualité et la quantité du revêtement de SnO₂. La seconde partie présentera la comparaison des premiers revêtements de SnO₂ effectués sur les différents types de carbone. Un parallèle entre les revêtements obtenus et les caractéristiques des carbones observées dans le chapitre précédent sera effectué afin de connaître l'influence de certaines propriétés intrinsèques des carbones sur la qualité du revêtement.

1. Influence du prétraitement des nanotubes sur le revêtement

Un prétraitement (reflux dans HNO₃ à 5 mol.L⁻¹) a été effectué sur les NTs, les détails de ce prétraitement sont donnés dans la partie Chapitre II - 1.2 , p.69. Comme il a été observé dans la partie précédente, le prétraitement effectué sur les nanotubes de carbone modifie les propriétés de surface de ces nanotubes. L'objectif est d'étudier l'influence de ce prétraitement sur la qualité du revêtement (homogénéité du dépôt, caractère couvrant, diamètre des nanoparticules) afin de déterminer s'il est nécessaire d'effectuer ce prétraitement avant l'étape du revêtement comme cela est proposé dans la littérature [360]–[363], [403]. Afin de différencier les deux échantillons, nous utiliserons la nomenclature proposée dans le Tableau 19.

Échantillons	Nomenclature
Nanotubes de carbone NC7000 bruts revêtus	SnO ₂ /NTs
Nanotubes de carbone NC7000 prétraités revêtus	SnO ₂ /NTs+pré

Tableau 19 Nomenclature pour les nanotubes de carbone NC7000 bruts et prétraités revêtus de nanoparticules de SnO₂ via le protocole de référence

1.1. Caractérisations morphologiques

Les clichés MEB de ces deux échantillons à faible grandissement sont donnés ci-dessous (Figure 42).

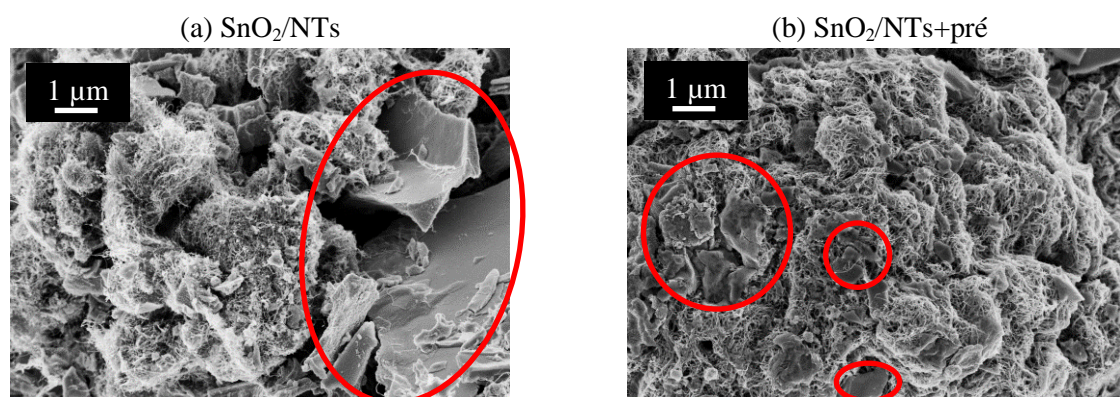


Figure 42 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) SnO₂/NTs et (b) SnO₂/NTs+pré

L'aspect global des nanotubes NTs et NTs+pré a évolué après l'étape de revêtement. En effet, des blocs indépendants de la surface des nanotubes (entourés par les ellipses rouges) sont apparus sur les deux échantillons. Ces blocs sont plus importants sur l'échantillon SnO₂/NTs (longueur pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres) que sur SnO₂/NTs+pré (longueur allant d'une centaine de nanomètres au micromètre). La présence de ces blocs n'est pas mentionnée dans la littérature.

Des clichés à fort grandissement, ainsi que des pointés EDX ont été effectués sur ces blocs afin d'observer plus en détail leur aspect et de déterminer leur composition chimique. La Figure 43 montre un exemple de cliché MEB pris sur un de ces blocs.

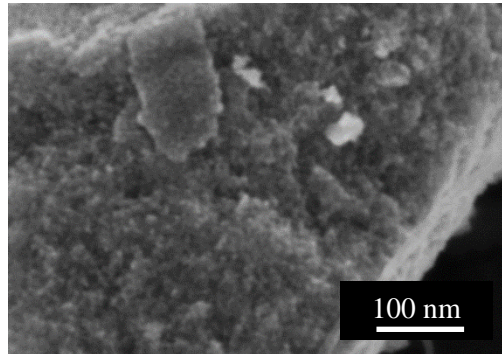


Figure 43 Cliché MEB effectué sur un bloc indépendant de la surface des nanotubes de carbone

Grâce au cliché MEB, on remarque que ces blocs sont constitués de nombreuses nanoparticules, d'un diamètre de seulement quelques nanomètres. Les pointés EDX révèlent la présence relativement importante des éléments étain (Sn, de 15 à 20% atomique) et oxygène (O, de 50 à 70% atomique). A l'inverse, la présence de l'élément carbone (C, de 7 à 10% atomique) est faible. Ce carbone proviendrait du voisinage du bloc car, dans ces conditions d'analyse, la poire d'interaction est plus volumineuse que la zone étudiée. Ainsi, ces blocs seraient constitués d'oxyde d'étain et/ou d'hydroxyde d'étain.

Des clichés à plus fort agrandissement ont aussi été effectués sur la surface des nanotubes (Figure 44) afin de détecter et de juger la qualité des revêtements.

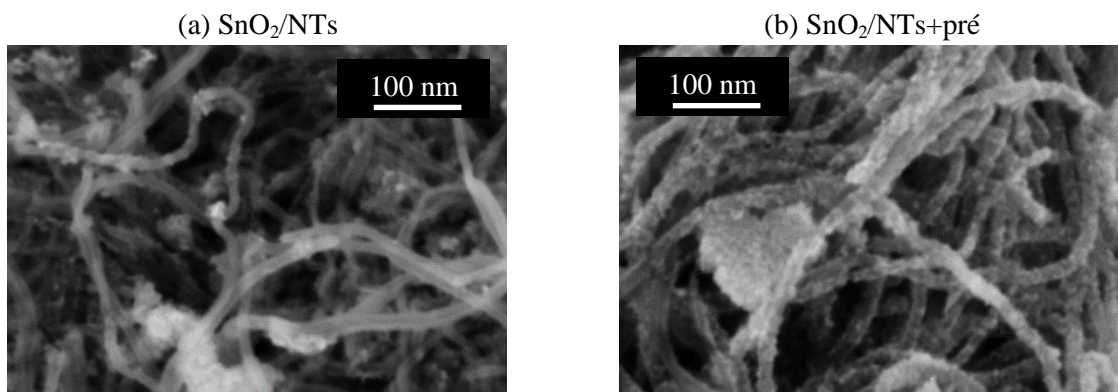


Figure 44 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) SnO₂/NTs et (b) SnO₂/NTs+pré

On remarque que des nanoparticules sont visibles à la surface des échantillons SnO₂/NTs et SnO₂/NTs+pré. Cependant, le nombre de nanoparticules formant le revêtement est nettement plus important sur l'échantillon SnO₂/NTs+pré. Ainsi, l'échantillon SnO₂/NTs+pré présente un revêtement avec une meilleure homogénéité et un caractère plus couvrant. Les diamètres des nanoparticules ont

été mesurés sur les deux échantillons et sont à chaque fois égaux à 4 – 5 nm, ce qui est en accord avec la littérature [361]. Ainsi, le prétraitement des nanotubes n'influence pas le diamètre des nanoparticules obtenues. Des pointés EDX centrés sur les nanotubes, révèlent la présence des éléments étain (Sn, environ 10% atomique), oxygène (O, de 40 à 50% atomique) et carbone (C, environ 50% atomique).

Le prétraitement effectué sur les nanotubes a entraîné la formation de nouvelles fonctions chimiques à leur surface améliorant leur affinité avec l'eau et favorisant l'accroche des nanoparticules d'étain. Ceci a permis d'obtenir un revêtement plus homogène et plus couvrant. A l'inverse, dans le cas des nanotubes bruts, les nanoparticules se sont majoritairement agglomérées entre elles pour former des blocs indépendants de la surface des nanotubes. Logiquement, moins de nanoparticules se sont trouvées à la surface des nanotubes, formant un revêtement inhomogène et très peu couvrant. Ainsi, le prétraitement effectué semble indispensable pour obtenir un revêtement correct.

Pour finir, les pointés d'EDX ont mis en évidence la présence d'étain et d'oxygène pour les deux échantillons ; ceci pouvant indiquer la présence d'oxyde d'étain. Cependant, l'oxyde d'étain existe sous deux formes principales : l'oxyde stannique (SnO_2) et l'oxyde stanneux (SnO). Les incertitudes liées aux valeurs mesurées sur les éléments légers ne permettent pas de définir précisément le type d'oxyde présent, c'est pourquoi des caractérisations supplémentaires doivent être effectuées pour définir la nature de ce revêtement.

1.2. Caractérisations structurales

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur les échantillons SnO_2/NTs et $\text{SnO}_2/\text{NTs}+\text{pré}$ afin de déterminer quel oxyde est présent à la surface des deux échantillons. Les diagrammes obtenus sont donnés ci-dessous (Figure 45).

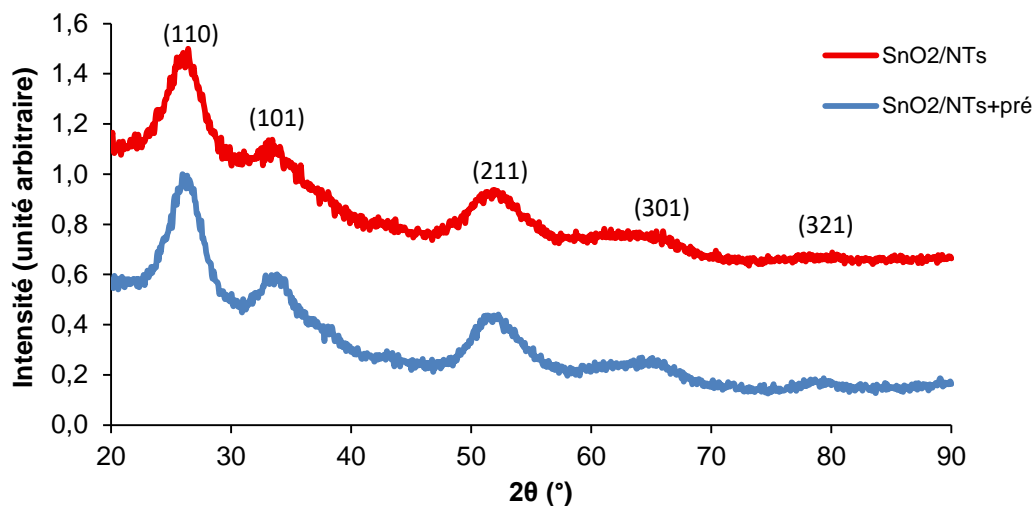


Figure 45 Diagrammes DRX des échantillons SnO_2/NTs et $\text{SnO}_2/\text{NTs}+\text{pré}$

Les deux échantillons présentent les mêmes pics caractéristiques des plans cristallins associés au SnO_2 et non au SnO . Ce matériau cristallise dans une structure de type rutile avec un système cristallin tétragonal. Ces résultats sont en accord avec les diagrammes DRX vus dans la littérature caractérisant du dioxyde d'étain via le même protocole de synthèse [356], [360], [361]. Les pics caractéristiques des plans cristallins du SnO ont été mis en évidence dans certaines études [364], [424] et ne correspondent pas à ceux trouvés dans les diagrammes ci-dessus. Le premier pic caractéristique

du plan cristallin (110) situé à un angle de 2θ d'environ 26° se superpose à celui du graphite (002) observé sur les nanotubes de carbone (cf. Figure 37, p.99). Le second pic de graphite observé sur les nanotubes sans dépôt situé à un angle 2θ égal à 43° a une intensité relativement faible et ne se superpose pas avec les pics caractéristiques des plans cristallins de l'oxyde d'étain. Ainsi, les nanoparticules observées à la surface des nanotubes de carbone et dans les blocs indépendants de la surface des nanotubes observés sont des nanoparticules de dioxyde d'étain (SnO_2). Ces blocs indépendants observés par imagerie MEB (cf. Figure 43, p.111) sont constitués de nanoparticules de SnO_2 , matériau semi-conducteur à larges bandes interdites (environ 3,6 eV). La formation de ces blocs doit être limitée au maximum car si des nanoparticules de catalyseurs se déposent sur ces blocs, elles se retrouveraient isolées d'un point de vue électrique et donc inutilisables. Les largeurs à mi-hauteur des pics sont relativement importantes, ce qui traduit la présence d'un matériau peu cristallin avec des cristallites de petites tailles. Les tailles de cristallites des échantillons SnO_2/NTs et $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$, calculées sur les deux échantillons via l'équation de Debye Scherrer, sont respectivement égales à 2,9 et 2,5 nm. La précision du MEB n'étant pas assez bonne pour ces ordres de grandeur, il n'est pas possible de conclure sur le caractère monocristallin ou non des nanoparticules étudiées.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées dans le but de comparer le pourcentage massique de SnO_2 présent dans les deux échantillons. Pour cela, la valeur du pourcentage massique finale obtenue sera considérée comme la valeur du SnO_2 . Les ATG effectuées dans les mêmes conditions sur les NTs et NTs+pré montrent que les nanotubes ne sont pas totalement oxydés à la fin de l'analyse (cf. le Tableau 15, p.102). C'est pourquoi des pointés EDX ont été effectués sur les résidus d'analyse de ces deux échantillons afin d'évaluer le pourcentage restant de carbone. Les courbes (Figure 46), ainsi que les valeurs caractéristiques obtenues (Tableau 20) sont présentées ci-dessous.

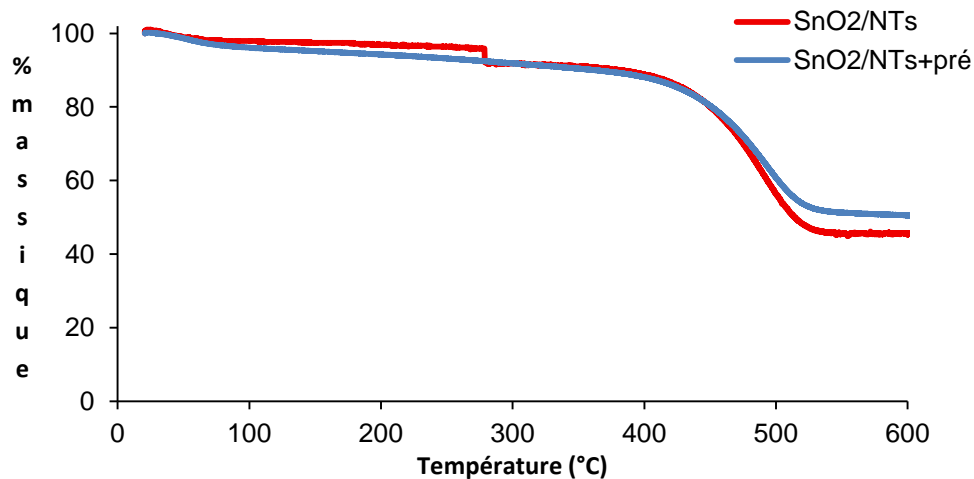


Figure 46 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons SnO_2/NTs et $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$

Échantillons	% massique @ 100°C	Température de stabilisation (°C)	% massique final	% massique de carbone final (EDX)
SnO_2/NTs	97,9	545	45,4	$5,7 \pm 2,1$
$\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$	96,1	569	50,4	$5,4 \pm 2,0$

Tableau 20 Caractéristiques des échantillons SnO_2/NTs et $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$ à la fin des analyses thermogravimétriques

Les deux courbes obtenues présentent des comportements légèrement différents. Le pourcentage massique de perte, mesuré à 100°C, est plus important pour l'échantillon $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$ (passant du

simple ou double par rapport au SnO₂/NTs). Ceci peut s'expliquer par l'apparition des nouvelles fonctions de surface rendant la surface des NTs+pré plus hydrophile. Cette perte de masse peut être associée à l'élimination de l'eau physisorbée, présente en plus grande quantité sur le SnO₂/NTs+pré. Le suivi thermogravimétrique de l'échantillon SnO₂/NTs présente une chute brutale du pourcentage massique entre 278°C et 280°C (plus de 3% massique perdu) sans qu'une explication (mauvaise réponse de la balance, impureté qui s'est oxydée) ne puisse être vérifiée.

La température de stabilisation désigne la température à laquelle la valeur du pourcentage massique des échantillons n'évolue plus (à 1% massique près). L'échantillon SnO₂/NTs+pré présente une température de stabilisation plus élevée que celle du SnO₂/NTs+pré. Ainsi, après l'étape de revêtement, les NTs+pré mettent plus de temps à se dégrader que les NTs ; alors que le phénomène inverse a été observé précédemment sur ces carbones avant l'étape de revêtement (*cf.* Figure 39, p.101). Le revêtement de SnO₂ qui est plus couvrant sur le NTs+pré (*cf.* l'imagerie MEB, à partir de la page 110) protège le carbone de l'oxydation en ralentissant la cinétique de ce phénomène. Le pourcentage massique final est légèrement plus important pour le SnO₂/NTs+pré (5% massique de plus) ce qui semble indiquer que le prétraitement favorise le dépôt de SnO₂ à la surface des nanotubes. Cette différence est d'autant plus importante que les grands blocs indépendants de SnO₂ observés (*cf.* Figure 42, p.110) sont pris en compte dans la valeur du pourcentage final du SnO₂/NTs même s'ils ne protègent pas à proprement parler la surface du carbone. La quantité réelle du revêtement de SnO₂ déposée à la surface NTs est donc inférieure à cette valeur.

Les pourcentages massiques finaux en carbone détectés par EDX sur les résidus sont très proches pour les deux échantillons et relativement faibles (environ 5%). Cependant, au vu du palier de stabilité à la fin de l'analyse (pas de perte massique lors du maintien à 600°C comme cela a été observé sur les carbones seuls, *cf.* Figure 39, p.101), il semble que ce pourcentage massique soit due à la présence d'impuretés et de l'incertitude autour de cet élément léger [390].

Pour conclure, les différentes caractérisations effectuées sur les échantillons SnO₂/NTs et SnO₂/NTs+pré ont mis en évidence l'influence positive du prétraitement des nanotubes sur la qualité des revêtements (homogénéité et caractère couvrant). C'est pourquoi, seuls les échantillons revêtus avec des nanotubes de carbone ayant subi un prétraitement (NTs+pré) seront étudiés dans la suite de ce manuscrit.

2. Premiers revêtements synthétisés avec le protocole de référence

L'étape de revêtement, suivant le protocole de référence proposé par Zettl et Han [361] (en pH acide, égal à environ 0,7), a été réalisé sur les quatre types de carbone (CBe, CBs, NTs+pré et CA). La suite de cette partie présentera les caractérisations physico-chimiques et électriques effectuées sur ces nouveaux matériaux. L'objectif est d'étudier l'influence des caractéristiques du carbone utilisé sur le revêtement (homogénéité du revêtement, caractère couvrant, diamètre des nanoparticules). Afin de différencier les quatre échantillons, nous utiliserons la nomenclature proposée dans le Tableau 21.

Échantillons	Nomenclature
Noir de carbone ENSACO350G revêtu de SnO ₂	SnO ₂ /CBe
Noir de carbone YS revêtu de SnO ₂	SnO ₂ /CBs
Nanotubes de carbone NC7000 prétraités revêtus de SnO ₂	SnO ₂ /NTs+pré
Aérogel de carbone revêtu de SnO ₂	SnO ₂ /CA

Tableau 21 Nomenclature utilisée pour les différents types de carbone revêtus via le protocole de référence

2.1. Caractérisations morphologiques

Des clichés MEB ont été réalisés à faible grandissement (Figure 47), afin d'observer l'aspect global des échantillons, puis à plus fort grandissement (Figure 48), pour évaluer la qualité des revêtements (homogénéité, caractère couvrant et tailles des nanoparticules).

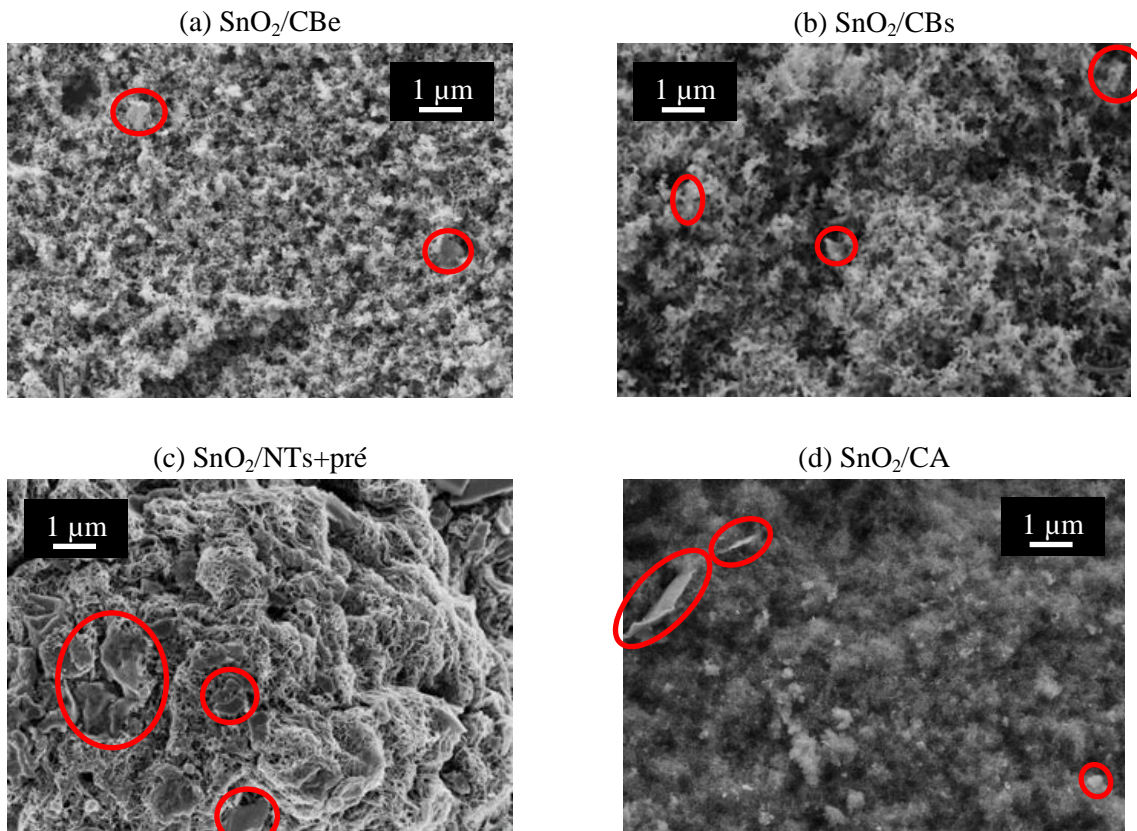


Figure 47 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) SnO₂/CBe, (b) SnO₂/CBs, (c) SnO₂/NTs+pré, (d) SnO₂/CA

Les clichés à faible grandissement montrent la présence de blocs indépendants à la surface des différents types de carbone (entourés par des ellipses rouges). En fonction des zones observées, le nombre et la taille de ces blocs varient, ce qui montre l'inhomogénéité des échantillons. La taille de ces blocs varie d'une centaine de nanomètres à plusieurs micromètres. Comme cela a été déjà énoncé, la formation de ces blocs doit être limitée au maximum à cause de la faible conductivité du SnO₂. Des pointés EDX ont été effectués à la fois au voisinage des carbones et au voisinage des blocs. Les éléments étain Sn, oxygène O et carbone C sont systématiquement détectés. De la même manière que pour l'étude sur l'influence du prétraitement des nanotubes, la proportion d'étain est plus importante lorsque l'on pointe sur ces blocs.

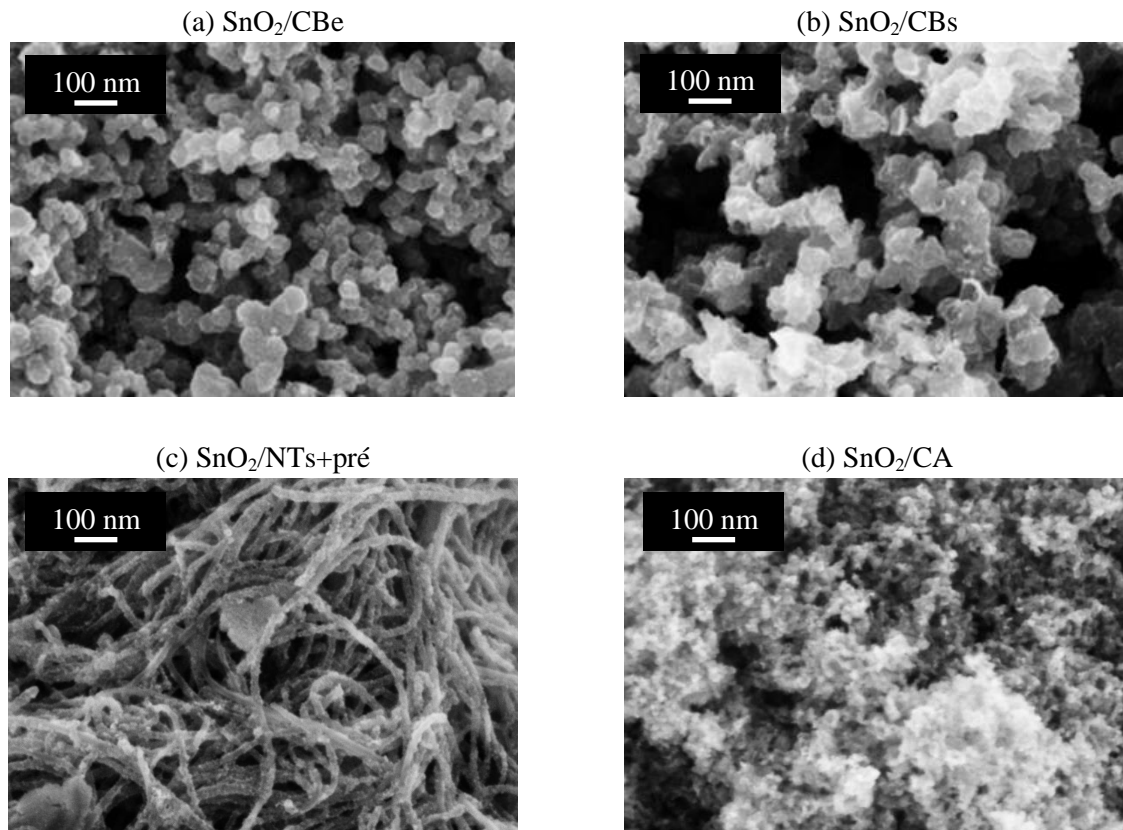


Figure 48 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) SnO₂/CBe, (b) SnO₂/CBs, (c) SnO₂/NTs+pré, (d) SnO₂/CA

Pour chaque échantillon, les clichés à fort grandissement montrent la présence d'un revêtement qui se présente sous la forme d'un dépôt de nanoparticules (aspect granulaire sur la surface lisse des carbones) de SnO₂ d'un diamètre inférieur à 5 nm. Cependant, les quatre échantillons possèdent de nombreuses zones où les carbones restent nus, limitant grandement la protection de leur surface. C'est notamment le cas de l'échantillon SnO₂/CBs où peu de nanoparticules de SnO₂ sont observées. Ceci peut être expliqué par la structure ordonnée du CBs avec peu de fonctions oxygénées qui lui octroient une mauvaise affinité avec le milieu réactionnel.

2.2. Caractérisations structurales

Des analyses DRX (Figure 49) ont été effectuées sur les quatre échantillons afin de définir leur nature cristallographique.

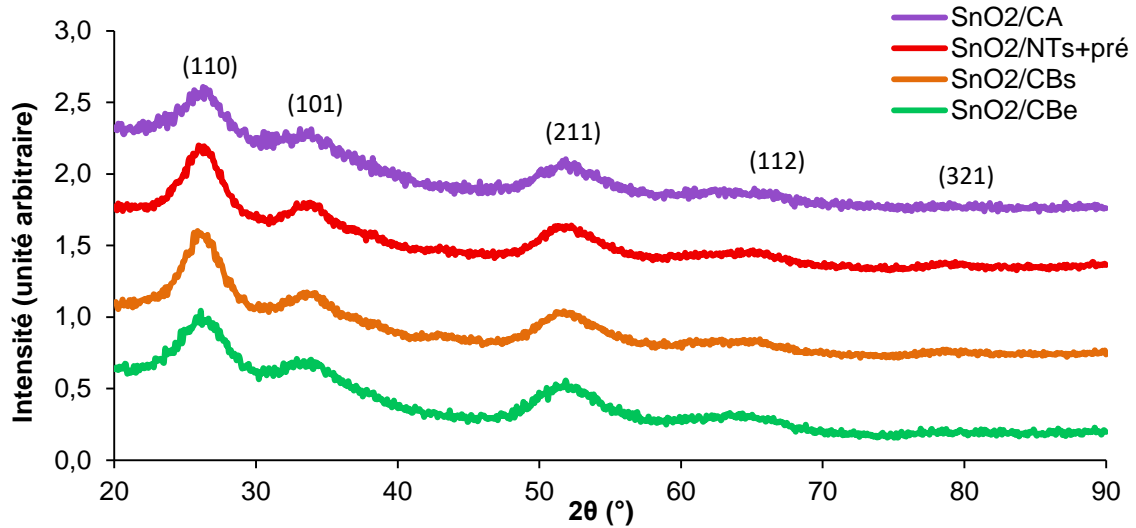


Figure 49 Diagrammes DRX des échantillons SnO₂/CBe, SnO₂/CBs, SnO₂/NTs+pré et SnO₂/CA

Les quatre diagrammes obtenus présentent des pics caractéristiques des plans cristallographiques du SnO₂. Logiquement, on remarque que les caractéristiques intrinsèques des carbones n'influencent pas la formation de ces phases cristallographiques. Les tailles des cristallites des quatre échantillons, calculées via l'équation de Debye Scherrer, sont comprises entre 2,4 et 3,5 nm.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur ces quatre échantillons afin d'avoir des données chiffrées de la quantité de SnO₂ présente dans chaque échantillon. Des pointés EDX ont été effectués sur les résidus d'analyse que l'on possédait afin d'évaluer le pourcentage restant de carbone. Les courbes (Figure 50), ainsi que les valeurs caractéristiques obtenues (Tableau 22) sont données ci-dessous.

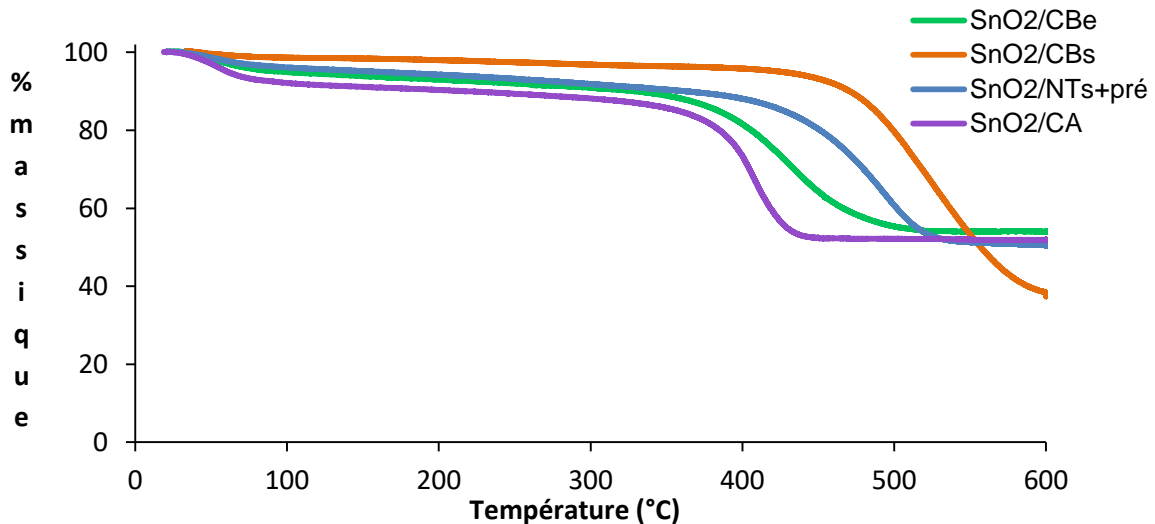


Figure 50 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons SnO₂/CBe, SnO₂/CBs, SnO₂/NTs+pré et SnO₂/CA

Échantillons	% massique @ 100°C	Température de stabilisation (°C)	% massique final	% massique de carbone final (EDX)
SnO₂/CBe	94,9	504	54,0	5,0 ± 3,7
SnO₂/CBs	98,6	-	37,2	Non mesuré
SnO₂/NTs+pré	96,1	546	50,4	5,4 ± 2,6
SnO₂/CA	94,2	454	52,5	Non mesuré

Tableau 22 Caractéristiques des échantillons SnO₂/CBe, SnO₂/CBs, SnO₂/NTs+pré et SnO₂/CA issues des analyses thermogravimétriques

Premièrement, on remarque que les carbones avec le plus de groupements oxygénés de surface (CBe, NTs+pré et CA) présentent un pourcentage massique plus faible à 100°C que le carbone avec le moins de groupements oxygénés de surface (CBs). Ces groupements de surface permettent d'avoir une meilleure affinité avec le mélange réactionnel et de former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau, utilisée comme solvant. Il y a donc logiquement une désorption d'eau plus importante pour les carbones avec le plus de groupements oxygénés de surface. Deuxièmement, les températures de stabilisation mesurées sont liées au degré d'organisation des carbones. En effet, plus le carbone est organisé, plus la température de stabilisation est élevée. Le carbone le plus élevé (CBs) ne présente pas de palier de stabilisation, ce qui n'est pas surprenant car le CBs brut n'est pas totalement oxydé à la fin de l'analyse (*cf.* Figure 39, p.101). De plus, une perte du pourcentage massique (environ 1%) est observée lors du maintien à 600°C pendant 30 minutes. Malheureusement, aucune mesure EDX/XPS n'a pu être effectuée par faute de matière sur cet échantillon pour avoir une estimation de la valeur de carbone restant. Les mesures EDX effectuées sur les résidus des échantillons SnO₂/CBe et SnO₂/NTs+pré montrent un pourcentage résiduel de carbone équivalent. Ceci confirme l'hypothèse que le carbone mesuré est issue de pollution (*cf.* p.113). En effet, le CBe seul est totalement oxydé à la fin de l'analyse ATG (*cf.* Figure 39, p.101). Avoir un reste de carbone non oxydé semble illogique d'autant plus que le revêtement de SnO₂ n'est pas totalement couvrant. La présence d'un palier à la fin de l'analyse semble aussi confirmer que le carbone est totalement oxydé. Pour finir, les pourcentages massiques finaux des échantillons SnO₂/CBe, SnO₂/CA et SnO₂/NTs+pré sont proches alors que celui du SnO₂/CBs est plus faible. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le pourcentage final de cet échantillon contient certainement du carbone non oxydé. Ce résultat est en accord avec les imageries MEB présentés précédemment (*cf.* Figure 48, p.116). La mauvaise affinité du CBs avec le milieu réactionnel semble être la cause de ce résultat.

2.3. Mesures de conductivité électrique

Pour finir, des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur ces quatre échantillons. Les résultats obtenus ainsi que ceux des différents types de carbone avant l'étape de revêtement sont données dans la Figure 51. De la même manière que pour les mesures de conductivité électrique présentées précédemment (*cf.* Chapitre III - 4, p.104), les valeurs données ci-dessous sont le résultat de la moyenne des valeurs obtenues en appliquant différentes intensités de courant pour une masse de 0 tonne (Figure 51 (a) et (b)) et 0,5 tonne (Figure 51 (c) et (d)). Les barres d'erreur correspondent aux écarts types de ces mesures.

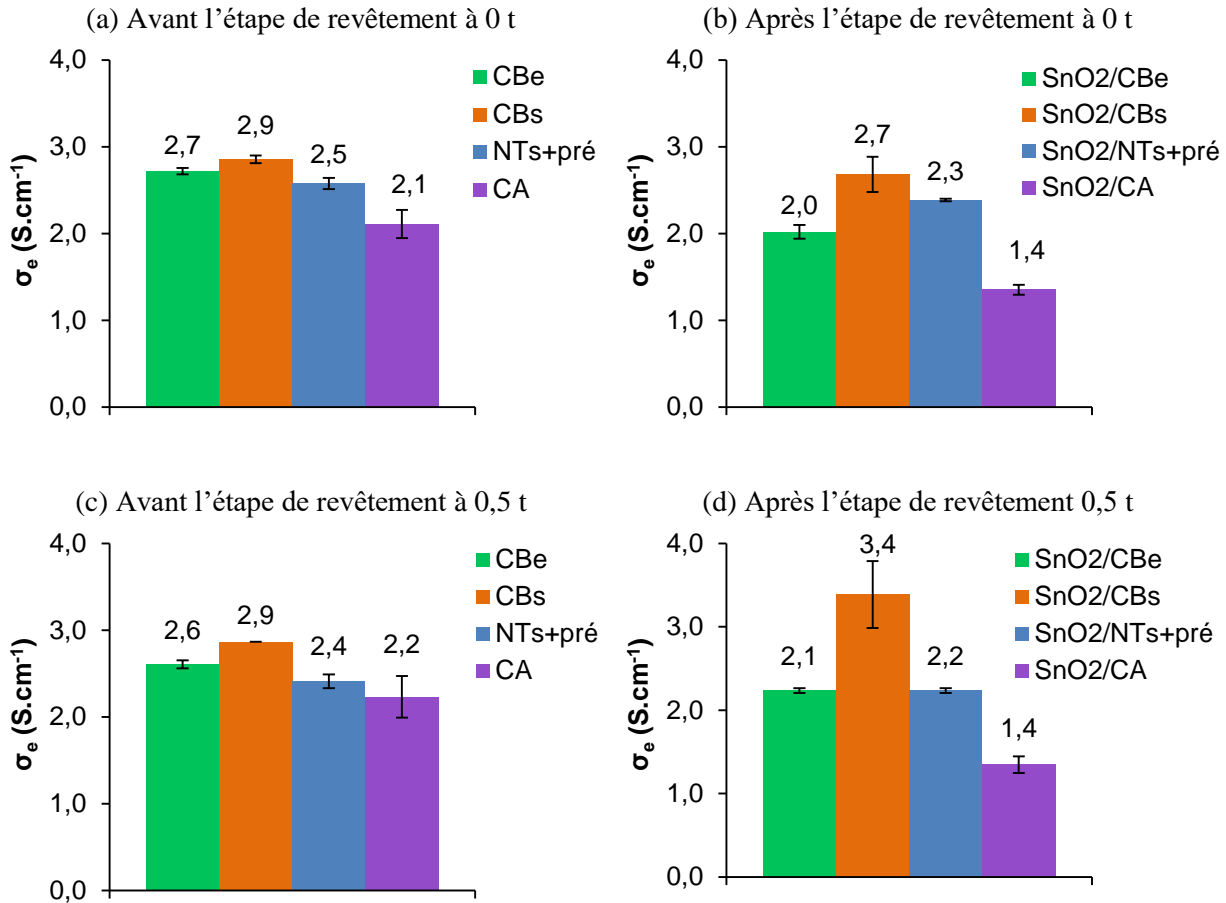


Figure 51 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurées sur les carbones (a) avant l'étape de revêtement à 0 t, (b) après l'étape de revêtement à 0 t, (c) avant l'étape de revêtement à 0,5 t et (d) après l'étape de revêtement 0,5 t

Premièrement, on remarque que, à part pour le SnO₂/CBs, la pression exercée n'a que très peu d'influence sur les résultats finaux. En appliquant une masse de 0,5 tonne, une légère baisse (au maximum de 0,2 $S \cdot cm^{-1}$) est à noter sur les échantillons revêtus. Pour le SnO₂/CBs, la plus grande barre d'erreur (signe de mesures moins fiables) semble expliquer pourquoi nous avons une valeur moyenne de conductivité nettement plus élevée à 0,5 tonne, qui devient même supérieure à celle mesurée sur le CBs seul. Cette mesure est donc à prendre avec un certain recul. A part pour le CBs, on remarque que la conductivité électrique des échantillons diminue après l'étape de revêtement. Ceci est dû à la présence de dioxyde d'étain qui est un semi-conducteur à large bande interdite (3,6 eV). Néanmoins, les valeurs obtenues restent élevées. Avec des revêtements assez inhomogènes et peu couvrants, ces carbones possèdent de nombreuses zones où leurs surfaces restent non couvertes. Ces zones régissent le passage des électrons et permettent ainsi d'obtenir une valeur de conductivité électrique qui reste élevée malgré la présence de plus de 50% massique de dioxyde d'étain sur ces trois échantillons. A l'inverse, aucune variation n'est observée pour les valeurs du CBs et SnO₂/CBs à 0 tonne. Le faible revêtement observé sur le SnO₂/CBs par MEB et confirmé par ATG ne semble pas suffisant pour entraîner une perte significative des zones conductrices de carbone nu.

3. Conclusion

Les différentes caractérisations effectuées sur les échantillons SnO₂/NTs et SnO₂/NTs+pré ont mis en évidence l'influence positive du prétraitement des nanotubes sur la qualité des revêtements (homogénéité et caractère couvrant). En effet, le revêtement de l'échantillon SnO₂/NTs+pré est plus homogène et couvrant. Il présente aussi moins de blocs de SnO₂ indépendants de la surface des nanotubes. De plus, les blocs observés sont de plus petites dimensions. C'est pourquoi, seuls les échantillons revêtus avec des nanotubes de carbone ayant subi un prétraitement (NTs+pré) seront étudiés dans la suite de ce manuscrit.

Des revêtements de nanoparticules de SnO₂ ont été effectués sur différents types de carbone (CBe, CBs, NTs+pré et CA) en suivant le protocole proposé dans la littérature par Zettl et Han [361]. Cette méthode permet d'obtenir des revêtements qui restent cependant inhomogènes et peu couvrants. De plus, tous les échantillons possèdent des blocs de dioxyde d'étain indépendants de la surface des carbones, inutiles, voire néfastes. Les échantillons SnO₂/CBe, SnO₂/NTs+pré et SnO₂/CA semblent présenter des revêtements très proches. A l'inverse, les propriétés intrinsèques du CBs (haut degré d'organisation, peu de groupements oxygénés de surface) ne permettent pas d'obtenir une bonne affinité entre le carbone et le milieu réactionnel. Ceci se traduit par un revêtement moins présent et très peu couvrant. Dans tous les cas, les revêtements de chaque échantillon sont jugés de qualité insuffisante pour la suite de l'étude. C'est pourquoi, une optimisation du revêtement sur chaque carbone doit être effectuée. L'objectif est d'augmenter leur homogénéité, leur caractère couvrant et de limiter au maximum la présence des blocs indépendants. Cette optimisation est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre V - Optimisation des revêtements

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, former des revêtements sous forme de nanoparticules de dioxyde d'étain avec un diamètre inférieur à 5 nm est possible à la surface des CBe, CBs, NTs+pré et CA. Cependant, ces premiers revêtements présentent plusieurs points d'amélioration tels qu'augmenter le caractère homogène et couvrant des dépôts ou encore limiter au maximum la présence des blocs de dioxyde d'étain indépendants de la surface des carbones. L'optimisation de ces revêtements sera présentée dans ce chapitre qui se divise en six parties principales. Dans un premier temps, une introduction sera effectuée dans le but d'étudier les mécanismes de formation du SnO₂ en fonction des conditions opératoires. En connaissance de cause, l'optimisation des revêtements se fera alors suivant deux paramètres majeurs : la valeur du pH du milieu et la quantité de matière de précurseur. La détermination en fonction des quatre types de carbone des valeurs optimales de ces deux paramètres sera aussi expliquée dans cette introduction. Les quatre autres parties de ce chapitre sont consacrées à l'étude de l'optimisation du revêtement de SnO₂ sur les NTs+pré, CBe, CBs et CA. Chaque partie sera consacrée à l'optimisation du revêtement sur un type de carbone spécifique. Chacune d'entre elles présentera les études systématiques des propriétés physico-chimiques et électriques effectuées sur les différents échantillons synthétisés qui mettront en avant l'influence des deux paramètres majeurs. Une sixième et dernière partie récapitulera l'ensemble des résultats et un choix sur les échantillons revêtus sera alors effectué pour servir de support pour la synthèse d'électrocatalyseurs.

1. Introduction

Afin d'optimiser la qualité du revêtement, une étude concernant deux paramètres majeurs de la synthèse a été effectuée sur chaque type de carbone. Le premier paramètre est l'interaction entre la surface des carbones et les espèces présentes dans le milieu via le contrôle du pH du milieu réactionnel. Pour cela, le PZC (Point Zero Charge) a été mesuré et utilisé. Le PZC correspond au pH d'une solution où la charge de la surface d'un solide en suspension s'annule. Comme on peut le voir sur la Figure 52, si le pH du milieu est inférieur au PZC du solide en suspension, la charge de la surface sera positive. A l'inverse, lorsque le pH est supérieur au PZC, la charge de la surface est négative.

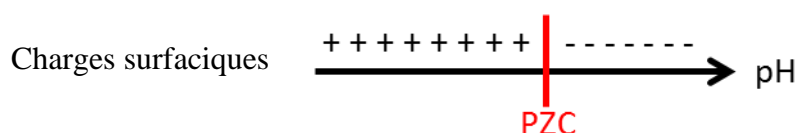


Figure 52 Charges surfaciques d'un colloïde en fonction de la valeur de son PZC et du pH du milieu réactionnel

Au vu de certaines zones non revêtues des échantillons et des grandes quantités de précurseur d'étain proposées par le protocole de référence (10 g pour 100 mg de carbone), il semble que les interactions entre la surface des carbones et les espèces du milieu ne soient pas idéales. Un des objectifs de cette partie est de mesurer la valeur du PZC de chaque type de carbone et ensuite d'adapter le pH du milieu en fonction du type de carbone.

Le second paramètre est la quantité de matière de précurseur SnCl₂.2H₂O mise en jeu. Des calculs pour connaître la quantité nécessaire et suffisante pour recouvrir toute la surface des différents carbones ont été effectués en se basant sur les surfaces spécifiques mesurées via la sorption d'azote.

Les prochaines sous-parties présenteront les mécanismes de formation du SnO₂ en fonction du pH du milieu réactionnel, puis les mesures de PZC effectuées sur les différents types de carbone et pour finir les calculs réalisés pour déterminer la quantité idéale de précurseur.

1.1. Mécanismes de formation du SnO₂

Les phénomènes chimiques mis en jeu pour synthétiser le revêtement de SnO₂ à la surface des carbones sont complexes, avec certaines notions qui restent encore inexpliquées dans la littérature. Le pH du milieu réactionnel est un des paramètres clés. Changer sa valeur entraîne une modification de la nature chimique des espèces stables dans le milieu ; ce qui revient à changer les mécanismes de formation. L'étude de ces phénomènes se base à la fois sur une recherche bibliographique approfondie, sur la lecture de diagrammes dérivés des diagrammes de Pourbaix et sur nos résultats expérimentaux. Pour cela, plusieurs hypothèses ont été formulées. Les données nécessaires aux calculs permettant de poser ces hypothèses sont données dans le Tableau 23. Les valeurs du tableau sont celles écrites dans les fiches de sécurité données par les fournisseurs. Premièrement, on admet que toute la quantité de précurseur SnCl₂.2H₂O réagit dans le milieu réactionnel et ce quelle que soit la valeur du pH. Deuxièmement, les concentrations calculées des espèces étain et chlore sont respectivement de 1,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹ et 4,7.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ou de 2,7.10⁻⁴ mol.L⁻¹ (milieu acide ou basique). Ces valeurs sont faibles (< 10⁻³ mol.L⁻¹), c'est pourquoi on estime que l'activité ionique de ces deux espèces est égale à leur concentration.

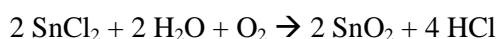
Produits	Propriétés	Valeurs	Unités
SnCl ₂ .2H ₂ O	Solubilité dans l'eau à 20°C	1187	g.L ⁻¹
	Masse molaire	186,7	g.mol ⁻¹
	Masse volumique	2,71	g.cm ⁻³
HCl	%massique	37	%
	Masse molaire	36,46	g.mol ⁻¹
	Masse volumique	1,18	g.cm ⁻³

Tableau 23 Propriétés physico-chimiques des produits SnCl₂.2H₂O et HCl utilisés lors des synthèses de revêtements

L'étude de ces mécanismes de formation se divise en trois parties. Dans un premier temps, une revue de la littérature des espèces présentes et des mécanismes en fonction du pH du milieu sera présentée. Dans un deuxième temps, les manipulations effectuées au laboratoire pour essayer de valider, voire de compléter la littérature seront exposées. Pour finir, la troisième partie fera office de récapitulatif.

1.1.1. Étude bibliographique

En milieu très acide (pH < 1,0), Zettl et Han (auteurs du protocole de référence [361]) proposent deux réactions globales traduisant la transformation du SnCl₂ en SnO₂ dans l'eau en présence d'HCl (Équation 46 et Équation 47).

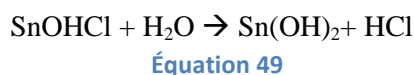
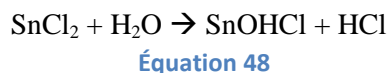


Équation 46



Équation 47

Cependant, ne remarquant pas de bullage causé par la formation de H_2 (g) lors de la synthèse, les auteurs ont conclu que la réaction globale se déroulait suivant l'Équation 46, conclusion reprise par Fang *et al.* [364]. De la même manière, aucun bullage n'est apparu lors de nos synthèses réalisées au laboratoire. De plus, Fang *et al.* ont supposé que la présence de l'acide HCl permet d'empêcher la double hydrolyse du SnCl_2 (Équation 48 et Équation 49).



Expérimentalement, aucun changement de couleur n'a été observé lors de l'ajout du SnCl_2 dans le mélange $\text{H}_2\text{O} + \text{C} + \text{HCl}$ alors que les précipités SnOHCl et Sn(OH)_2 sont de couleur blanche, ce qui semble vérifier cette hypothèse. Ces auteurs ont aussi remarqué que le HCl mis en trop grande quantité fait office d'inhibiteur de l'apparition du SnO_2 . Ceci semble logique au vu de l'Équation 46, ajouter du HCl déplacerait ainsi l'équilibre de la réaction du côté des réactifs. Avec ces informations, Fang *et al.* concluent leur étude en proposant un mécanisme où le SnCl_2 se dissout pour former des ions Sn^{2+} qui viennent interagir avec les défauts à la surface du carbone. A ce moment, la nucléation des nanoparticules de SnO_2 intervient avec la présence de l'oxygène O_2 présent dans le milieu réactionnel. Le changement du degré d'oxydation permettant d'obtenir du SnO_2 et non du SnO n'est cependant pas expliqué dans la littérature. Pour finir, Zhou *et al.* ont étudié les interactions entre les nanoparticules de SnO_2 et la surface du carbone par différentes analyses spectroscopiques [365]. Les auteurs ont déterminé que les particules de SnO_2 sont stabilisées via de fortes liaisons créées lors de leur nucléation. Ces liaisons entraîneraient un transfert de charges d'électrons provenant de défauts de surface du carbone vers la bande de conduction du SnO_2 .

Lorsque l'on augmente le pH du milieu réactionnel (**pH allant jusqu'à 6**), le composé SnOHCl se forme via l'hydrolyse du SnCl_2 (*cf.* Équation 48) [425]. Si l'on continue d'augmenter le pH (**pH allant jusqu'à 12,5**), le composé SnOHCl s'hydrolyse à son tour en Sn(OH)_2 suivant l'Équation 49 [368], [426]–[428]. Le composé Sn(OH)_2 est instable et peut se déshydrater en $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [428] qui se transformerait à son tour en SnO_2 [429]. Cependant, d'après les calculs effectués par House *et al.* [429], le composé Sn(OH)_4 serait le composé le plus stable dans cette gamme de pH. De la même manière que pour le composé Sn(OH)_2 , le composé Sn(OH)_4 serait instable et se transformerait en SnO_2 de manière irréversible. Cependant, cette réaction serait cinétiquement longue [430], [431], même si elle semble favorisée par l'augmentation de la température [432]. Ces deux analyses ne sont pas forcément en opposition dans le sens où l'on peut imaginer la présence simultanée de ces deux hydroxydes d'étain. Ainsi pour des valeurs de pH plus élevées, le revêtement de nanoparticules de SnO_2 se ferait par le dépôt de ces différents composés qui se transformeraient ensuite à la surface du carbone.

Pour les pH les plus basiques (pH > 12,5), l'anion Sn(OH)_6^{2-} est présenté comme l'espèce stable dans le milieu [429].

1.1.2. Étude expérimentale

Une lecture de la littérature a permis d'établir des mécanismes de formation de SnO_2 en fonction de la valeur du pH. L'objectif de cette partie est d'essayer de vérifier (voire de compléter) expérimentalement ce qui a déjà été énoncé par l'analyse des espèces présentes dans le milieu. Pour

cela, des mélanges où le précurseur $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est mélangé dans de l'eau en pH acide (ajout de HCl), neutre et basique (ajout de NaOH) sont effectués (cf. Figure 53). Après un temps d'agitation d'une heure, ces mélanges ont ensuite passés à l'étude à 90°C jusqu'à évaporation du solvant dans le but de récupérer les espèces présentes dans les milieux sous forme de poudre. Des analyses DRX et FTIR ont été effectuées sur ces trois poudres. Les trois échantillons obtenus seront nommés « poudre en milieu acide », « poudre en milieu neutre » et « poudre en milieu basique ».

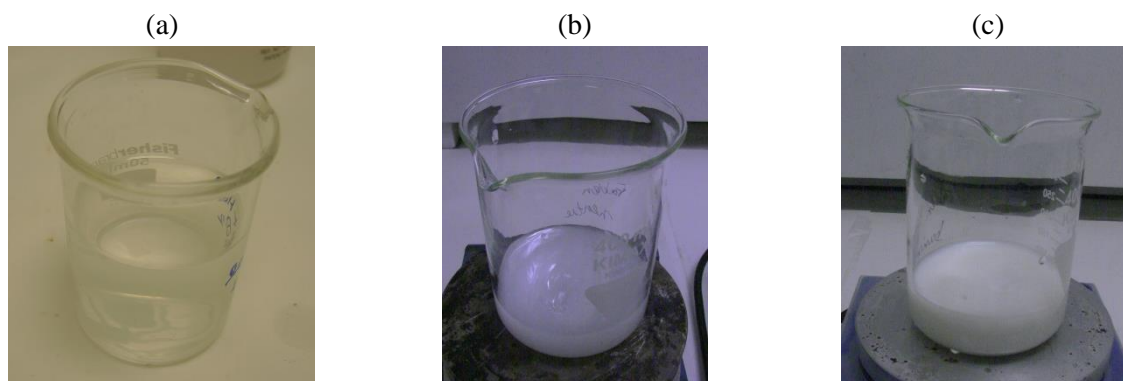


Figure 53 Mélange obtenu par ajout du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau en milieu (a) acide (ajout de HCl), (b) neutre et (c) basique (ajout de NaOH)

Via la Figure 53, on remarque que le mélange en milieu acide est transparent alors que les deux autres mélanges présentent un liquide blanc opaque qui est d'autant plus visible en milieu basique. Ainsi, il semble qu'en milieu acide, aucun précipité n'est créé alors qu'en milieu neutre ou basique, un ou des précipités blancs est/sont synthétisé(s), ce qui est en accord avec les données bibliographiques. Il semblerait que l'on ait la formation de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ou de $\text{Sn}(\text{OH})_4$, composés tous les deux de couleur blanche. A noter qu'à l'ajout du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau seule (milieu neutre), on note une baisse du pH importante et instantanée (la valeur du pH passe de 7,0 à 2,0). Cette baisse de la valeur du pH du milieu peut être expliquée par l'hydrolyse du SnCl_2 (cf. Équation 48 et Équation 49), qui entraîne la formation d'acide HCl. D'après les diagrammes donnés par House *et al.*, on se trouve alors dans un milieu où le Sn^{2+} et $\text{Sn}(\text{OH})_4$ cohabitent [429]. Dans ce cas, les espèces présentes dans le milieu seraient issues à la fois des mécanismes observés en milieu acide et basique.

Les diagrammes DRX effectués sur ces trois échantillons sont présentés dans la Figure 54.

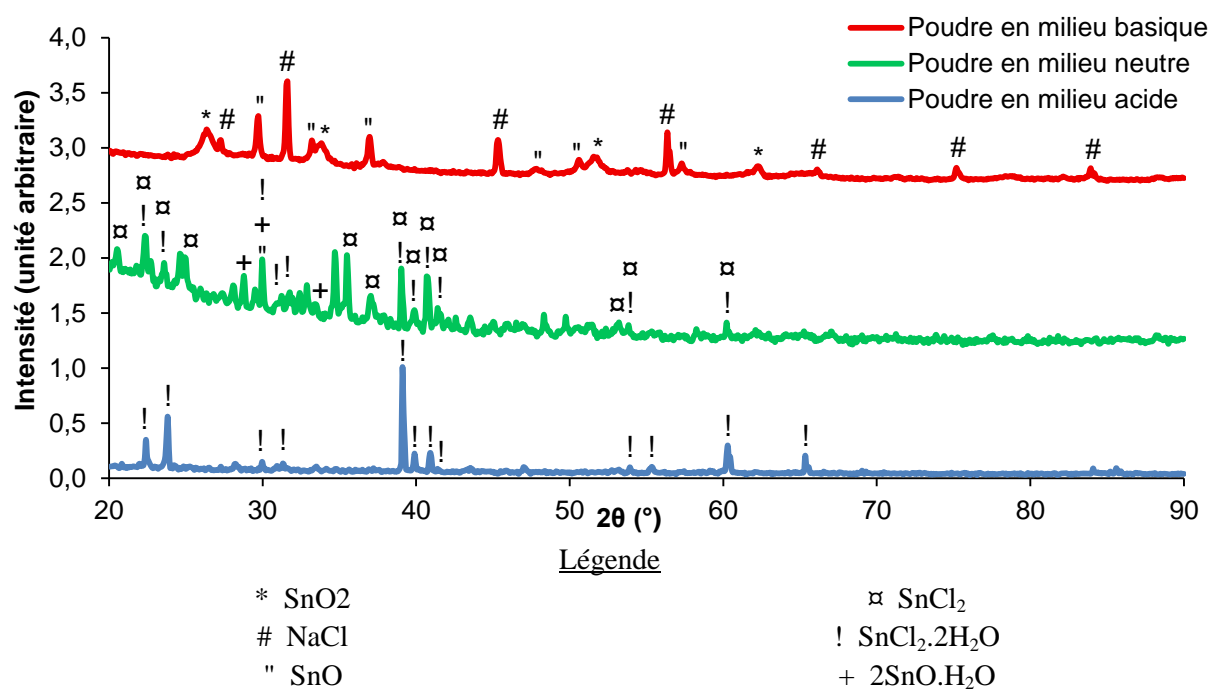


Figure 54 Diagrammes DRX obtenus sur les poudres en milieu basique, neutre et acide

Pour la poudre obtenue en **milieu acide**, on trouve principalement le diagramme caractéristique des plans cristallographiques du SnCl₂. Les spectres obtenus par FTIR sur la poudre obtenue en milieu acide et sur le précurseur SnCl₂·2H₂O sont très semblables (cf. Figure 55), ce qui confirme cette observation. On ne retrouve pas la forme hydratée du précurseur SnCl₂·2H₂O à cause de l'étape de séchage dans laquelle l'eau est totalement évaporée.

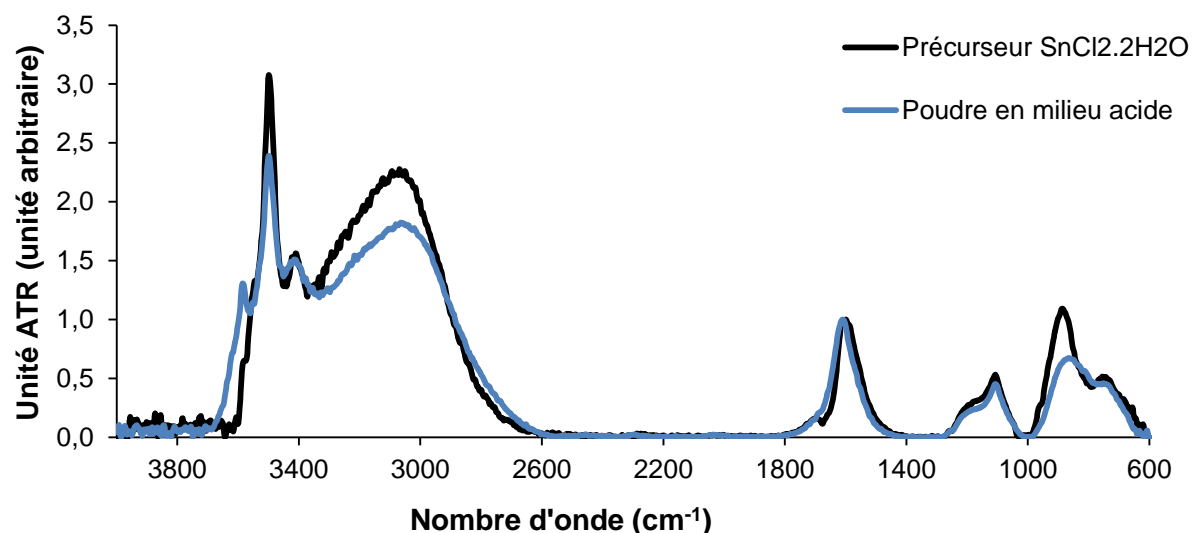
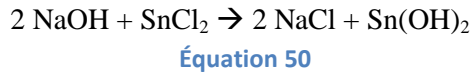


Figure 55 Spectres FTIR des échantillons SnCl₂·2H₂O et poudre en milieu acide

Dans ce cas, il semblerait alors que les ions Sn²⁺ réagissent de nouveau avec les ions Cl⁻ lors de l'évaporation de l'eau. A part mettre en évidence l'intérêt d'un lavage à l'eau pour éliminer au maximum les ions Cl⁻, les caractérisations de cette poudre ne nous sont pas utiles pour mieux comprendre les mécanismes de formation du SnO₂ en présence d'acide HCl. A l'inverse, pour la poudre obtenue en **milieu basique**, on trouve des pics caractéristiques des plans cristallographiques

bien définis du NaCl, SnO et SnO₂. Dans ce cas, on peut imaginer que la soude NaOH réagisse avec le précurseur SnCl₂.2H₂O suivant l'Équation 50 pour former du Sn(OH)₂. Le NaCl formé serait ensuite évacué lors des étapes de filtration et de lavage.



Comme il a été montré dans la littérature, le composé Sn(OH)₂ est instable et semble se transformer en 2SnO.H₂O [428], ce qui est en accord avec la présence sur les diagrammes DRX des pics caractéristiques du SnO et SnO₂. En effet lors de la phase d'évaporation du solvant, le composé 2SnO.H₂O peut soit se déshydrater ou soit s'oxyder pour former respectivement du SnO ou SnO₂. A noter qu'aucune information ne permet de valider ou d'invalider la formation de Sn(OH)₄ en milieu basique amenant à son tour au SnO₂.

Pour finir, la poudre obtenue en **milieu neutre** est assez complexe à analyser dans le sens où quatre entités cristallographiques différentes sont présentes sur le diagramme de cet échantillon. En effet, les pics caractéristiques des plans cristallographiques du SnCl₂ et le SnO ainsi que leur forme hydratée (SnCl₂.2H₂O et 2SnO.H₂O) sont détectés. La présence des formes hydratées peut être expliquée par une évaporation de l'eau qui n'est pas totale. Ainsi, on retrouve les produits obtenus en milieu acide et basique (sans NaCl car aucune molécule de NaOH n'a été ajoutée). Les deux mécanismes survenant en milieu acide et basique surviennent en même temps. La chute de la valeur du pH (qui passe de 7,0 à 2,0) observée dès l'ajout du précurseur SnCl₂.2H₂O permettrait bien la cohabitation des ions Sn²⁺ et des hydroxydes d'étain, ce qui validerait la théorie de House et al [429]. De plus, la présence du composé SnOHCl est possible dans cette gamme de pH [425].

1.1.3. Récapitulatif

La Figure 56 résume les espèces présentes dans le milieu réactionnel en fonction de la valeur de son pH.

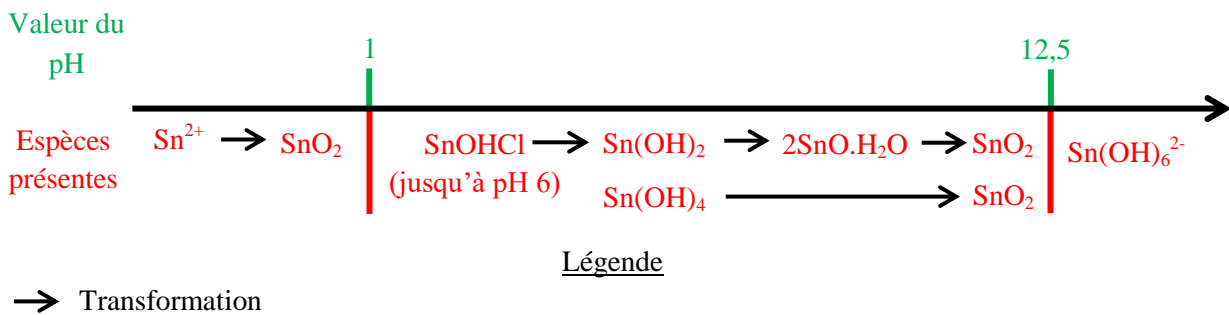


Figure 56 Schéma récapitulatif des espèces présentes dans le milieu réactionnel en fonction de la valeur de son pH

Ainsi, en présence de HCl, les cations Sn²⁺, stables dans le milieu, viendraient se déposer à la surface du carbone et commencer la nucléation du dioxyde d'étain. Une augmentation de pH (jusqu'à 12,5) formerait dans un premier temps des hydroxydes d'étain (Sn(OH)₂ voire Sn(OH)₄) dans le milieu qui viendraient ensuite se déposer à la surface des carbones pour se transformer (directement ou indirectement suivant l'hydroxyde) en SnO₂. Si la valeur du pH n'est pas contrôlée il est possible de se trouver dans un milieu où cohabitent ces deux mécanismes. Pour finir, une valeur de pH trop élevée entraîne la formation des ions Sn(OH)₆²⁻.

1.2. Mesures du PZC des différents types de carbone

Les mesures du PZC ont été effectuées sur les différents types de carbone. Le résultat de ces mesures est donné ci-dessous (Figure 57).

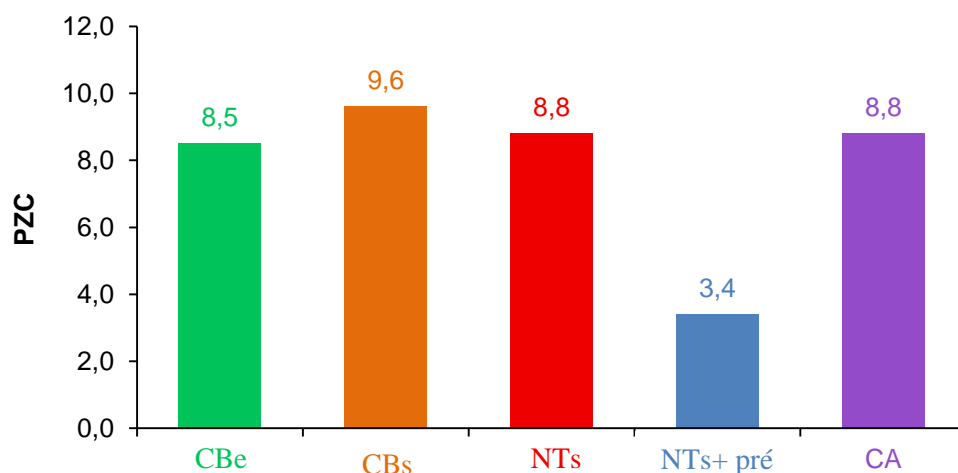


Figure 57 Valeur des PZC mesurés des CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA

Les premières mesures ont été effectuées sur le CBe dont la valeur du PZC a été donnée par le fournisseur (8,7). La valeur mesurée (8,5) a été jugée assez proche de celle du fournisseur pour pouvoir valider le protocole. Il est intéressant de noter que tous les carbones bruts mesurés présentent des valeurs de PZC basiques. Après avoir subi le prétraitement, les nanotubes de carbone ont vu la valeur de leur PZC chuter (NTs vs. NTs+pré). Cette différence confirme les modifications chimiques observées précédemment subit par la surface des nanotubes lors du prétraitement avec l'augmentation du nombre de groupements oxygénés de surface.

Connaissant le PZC des différents carbones, il est alors possible de connaître leurs charges surfaciques en fonction du pH du milieu. Le Tableau 24 présente ces charges en fonction des valeurs de pH où les ions Sn^{2+} et $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ sont stables.

pH du milieu	Composés	Carbones	Charges à la surface des carbones
1,0 <	Sn^{2+}	CBe	Positives
		CBs	Positives
		NTs	Positives
		NTs+pré	Positives
		CA	Positives
> 12,5	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	CBe	Négatives
		CBs	Négatives
		NTs	Négatives
		NTs+pré	Négatives
		CA	Négatives

Tableau 24 Charges surfaciques des différents carbones en fonction de certaines gammes de pH

Comme on le remarque, en pH très acide ou très basique, les surfaces des différents carbones possèdent toutes respectivement des charges positives ou négatives. Ainsi, les ions Sn^{2+} et $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ sont électrostatiquement repoussés. Ceci explique pourquoi les revêtements initiaux réalisés en milieu

très acide sont inhomogènes et non couvrants. Malheureusement, très peu d'informations sont données sur les valeurs de PZC (ou même de potentiel zéta) des éléments $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ et $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH. Leur instabilité les rendant difficile à caractériser, très peu d'informations sont données dans la littérature [433], [434]. Il a été choisi arbitrairement de se placer à un pH avec une valeur supérieure à toutes celles des PZC des carbones. La valeur choisie est de 11,5.

1.3. Calculs des quantités de matière de précurseur

Le second paramètre étudié est la quantité de précurseur mise en jeu. Des calculs ont été effectués pour déterminer la quantité de matière de précurseur nécessaire et suffisante pour recouvrir la surface des différents carbones. Pour ces calculs, nous avons fait les hypothèses (basées sur les clichés MEB) que chaque nanoparticule du revêtement était sphérique et qu'elle occupait une surface sous forme d'un disque d'un diamètre de 4 nm. Il a aussi été admis que la quantité de précurseur avait totalement réagi (rendement de 100%). Les calculs sont effectués en prenant la surface spécifique des carbones mesurée par sorption d'azote avec une température de dégazage de 350°C. Il est possible d'estimer la quantité de matière de SnO_2 nécessaire pour recouvrir totalement cette surface et remonter ainsi à la quantité de matière de précurseur $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les calculs ont été effectués sur les quatre types de carbones (CBe, CBs, NTs+pré et CA). Le Tableau 25 donne les quantités de précurseur calculées pour chaque type de carbone.

Échantillons	Quantité calculée de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)
CBe	2,23
CBs	0,34
NTs+pré	0,27
CA	2,14

Tableau 25 Quantité de précurseur idéale calculée pour chaque type de carbone

La quantité de précurseur d'étain $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proposée dans le protocole de référence [361] (10 g pour 100 mg de carbone) est en large excès par rapport aux calculs théoriques, sûrement dans le but de contrer la répulsion entre la surface des carbones et des espèces du milieu réactionnel. Si tel est le cas, augmenter leur attraction permettrait de diminuer le coût de la synthèse en économisant des quantités non négligeables de précurseur.

Ces études préliminaires nous ont permis de mieux appréhender les mécanismes de formation du SnO_2 et de limiter la quantité de précurseur dans des conditions où les interactions électrostatiques entre la surface des carbones et des espèces du milieu réactionnel sont attractives. Ceci a permis d'élaborer des matrices d'expériences pour chaque type de carbone. Comme nous le verrons par la suite, ces matrices (et notamment la quantité de précurseur) ont été adaptées suivant les situations. Les parties suivantes présenteront l'étude de l'optimisation du revêtement de SnO_2 sur les différents types de carbone. Elles présenteront les études systématiques des propriétés physico-chimiques et électriques effectuées sur les différents échantillons qui mettront en avant l'influence de la valeur du pH du milieu réactionnel ainsi que la quantité de précurseur mise en jeu.

2. Optimisation du revêtement sur les nanotubes de carbone prétraités NTs+pré

2.1. Étude préliminaire

L'étude de l'optimisation du revêtement à la surface des NTs+pré a été effectuée en modifiant la valeur du pH du milieu réactionnel et la quantité de précurseur ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Une étude préliminaire a été réalisée avec 1 g de précurseur, quantité qui est déjà 3 à 4 fois plus importante que celle nécessaire et suffisante pour recouvrir la totalité de la surface des NTs+pré (calculée dans le paragraphe précédent). Comme nous le verrons ci-dessous, les revêtements étant très peu présents et donc très peu couvrants, l'étude a été élargie à de plus grandes quantités de précurseur dans le but d'obtenir de meilleurs revêtements. La nomenclature présentée dans le Tableau 26 sera utilisée pour cette partie.

	pH = 0,7	pH = 6,8	pH 11,5
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 g)	$\text{SnO}_x(0,7-1\text{g})/\text{NTs+pré}$	$\text{SnO}_x(6,8-1\text{g})/\text{NTs+pré}$	$\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{NTs+pré}$

Tableau 26 Nomenclature des échantillons pour l'étude préliminaire de l'optimisation des revêtements sur les NTs+pré

- $\text{SnO}_x(0,7-1\text{g})/\text{NTs+pré}$: échantillon synthétisé à partir du protocole de référence [361] avec un pH de la solution de 0,7 obtenu par ajout de HCl et d'un gramme de précurseur.
- $\text{SnO}_x(6,8-1\text{g})/\text{NTs+pré}$: échantillon au pH de 6,8 sans ajout de HCl dans la solution avec l'ajout d'un gramme de précurseur.
- $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{NTs+pré}$: échantillon au pH du milieu rendu basique (11,5) par ajout de NaOH dans la solution et d'un gramme de précurseur.

La Figure 58 présente des clichés MEB effectués sur ces trois échantillons.

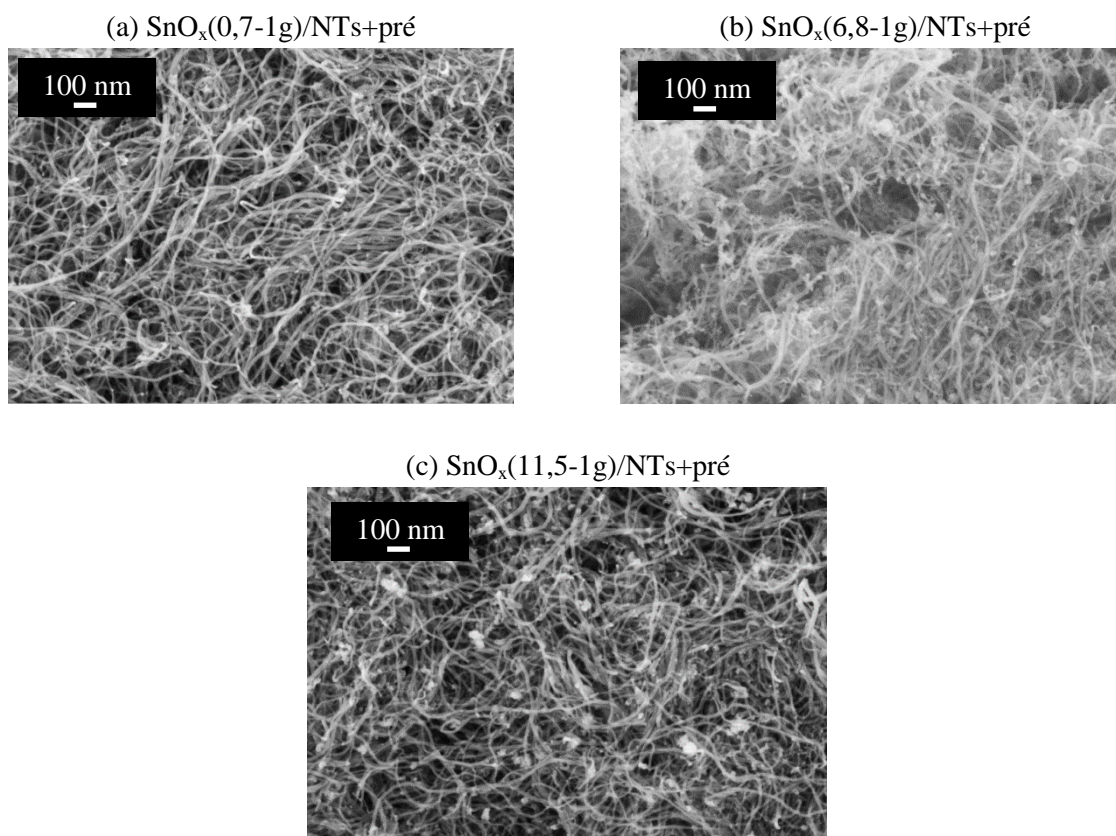


Figure 58 Clichés MEB des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-1\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$, (b) $\text{SnO}_x(6,8-1\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ et (c) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$

Les clichés MEB nous présentent trois échantillons où la surface des nanotubes de carbone est peu revêtue. En effet, les trois revêtements sont très peu homogènes et peu couvrants avec de nombreuses zones où la surface des nanotubes de carbone reste nue. La totalité des espèces issues de la transformation du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ne s'est pas déposée à la surface des nanotubes et ce quelle que soit la valeur du pH. On peut supposer que la surface organisée des NTs+pré, malgré le prétraitement, possède encore trop peu de zones de défauts permettant la nucléation du SnO_2 ou le dépôt des hydroxydes. Une solution pour accroître la quantité de revêtement serait d'augmenter la masse de précurseur afin d'augmenter la concentration des espèces réactives dans le milieu et ainsi de forcer leurs interactions avec la surface des nanotubes. C'est pourquoi, la suite de l'étude sur l'optimisation des nanotubes de carbone présentera les caractérisations effectuées sur des échantillons synthétisés avec la quantité de précurseur proposée dans le protocole de Zettl et Han (10 grammes) [361]. Cette partie permettra de juger l'influence de la valeur du pH sur la qualité (présence ou non des blocs indépendants à la surface du carbone, homogénéité et caractère couvrant du revêtement) et sur la nature chimique du revêtement. La nomenclature des échantillons synthétisés est donnée ci-dessous (Tableau 27).

	pH = 0,7	pH = 6,8	pH = 11,5
SnCl ₂ .2H ₂ O (10 g)	SnO _x (0,7-10g)/NTs+pré	SnO _x (6,8-10g)/NTs+pré	SnO _x (11,5-10g)/NTs+pré

Tableau 27 Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur les NTs+pré

Trois valeurs de pH différentes ont été étudiées :

- SnO_x(0,7-10g)/NTs+pré : échantillon synthétisé à partir du protocole de référence [361] avec un pH de la solution de 0,7 obtenu par ajout de HCl.
- SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré : échantillon au pH de 6,8 sans ajout de HCl dans la solution. Durant cette synthèse, aucun ajustement de pH n'a été effectué. A l'ajout du précurseur SnCl₂.2H₂O, la valeur du pH chute directement à 2,0.
- SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré : échantillon au pH de 11,5 du milieu rendu basique par ajout de NaOH dans la solution. Durant cette synthèse, du NaOH a été rajouté au besoin pour maintenir un pH constant.

2.2. Caractérisations morphologiques

Des clichés MEB à faible (Figure 59) et fort grossissements (Figure 60), ainsi que des pointés EDX ont été effectués sur ces trois échantillons.

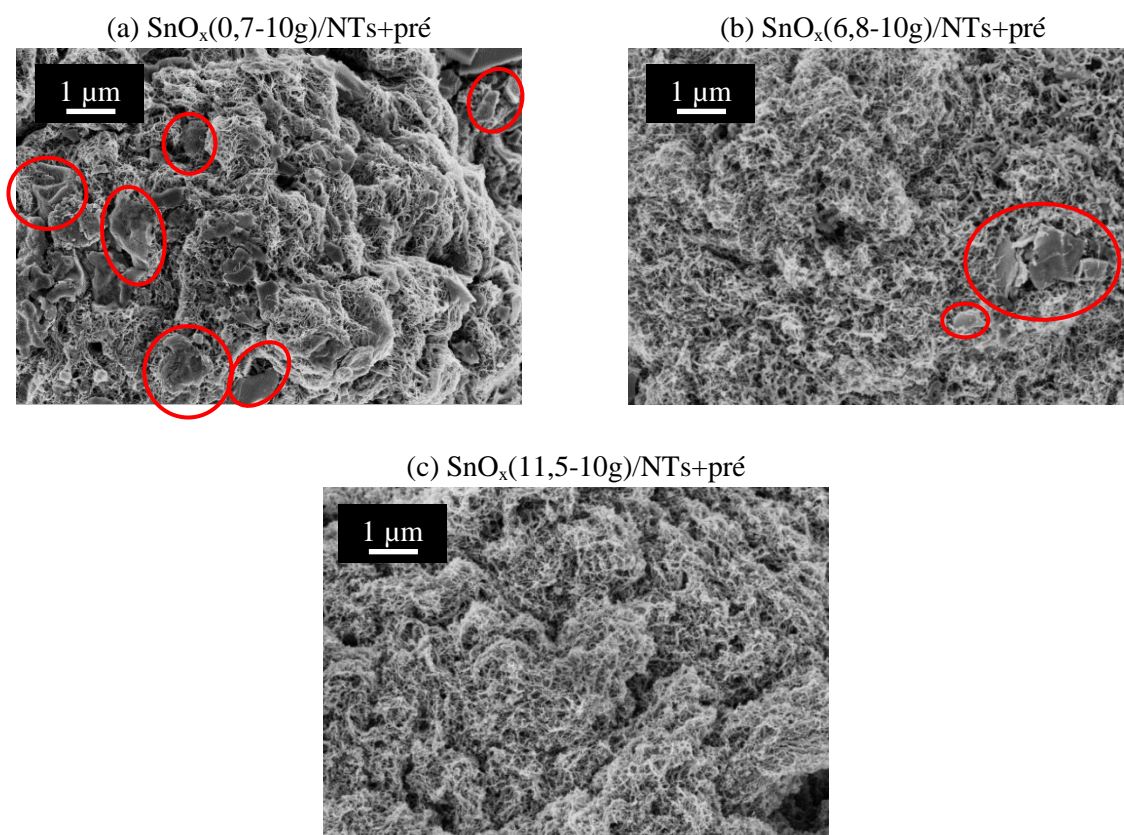


Figure 59 Clichés MEB à faible grossissement des échantillons (a) SnO_x(0,7-10g)/NTs+pré, (b) SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré et (c) SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré

Les blocs de SnO_2 indépendants de la surface des nanotubes de carbone sont entourés par des ellipses rouges sur les différents clichés MEB. Ces blocs ont été observés sur les trois échantillons même si leur nombre et leur taille sont plus réduits sur l'échantillon $\text{SnO}_x(6,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$. Ils sont quasiment inexistantes sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$.

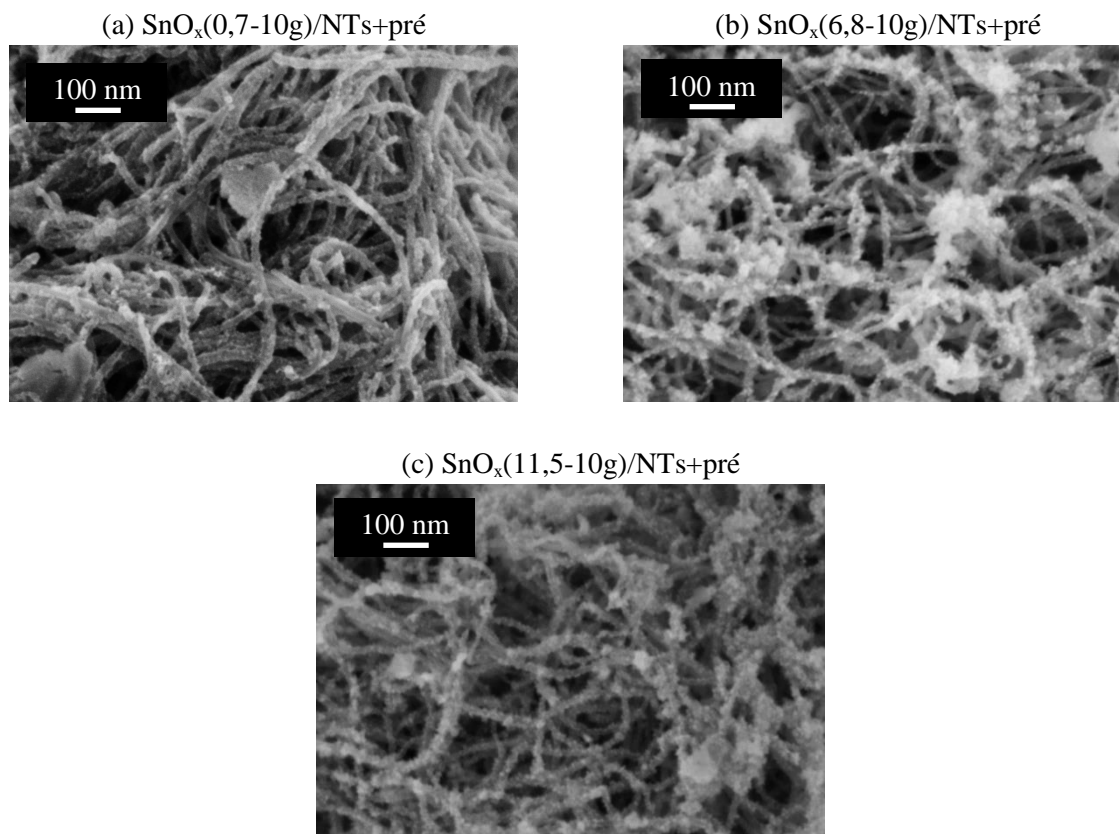


Figure 60 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$, (b) $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ et (c) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$

Les trois échantillons présentent des revêtements de qualité (homogénéité et caractère protecteur) variable. Le revêtement du $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ est correct, même si certaines zones restent peu revêtues. Les pointés EDX montrent une présence de l'élément étain, même si les valeurs fluctuent énormément en fonction de la zone visée (au voisinage d'un bloc ou au voisinage des nanotubes). Les particules déposées à la surface des nanotubes sont plus nombreuses sur les échantillons $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$, ce qui permet d'obtenir un revêtement plus homogène et couvrant. Les pointés EDX sur ces deux échantillons révèlent la présence d'étain, carbone et oxygène en proportions très variables. Même si ces valeurs sont à prendre avec une certaine précaution, il semblerait que les revêtements de ces deux échantillons soient constitués d'un mélange d'oxyde d'étain et d'hydroxyde d'étain. De plus, ces deux échantillons possèdent un pourcentage atomique de chlore légèrement plus élevé (1,9% $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ et 1,1% pour $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ contre 0,5% atomique $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$). Dans la littérature, Cigala *et al.* estiment que le composé SnOHCl est stable pour des valeurs de pH acides (jusqu'à une valeur de 6 avec un maximum de stabilité pour une valeur de 4). Cependant dans ce cas, l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$, synthétisé à une valeur de pH (11,5) où le composé SnOHCl n'est pas stable, est l'échantillon possédant le pourcentage atomique le plus important. Ainsi dans notre cas, la présence plus marquée de Cl sur ces deux échantillons semble plutôt être dû à un nombre

de lavage moins important dû à la durée des filtrations qui s'allonge grandement avec l'augmentation de la valeur du pH.

En conclusion, l'imagerie MEB met en avant le rôle primordial de la valeur du pH sur les effets électrostatiques (attractifs ou répulsifs) entre la surface des NTs+pré et les différentes espèces du milieu réactionnel. Comme nous l'avons vu dans la partie Chapitre V - 1.2, p.128 lorsque la valeur du pH est inférieure au PZC des NTs+pré, les ions Sn^{2+} et les charges de surface positives des NTs+pré se repoussent entraînant la formation de blocs de SnO_2 indépendants de la surface du carbone et d'un revêtement peu homogène et peu couvrant. A l'inverse, lorsque la valeur du pH initiale est supérieure au PZC des NTs+pré ($\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$), les nanoparticules déposées forment un revêtement homogène et plus couvrant avec peu de blocs indépendants de la surface du carbone. Même s'il a été nécessaire de garder une quantité de précurseur largement en excès, l'attraction entre les hydroxydes d'étain formés dans ces conditions et la surface du carbone est plus prononcée et permet d'obtenir des revêtements de meilleures qualités.

2.3. Caractérisations structurales

Des analyses DRX (Figure 61) ont été effectuées sur les quatre échantillons afin de déterminer les phases cristallines présentes sur chaque échantillon.

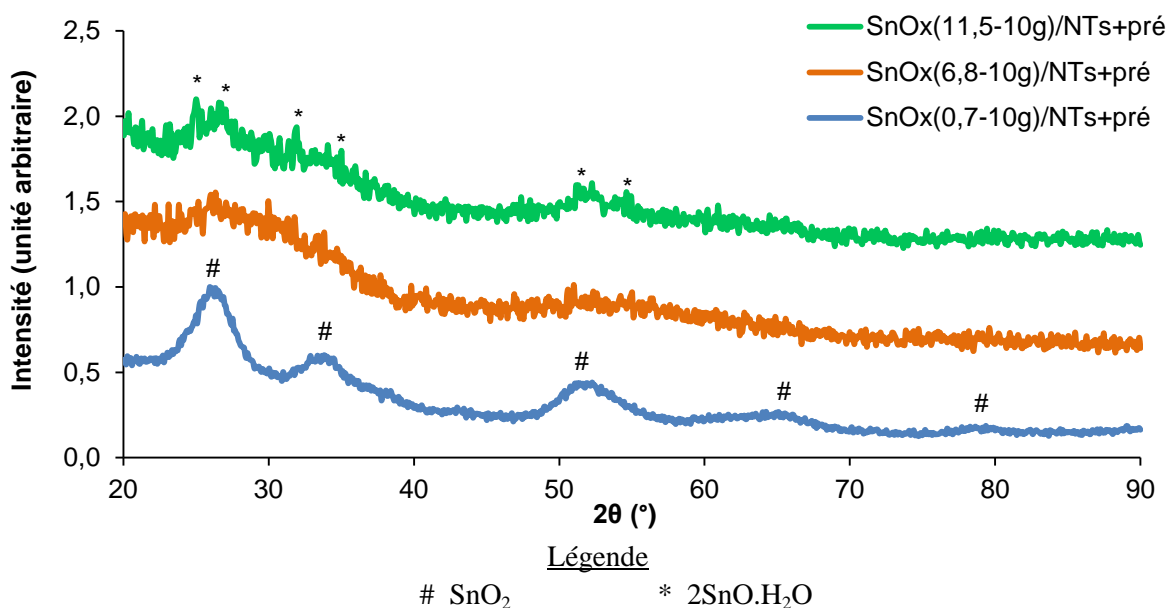


Figure 61 Diagrammes DRX des échantillons $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$

Les échantillons dans leur ensemble sont peu cristallins (voir totalement amorphe pour le $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$). Comme on pouvait s'y attendre au vu des mécanismes de formation, ces diagrammes DRX prouvent que la valeur du pH du milieu réactionnel joue un rôle primordial sur les natures chimiques des espèces du revêtement. L'échantillon synthétisé dans un milieu acide $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ présente de larges pics caractéristiques des plans cristallins du SnO_2 . A l'inverse, les deux échantillons synthétisés dans un milieu neutre et basique ($\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$) présentent des diagrammes avec peu ou pas de pics caractéristiques de matière cristalline. Le diagramme du $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ présente quelques pics peu distincts pouvant être assimilés aux pics des plans caractéristiques du $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [435] provenant de la transformation du composé instable $\text{Sn}(\text{OH})_2$ [428]. Ceci est en accord avec les analyses

bibliographiques et expérimentales de la partie Chapitre V - 1.1, p.123. A noter qu'aucune trace de NaCl cristallin n'est observée sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$. Ainsi, le NaCl formé lors de la synthèse du $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (cf. Équation 50, p.127) est probablement éliminé via les étapes de filtration et de lavage.

Des analyses thermogravimétriques ATG ont été effectuées sur les trois échantillons afin de connaître le pourcentage massique de revêtement présent dans chaque échantillon (assimilé au pourcentage massique obtenu à la fin de l'analyse). Les courbes de ces trois échantillons ainsi que celle du NTs+pré seul (Figure 62) et leurs valeurs caractéristiques obtenues via cette analyse (Tableau 28) sont données ci-dessous.

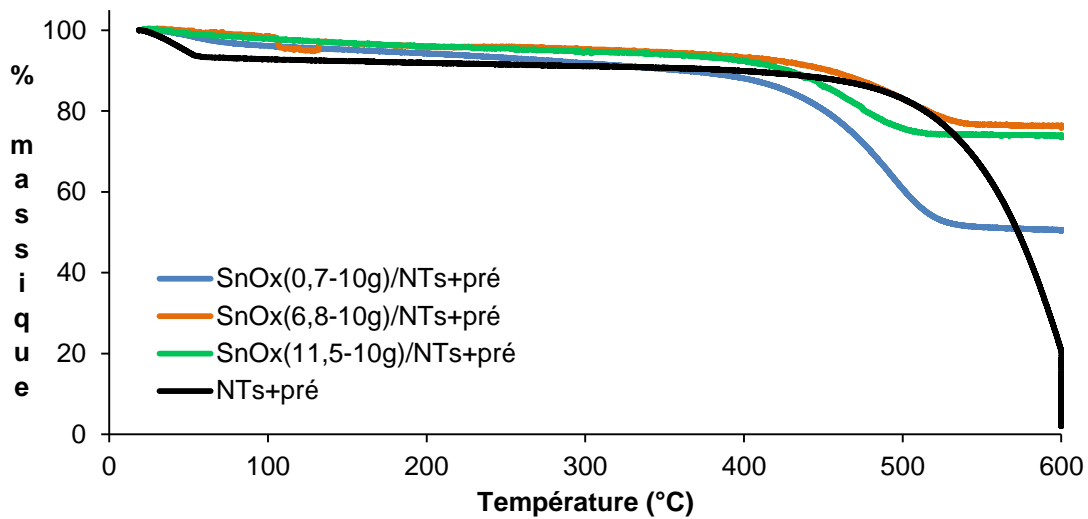


Figure 62 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons NTs+pré, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$

Échantillons	Température de stabilisation (°C)	% massique final	% massique de carbone final
$\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$	-	2,1	2,1
$\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$	546	50,4	$5,4 \pm 2,6$
$\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$	538	76,1	$2,3 \pm 0,6$
$\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$	512	73,8	Non mesuré

Tableau 28 Caractéristiques des échantillons NTs+pré, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ issues des analyses thermogravimétriques

Premièrement, on remarque que tous les échantillons revêtus présentent une perte de masse plus ou moins linéaire jusqu'à 400°C. Cette perte peut être expliquée par les pertes d'eau physisorbée ou chimisorbée, de groupements de surface présents sur les NTs+pré (cf. Figure 39, p.101) ou encore à une évolution de la nature chimique du revêtement pendant cette caractérisation. Pour vérifier cela, des analyses DRX ont été effectuées sur les résidus après cette caractérisation. Les diagrammes obtenus initialement (Figure 63 – (a)) ainsi que ceux obtenus sur les résidus (Figure 63 – (b)) sont présentés ci-dessous.

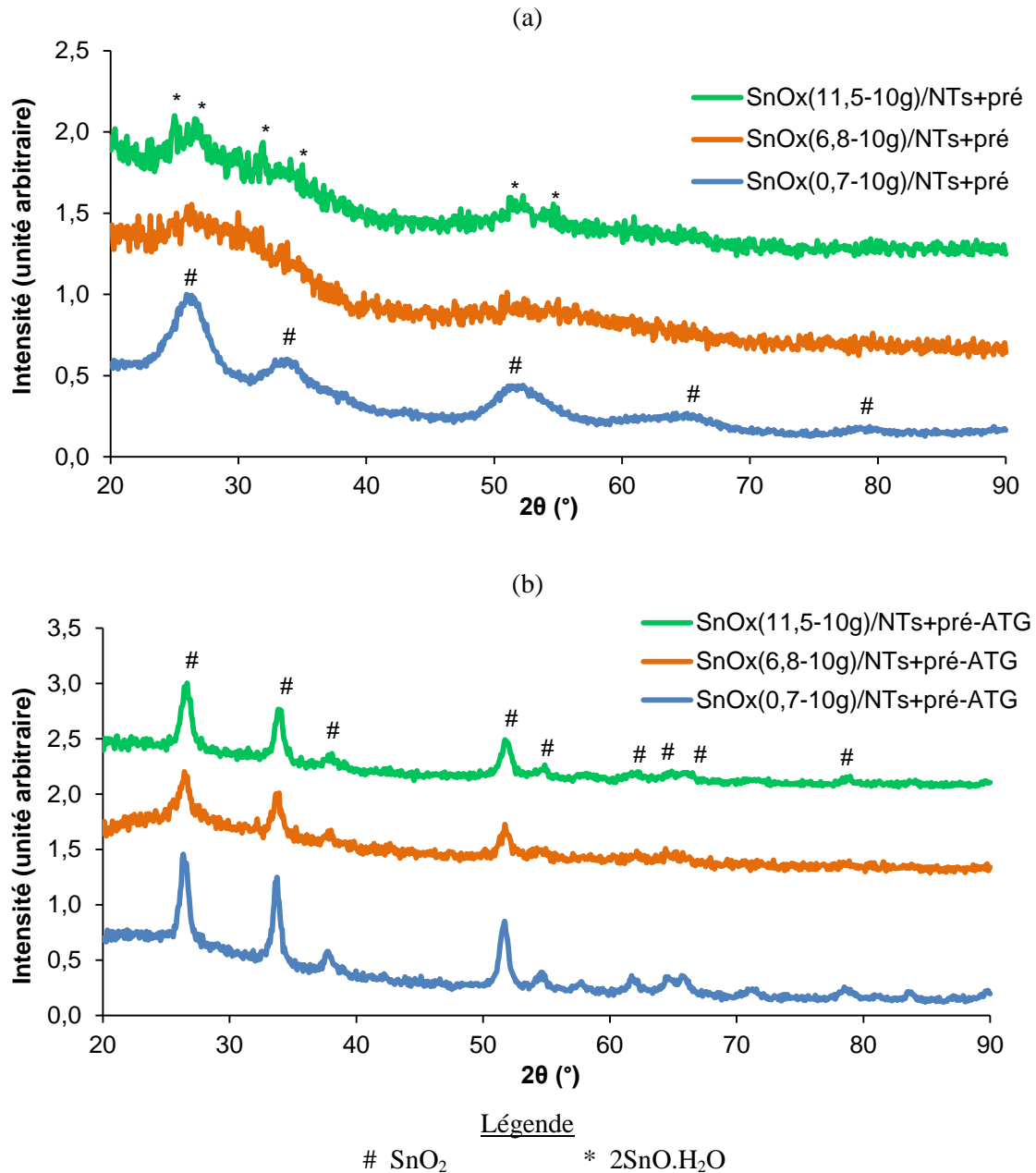


Figure 63 Diagrammes DRX (a) des échantillons initiaux SnO_x(0,7-10g)/NTs+pré, SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré, (b) des résidus d'ATG du SnO_x(0,7-10g)/NTs+pré, SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré après ATG

La montée en température lors de l'analyse ATG transforme la nature chimique des revêtements. Pour l'échantillon SnO_x(0,7-10g)/NTs+pré, synthétisé en milieu acide, le revêtement est devenu plus cristallin. Cette réorganisation a pu s'accompagner d'une déshydratation totale de l'échantillon (SnO₂ hydraté se transforme en SnO₂) ce qui expliquerait la perte de masse. Pour les échantillons SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré, le revêtement change de nature chimique (2SnO.H₂O en SnO₂) puisque l'on remarque l'apparition de pics caractéristiques des plans cristallographiques du SnO₂ sur les diagrammes DRX de leurs résidus ATG. La perte de masse peut être en partie compensée par une prise en masse d'oxygène pour la formation du SnO₂, ce qui expliquerait pourquoi les pertes de masses jusqu'à 400°C sont moins importantes pour ces deux échantillons.

Un traitement thermique sous azote (montée de 5°C/min jusqu'à 600°C, maintien de la température pendant 2 heures, refroidissement par inertie thermique) a été effectué sur l'échantillon SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré dans le but de vérifier l'influence de la transformation du revêtement sur la perte de masse observée en ATG. Les caractérisations DRX (Figure 64) et ATG (Figure 65 et Tableau 29) de cet échantillon brut et traité thermiquement (noté SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré-T.T.) sont données ci-dessous.

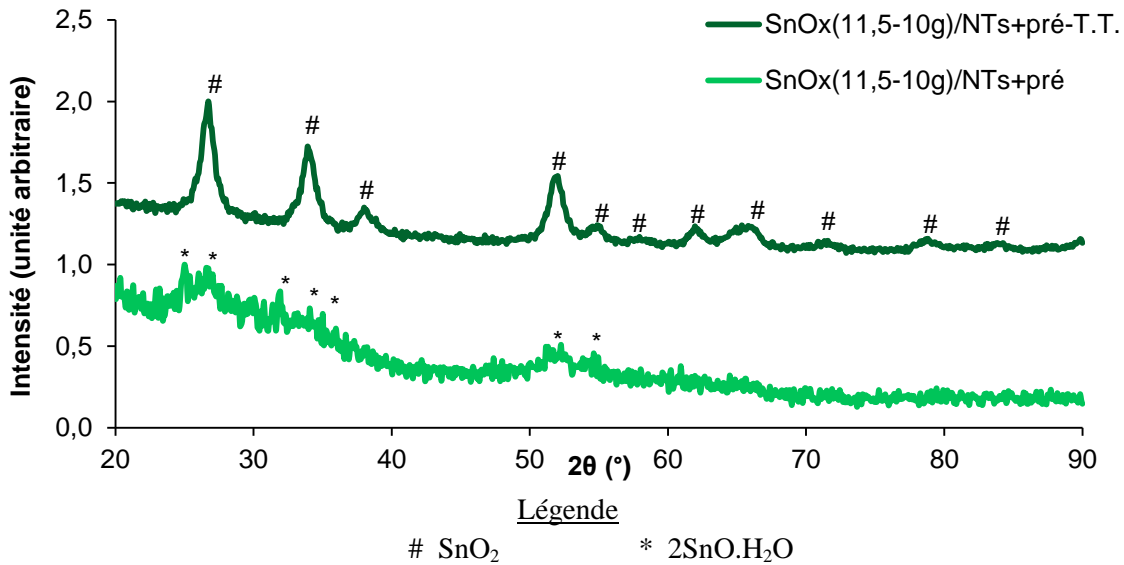


Figure 64 Diagrammes DRX des échantillons SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré-T.T.

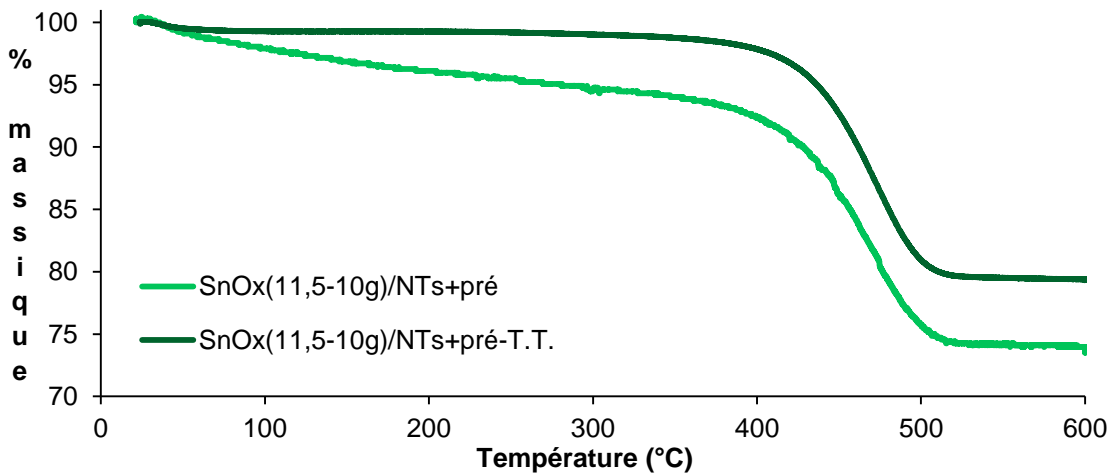


Figure 65 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré-T.T.

Échantillons	% massique à 400°C	Température de stabilisation (°C)	% massique final
SnO _x (11,5-10g)/NTs+pré	92,4	512	73,8
SnO _x (11,5-10g)/NTs+pré-T.T.	97,8	500	79,3

Tableau 29 Caractéristiques des échantillons SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré-T.T. issues des analyses thermogravimétriques

L'échantillon traité thermiquement présente un diagramme DRX avec les pics caractéristiques des plans cristallographiques du SnO_2 attestant de la transformation chimique du revêtement. On remarque dans ce cas que l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T.}$ est beaucoup plus stable que l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ jusqu'à 400°C lors de l'analyse ATG. En effet à 400°C , une différence de 5,4% massique est observée entre les deux échantillons. On retrouve cette différence dans les valeurs de pourcentage massique final, ce qui prouve que le traitement thermique a seulement changé la nature du revêtement mais ne l'a pas dégradé. Ainsi, cette analyse permet de confirmer que les pertes observées jusqu'à 400°C sont principalement causées par les transformations du revêtement lors de la montée en température.

Les faibles valeurs de carbone (Tableau 28, p.135) mesurées par pointé EDX sur les résidus d'échantillons proviennent principalement de pollutions comme cela a été prouvé précédemment (*cf.* Tableau 22, p.118). C'est pourquoi, on peut estimer que la valeur finale donnée par cette analyse correspond au pourcentage massique du revêtement. Si l'on estime qu'un revêtement de SnO_2 totalement homogène et couvrant d'une épaisseur de 4 nanomètres est déposé à la surface des NTs+pré , le pourcentage massique de ce revêtement est de 73,3%. Les valeurs obtenues pour les échantillons $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ (respectivement de 76,1% et 73,8%) sont proches de cette valeur théorique, ce qui montre que ces deux échantillons possèdent des revêtements homogènes et couvrants, ce qui est en accord avec les observations MEB précédentes. A l'inverse, l'échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ présente un pourcentage massique final de 50,4% ce qui atteste d'un revêtement moins couvrant. De plus cette valeur est surestimée puisqu'elle prend en compte les blocs de SnO_2 indépendants de la surface des NTs+pré qui ont été détectés sur cet échantillon par analyse MEB. Ainsi, ces valeurs prouvent l'influence de la valeur du pH du milieu réactionnel sur les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) entre la surface des NTs+pré et les espèces du milieu réactionnel.

2.4. Mesures de conductivité électrique

Pour finir, des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur ces trois échantillons. De la même manière que pour les mesures de conductivité électrique effectuées précédemment (*cf.* Chapitre III - 4, p.104), les valeurs présentées ci-dessous sont le résultat de la moyenne des valeurs obtenues pour chaque échantillon aux différentes intensités de courant en exerçant une masse de 0 tonne et 0, 5 tonne. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types de ces mesures. La valeur moyenne obtenue sur le NTs+pré sans revêtement est aussi présentée à titre de comparaison.

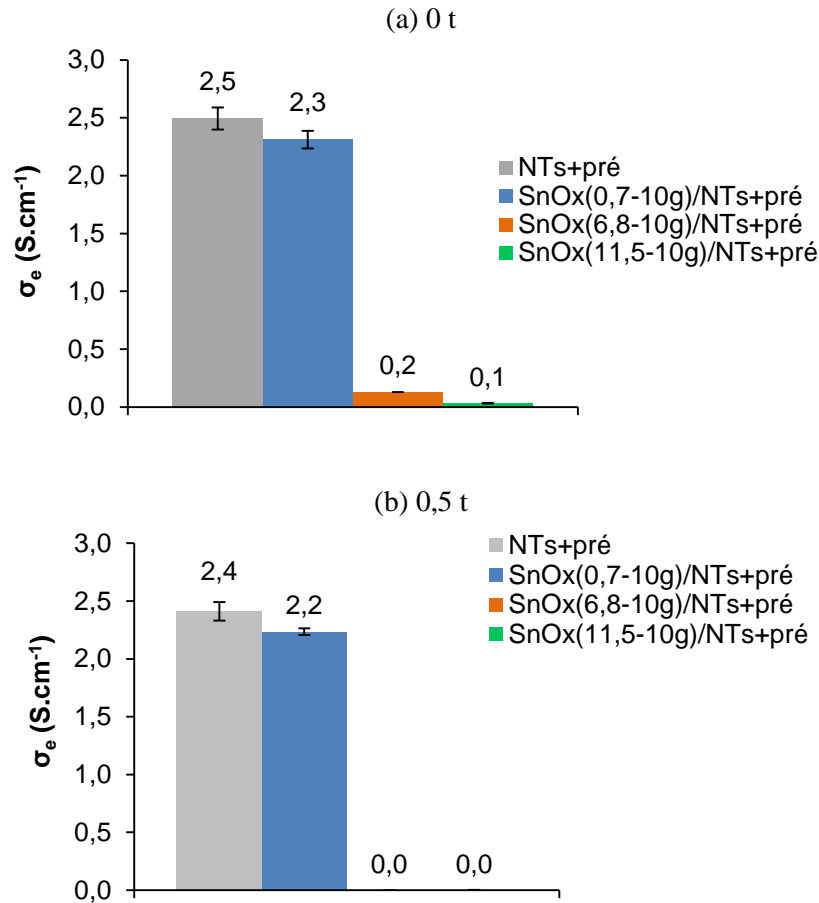


Figure 66 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons NTs+pré bruts, SnO_x(0,7-10g)/NTs+pré, SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t

Quelles que soient les conditions de synthèse, l'étape de revêtement entraîne inévitablement une chute de la conductivité électrique. Néanmoins des différences sont visibles entre les différents échantillons mettant en avant l'influence de la valeur du pH du milieu réactionnel sur les propriétés électriques des matériaux. En effet, pour l'échantillon synthétisé, avec une valeur de pH inférieure au PZC des NTs+pré (échantillon SnO_x(0,7-10g)/NTs+pré), présente une conductivité électrique très proche à celle des NTs+pré bruts. Il semble que les zones non recouvertes de la surface des nanotubes régissent le passage des électrons permettant d'obtenir un matériau globalement conducteur. A l'inverse, les conductivités électriques des échantillons synthétisés avec une valeur de pH initiale supérieure au PZC des NTs+pré (SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré) perdent respectivement 1 et 2 ordres de grandeur. Ceci peut être expliqué par les revêtements ayant une meilleure homogénéité, un caractère plus couvrant et une plus grande quantité de nanoparticules déposées qui laissent moins de zones favorables au passage des électrons. De plus, la présence d'espèces isolantes (hydroxydes d'étain) peut d'autant plus diminuer le caractère conducteur des matériaux. En augmentant la pression, la légère chute de valeur, observée précédemment dans les parties Chapitre III - 4, p.104 et Chapitre IV - 2.3, p.118, semble suffisante pour ne pas pouvoir mesurer les valeurs des échantillons SnO_x(6,8-10g)/NTs+pré et SnO_x(11,5-10g)/NTs+pré.

2.5. Évolution de la nature du revêtement optimisé

Comme il a été vu dans la partie Chapitre V - 1.1.1, p.123, les mécanismes de formation du SnO_2 en milieu basique mettent en jeu des espèces réactionnelles telles que le $\text{Sn}(\text{OH})_2$ se transformant en $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Les composés sont instables et se transforment ensuite dans le temps en SnO_2 . Un traitement thermique peut accélérer ces processus de transformation [432]. C'est pourquoi, des nouvelles caractérisations DRX ont été effectuées après 11 mois sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ présentant initialement un diagramme DRX des pics caractéristiques des plans cristallographiques du $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'échantillon vieilli sera nommé $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré-vieilli}$. Ces deux diagrammes DRX, ainsi que l'échantillon ayant subi un traitement thermique sous azote (présenté précédemment dans la partie Chapitre V - 2.3, p.137 ; cet échantillon est nommé $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré-T.T.}$), sont donnés ci-dessous (Figure 67).

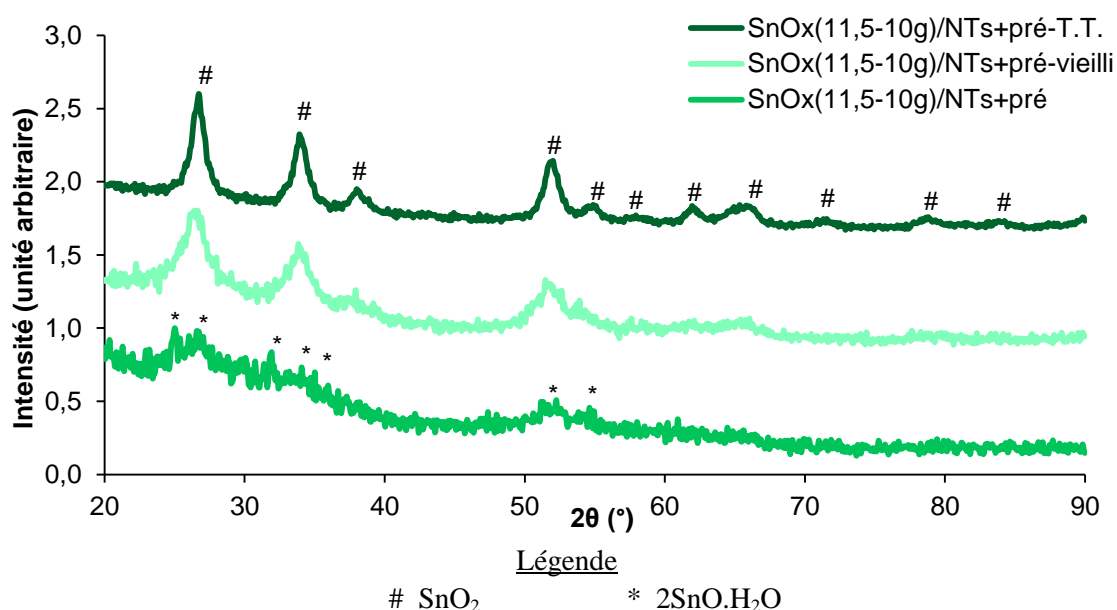


Figure 67 Diagrammes DRX des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré-vieilli}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré-T.T.}$

On remarque une évolution de la structure cristalline de l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ au cours du temps. L'échantillon vieilli présente une structure moins amorphe avec l'apparition de pics caractéristiques des plans cristallins du SnO_2 . De plus, certains pics caractéristiques du $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ semblent avoir disparus. Ainsi, la nature du revêtement évolue dans le temps pour former au final un revêtement de SnO_2 . De même, le traitement thermique modifie la structure cristalline de l'échantillon pour donner une structure assez cristalline avec l'apparition des pics caractéristiques des plans cristallins du SnO_2 . Les tailles des cristallites, calculées via la formule de Debye Scherrer sur le pic à $2\theta = 33,95^\circ$ des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré-vieilli}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré-T.T.}$, sont respectivement de 6,7 nm et de 8,5 nm. Les mêmes analyses DRX ont été effectuées sur les autres types de carbone (CBe, CBs et CA) possédant des revêtements constitués de $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus amènent à la même conclusion sur l'évolution des échantillons vieillis et traités thermiquement.

Des clichés MEB (Figure 68) ont été effectués sur ces échantillons afin d'observer si les changements de la structure cristalline ont induit des changements morphologiques.

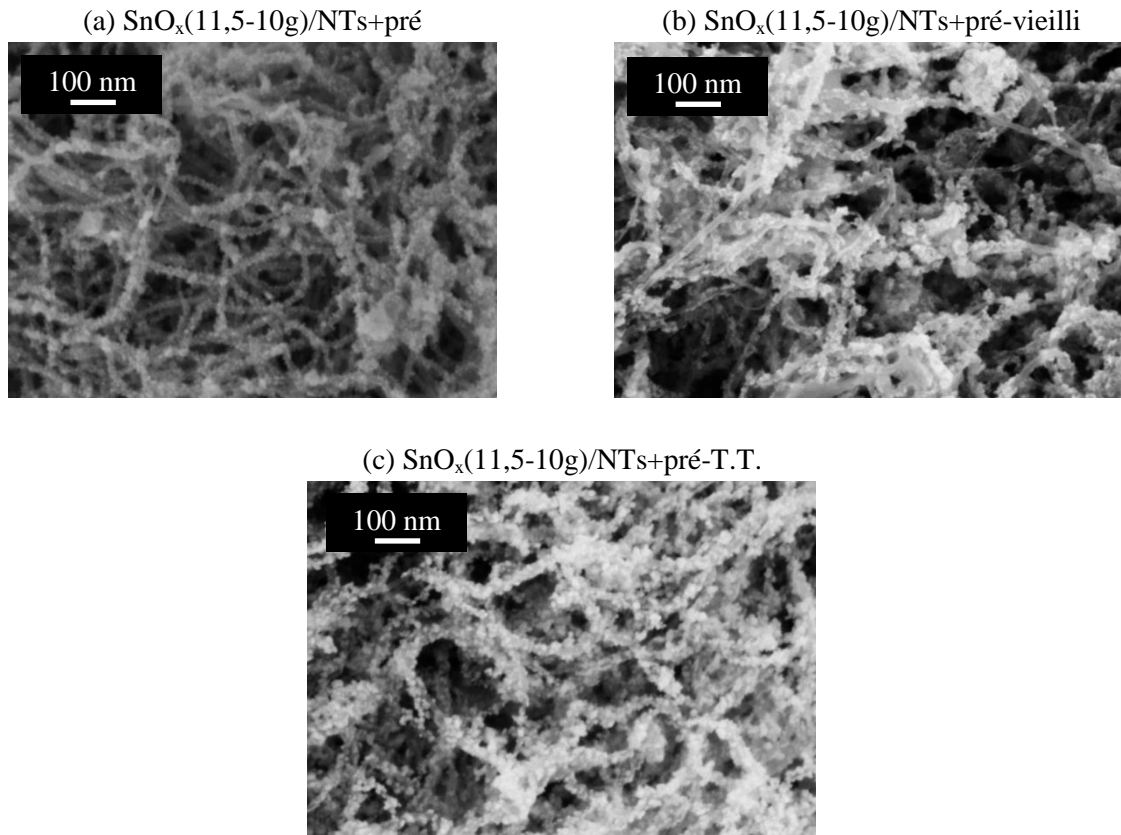


Figure 68 Clichés MEB des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-vieilli}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T.}$

Le revêtement de nanoparticules est visible sur chaque échantillon. On remarque une évolution de la taille de ces nanoparticules sur les échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-vieilli}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T.}$ avec des diamètres mesurés allant jusqu'à un maximum de 10 nm pour l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T.}$. Ainsi, l'évolution des nanoparticules déposées amène à une réorganisation et donc à des modifications des caractéristiques globales du revêtement de l'échantillon. Le diamètre des nanoparticules du revêtement après l'étape de traitement thermique ont été jugées trop grosses pour la suite de l'étude.

En conclusion, l'étude sur l'optimisation des revêtements des NTs+pré a mis en avant l'importance de la valeur du pH du milieu réactionnel sur la qualité du revêtement. En effet, lorsque le pH est inférieur au PZC des NTs+pré, la surface du carbone n'est pas électrostatiquement favorable à l'approche des ions Sn^{2+} . C'est pourquoi, on observe sur ces échantillons un revêtement peu homogène et peu couvrant et un nombre important de blocs de SnO_2 indépendants de la surface des nanotubes. A l'inverse, lorsque le pH est supérieur au PZC des NTs+pré, les nanoparticules forment un revêtement plus homogène, plus conséquent et donc plus couvrant. Le nombre de blocs de SnO_2 indépendants de la surface des NTs+pré est quasi nul, ce qui semble prouver que les interactions électrostatiques sont plus attractives entre la surface des NTs+pré et des espèces présentes dans le milieu.

Quant à la quantité de précurseur $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ajoutée, elle reste en large excès par rapport à la quantité théorique nécessaire et suffisante (0,27 g) pour recouvrir totalement la surface des NTs+pré. Ceci semble être dû à la surface des NTs+pré qui n'est pas encore totalement optimisée après l'étape

du prétraitement. Même si la modification de la chimie de surface a permis d'obtenir un matériau moins hydrophobe, assurant une meilleure dispersion dans le milieu réactionnel ; il n'en reste pas moins que le degré d'organisation des NTs+pré reste élevé comme en atteste la valeur de L_a (égale à 2,5 nm) quasiment égale à celle des NTs (cf. Tableau 14, p.100). Dans ces conditions, le nombre de sites d'ancrage reste trop limité.

Pour finir, cette étude a permis de vérifier certains points sur les mécanismes de formation du SnO_2 en milieu basique. La présence de $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ est observée par DRX, ce qui semble témoigner de la présence d'hydroxyde $\text{Sn}(\text{OH})_2$ dans le milieu réactionnel. Aucune conclusion n'a pu être apportée sur la présence/absence de l'hydroxyde $\text{Sn}(\text{OH})_4$. L'instabilité de ces composés amène à la formation finale d'un revêtement de SnO_2 .

3. Optimisation du revêtement sur le noir de carbone CBe

L'étude effectuée pour optimiser le revêtement du CBe porte à la fois sur la quantité de précurseur et sur la valeur du pH du milieu réactionnel. Les échantillons avec une faible quantité de matière et une valeur de pH inférieure (0,7) au PZC du CBe (8,5) présentent des revêtements inhomogènes et peu couvrants. C'est pourquoi, seul l'échantillon synthétisé dans les conditions expérimentales proposés par Zettl et Han (10 grammes de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sera présenté pour les pH les plus acides. Plusieurs échantillons synthétisés avec une valeur de pH (11,5) supérieure au PZC du CBe (8,5) et différentes quantités de précurseur seront présentés dans cette partie. La nomenclature des échantillons synthétisés est donnée dans le Tableau 30.

		pH = 0,7	pH = 11,5
$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 g	$\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$	$\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$
	3 g		$\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$
	1 g		$\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$

Tableau 30 Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur le CBe

Ainsi, cette partie permettra de juger (1) l'influence sur la qualité et la quantité de revêtement de la valeur du pH en comparant les deux échantillons synthétisés avec la même quantité de matière de précurseur ($\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$ vs. $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$) et (2) la quantité de précurseur en comparant les trois échantillons synthétisés avec la même valeur de pH ($\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ vs. $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ vs. $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$).

L'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ a été synthétisé et caractérisé avant les autres échantillons obtenus en milieu basique. Au vu de son faible revêtement qui sera décrit par la suite et de l'expérience sur les NTs+pré (cf. Chapitre V - 2.1, p.130), il a été décidé d'augmenter la quantité de précurseur à 3 grammes au lieu des 2,2 grammes théoriques.

3.1. Caractérisations morphologiques

Ces quatre échantillons ont été observés au MEB à faible (Figure 69) et à fort grossissements (Figure 70).

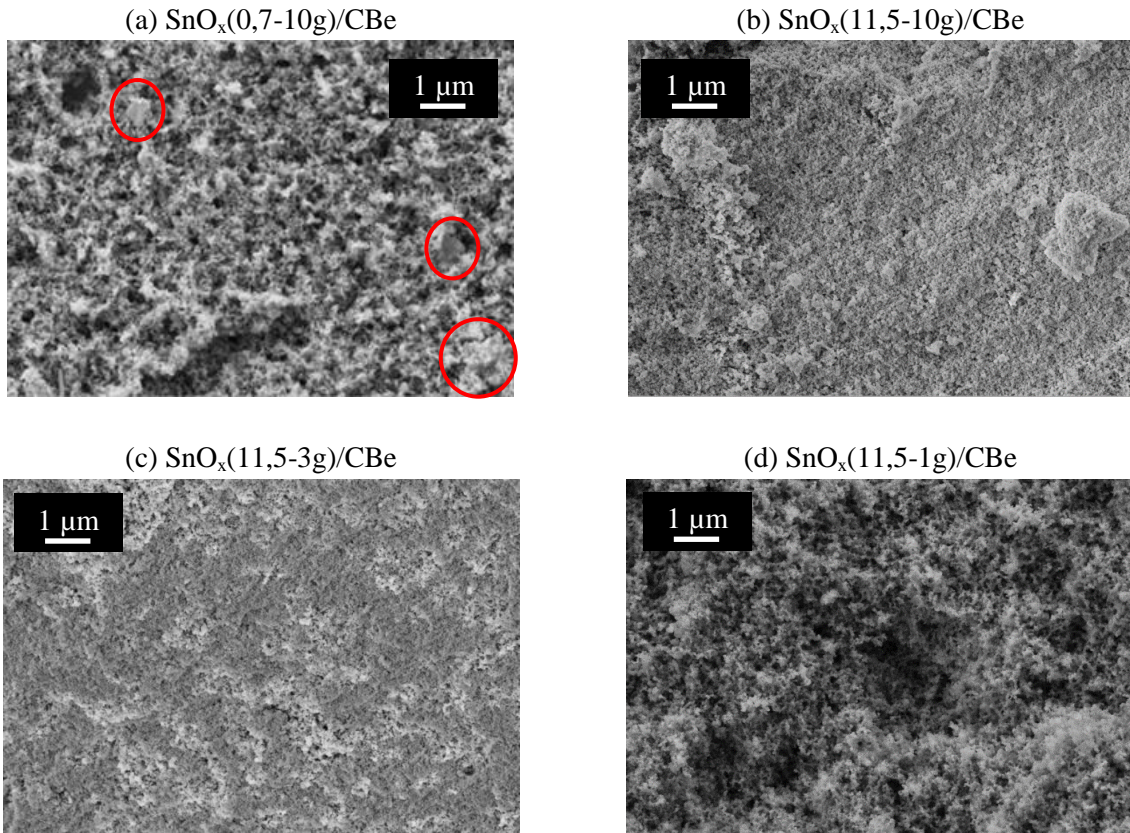


Figure 69 Clichés MEB à faible grossissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$

L'échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$ synthétisé via le protocole de référence ($\text{pH} < \text{PZC}_{\text{CBe}}$) présente quelques blocs indépendants (entourés par les ellipses rouges) en quantité et dimension variables (allant jusqu'à $2 \mu\text{m}$) suivant les zones analysées. Ces blocs ne sont pas visibles sur les trois autres échantillons où la valeur du pH du milieu réactionnel est supérieure à celle du PZC_{CBe} . Les échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ présentent une morphologie globalement peu aérée, ce qui montre que les nanoparticules ont revêtu la totalité de la surface spécifique du CBe au point de boucher et de saturer totalement la surface du carbone. A l'inverse, l'échantillon synthétisé avec la plus faible quantité de précurseur (1 gramme) garde une morphologie aérée.

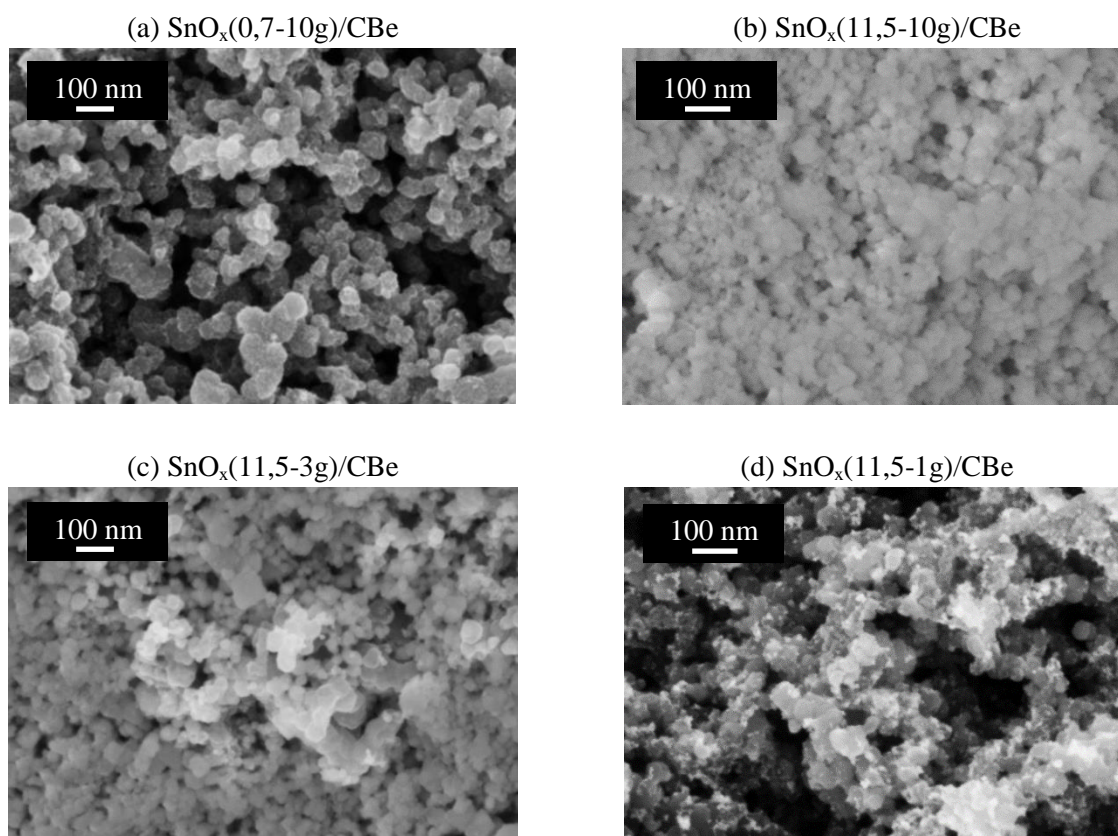


Figure 70 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$

Via la Figure 70, on remarque que tous les échantillons présentent un revêtement visible à la surface du CBe. Les échantillons $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ ont conservé une porosité visible. A l'inverse les échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ présentent un revêtement conséquent qui a obstrué en grande partie la porosité initiale du CBe.

Comme pour l'étude effectuée sur les NTs+pré, on remarque que le pH joue un rôle primordial dans la qualité du revêtement sur le CBe. En effet, pour la même quantité de précurseur (10 grammes), la quantité de revêtement déposée est nettement plus importante sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ que sur l'échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$. En ajoutant l'absence de blocs indépendants sur les échantillons synthétisés pour un pH de 11,5, on peut conclure que les interactions électrostatiques entre les espèces réactives du milieu et la surface du CBe sont attractives dans le cas où la valeur du pH est supérieure à celle du PZC_{CBe} et répulsives dans le cas contraire. La quantité de matière du précurseur impliquée dans la synthèse possède un rôle évident sur la quantité du revêtement. Plus la quantité de précurseur augmente, plus la quantité de revêtement semble importante. Pour des quantités de précurseur supérieures à celle idéale calculée précédemment (2 grammes, cf. Tableau 25, p.129), la porosité initiale du CBe est obstruée par un revêtement qui semble trop conséquent. On retrouve un échantillon avec une porosité visible lorsque la quantité de précurseur devient inférieure à celle idéale calculée, mais avec un revêtement qui est nettement moins couvrant.

Des caractérisations de sorption d'azote avec un dégazage de 90°C ont été effectuées sur ces quatre échantillons dans le but de compléter les observations MEB. Les isothermes (Figure 71), ainsi que les valeurs caractéristiques obtenues (Tableau 31) sur chaque carbone sont données ci-dessous.

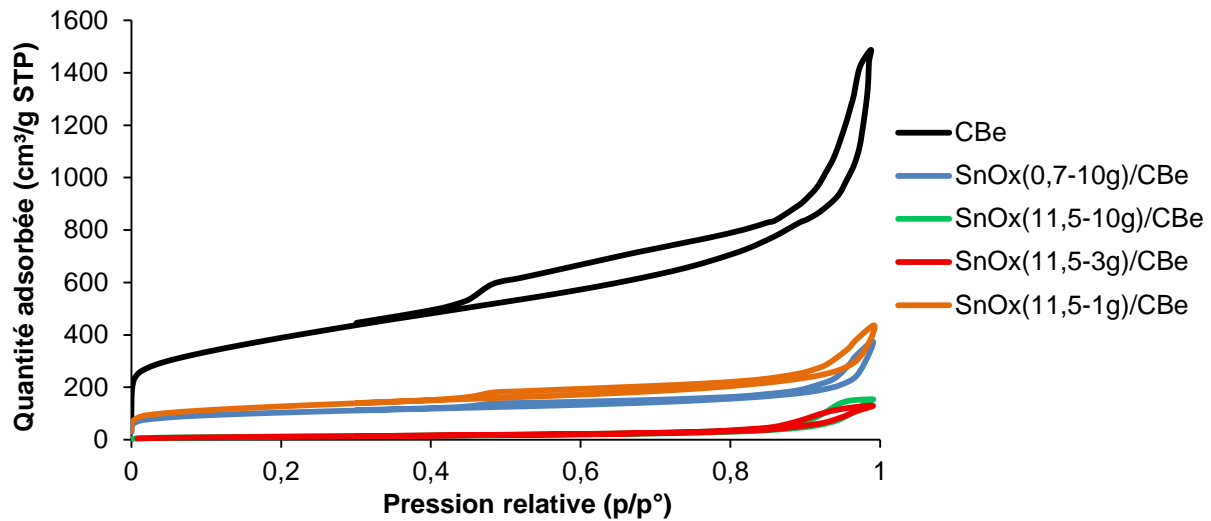


Figure 71 Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K après un dégazage de 90°C des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$

Les quatre échantillons revêtus ainsi que le CBe brut possèdent une isotherme type IV caractéristique des matériaux possédant un caractère micro et mésoporeux. En étudiant les phénomènes de sorption pour les plus faibles pressions relatives (p/p° au voisinage de 0), on remarque que le revêtement a bouché une partie (échantillons $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$) ou la totalité (échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$) de la microporosité du CBe. Il en va de même pour la mésoporosité qui est très faible pour ces deux échantillons.

Échantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{poreux total}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporeux}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CBe	1382 ± 34	$2,30 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$	372 ± 9	$0,58 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$	45 ± 1	$0,24 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$	41 ± 1	$0,20 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$	447 ± 11	$0,68 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,01$

Tableau 31 Caractéristiques texturales des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$

Les valeurs des caractéristiques texturales des échantillons revêtus sont nettement plus faibles que celles du CBe brut à cause de la présence du revêtement qui se dépose à la surface du carbone et qui diminue logiquement la surface spécifique de l'échantillon en réduisant le diamètre des pores voire en les bouchant. Cependant, les nanoparticules déposées ont une masse volumique plus importante que celle du carbone ($6,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour le SnO_2 contre $2,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour le carbone). La surface spécifique et les volumes poreux étant calculés par gramme de matière (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), ont pour effet d'accentuer la chute de ces valeurs. Néanmoins, les tendances (influence de la valeur du pH et de la quantité de précurseur) sont en accord avec les analyses MEB.

Si l'on compare les deux échantillons synthétisés avec la même quantité de précurseur (10 grammes), on remarque que l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ synthétisé avec une valeur du pH (11,5) supérieure à celle du PZC_{CBe} (8,5), présente une surface spécifique et des volumes poreux beaucoup plus faibles que ceux de l'échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$. Ceci confirme l'attraction entre la surface du CBe et les espèces réactives dans ces conditions. De plus, très peu de différences existent entre les échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$. Ces deux échantillons sont synthétisés avec des quantités de matières supérieures à celles théoriques et suffisantes pour recouvrir la totalité de la surface du CBe. Dans ce cas, on peut affirmer que le revêtement a totalement saturé la surface spécifique du CBe, c'est pourquoi il y a très peu de différences entre les caractéristiques texturales de ces deux échantillons. On peut imaginer que l'excès de matière d'espèces réactives s'accumule à la surface du carbone pour former un revêtement avec une plus grande épaisseur. L'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ présente des valeurs de caractéristiques texturales plus élevées, synonyme d'une surface qui n'est pas totalement recouverte par le revêtement.

Le graphe présentant la distribution de la taille de pores des différents échantillons est donné ci-dessous (Figure 72).

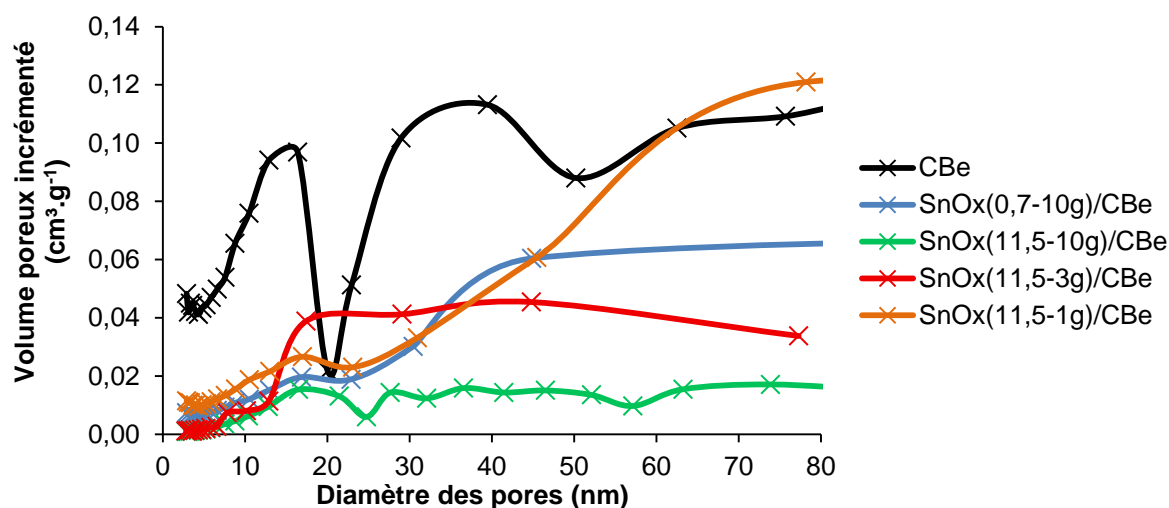


Figure 72 Distribution de taille de pores des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$

L'étape de revêtement entraîne une diminution du volume poreux des échantillons. Ceci est particulièrement vrai pour les plus petits mésopores. L'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ présente un volume poreux qui reste faible et ce quelles que soient les valeurs des diamètres de pores, ce qui est en accord avec les clichés MEB présentant une surface saturée par le revêtement.

3.2. Caractérisations structurales

Des analyses DRX ont été effectuées sur les échantillons afin de déterminer les phases cristallines présentes sur chaque échantillon (Figure 73).

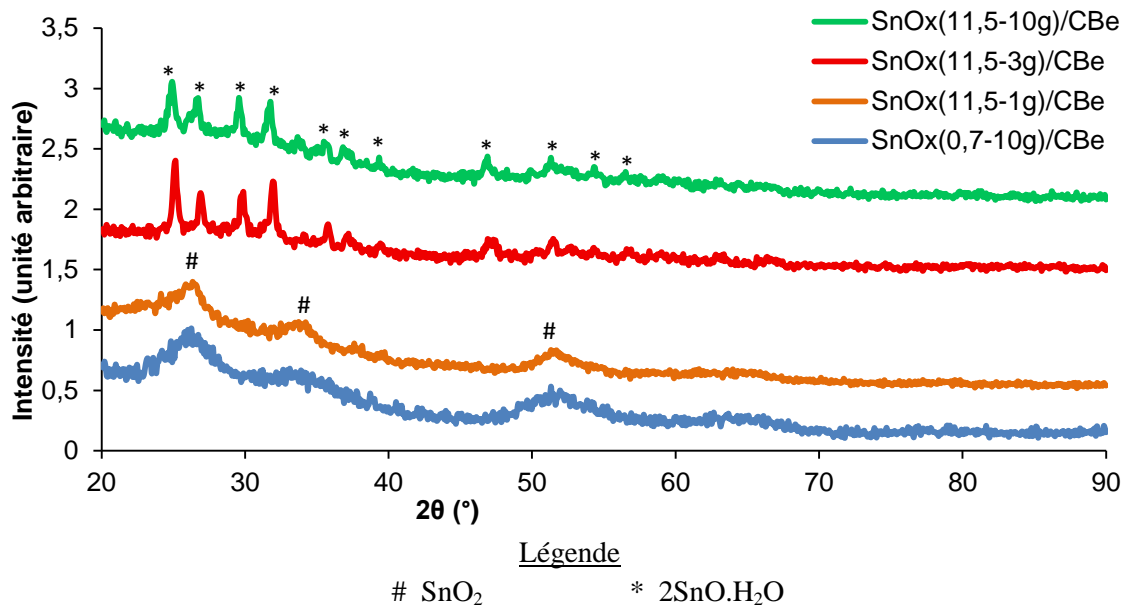


Figure 73 Diagrammes DRX des échantillons SnO_x(11,5-10g)/CBe, SnO_x(11,5-3g)/CBe, SnO_x(11,5-1g)/CBe et SnO_x(0,7-10g)/CBe

De la même manière que pour l'étude sur le revêtement des NTs+pré, la valeur du pH a une influence majeure sur la structure cristalline et la nature chimique. Synthétisé en milieu acide, l'échantillon SnO_x(0,7-10g)/CBe montre des pics caractéristiques du SnO₂. A l'inverse, synthétisés en milieu basique, les échantillons SnO_x(11,5-10g)/CBe et SnO_x(11,5-3g)/CBe, montrent des pics caractéristiques des plans cristallographiques du 2SnO.H₂O. Sur l'échantillon SnO_x(11,5-1g)/CBe, peu cristallin ; les pics observés sur son diagramme semblent être ceux des plans cristallographiques caractéristiques du SnO₂ sans qu'aucune explication ne puisse être donnée. Néanmoins, la présence d'une phase 2SnO.H₂O très peu cristalline n'est pas à exclure.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur les quatre échantillons revêtus dans le but de connaître le pourcentage massique de revêtement présent dans chaque échantillon. Les courbes de ces échantillons et du CBe brut (Figure 74) ainsi que les valeurs caractéristiques obtenues via cette analyse (Tableau 32) sont données ci-dessous.

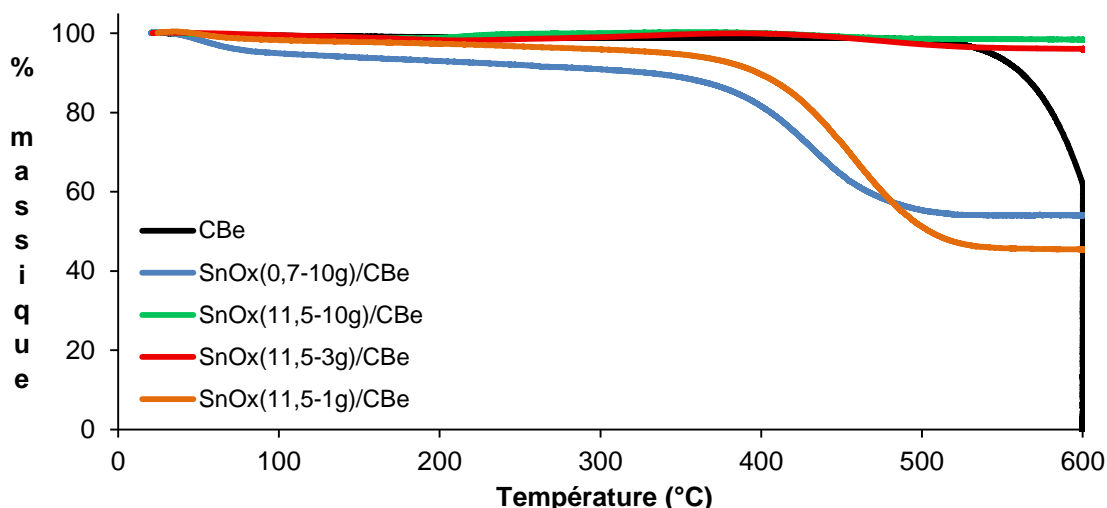


Figure 74 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$

Échantillons	Température de stabilisation (°C)	% massique final	% massique de carbone final
CBe	-	0,0	0,0
$\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$	504	54,0	$5,0 \pm 3,7$
$\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$	443	98,3	$2,4 \pm 1,2$
$\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$	512	95,9	Non mesuré
$\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$	531	45,4	$3,2 \pm 0,1$

Tableau 32 Caractéristiques des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ issues des analyses thermogravimétriques

On remarque une évolution différente jusqu'à 400°C entre les différents échantillons revêtus. Les échantillons $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ présentent une chute continue qui peut être due à l'élimination d'eau physisorbée et chimisorbée ou des fonctions de surface. Les échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ présentent un pourcentage qui ne chute quasiment pas. A l'inverse, une remontée de leur pourcentage massique de 1,5% ($\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$) et de 1,8% ($\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$) est observée entre 200°C et 370°C. Cette reprise en masse peut être expliquée par le gain d'oxygène lors de la transformation du $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en SnO_2 due à la montée en température lors de l'analyse ATG.

Au vu des faibles valeurs de carbone mesurées par pointé EDX sur les résidus d'échantillons, il est admis que la valeur finale donnée par cette analyse correspond au pourcentage massique du revêtement. Si l'on estime qu'un revêtement de SnO_2 totalement homogène et couvrant d'une épaisseur de 4 nanomètres est déposé à la surface du CBe, le pourcentage massique de ce revêtement est de 95,7%. Les valeurs obtenues pour les échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ sont proches de cette valeur théorique, ce qui montre que ces deux échantillons possèdent des revêtements homogènes et couvrants. Dans le cas du $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, la valeur finale obtenue, supérieure à celle théorique, est due au grand excès de la quantité de précurseur qui amène à un

revêtement trop important qui semble totalement obstruer la porosité du carbone. A l'inverse, l'échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$ présente un pourcentage massique final faible, ce qui atteste d'un revêtement moins couvrant. De plus cette valeur est surestimée puisqu'elle prend en compte les blocs de SnO_2 indépendants de la surface du CBe. Ainsi, ces valeurs prouvent que l'influence de la valeur du pH du milieu réactionnel sur les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) entre la surface des NTs+pré et les espèces du milieu réactionnel.

A noter que la valeur finale de l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ est relativement faible. En effet, si la totalité du gramme de précurseur avait réagi et s'était déposée à la surface du CBe, le pourcentage massique final du revêtement devrait être de 89,0%. Ainsi, malgré les conditions de synthèse qui semblent être favorables (valeur du pH supérieur à celle du PZC_{CBe}), cet échantillon présente une quantité de revêtement faible, qui se traduit par un revêtement peu homogène et peu couvrant. Aucune explication n'a pu être apportée par rapport à ce phénomène.

Pour finir, une quantité de CBe a été mélangé pendant une heure dans le milieu acide ($\text{H}_2\text{O} + 7 \text{ mL de HCl}$; l'échantillon sera noté CBe-acide) ou basique ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, $\text{pH} = 11,5$; l'échantillon sera noté CBe-basique). Des mesures Raman ont ensuite été effectuées sur ces échantillons. L'objectif est d'observer si les milieux réactionnels ont une influence sur la structure du carbone. Les valeurs de L_a qui en résultent sont données dans le Tableau 33.

Échantillons	L_a (nm)
CBe	$1,3 \pm 0,1$
CBe-acide	$1,7 \pm 0,1$
CBe-basique	$1,5 \pm 0,1$

Tableau 33 Valeurs des L_a des échantillons CBe, CBe-acide et CBe-basique

On remarque que les valeurs de L_a deviennent plus importantes après avoir été en contact pendant une heure en milieu acide ou basique. Dans ce cas, il semble que les milieux réactionnels modifient la structure du carbone en éliminant ces parties les plus amorphes.

3.3. Mesures de conductivité électrique

Pour finir, des mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur ces quatre échantillons. De la même manière que précédemment, les valeurs présentées ci-dessous sont le résultat de la moyenne des valeurs obtenues pour chaque échantillon aux différentes intensités de courant en exerçant une masse de 0 tonne et 0,5 tonne. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types de ces mesures. La conductivité électrique de l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$ n'est pas présentée puisqu'elle n'a pas pu être calculée. En effet, l'échantillon n'est pas assez conducteur (revêtement couvrant d'une épaisseur trop importante), ce qui empêche totalement le passage des électrons d'une électrode à l'autre et ce quelles que soient les conditions de mesure.

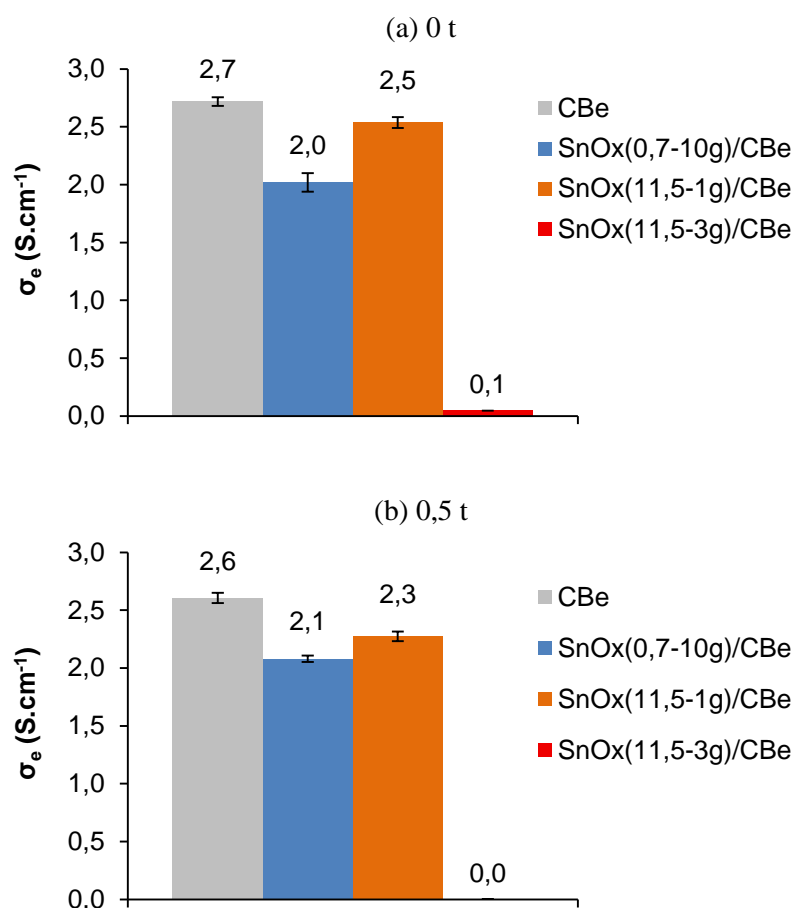


Figure 75 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CBe brut, SnO_x(0,7-10g)/CBe, SnO_x(11,5-1g)/CBe et SnO_x(11,5-3g)/CBe en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t

On remarque que les valeurs de conductivité électrique des deux échantillons revêtus SnO_x(0,7-10g)/CBe, SnO_x(11,5-1g)/CBe sont relativement proches de celle du CBe brut. Ceci rejoint les caractérisations précédentes (imagerie MEB et ATG) qui ont mis en avant l'inhomogénéité et le caractère non couvrant de ces deux revêtements. Dans ce cas, les surfaces de carbone non recouvertes sont assez nombreuses. Ces zones conductrices assurent le passage des électrons et régissent la conductivité globale des échantillons. A l'inverse, on remarque que l'échantillon SnO_x(11,5-3g)/CBe présente un valeur de conductivité électrique très faible, ce qui s'explique par le revêtement très présent, voire trop important à la surface du CBe. De même que pour certains nanotubes revêtus (*cf.* Chapitre V - 2.4, p.138), la légère baisse de valeur observée en appliquant une masse de 0,5 tonne semble suffisante pour ne pas pouvoir mesurer la valeur de l'échantillon SnO_x(11,5-3g)/CBe.

Pour conclure, cette étude a mis en avant l'influence du pH du milieu mais aussi de la quantité de précurseur sur le revêtement final. Le premier paramètre joue un rôle primordial sur les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) entre la surface du carbone et les différentes espèces du milieu réactionnel, ce qui modifie à la fois la qualité du revêtement (homogénéité, présence et nombre de blocs de SnO₂ indépendants), mais aussi la nature cristallographique et chimique. La quantité de matière du précurseur a une influence logique sur la quantité de revêtement des échantillons. Utiliser une quantité trop importante de précurseur laisse la place à un revêtement trop couvrant et épais qui bouche en grande partie la porosité initiale du carbone et qui abaisse fortement la conductivité globale de l'échantillon. A l'inverse, utiliser une trop faible quantité de précurseur ne permet pas d'obtenir un

revêtement couvrant. Cette étude n'a pas permis de synthétiser un échantillon avec un revêtement répondant à nos critères pour la suite de l'étude.

4. Optimisation du revêtement sur le noir de carbone CBs

De la même manière que pour le CBe, l'étude effectuée pour optimiser le revêtement des CBs porte à la fois sur la quantité de précurseur et sur la valeur du pH du milieu réactionnel. Les échantillons avec une faible quantité de matière et une valeur de pH (0,7) inférieure à celle du PZC_{CBs} (9,6) présentent des revêtements inhomogènes et peu couvrants. C'est pourquoi, seul l'échantillon synthétisé dans les conditions expérimentales proposées par Zettl et Han [361] (10 grammes de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) sera présenté pour les pH les plus acides. Plusieurs échantillons synthétisés avec une valeur de pH (11,5) supérieure à celle du PZC_{CBs} (9,6) avec différentes quantités de matière de précurseur seront présentés dans cette partie (Tableau 34). Celle à 10 grammes correspond à la quantité proposée dans le protocole de Zettl et Han ; celle à 1 gramme a été choisie pour limiter la formation de blocs indépendants de la surface du carbone. Au vu des expériences sur l'optimisation des NTs+pré possédant une structure organisée où l'ajout de faibles quantités de matières a amené à des revêtements peu couvrants (*cf.* Chapitre V - 2.1, p.130), il a été décidé de doubler la valeur théorique nécessaire et suffisante pour recouvrir la surface des CBs ($SnO_x(11,5-0,6g)/CBs$).

		pH = 0,7	pH = 11,5
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	10 g	$SnO_x(0,7-10g)/CBs$	$SnO_x(11,5-10g)/CBs$
	1 g		$SnO_x(11,5-1g)/CBs$
	0,6 g		$SnO_x(11,5-0,6g)/CBs$

Tableau 34 Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur le CBs

4.1. Étude préliminaire

Le noir de carbone CBs a une très faible affinité avec le milieu réactionnel ; ceci est dû à sa faible teneur en oxygène à sa surface et à son haut degré d'organisation (*cf.* Chapitre III - 5, p.106). C'est pourquoi, sa dispersion y est mauvaise dans le milieu. Même après l'agitation sous sonotrode, certains agglomérats sont encore visibles et restent à la surface de l'eau, au lieu de se disperser à l'intérieur du liquide. De même, à la fin de l'étape de revêtement, certains agglomérats restent à la surface du mélange réactionnel. Des clichés MEB (Figure 76) ont été effectués sur la partie « sur-nageante » et « sous-nageante » d'un même échantillon ($SnO_x(11,5-10g)/CBs$).

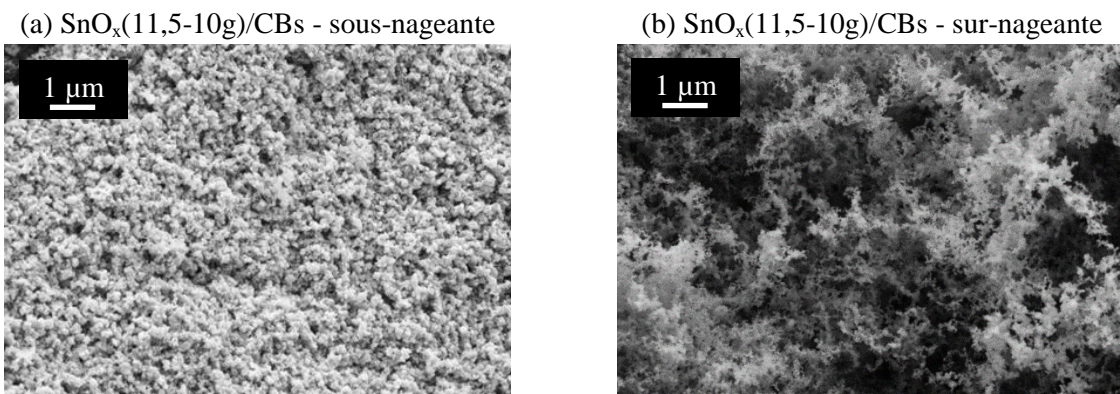


Figure 76 Clichés MEB des parties (a) sous-nageante et (b) sur-nageante de l'échantillon $SnO_x(11,5-10g)/CBs$

La morphologie de l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$ n'est pas homogène. La partie sous-nageante présente une surface saturée par le revêtement avec une porosité qui est en grande partie bouchée par les nanoparticules. Ceci peut être expliqué par une attraction entre la surface du CBs et les espèces du milieu réactionnel mais aussi par la grande quantité de précurseur mise en jeu (10 grammes) pour cette synthèse. A l'inverse, la partie sur-nageante présente une surface du CBs qui semble peu revêtue avec une porosité très visible. Cette partie de l'échantillon possède une quantité de matière déposée plus faible.

Les agrégats de la partie sur-nageante ne sont pas totalement en contact avec le milieu réactionnel. Dans ce cas, une partie du carbone n'est pas accessible et ne peut être revêtue. C'est pourquoi, on obtient des morphologies si différentes pour un même échantillon. Dans la suite de cette étude, nous nous concentrerons seulement sur les parties sous-nageantes des échantillons. De la même manière que sur les nanotubes de carbone (*cf.* Chapitre IV - 1, p.110), une étude sur des prétraitements en milieu oxydant pour augmenter l'affinité entre le CBs et le milieu réactionnel pourrait être effectuée [258]. Ceci permettrait d'avoir une meilleure dispersion du carbone dans le milieu et ainsi d'éviter les pertes dues à l'élimination de la partie sur-nageante. Malheureusement par faute de temps, cette étude n'a pas pu être effectuée.

4.2. Caractérisations morphologiques

Des observations MEB ont été effectuées sur les différents échantillons de l'étude à faible (Figure 77) et fort grandissements (Figure 78).

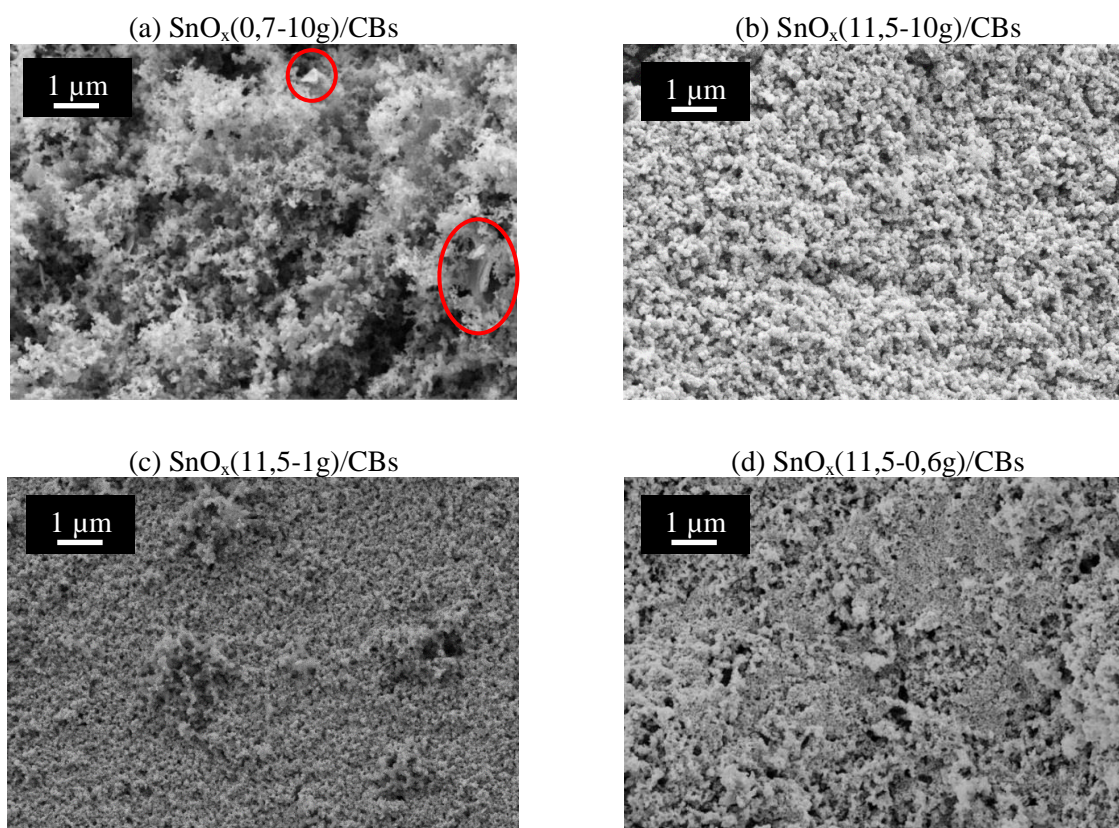


Figure 77 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$

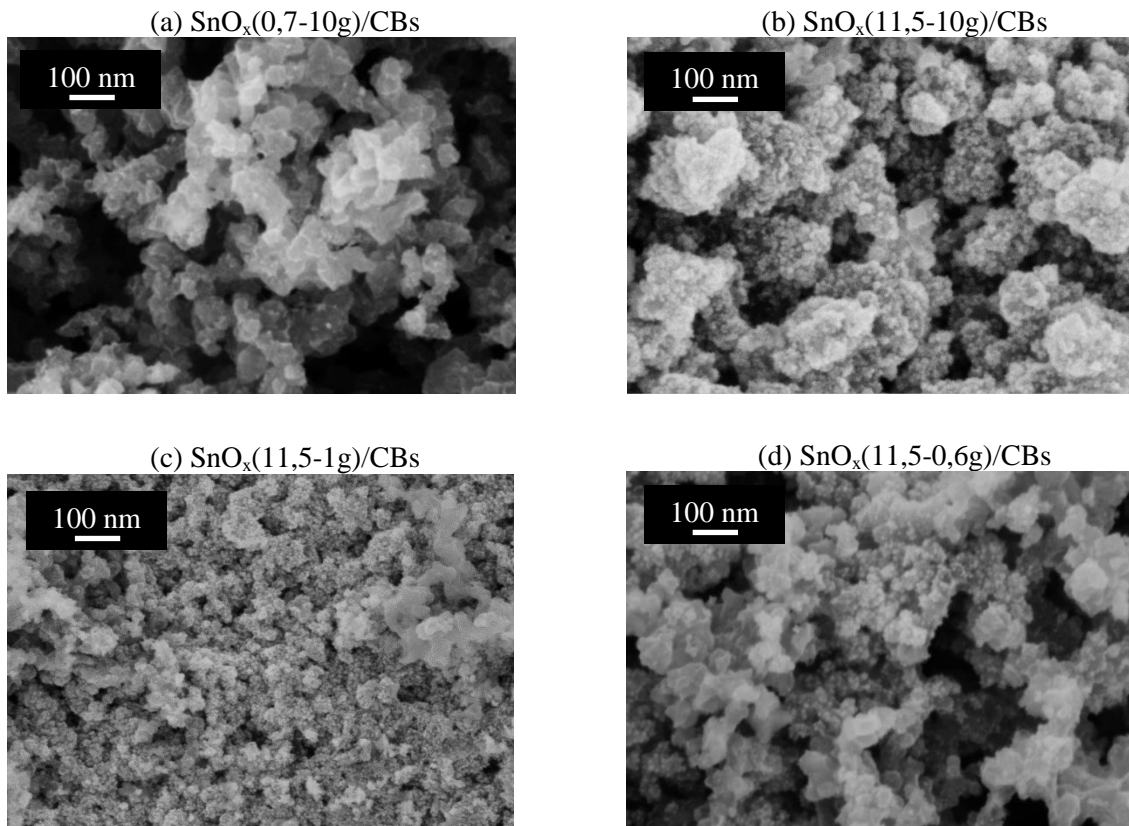


Figure 78 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$

Comme pour les études sur le revêtement des NTs+pré et du CBe, l'imagerie MEB met en avant la grande influence de la valeur du pH du milieu réactionnel sur la qualité du revêtement obtenu. Avec une valeur de pH inférieure à celle du PZC_{CBs} (échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$), le revêtement sur le CBs n'est pas homogène et peu couvrant. De plus, on observe l'apparition des blocs indépendants de la surface du carbone. Tous ces éléments montrent encore une fois que les interactions entre la surface du carbone et les cations Sn^{2+} sont plutôt répulsives ce qui ne permet pas d'obtenir un revêtement correct. A l'inverse, une valeur de pH supérieure à celle du PZC_{CBs} (échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$) amène à des revêtements plus couvrants (voire obstruants pour les plus grandes quantités de précurseur) et sans présence de blocs indépendants. Les interactions entre la surface du carbone et les espèces réactives du milieu sont plus attractives dans ce cas de figure.

Cependant, il s'avère que les revêtements observés sur ces trois échantillons ne sont pas homogènes. Des différences importantes sont en effet observées et ce même sur les mêmes grains. Un exemple de cliché MEB effectué sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$ à très faible grandissement met en avant ces problèmes d'homogénéité (Figure 79).

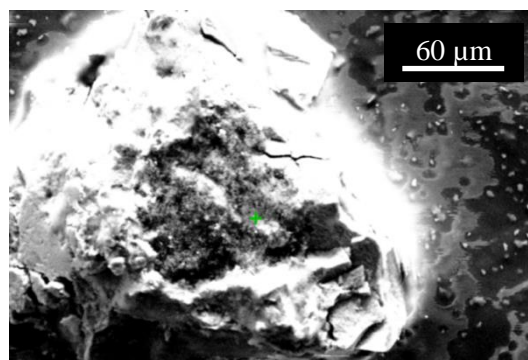


Figure 79 Cliché MEB d'un grain de l'échantillon SnO_x(11,5-10g)/CBs

Le grain observé présente deux zones distinctes à la surface du CBs (zones claires et lisses à côté de zones plus sombres et poreuses). Ces différentes zones ont été observées sur les trois échantillons et leurs proportions semblent aléatoires d'un grain à l'autre. Des pointés EDX ont été effectués sur ces deux zones. Les pourcentages atomiques obtenus sont donnés dans le Tableau 35.

Éléments	SnO _x (11,5-10g)/CBs - zone sombre % atomique	SnO _x (11,5-10g)/CBs - zone claire % atomique
Carbone	84,5	20,6
Oxygène	11,4	47,2
Étain	4,0	30,3
Chlore	0,1	1,9

Tableau 35 Pourcentage atomique des éléments détectés sur les différentes zones du grain par énergie dispersive en rayon X (EDX)

Chaque zone présente les mêmes éléments chimiques (C, O, Sn et Cl). Cependant, leur pourcentage atomique relatif diffère en fonction des zones analysées. Le pointé réalisé sur la zone la plus sombre présente un pourcentage atomique relatif de carbone important et d'étain très faible. A l'inverse, le pointé réalisé sur la zone la plus claire présente un pourcentage atomique relatif de carbone faible et d'étain important.

Dans ce cas, il semble que les zones claires sont constituées de nanoparticules du revêtement qui se sont agglomérées entre elles à la surface du carbone, bouchant localement la porosité du CBs et formant une croûte assez épaisse sur certaines zones. Les zones plus sombres sont nettement moins recouvertes comme l'atteste le faible pourcentage atomique relatif d'étain. Le revêtement obtenu n'est donc pas homogène, et ce même au sein du même grain. De plus, il semble être uniquement de surface. Très peu de nanoparticules pénètrent dans les interstices formés par les particules de carbone du CBs.

Des mesures de sorption d'azote ont été effectuées sur ces échantillons. Les isothermes obtenues ainsi que celle du CBs avant l'étape de revêtement (Figure 80) et les caractéristiques texturales (Tableau 36) sont présentées ci-dessous.

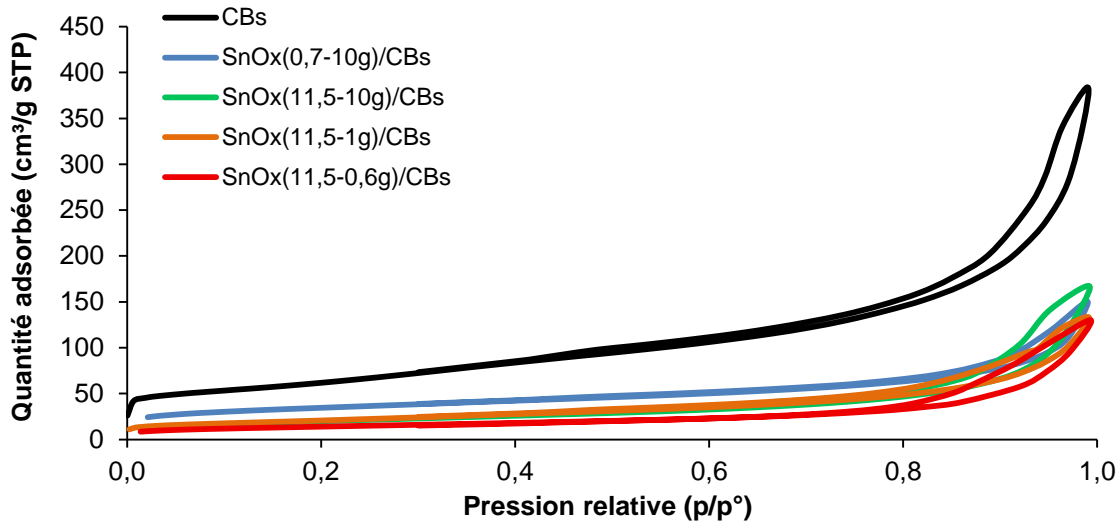


Figure 80 Isothermes de sorption d'azote à 77K après un dégazage de 90°C des échantillons CBs, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$

Échantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{poreux total}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporeux}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CBs	217 ± 5	$0,59 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$	123 ± 3	$0,2 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$	72 ± 2	$0,26 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$	74 ± 2	$0,20 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$	51 ± 1	$0,20 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,01$

Tableau 36 Caractéristiques texturales des échantillons CBs, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$

Les valeurs des caractéristiques texturales (surface spécifique, volume poreux total et le volume microporeux) des échantillons revêtus sont plus faibles que celles du CBs brut. Ceci peut s'expliquer par l'étape de revêtement qui entraîne logiquement une diminution de la surface spécifique des échantillons. L'échantillon synthétisé avec une valeur de pH inférieure à celle du PZC_{CBs} présente la surface spécifique la plus importante des quatre échantillons revêtus, ce qui est logique aux vues des interactions répulsives entre la surface du carbone et les cations Sn^{2+} présents dans ces conditions. À l'inverse, les échantillons synthétisés avec une valeur de pH supérieure à celle du PZC_{CBs} présentent des surfaces spécifiques faibles et des volumes microporeux quasi inexistantes. Sur ces échantillons, les nanoparticules forment un épais revêtement qui enveloppe les agglomérats de CBs. Dans ce cas, le revêtement ne recouvre pas la surface spécifique du CBs mais bouche en grande partie l'accès de l'entrée des pores des agglomérats. Les quantités de matière des précurseurs sont toutes dans ce cas en excès et ne semblent pas avoir une réelle influence sur la surface spécifique finale dans le sens où cette dernière dépend de la quantité de zones du CBs non enveloppées (zones sombres sur le grain de la Figure 79) qui semble être aléatoire d'un grain à l'autre sur les trois échantillons. La trop grande inhomogénéité de ces trois échantillons ne permet pas de conclure sur l'influence de la quantité de précurseur. Dans tous les cas, les revêtements formés ne correspondent pas aux objectifs visés. Les distributions de la taille de pores de ces échantillons sont données ci-dessous (Figure 81).

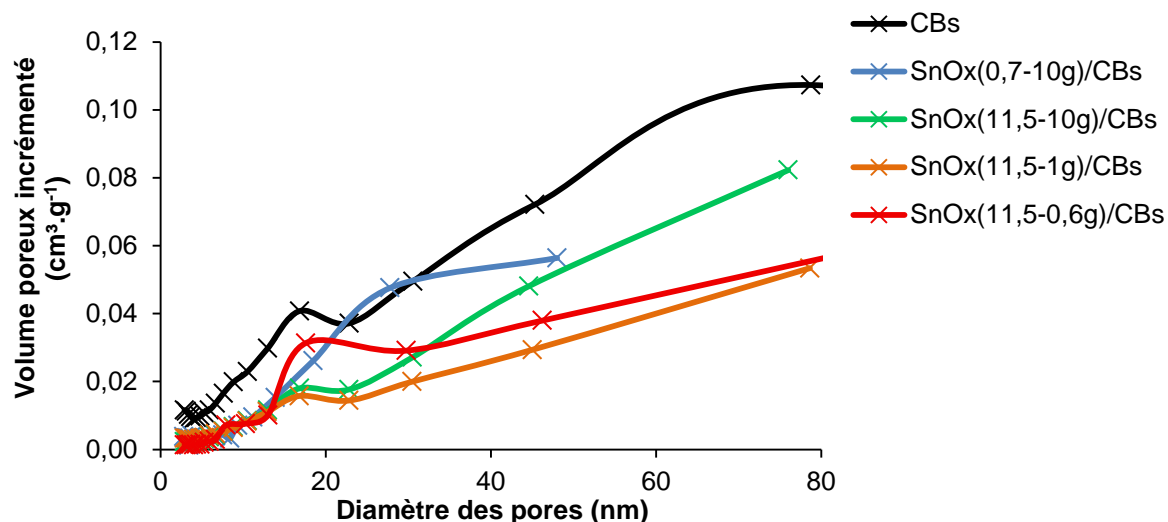


Figure 81 Distribution de taille de pores des échantillons CBs, SnO_x(0,7-10g)/CBs, SnO_x(11,5-10g)/CBs, SnO_x(11,5-1g)/CBs et SnO_x(11,5-0,6g)/CBs

Pour tous les échantillons revêtus, le volume poreux est logiquement inférieur à celui du CBs brut. Le caractère inhomogène des échantillons revêtus ne permet pas d'ajouter des observations supplémentaires.

4.3. Caractérisations structurales

Des analyses DRX ont été effectuées afin de déterminer les phases cristallines présentes sur chaque échantillon (Figure 82).

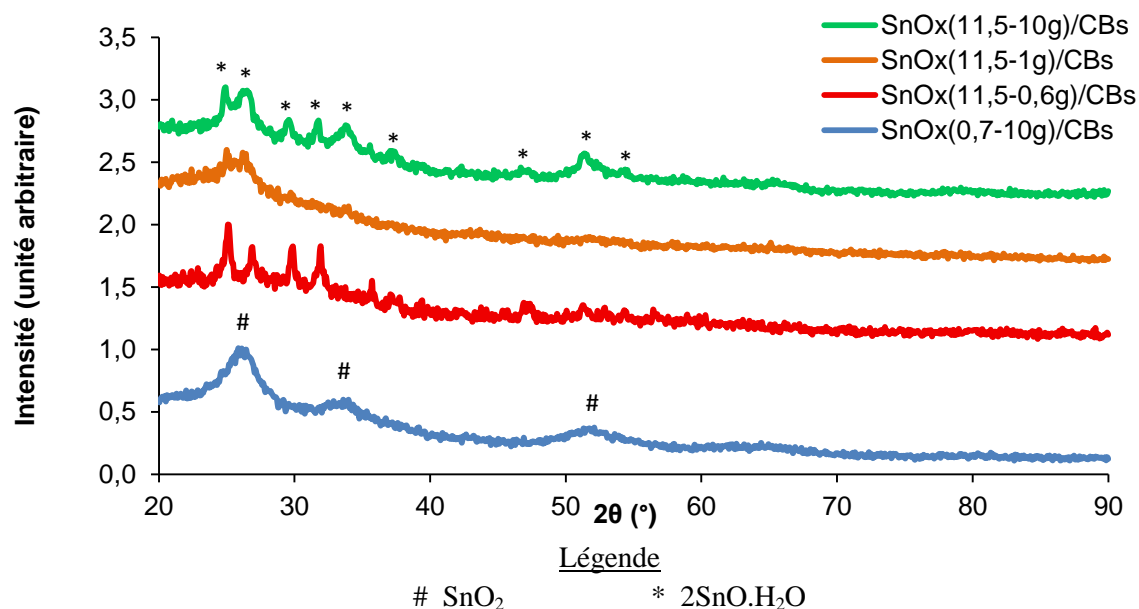


Figure 82 Diagrammes DRX des échantillons SnO_x(11,5-10g)/CBs, SnO_x(11,5-1g)/CBs, SnO_x(11,5-0,6g)/CBs et SnO_x(0,7-10g)/CBs

De la même manière que pour les études sur les NTs+pré et le CBe, la nature cristallographique du revêtement évolue en fonction de la valeur du pH du milieu réactionnel. En milieu acide, l'échantillon SnO_x(0,7-10g)/CBs présente un diagramme avec la présence de pics caractéristiques des plans cristallographiques du SnO₂. En milieu basique, les échantillons présentent de manière plus ou

moins bien définie des pics caractéristiques des plans cristallographiques du $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ce composé est le résultat de la transformation du $\text{Sn}(\text{OH})_2$ [428], ce qui va dans le sens des mécanismes de transformation décrits précédemment. Une nouvelle caractérisation DRX sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$ effectuée 11 mois après la date de sa synthèse présente l'évolution du diagramme avec l'apparition de pics distincts de SnO_2 à la place du composé $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Au vue de la résistance à l'oxydation du CBs durant les tests ATG (Figure 39, p.101), les suivis des caractérisations ATG ne peuvent pas donner d'informations sur le pourcentage massique final du revêtement.

4.4. Mesures de conductivité électrique

Pour finir, des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur ces quatre échantillons. Les valeurs obtenues sur le CBs sans revêtement sont aussi présentées à titre de comparaison.

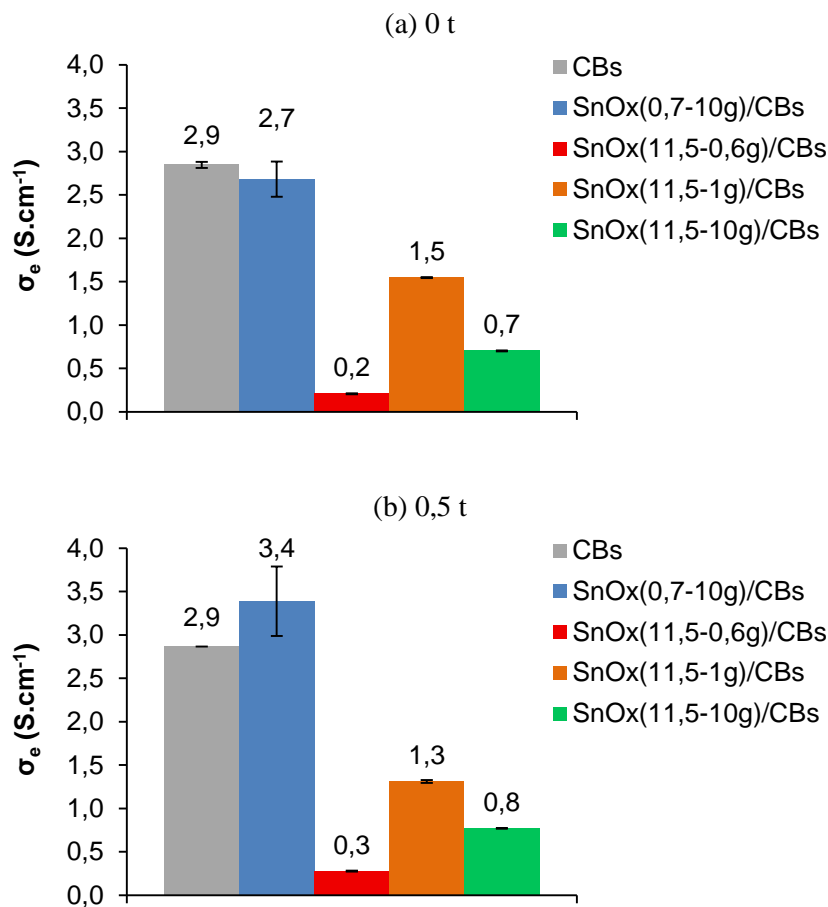


Figure 83 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CBs brut, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$ en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t

Le résultat douteux obtenu sur le SnO_2/CBs obtenu à 0,5 tonne a déjà été discuté dans la partie Chapitre IV - 2.3, p.118. A 0 tonne, l'échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$ présente une conductivité similaire à celle du CBs brut. Ceci peut être expliqué par le revêtement peu couvrant qui a été observé par imagerie MEB (*cf.* la Figure 77 et la Figure 78, p.152). Dans ce cas, les nombreuses zones de la surface du CBs qui ne sont pas revêtues régissent le passage des électrons permettant d'obtenir un matériau conducteur. Ceci met en avant la très faible quantité finale de revêtement déposée à la

surface des CBs. Les valeurs obtenues sur les autres échantillons sont plus faibles que celles du CBs bruts. Ceci est dû à la présence d'un revêtement plus couvrant. Ces valeurs restent assez élevées, ce qui montre que les zones non encapsulées (*cf.* Figure 79, p.154) dans le revêtement de nanoparticules sont assez nombreuses pour assurer le passage des électrons. L'agencement aléatoire des agglomérats des échantillons ne permet pas d'anticiper le nombre de contacts conducteurs, ce qui rend les analyses et les valeurs totalement aléatoires. Ceci expliquerait pourquoi de si grandes différences apparaissent entre les valeurs des conductivités électriques des échantillons alors qu'ils présentent une morphologie de surface relativement similaire qui aurait dû amener à des valeurs proches.

En conclusion, cette partie a permis de mettre en avant l'influence de la valeur du pH sur les interactions attractives ou répulsives entre la surface du CBs et les différentes espèces du milieu réactionnel. De la même manière que précédemment, les échantillons synthétisés en milieu basique présentent dans un premier temps du $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ qui se transforme au cours du temps en SnO_2 . Malheureusement, cette partie a mis aussi en avant la grande inhomogénéité de ces échantillons. En effet, les parties sur-nageantes du CBs ont été éliminées car elles présentaient très peu de revêtement. Cependant, les parties sous-nageantes présentent aussi une inhomogénéité très prononcée et ce même au sein du même agglomérat. Le revêtement se présente sous forme d'une enveloppe semblant assez épaisse qui sature la surface du CBs avec peu de nanoparticules de SnO_2 qui pénètrent dans sa porosité. A côté de ce revêtement, des zones plus ou moins importantes de carbone non revêtu sont visibles. Le côté aléatoire de ces zones rend entre autres très difficile l'analyse de l'influence de la quantité de précurseur mise en jeu dans la réaction. Au vu de ce caractère inhomogène, aucun échantillon n'a été retenu pour la suite de cette étude.

5. Optimisation du revêtement sur l'aérogel de carbone CA

De la même manière que pour le CBe et le CBs, l'étude effectuée pour optimiser le revêtement du CA porte à la fois sur la quantité de précurseur et sur la valeur du pH du milieu réactionnel. Les échantillons avec une faible quantité de matière et une valeur de pH (0,7) inférieure à celle du PZC_{CA} (8,8) présentent des revêtements inhomogènes et peu couvrants. C'est pourquoi, seul l'échantillon synthétisé dans les conditions expérimentales proposés par Zettl et Han [361] (10 grammes de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sera présenté pour les pH les plus acides. A l'inverse, plusieurs échantillons synthétisés avec une valeur de pH (11,5) supérieure à celle du PZC_{CA} (8,8) avec différentes quantités de matière de précurseur (10, 2 et 1 grammes) seront présentés dans cette partie. La quantité de 2 grammes est la valeur se rapprochant à la valeur théorique calculée nécessaire et suffisante pour recouvrir la totalité de la surface spécifique du CA (*cf.* Tableau 25, p.129). La liste des échantillons étudiés est donnée dans le Tableau 37.

		pH = 0,7	pH = 11,5
$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 g	$\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$	$\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$
	2 g		$\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$
	1 g		$\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$

Tableau 37 Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur le CA

5.1. Caractérisations morphologiques

Des clichés MEB à faible (Figure 84) et à fort grossissements (Figure 85) ont été effectués sur les quatre échantillons revêtus.

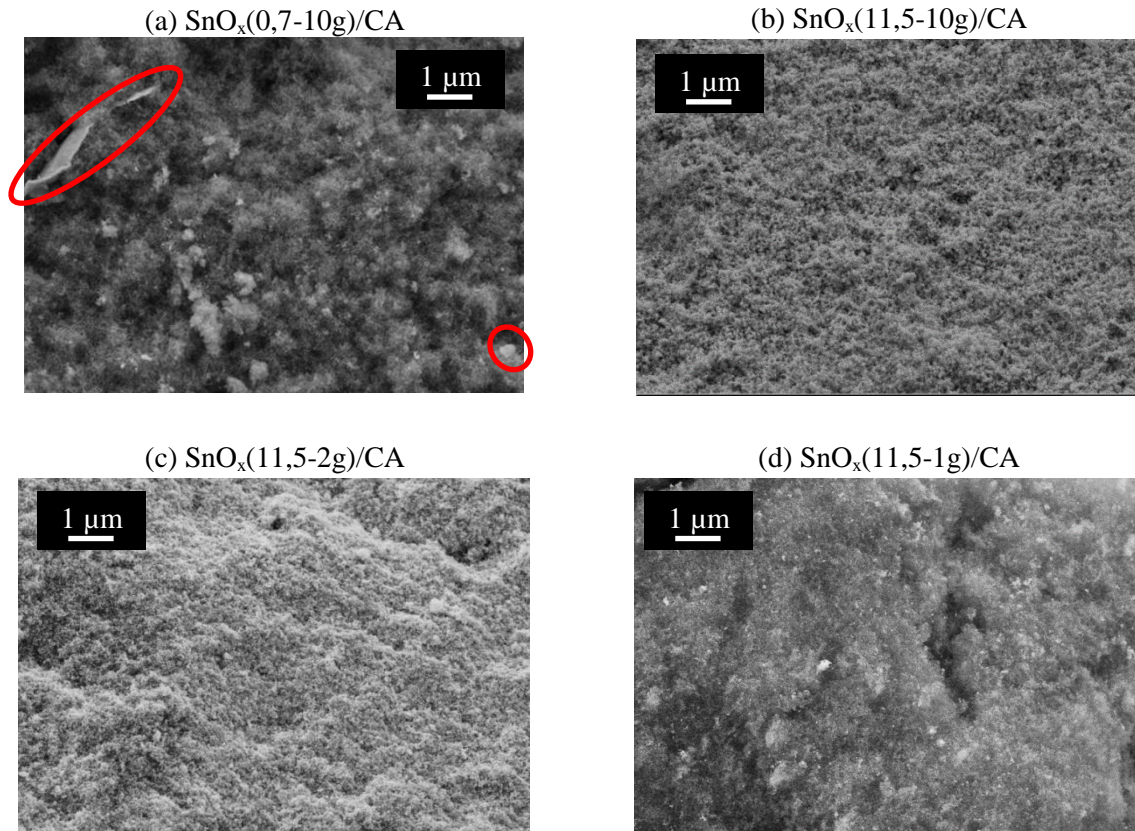


Figure 84 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$

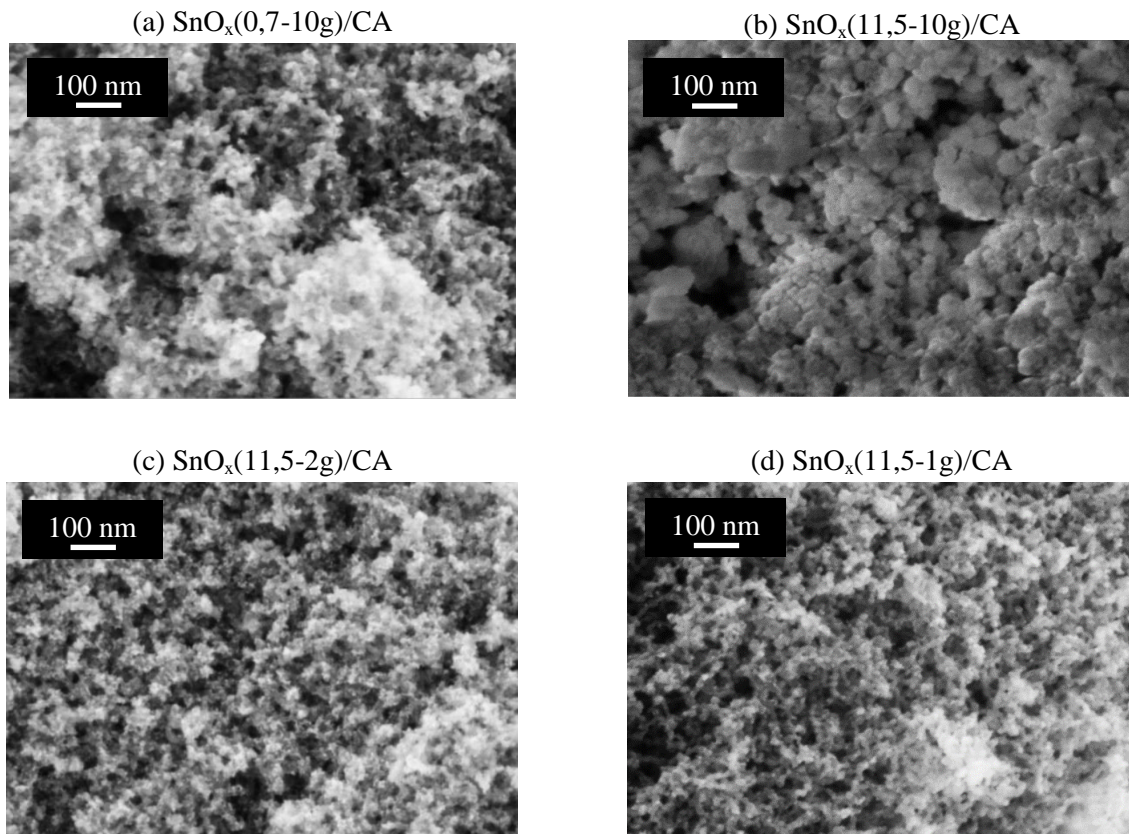


Figure 85 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$

Ces clichés MEB mettent en avant l'influence de la valeur du pH du milieu réactionnel et de la quantité de matière de précurseur mise en jeu. Premièrement, les deux échantillons $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$, synthétisés avec une quantité de manière identique (10 grammes), présentent des morphologies très différentes. Lorsque la synthèse se déroule dans un milieu où la valeur du pH est inférieure à celle du PZC_{CA} , on observe des blocs indépendants de la surface du CA (échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$). La morphologie globale de cet échantillon reste aérée. A l'inverse, aucun bloc indépendant de la surface du CA n'est visible sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$ qui possède cependant une porosité bouchée en grande partie. Comme pour les études sur les autres carbones, la valeur du pH modifie radicalement les interactions entre les espèces du milieu réactionnel et la surface du CA qui deviennent attractives lorsque celle-ci devient supérieure au PZC_{CA} .

Deuxièmement, la quantité de précurseur mise en jeu influence logiquement la quantité de revêtement déposée à la surface du CA. La porosité du $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$ est quasiment bouchée. En diminuant la quantité de précurseur, on retrouve une morphologie de plus en plus aérée. A noter que des effets de charge apparaissent sur les clichés de l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$ dès que le grandissement devient trop important, mettant en avant une conductivité électrique faible sur cet échantillon.

Des mesures de sorption d'azote ont été effectuées sur ces échantillons. Les isothermes obtenues ainsi que celle du CA avant l'étape de revêtement (Figure 86) et les caractéristiques texturales (Tableau 36) sont présentées ci-dessous.

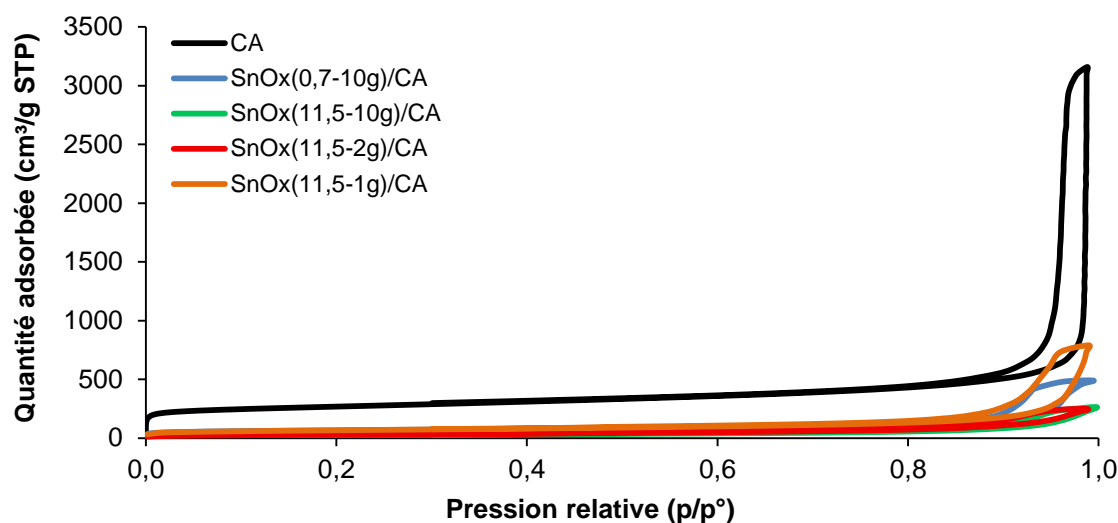


Figure 86 Isothermes de sorption d'azote à 77K après un dégazage de 90°C des échantillons CA, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$

Échantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{poreux total}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporeux}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CA	967 ± 24	$4,88 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$	236 ± 6	$0,76 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$	102 ± 3	$0,41 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$	225 ± 6	$0,56 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,01$
$\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	234 ± 6	$1,22 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$

Tableau 38 Caractéristiques texturales des échantillons CA, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$

Les isothermes obtenues indiquent que les échantillons revêtus restent des matériaux mésoporeux (isothermes de type IV). La contribution microporeuse des échantillons revêtus diminue de manière spectaculaire après l'étape de revêtement. En comparant les valeurs des caractéristiques texturales du CA brut et des échantillons revêtus, on remarque que l'étape de revêtement entraîne systématiquement une diminution de ces valeurs ; ce qui prouve la présence du revêtement sur tous les échantillons. Comme cela a déjà été signalé, ces écarts de valeur sont accentués par la différence de masse volumique entre le carbone et le dioxyde d'étain.

Cette caractérisation permet de confirmer la grande influence de la valeur du pH du milieu réactionnel sur la morphologie finale des échantillons. L'échantillon $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$ possède des valeurs nettement plus importantes que celles du $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$ (plus que du simple au double), malgré la même quantité de matière de précurseur mise en jeu initialement (10 grammes). De plus, cette caractérisation permet aussi de vérifier l'influence de la quantité de matière de précurseur sur la morphologie finale des échantillons. En effet, pour une valeur de pH supérieure à celle du PZC_{CA} , une quantité de précurseur plus importante entraîne une plus grande présence du revêtement (voire même un excès du revêtement) à la surface du carbone, ce qui conduit à une réduction des volumes poreux et de la surface spécifique.

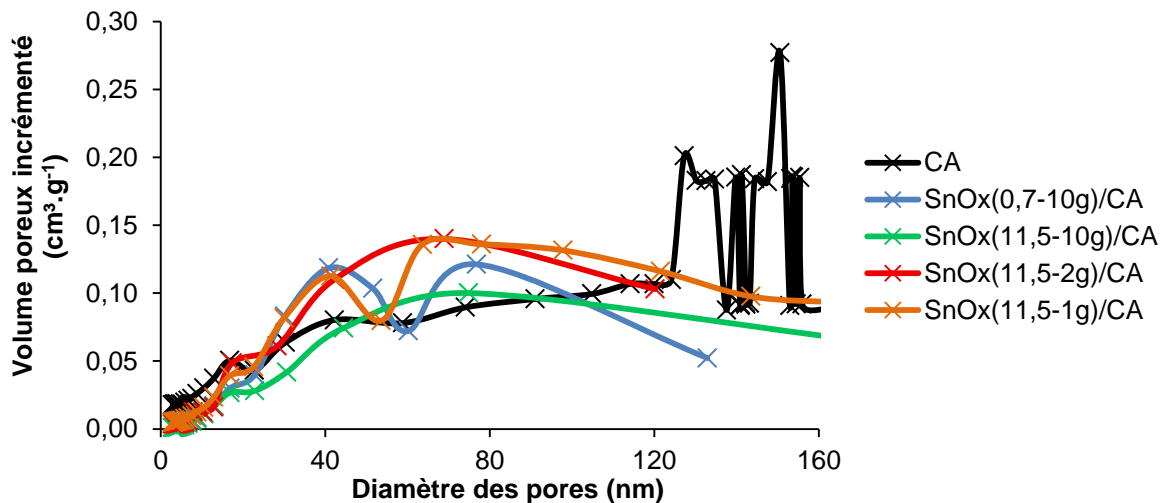


Figure 87 Distribution de taille de pores des échantillons CA, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$

On remarque que le volume poreux pour les petits diamètres de pores est plus faible pour les échantillons revêtus que pour le CA brut. Ces résultats complètent la chute des valeurs obtenues sur la microporosité après l'étape de revêtement. Il semble que les nanoparticules du revêtement bouchent une très grande partie des micropores et des petits mésopores. Tous les échantillons possèdent des mésopores de tout diamètre et des petits/moyens macropores. Le volume poreux des plus grands macropores diminue après l'étape de revêtement.

5.2. Caractérisations structurales

Des analyses DRX ont été effectuées sur les échantillons afin de déterminer les phases cristallines présentes sur chaque échantillon (Figure 88).

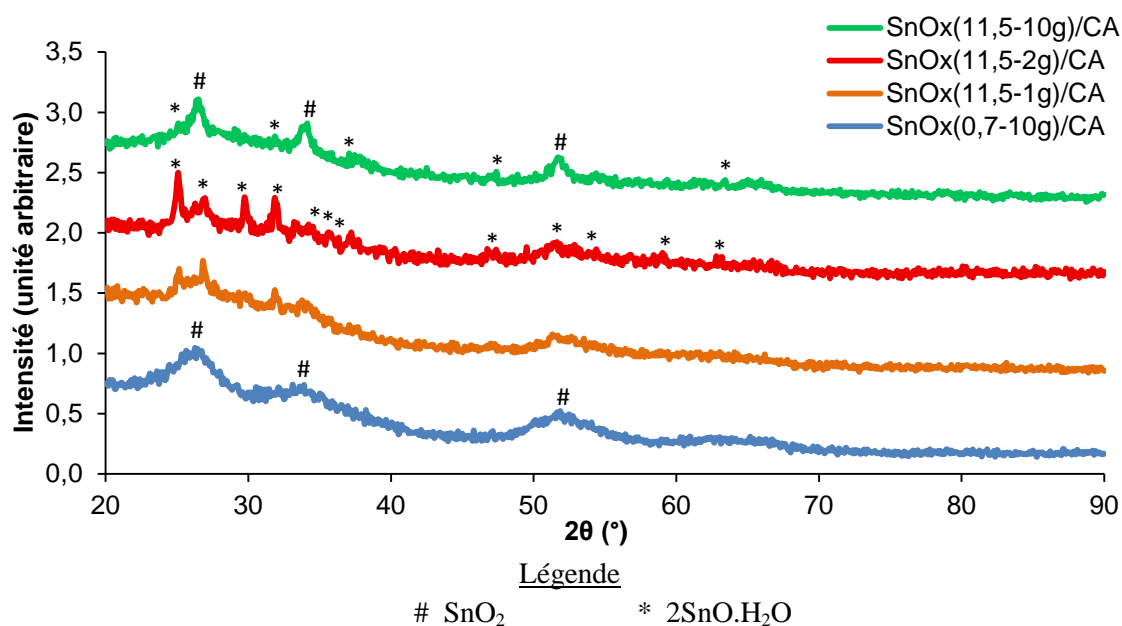


Figure 88 Diagrammes DRX des échantillons SnO_x(11,5-10g)/CA, SnO_x(11,5-2g)/CA, SnO_x(11,5-1g)/CA et SnO_x(0,7-10g)/CA

Synthétisé en milieu acide, le diagramme de l'échantillon SnO_x(0,7-10g)/CA présente des pics caractéristiques, du SnO₂. Les diagrammes des échantillons SnO_x(11,5-10g)/CA, SnO_x(11,5-2g)/CA et SnO_x(11,5-1g)/CA, montrent des pics plus ou moins bien définis caractéristiques des plans cristallographiques du 2SnO.H₂O. L'échantillon SnO_x(11,5-10g)/CA présente aussi des pics visibles caractéristiques des plans cristallographiques du SnO₂. Cependant, la présence d'une phase de SnO₂ peu cristalline dans les échantillons SnO_x(11,5-2g)/CA et SnO_x(11,5-1g)/CA n'est pas à exclure. La cohabitation de ces deux phases avec la présence plus marquée de l'une ou de l'autre selon les conditions de synthèse est donc à envisager.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur les quatre échantillons revêtus dans le but de connaître le pourcentage massique de revêtement présent dans chaque échantillon. Les courbes de ces échantillons et du CA brut (Figure 89) ainsi que les valeurs caractéristiques obtenues via cette analyse (Tableau 39) sont données ci-dessous.

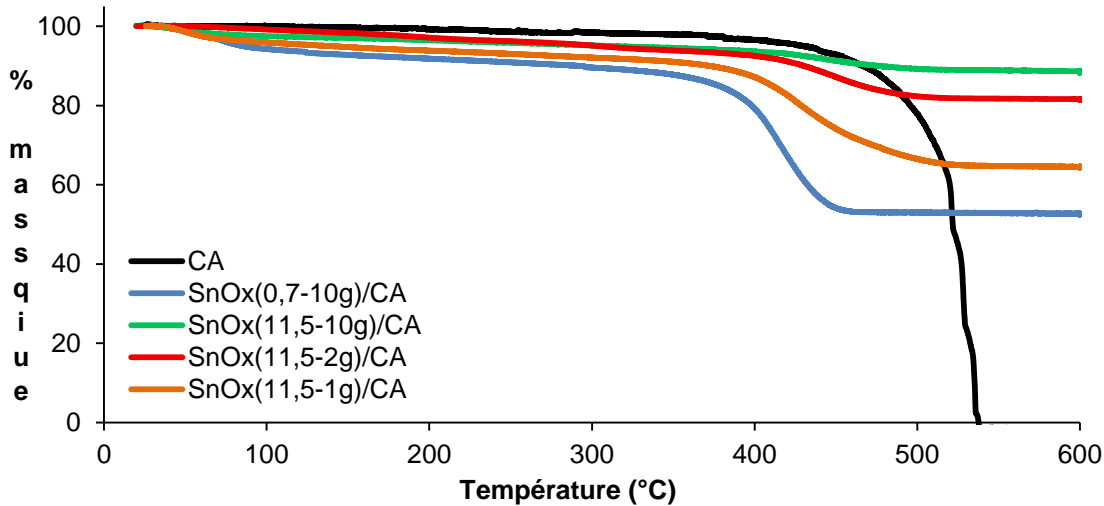


Figure 89 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons CA, SnO_x(0,7-10g)/CA, SnO_x(11,5-10g)/CA, SnO_x(11,5-2g)/CA et SnO_x(11,5-1g)/CA

Échantillons	Température de stabilisation (°C)	% massique final	% massique de carbone final
CA	-	0,0	0,0
SnO _x (0,7-10g)/CA	454	52,5	Non mesuré
SnO _x (11,5-10g)/CA	498	88,3	4,1 ± 0,6
SnO _x (11,5-2g)/CA	496	81,5	Non mesuré
SnO _x (11,5-1g)/CA	514	64,4	Non mesuré

Tableau 39 Caractéristiques des échantillons CA, SnO_x(0,7-10g)/CA, SnO_x(11,5-10g)/CA, SnO_x(11,5-2g)/CA et SnO_x(11,5-1g)/CA issues des analyses thermogravimétriques

Au vu des faibles valeurs de carbone mesurées par pointé EDX sur les résidus d'échantillons, il est admis que la valeur finale donnée par cette analyse correspond au pourcentage massique du revêtement. Si l'on estime qu'un revêtement de SnO₂ totalement homogène et couvrant d'une épaisseur de 4 nanomètres est déposé à la surface du CA, le pourcentage massique de ce revêtement est de 95,5%. On remarque qu'aucun échantillon n'a atteint cette valeur, ce qui semble dire que chaque échantillon possède certaines zones où la surface du CA est moins bien revêtue. Néanmoins, ces valeurs mettent en avant l'influence de la valeur du pH du milieu réactionnel et la quantité de précurseur. En effet, on remarque une différence importante entre les valeurs finales (35,8%) des échantillons SnO_x(0,7-10g)/CA et SnO_x(11,5-10g)/CA synthétisés avec la même quantité de précurseur (10 grammes). Ceci met en avant le changement des interactions électrostatiques entre la surface du CA et les espèces du milieu réactionnel en fonction de la valeur du pH. La différence des valeurs finales des échantillons SnO_x(11,5-10g)/CA, SnO_x(11,5-2g)/CA et SnO_x(11,5-1g)/CA met en évidence le lien logique suivant lequel une quantité de précurseur mise en jeu importante entraîne une plus grande la quantité de revêtement final.

Pour finir, de la même manière que pour le CBe (cf. Tableau 33, p.149), une quantité de CA a été mélangé pendant une heure dans le milieu acide (H₂O + 7 mL de HCl ; l'échantillon sera noté CA-acide) ou basique (H₂O + NaOH, pH = 11,5 ; l'échantillon sera noté CA-basique). Par manque de matière, l'aérogel de carbone CA testé lors de cette manipulation n'est pas celui qui a été utilisé pour les études sur le revêtement (batch différent) mais il a été obtenu en suivant le même protocole et les mêmes paramètres de synthèse. Des mesures Raman ont ensuite été effectuées sur ces échantillons.

Les valeurs de la taille moyenne de cristallites dans le plan (L_a) qui en résultent sont données dans le Tableau 40.

Échantillons	L_a (nm)
CA	$1,2 \pm 0,1$
CA-acide	$1,2 \pm 0,1$
CA-basique	$1,4 \pm 0,1$

Tableau 40 Valeurs des L_a des échantillons CA, CA-acide et CA-basique

On remarque que la valeur de L_a devient plus importante après avoir été en contact pendant une heure en milieu basique. Dans ce cas, il semble que le milieu modifie la structure du carbone en éliminant les parties les plus amorphes. A l'inverse, plongé en milieu acide, l'aérogel de carbone ne semble pas subir de modification de sa structure.

5.3. Mesures de conductivité électrique

Pour finir, des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur ces quatre échantillons. Les valeurs obtenues sur le CA sans revêtement sont aussi présentées à titre de comparaison.

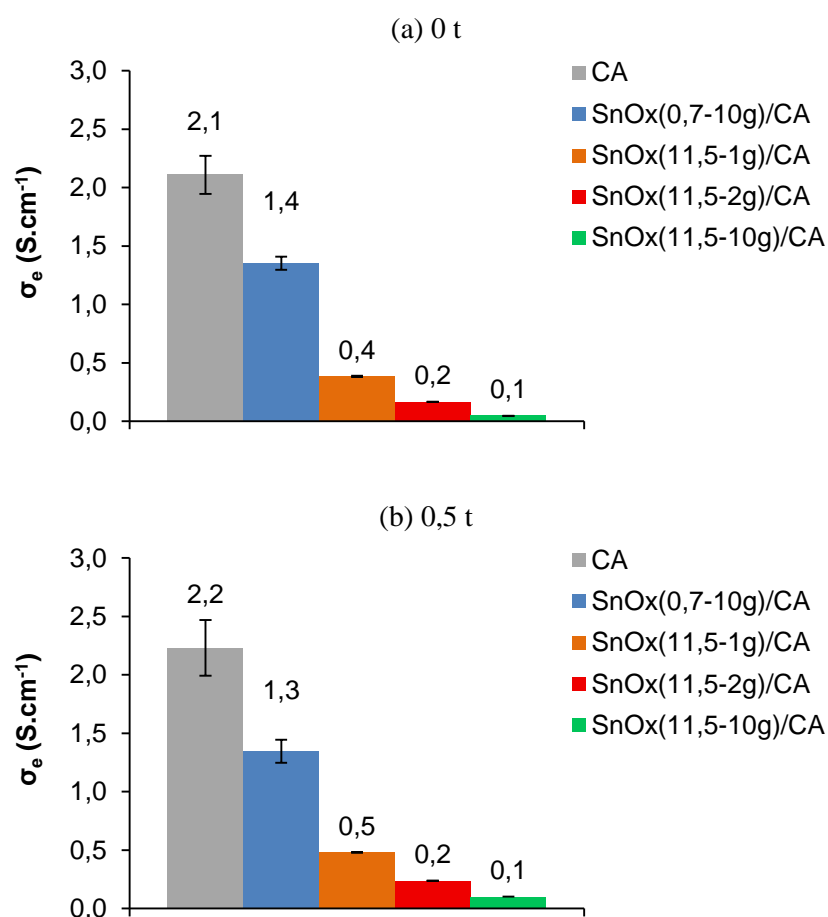


Figure 90 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CA brut, $SnO_x(0,7-10g)/CA$, $SnO_x(11,5-10g)/CA$, $SnO_x(11,5-2g)/CA$ et $SnO_x(11,5-1g)/CA$ en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t

On remarque que les valeurs de la conductivité électrique diminuent après l'étape de revêtement et ce quelles que soient les conditions de synthèse. Ceci est expliqué par la présence du dioxyde d'étain qui est un semi-conducteur à large bande interdite (3,6 eV). La grande différence de valeurs

entre les échantillons $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$ confirment les caractérisations précédentes. En effet, le $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$ présente la valeur de conductivité la plus élevée car son revêtement est inhomogène et peu couvrant. A l'inverse, le $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$ présente la valeur la plus faible avec son revêtement qui est bien présent à la surface du CA et qui est même trop important. La quantité de précurseur mise en jeu influence logiquement les valeurs de conductivité électrique. Plus cette quantité est élevée, plus la quantité de revêtement final est importante, ce qui se traduit par une baisse des valeurs de la conductivité électrique. On peut se demander si la perte d'un ordre de grandeur pour les échantillons $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$ est rédhibitoire pour l'application visée.

En conclusion, cette étude a mis en avant à la fois l'influence du pH du milieu mais aussi celle de la quantité de précurseur sur le revêtement final. Le premier paramètre joue un rôle primordial sur les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) entre la surface du carbone et les différentes espèces du milieu réactionnel, ce qui modifie à la fois la qualité du revêtement (homogénéité, présence et nombre de blocs de SnO_2 indépendants), mais aussi la nature cristallographique et chimique. La quantité de matière du précurseur a une influence logique sur la quantité de revêtement des échantillons. Utiliser une quantité trop importante de précurseur laisse la place à un revêtement trop important qui empêche d'obtenir la porosité et la conductivité électrique nécessaire à l'application visée. A l'inverse, utiliser une trop faible quantité de précurseur ne permet pas d'obtenir un revêtement assez couvrant. L'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ présente un revêtement homogène et couvrant avec une porosité adaptée pour l'application visée. Sa faible valeur de conductivité électrique reste le plus gros point d'interrogation sur l'utilisation de cet échantillon comme support de catalyseur pour les piles à combustible de type PEM. En effet, dans ce cas, il est possible que certaines nanoparticules de platine déposées à la surface du $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ se retrouvent isolées électriquement.

6. Conclusion

Ce chapitre a présenté les mécanismes de formation du SnO_2 à partir du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en milieu aqueux en fonction de la valeur du pH. Ces mécanismes restent à l'heure actuelle des mécanismes complexes où certains phénomènes ne sont pas encore totalement compris. Les études expérimentales effectuées dans ce chapitre ont permis de valider certaines informations trouvées dans la littérature. Cependant, certains phénomènes restent sans explication, comme la présence des pics caractéristiques du SnO_2 présents sur les diagrammes des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CA}$ juste après leur synthèse. Dans ces conditions, il était attendu d'obtenir un diagramme avec les pics caractéristiques du $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et observer une évolution du revêtement au cours du temps. Effectuer un traitement thermique permet d'accélérer ce changement cristallographique. Cependant, une étude sur les paramètres de ce traitement thermique (durée, atmosphère, température) doit être réalisée afin de contrôler l'augmentation de la taille finale des nanoparticules du revêtement.

Les différentes études d'optimisation afin d'obtenir un revêtement fin et couvrant ont mis en évidence l'influence de la valeur du pH du milieu réactionnel et de la quantité de précurseur $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mise en jeu. Le premier paramètre influence les interactions électrostatiques (attraction et répulsion) entre la surface du carbone et les espèces du milieu réactionnel. En se plaçant dans les bonnes conditions, on obtient un revêtement homogène et couvrant à la surface des carbones. Il est alors possible d'ajuster la quantité de précurseur à la surface spécifique de façon à théoriquement obtenir une monocouche d'une épaisseur de quelques nanomètres et qui ne bouche pas totalement la porosité du carbone. De plus, cela permet de diminuer le coût de la synthèse en économisant des quantités non négligeables de précurseur. Néanmoins, même si ces paramètres ont grande influence

sur l'étape du revêtement, nous avons vu que la structure du carbone et sa chimie de surface jouent aussi des rôles prépondérants. Pour les carbones les plus organisés (NTs et CBs), un prétraitement semble obligatoire pour accroître le caractère hydrophile permettant d'améliorer la dispersion des carbones dans le milieu réactionnel et ainsi d'augmenter le contact entre les carbones et les espèces contenues dans le milieu. Des défauts de surface en nombre suffisant sont aussi nécessaires à la nucléation des nanoparticules de SnO_2 ou au dépôt des hydroxydes d'étain (suivant la valeur du pH du milieu réactionnel) à la surface du carbone.

L'étude sur les nanotubes a permis d'obtenir deux échantillons avec un revêtement couvrant: $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs}+\text{pré}$. La faible valeur de la conductivité électrique de ces échantillons est un inconvénient de ces matériaux pour l'application supports de catalyseur dans les piles à combustible de type PEM. Celle sur le noir de carbone CBe n'a pas encore permis la synthèse d'un revêtement intéressant pour l'application visée. Les échantillons obtenus présentent soit des revêtements bouchant totalement la porosité du carbone, soit des revêtements pas assez couvrants. Néanmoins, dans les conditions favorables de pH trouvées, un matériau homogène peut être obtenu. Le contrôle de l'épaisseur du revêtement pourra se faire par le contrôle de la quantité de précurseur. Au contraire, l'étude sur le noir de carbone CBs a mis en avant l'inhomogénéité des revêtements due aux caractéristiques intrinsèques de ce matériau. Effectuer un prétraitement pour rendre la surface plus hydrophile semble une première étape obligatoire si l'on espère obtenir un revêtement répondant à nos critères. Pour finir, l'étude sur le CA a mis en avant un échantillon avec un revêtement intéressant : $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$. De même que pour les échantillons NTs+pré revêtus, cet échantillon présente une valeur de conductivité électrique faible qui perd un ordre de grandeur par rapport au carbone brut.

Au vu de ces résultats, il a été décidé de choisir les échantillons à base d'aérogel pour la suite de notre étude : $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$ et le CA brut. Des dépôts de nanoparticules de platine seront effectués sur ces échantillons afin d'étudier l'influence de la quantité et la qualité du revêtement de SnO_2 sur ces dépôts mais aussi sur les performances électrochimiques initiales ainsi que sur la durabilité des électrocatalyseurs obtenus en électrode tournante en milieu liquide. Cette étude permettra de savoir si l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ présentant le revêtement le plus abouti pour notre application présente la meilleure durabilité. De plus, l'aérogel de carbone possède l'avantage d'avoir une texture tridimensionnelle particulièrement adaptable pour l'application support de catalyseur des piles à combustible de type PEM. Mais ce type de carbone a l'inconvénient d'avoir une plus faible tenue face aux phénomènes de corrosion (*cf.* Chapitre I - 4.1.3.3, p.54). Cette étude est donc particulièrement pertinente sur ce type de matériau. Deux méthodes de dépôts de nanoparticules de platine sur le $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ seront aussi étudiées. Plus de détails sont donnés au début du chapitre suivant.

Malgré les revêtements intéressants obtenus sur les NTs+pré, la difficulté de la mise en œuvre d'encre catalytique à base de nanotubes nous a obligé à éliminer ce type de carbone. Les carbones CBe et CBs ne présentent aucun échantillon intéressant pour la suite de cette étude (épaisseur de dépôt pour l'un et inhomogénéité du matériau pour l'autre), c'est pourquoi ces carbones ont été abandonnés pour la suite de l'étude.

Chapitre VI - Synthèses et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des électrocatalyseurs

Dans le chapitre précédent, des études sur l'optimisation des revêtements sur les différents types de carbone ont été effectuées. Les études sur les deux noirs de carbone (CBe et CBs) n'ont pas été concluantes, alors que celle effectuée sur l'aérogel de carbone CA a permis d'obtenir un échantillon ($\text{SnO}_x(11,5\text{-}2\text{g})/\text{CA}$) avec un revêtement correspondant à nos critères (épaisseur de quelques nanomètres, caractère homogène et couvrant, pas de blocs indépendants de SnO_2 à la surface du carbone) malgré une valeur de conductivité électrique faible. C'est pourquoi, plusieurs composites $\text{SnO}_2/\text{aérogel de carbone}$ ($\text{SnO}_x(0,7\text{-}10\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5\text{-}2\text{g})/\text{CA}$, $\text{SnO}_x(11,5\text{-}1\text{g})/\text{CA}$) ainsi que l'aérogel de carbone brut ont été sélectionnés afin d'étudier l'influence de la présence du revêtement, ainsi que sa quantité et sa qualité, sur les caractéristiques morphologiques et électrochimiques des électrocatalyseurs obtenus. Malgré les revêtements intéressants obtenus sur les NTs+pré, la difficulté de la mise en œuvre d'encre catalytique à base de nanotubes causant des problèmes de répétabilité nous a contraints à ne pas continuer l'étude sur ce type de carbone.

Le catalyseur utilisé pour cette étude est le platine. Le chargement visé est de 40% massique. Le dépôt de nanoparticules de platine sur les différents échantillons est réalisé à partir d'une méthode polyol modifiée [78] (les étapes du protocole sont données dans la partie Chapitre II - 1.4.1, p.71). Cependant, certaines études ont mis en avant la difficulté de déposer correctement des nanoparticules de platine sur de l'oxyde d'étain. En effet, les nanoparticules de platine ont tendance à former des agglomérats et/ou à s'agencer les unes derrière les autres sous forme de filaments [323], [332], [333]. C'est pourquoi, des dépôts de nanoparticules de platine sous atmosphère plasma (les étapes du protocole sont données dans la partie Chapitre II - 1.4.2, p.72) ont aussi été évalués sur l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5\text{-}2\text{g})/\text{CA}$. Cette méthode originale et innovante n'a été que très peu utilisée dans la littérature [82], [83], [381]. De plus, les dépôts ont seulement été réalisés à la surface de carbones et non sur du dioxyde d'étain ou des composites dioxyde d'étain sur carbone. Il sera donc intéressant d'étudier et d'évaluer la qualité de ces dépôts par cette seconde méthode.

Ce chapitre se divise en deux parties principales. La première partie présentera les caractérisations (clichés TEM, diagrammes DRX) effectuées sur les électrocatalyseurs synthétisés via la méthode polyol modifiée puis dans un second temps via la méthode plasma. Nous étudierons l'influence de la présence (ou de l'absence) du revêtement d'oxyde d'étain et de ses caractéristiques, et de la méthode de dépôt utilisée sur l'homogénéité du dépôt, la distribution de la taille des nanoparticules (notée par suite NPs de Pt) et sur leur nature cristallographique. Dans une seconde partie, nous étudierons les performances électrochimiques initiales et la durabilité de certains électrocatalyseurs synthétisés. Pour cela, les électrocatalyseurs seront caractérisés en électrode tournante (RDE) par voie liquide (une solution de HClO_4 à 0,1 M est utilisée comme électrolyte).

1. Synthèses et caractérisations physico-chimiques des électrocatalyseurs

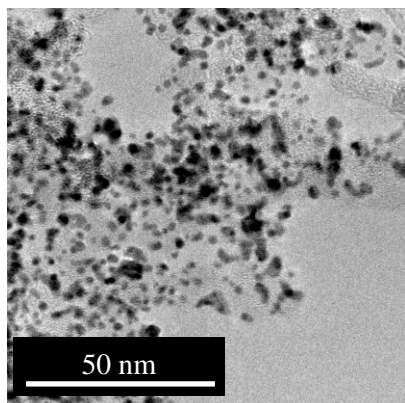
1.1. Méthode polyol modifiée

Dans cette partie, des nanoparticules de platine (NPs de Pt) ont été déposées à la surface de l'aérogel de carbone brut et revêtu via la méthode polyol modifiée [78]. La nomenclature utilisée dans cette partie est donnée dans le Tableau 41.

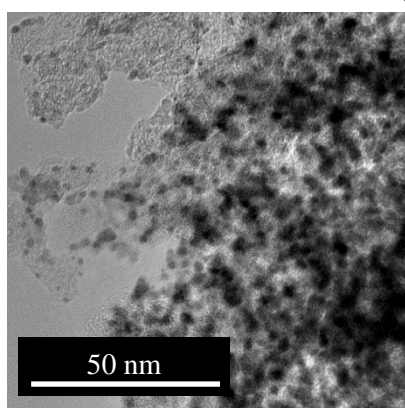
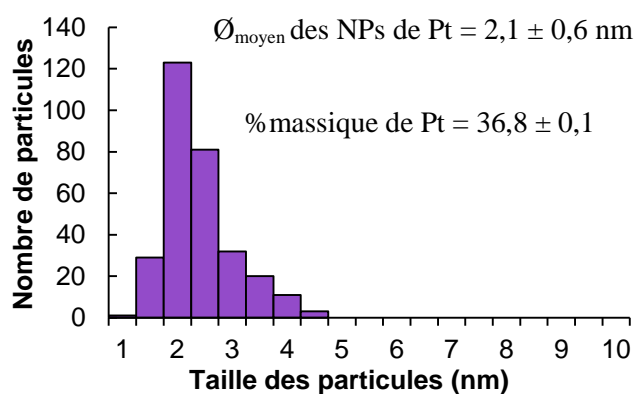
Carbone	pH du milieu réactionnel	Quantité de précurseur	Nomenclature des électrocatalyseurs
Aérogel de carbone brut	-	-	Pt/CA
Aérogel de carbone revêtu	pH = 0,7	10 g	Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA
Aérogel de carbone revêtu	pH = 11,5	2 g	Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA
Aérogel de carbone revêtu	pH = 11,5	1 g	Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Tableau 41 Nomenclature utilisée pour les électrocatalyseurs synthétisés à base d'aérogel de carbone brut ou revêtu via la méthode polyol

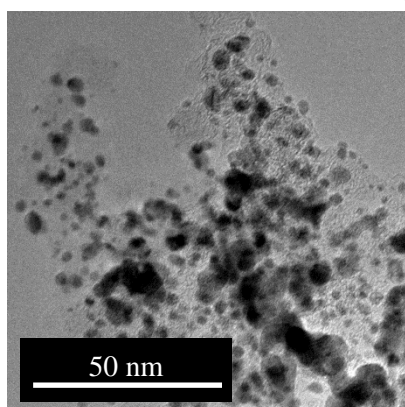
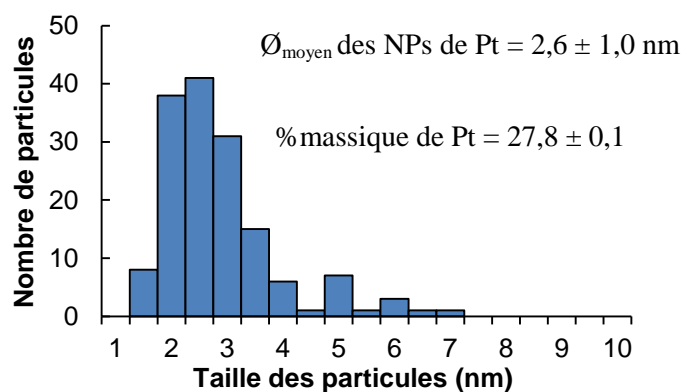
Des clichés MET ont été effectués afin d'étudier sur chaque électrocatalyseur la dispersion des NPs de Pt, de définir leur distribution de taille ainsi que leur taille moyenne (Figure 91). Pour cela, des tailles de NPs de Pt ont été mesurées sur, au minimum, une dizaine de clichés. Le pourcentage massique en platine correspondant mesuré par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est aussi donné. A gauche sont présentés des clichés MET représentatifs de chaque échantillon.



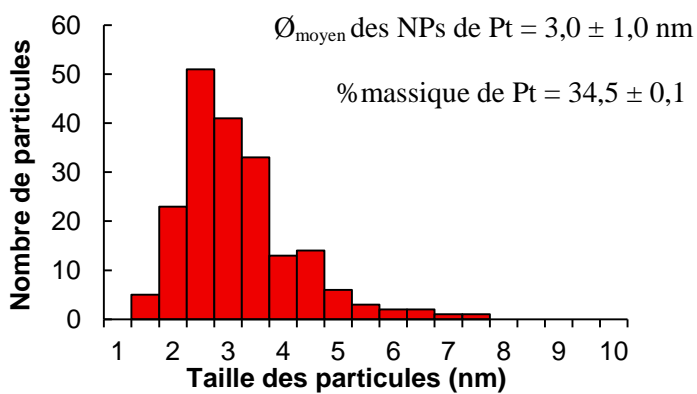
(a) Pt/CA



(b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA



(c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA



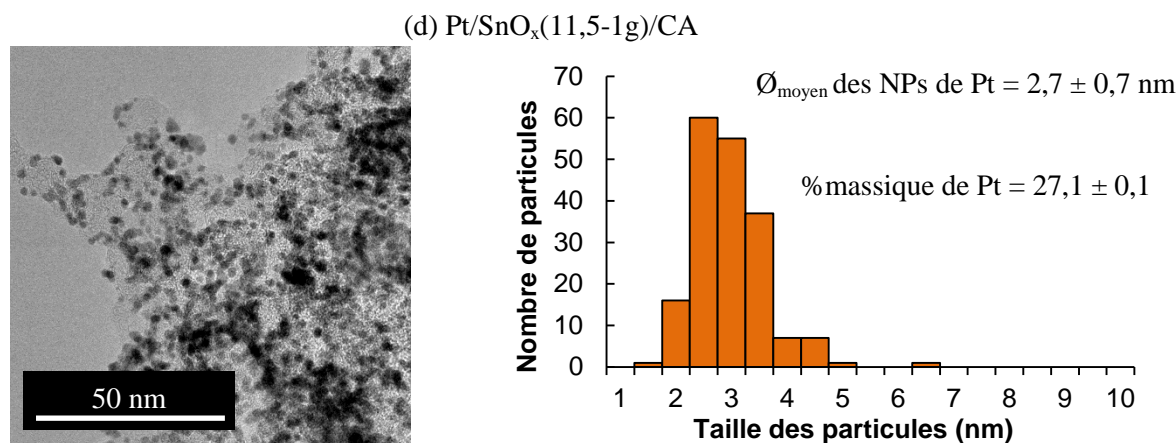


Figure 91 Clichés TEM (partie gauche) avec les distributions de tailles des NPs de Pt correspondantes (partie droite) des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

L'électrocatalyseur Pt/CA présente une dispersion homogène de NPs de Pt qui occupe toute la surface du CA. Ceci peut être expliqué par la grande surface spécifique ($967 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et le faible degré d'organisation du CA permettant d'obtenir une grande surface avec de nombreux sites d'ancrage pour les NPs de Pt. Ces nanoparticules, de formes sphériques, présentent une distribution de taille assez étroite centrée sur un diamètre moyen de 2,1 nm. Une grande densité de nanoparticules, entraînant l'apparition d'agglomérations en nombre acceptable, est visible sur ces clichés. Le fort chargement en platine (40% massique ciblé, 36,8% massique obtenu) est responsable de ce phénomène.

A cause des masses atomiques du platine et du dioxyde d'étain proches ($M_{\text{Pt}} = 195 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{SnO}_2} = 151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), il est plus difficile de déterminer de manière nette les NPs de Pt sur l'oxyde d'étain (alors qu'elles sont bien nettes sur la partie carbonée). Néanmoins, la différence de cristallinité entre le platine et le dioxyde d'étain permet de faire la distinction entre ces deux matériaux. Il a alors été possible de comparer ces quatre électrocatalyseurs afin d'étudier l'influence du revêtement et de son caractère couvrant sur le dépôt des NPs de Pt.

Les trois électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone revêtu ont des NPs de Pt qui se sont déposées à la fois sur la surface du carbone qui est restée nue (zones plus ou moins importantes en fonction des revêtements) et du dioxyde d'étain. Le fort pourcentage de platine visé (40% massique) fait que les NPs de Pt se déposent aléatoirement sur les deux matériaux. Les chargements en platine obtenus sur le Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA et le Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA sont plus faibles que le chargement visé. Des secondes mesures de SAA indépendantes des premières ont confirmé ces valeurs. Sur ces trois électrocatalyseurs, les NPs de Pt présentent une forme globalement sphérique avec des particules plus ou moins grosses ainsi que des agglomérats. De plus, les distributions de taille des NPs de Pt sont plus larges et s'étirent vers les plus grands diamètres, ce qui est caractéristique d'une agglomération de nanoparticules [152], [153]. Ces phénomènes d'agglomération, beaucoup moins visibles sur le Pt/CA, peuvent être expliqués par une surface spécifique des supports (autour de $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) beaucoup plus faibles que celle du CA (cf. Tableau 38, p.160). Il y a donc moins de sites d'ancrage pour les NPs de Pt qui s'agglomèrent entre elles.

En comparant les échantillons Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA, il est possible de déterminer l'influence du revêtement sur le dépôt de NPs de Pt. En effet, le support SnO_x(11,5-2g)/CA présente le revêtement de SnO₂ le plus homogène et le plus couvrant de la surface du CA (cf. partie Chapitre V - 5, p.158). Cependant, il semble que ce revêtement ne permette pas d'obtenir une

dispersion totalement satisfaisante de NPs de Pt à sa surface. En effet, la distribution de taille des NPs de Pt pour cet échantillon est plus large et s'allonge de manière marquée vers les plus grands diamètres. Ceci se traduit par une valeur de diamètre moyen plus importante. De plus, de nombreuses agglomérations de nanoparticules de Pt sont visibles sur les clichés de cet électrocatalyseur. L'échantillon Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA avec son revêtement qui n'est pas totalement couvrant a un dépôt de NPs de Pt qui se rapproche d'avantage de celui du Pt/CA même si les phénomènes d'agglomération y sont plus marqués. Comme les échantillons Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA ont des valeurs de surface spécifique relativement proches (respectivement $225 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $234 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), il semblerait que les interactions entre les NPs de Pt et le carbone ou le dioxyde d'étain ne soient pas semblables et entraîneraient dans le second cas de l'agglomération. Ce phénomène a déjà été observé sur des NPs de Pt déposés sur un support de SnO₂ (dopé ou non) par Cognard *et al.* [323], [332], [333]. Ainsi, les caractéristiques texturales mais aussi la nature chimie du support a une influence sur les propriétés du dépôt des NPs de Pt.

Les quatre électrocatalyseurs ont été caractérisés par DRX. Les diagrammes obtenus (Figure 92), ainsi que les valeurs des tailles des cristallites des nanoparticules de platine correspondantes calculées via l'équation de Debye Scherrer sur le pic correspondant au plan cristallin (111) (Tableau 42) sont donnés ci-dessous.

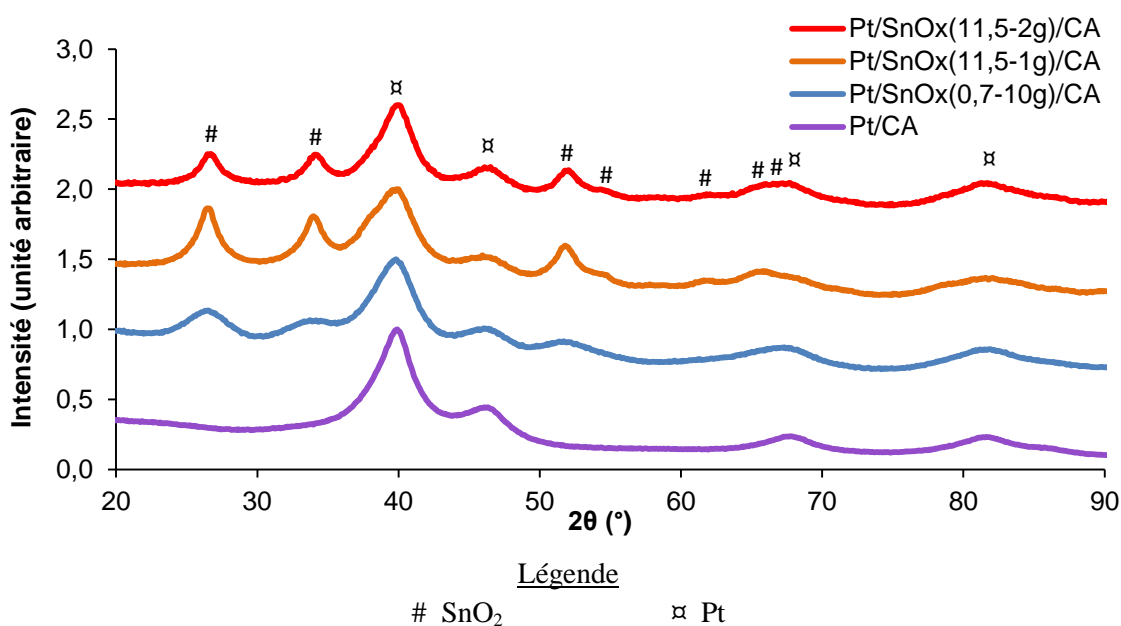


Figure 92 Diagrammes DRX des échantillons Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA et Pt/CA

Comme attendu, le diagramme de l'électrocatalyseur Pt/CA présente les pics caractéristiques des plans cristallographiques du platine. Pour les électrocatalyseurs synthétisés à partir d'un support revêtu, on remarque, en plus, les pics caractéristiques du dioxyde d'étain. Ainsi, le temps passé entre la synthèse du support et le dépôt de platine et/ou les étapes du dépôt ont permis d'obtenir un revêtement de SnO₂ relativement cristallin.

Échantillons	Taille des cristallites	Diamètre des particules
	DRX (nm)	MET (nm)
Pt/CA	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,6
Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA	2,4 ± 0,2	2,6 ± 1,0
Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA	2,6 ± 0,2	3,0 ± 1,0
Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA	2,0 ± 0,2	2,7 ± 0,7

Tableau 42 Tailles des cristallites de Pt mesurées via l'équation de Debye Scherrer des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Il n'y a pas de grandes différences entre les valeurs de tailles de cristallites obtenues sur l'électrocatalyseur Pt/CA et les autres électrocatalyseurs. Dans ce cas, il n'y a pas eu de réorganisation cristalline des NPs de Pt (donc de coalescence) mais seulement un regroupement des particules élémentaires (agglomération) dû au manque de surface spécifique et à la nature chimique du support, ce qui va dans le sens de l'observation faite par Cognard *et al.* [323], [332], [333].

1.2. Méthode plasma

Les dépôts de NPs de Pt via la méthode plasma ont été réalisés dans un premier temps sur le CA brut, puis dans un second temps sur l'échantillon SnO_x(11,5-2g)/CA. Pour cela, le Pt(acac)₂ a été utilisé comme précurseur de platine (*cf.* Figure 23, p.73).

Laurent-Brocq *et al* [82], ont mis en avant le double intérêt de l'environnement plasma pour le dépôt de nanoparticules de platine sur un noir de carbone. Premièrement, il permet de transformer le précurseur en platine métallique par décomposition thermique. Deuxièmement, l'environnement plasma change la surface du carbone en créant des défauts de surface et de nouvelles fonctions chimiques servant de sites d'ancrage pour la nucléation des nanoparticules de platine. Les auteurs ont mis en avant l'influence de la puissance électrique de l'arc, du gaz plasmagène utilisé, ou encore de l'agitation de la poudre sur la transformation du précurseur et de la dispersion finale des NPs de Pt à la surface du noir de carbone. Les résultats de cette étude nous ont servi de point de départ pour nos expériences, même si les différences entre notre montage expérimental et celui de cette étude (pression, température, géométrie du réacteur, ...) ont nécessité des ajustements. L'étude du dépôt de NPs de Pt via la méthode plasma se divise en trois parties. La première partie présentera les études préliminaires effectuées sans poudre afin de déterminer les paramètres opératoires permettant d'obtenir un arc stable restant dans la partie basse du réacteur. La seconde partie montrera les influences du gaz plasmagène employé, de la durée du traitement ainsi que de la puissance électrique de l'arc sur les propriétés des dépôts de NPs de Pt à la surface du CA non revêtu. La troisième et dernière partie présentera les propriétés des différents dépôts de NPs de Pt à la surface du SnO_x(11,5-2g)/CA (échantillon présentant le meilleur revêtement, *cf.* partie Chapitre V - 5, p.158).

1.2.1. Études préliminaires

L'objectif de cette partie est de déterminer les paramètres opératoires permettant d'obtenir un arc stable en partie basse du réacteur. Le débit du gaz plasmagène ainsi que l'intensité électrique fournie par le générateur sont les deux paramètres testés. Le premier doit être suffisamment élevé pour souffler l'arc jusqu'au centre du réacteur et agiter la poudre tout en maintenant la poudre et l'arc électrique dans la partie basse du réacteur. De la même manière, le second paramètre doit être assez puissant pour que l'arc arrive jusqu'au centre du réacteur et qu'il ait une puissance électrique nécessaire pour permettre au Pt(acac)₂ de se transformer en platine métallique. La puissance électrique doit être tout de même contrôlée afin de garder un arc stable qui ne remonte pas le long du réacteur.

Les cas où l'arc électrique reste au voisinage du mélange à traiter dans la partie basse du réacteur et celui où l'arc électrique remonte le long du réacteur sont représentés dans la Figure 93.

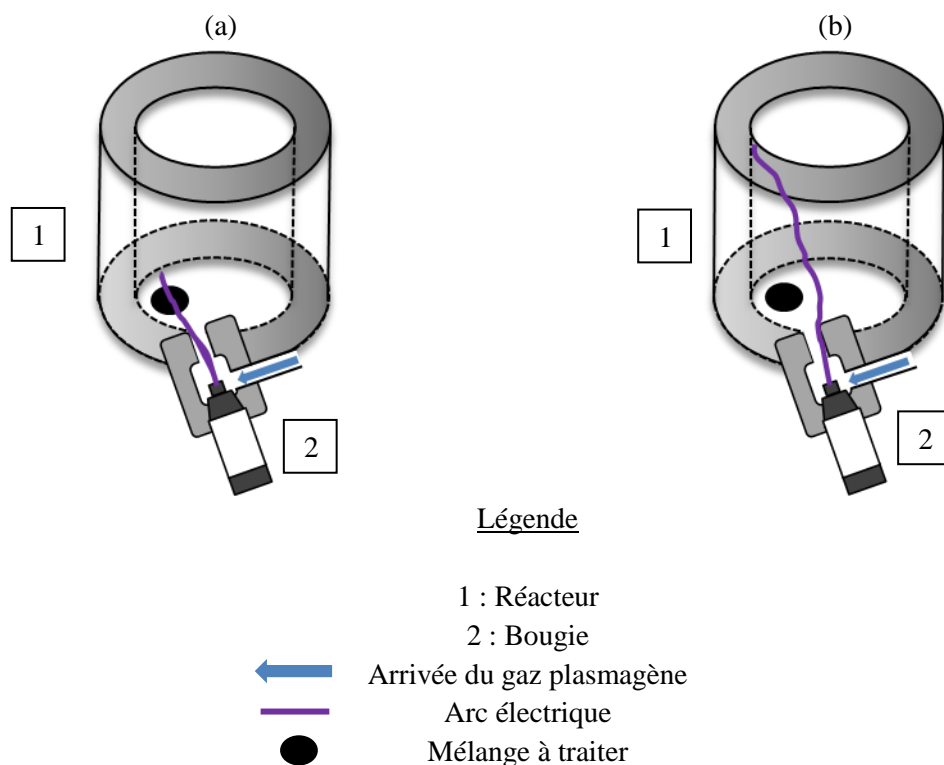


Figure 93 Schémas représentant (a) le passage de l'arc électrique au voisinage du mélange à traiter dans la partie basse du réacteur et (b) la montée de l'arc électrique le long du réacteur

Lors des expérimentations plasma, deux gaz plasmagènes différents, chimiquement neutres, ont été utilisés. Le premier est de l'ALPHAGAZ™ 1 Argon (pureté garantie de 99,999%, fourni par Air Liquide) et le deuxième gaz utilisé est l'ALPHAGAZ™ 2 Hélium (pureté garantie de 99,9999% fourni par Air Liquide). L'argon a déjà été utilisé par Laurent-Brocq *et al* [82]. A l'inverse, aucune expérience sur le dépôt de NPs de Pt via la méthode plasma avec l'hélium n'a été étudiée à notre connaissance. Ce gaz a été choisi car il possède une conductivité thermique supérieure à celle de l'argon (Figure 94). La décomposition du précurseur Pt(acac)₂ en platine se faisant par décomposition thermique, il a semblé judicieux de tester ce gaz. Bien que vu dans la littérature (pour des réacteurs à basse pression), aucune expérience n'a été effectuée sur le dioxygène comme gaz plasmagène dans notre cas afin de ne pas oxyder le carbone CA lors du traitement plasma, particulièrement réactif en présence de NPs de Pt.

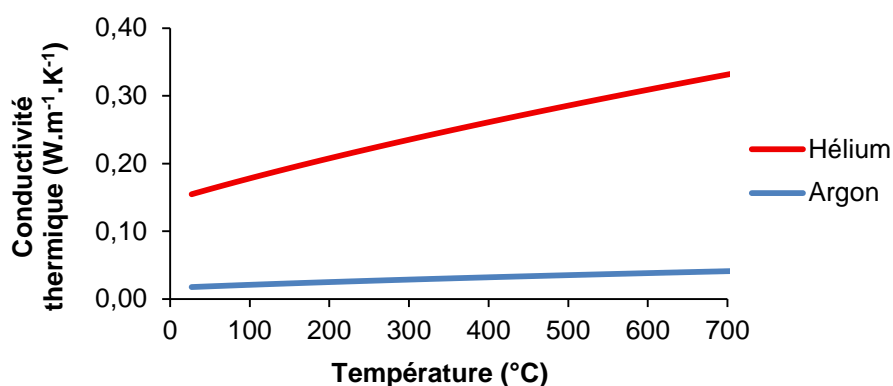


Figure 94 Conductivités thermiques de l'argon et de l'hélium en fonction de la température (propriétés issues du logiciel TT Winner)

L'étude sur le comportement de l'arc sans poudre a été effectuée avec ces deux gaz.

En utilisant l'argon comme gaz plasmagène, le comportement de l'arc électrique diffère énormément en fonction du débit de gaz et de l'intensité de courant appliquée. En effet, pour des faibles débits (inférieurs à 75 NL.h⁻¹), aucun arc créé ne parvient à sortir et à atteindre le centre du réacteur et ce quelle que soit l'intensité de courant appliquée. A 75 NL.h⁻¹, un arc apparaît pour les plus hautes intensités de courant (à partir de 300 mA) mais dans ce cas, il est instable et remonte vers le haut du réacteur. A 100 NL.h⁻¹, un arc restant dans la partie basse du réacteur apparaît pour des intensités de courant comprises entre 50 mA et 250 mA ; il remonte le long du réacteur pour des plus fortes intensités. A partir de 150 NL.h⁻¹, l'arc électrique redevient rapidement instable et peut remonter le long du réacteur jusqu'au thermocouple, et ce, même pour des basses intensités de courant. Ainsi, il a été décidé de prendre un débit fixe de gaz de 100 NL.h⁻¹ et une intensité de courant de 207 mA, correspondant à une puissance électrique de l'arc de 75 W (calcul effectué avec la tension obtenue sans poudre dans le réacteur).

En utilisant l'hélium comme gaz plasmagène, l'arc électrique n'arrive pas jusqu'au réacteur mais reste au voisinage de la bougie (cf. Figure 95). A noter qu'une lueur violacée (cf. Figure 96), qui devient de plus en plus forte au fur et à mesure qu'on augmente le débit du gaz ou l'intensité de courant de l'arc électrique, permet de valider l'existence de l'arc électrique. La faible masse volumique de l'hélium (0,163 kg.m⁻³ à pression atmosphérique et 27°C) ne permet pas de générer assez d'énergie cinétique pour entraîner l'arc jusqu'au centre du réacteur.

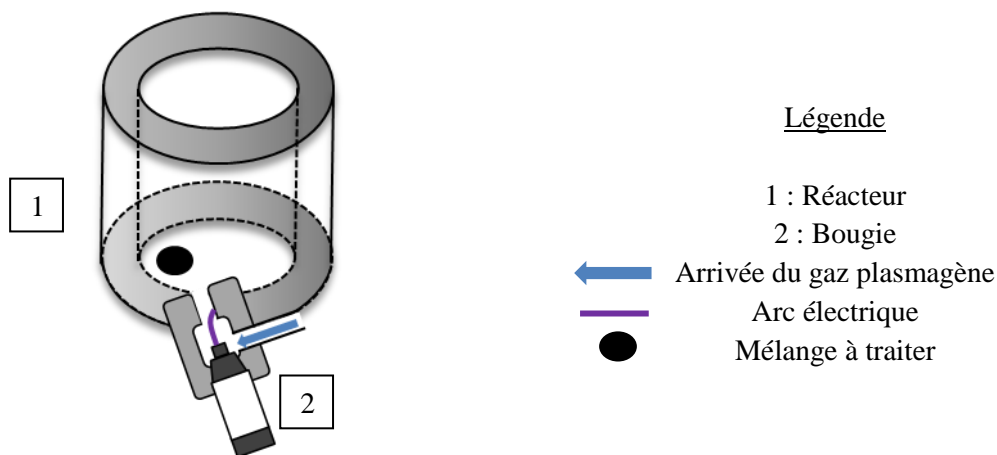


Figure 95 Schéma représentant l'arc électrique restant au voisinage de la bougie

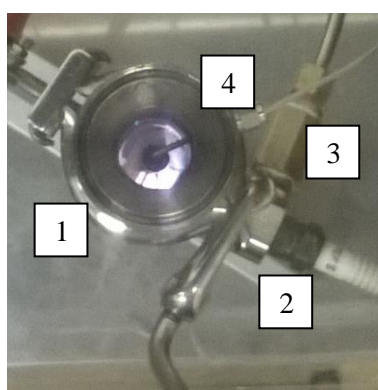


Figure 96 Lueur violacée détectée lorsque le gaz hélium est utilisé comme gaz plasmagène

Dans ce cas, il a été décidé d'utiliser les mêmes conditions de débit et de puissance électrique que celle utilisée avec l'argon. Dans ces conditions, le générateur doit fournir une intensité de courant de 233 mA pour obtenir une puissance électrique d'arc égale à 75 W (calcul effectué avec la tension obtenue sans poudre dans le réacteur).

1.2.2. Dépôts effectués sur l'aérogel de carbone

1.2.2.1. Influence de la durée du traitement plasma et du gaz plasmagène

Pour des raisons de quantités de matière, les dépôts de NPs de Pt ont été réalisés dans un premier temps sur l'aérogel de carbone avec l'argon ou l'hélium comme gaz plasmagènes. A l'issue de l'étude préliminaire, il a été choisi de prendre un débit de gaz de 100 NL.h⁻¹ et une intensité de courant de 207 mA pour l'argon et de 233 mA pour l'hélium afin d'obtenir une puissance électrique d'arc de 75 W. Cependant, l'étude sur la transformation du Pt(acac)₂ en platine métallique sous oxygène ou sous argon effectuée par Laurent-Brocq *et al* [82] a montré que l'oxygène permettait d'obtenir une transformation plus rapide. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que l'oxygène est un comburant. Dans ces conditions, la combustion engendrée du précurseur Pt(acac)₂, qui est une réaction exothermique, fournit d'avantage d'énergie permettant d'accélérer la transformation. L'argon (tout comme l'hélium) est un gaz chimiquement inerte ne permettant pas d'apporter cette énergie supplémentaire. De plus, le réacteur plasma a besoin d'une certaine durée avant d'atteindre une température suffisante pour pouvoir transformer le Pt(acac)₂ en platine. C'est pourquoi, il a été décidé d'utiliser plusieurs durées de traitement plasma allant jusqu'à 60 minutes afin de favoriser la formation

du platine et d'étudier l'influence de ce paramètre sur la transformation du $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Les paramètres de synthèse ainsi que la nomenclature des échantillons sont fournis dans le Tableau 43.

Support	Gaz plasmagène	Intensité de courant (mA)	Durée du traitement (min)	Nomenclature
CA	He	233	10	Pt(He-10min-233mA)/CA
CA	He	233	30	Pt(He-30min-233mA)/CA
CA	He	233	60	Pt(He-60min-233mA)/CA
CA	Ar	207	10	Pt(Ar-10min-207mA)/CA
CA	Ar	207	30	Pt(Ar-30min-207mA)/CA
CA	Ar	207	60	Pt(Ar-60min-207mA)/CA

Tableau 43 Nomenclature des échantillons pour l'étude sur l'influence de la durée du traitement plasma et du gaz plasmagène sur le dépôt de NPs de Pt sur CA

Lors de la réalisation des expériences, il a été remarqué que le débit de gaz plasmagène n'était pas assez important pour permettre d'agiter correctement la poudre. Une modification de la configuration du montage par l'ajout d'une nouvelle pièce placée dans la partie haute de réacteur forçant un mouvement de tourbillon permettrait d'avoir une agitation plus efficace de la poudre et d'obtenir une meilleure homogénéité des échantillons [82]. Par rapport aux tests préliminaires effectués sans poudre, pour la même intensité de courant mise en jeu sous argon, la tension mesurée après l'ajout de la poudre est plus faible (puissance électrique calculée 58 W au lieu de 75 W). Ceci montre l'effet de la poudre réactive introduite qui est plus conductrice que l'argon. Cette différence n'a pas été remarquée sous hélium. Ceci est logique car l'arc électrique reste au voisinage de la bougie et n'est donc pas influencé par la présence de la poudre réactive. Les diagrammes DRX du précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$, ainsi que les échantillons traités sous argon et sous hélium sont donnés ci-dessous (respectivement Figure 98 et Figure 97).

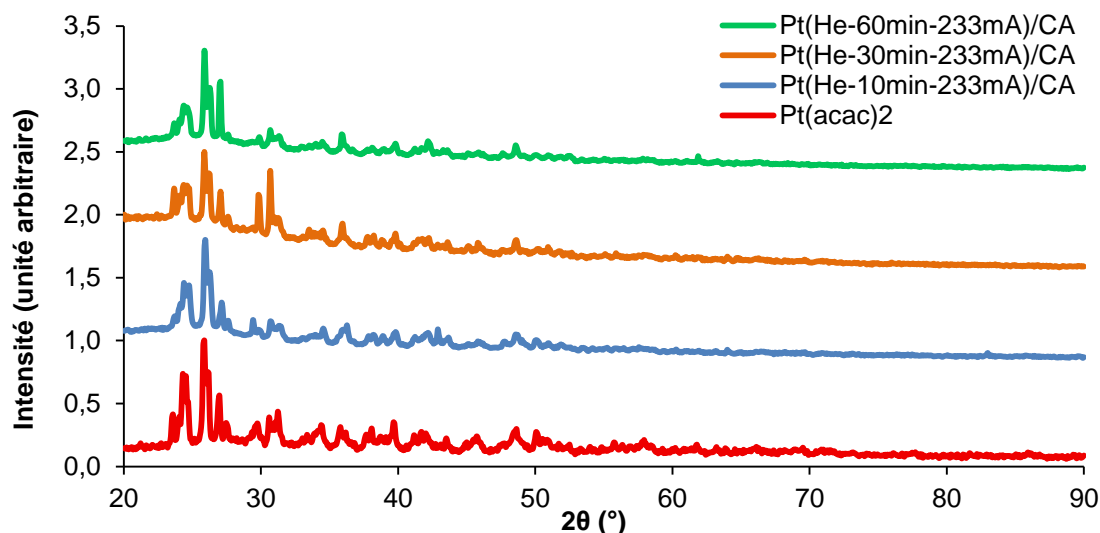


Figure 97 Diagrammes DRX du précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$ et des échantillons $\text{Pt}(\text{He-10min-233mA})/\text{CA}$, $\text{Pt}(\text{He-30min-233mA})/\text{CA}$ et $\text{Pt}(\text{He-60min-233mA})/\text{CA}$

Le diagramme DRX du $\text{Pt}(\text{acac})_2$ présente de nombreux pics, notamment visibles pour des angles 2θ compris entre 20° et 30° . Le même diagramme a été observé par Laurent-Brocq *et al* [82]. Le traitement plasma sous hélium n'a permis aucun changement cristallographique (disparition du

Pt(acac)₂ ou apparition du platine) et ce, quelle que soit la durée du traitement. Les températures mesurées à la fin des essais sont données ci-dessous.

Échantillons	Température finale (°C)
Pt(He-10min-233mA)/CA	46
Pt(He-30min-233mA)/CA	83
Pt(He-60min-233mA)/CA	110

Tableau 44 Températures finales mesurées à l'arrêt des manipulations plasma sur les échantillons traités sous hélium

Même si ces valeurs sont minimisées car les mesures sont effectuées après l'arrêt de la manipulation plasma et que le thermocouple est placé en haut du réacteur et non au voisinage de la poudre traitée, il semblerait que la température à l'intérieur du réacteur ne soit pas suffisante pour permettre une transformation du Pt(acac)₂ en platine, et ce quelle que soit la durée du traitement plasma. La différence importante de température finale observée entre les échantillons peut être expliquée par la mise à l'équilibre thermique dans le réacteur. Des manipulations supplémentaires où le débit de gaz et l'intensité de courant délivrée par le générateur sont augmentés pourraient permettre d'obtenir des températures plus élevées et ainsi d'observer de meilleurs résultats. De même, augmenter la durée du traitement plasma pourrait permettre d'obtenir une température à l'intérieur du réacteur plus importante entraînant la transformation du Pt(acac)₂. Malheureusement, par faute de temps, ces expériences n'ont pas pu être menées. Il a été décidé d'abandonner les manipulations sous hélium pour la suite de cette étude.

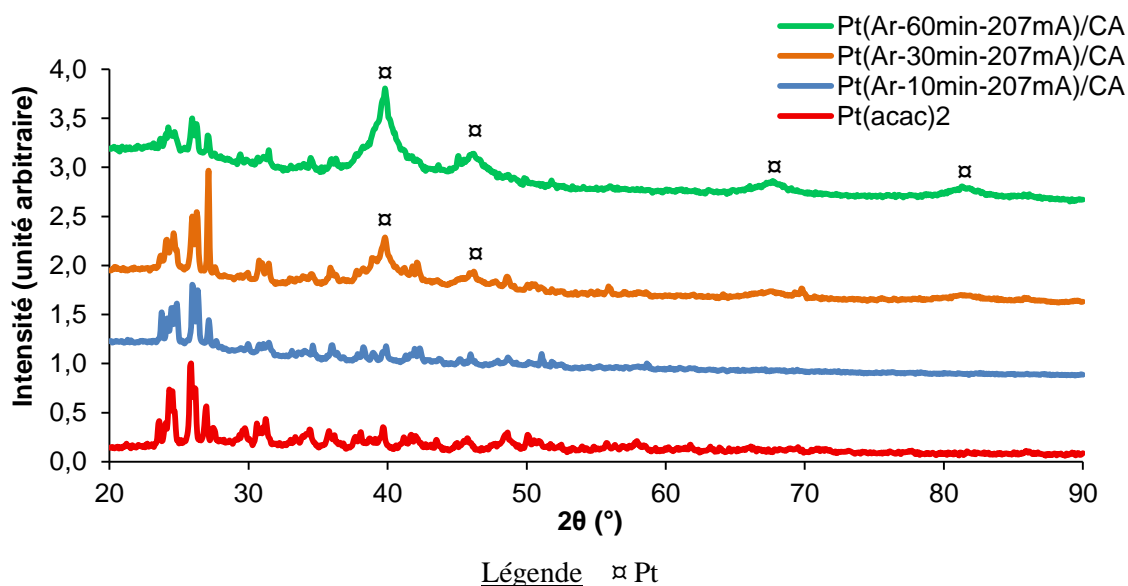


Figure 98 Diagrammes DRX du précurseur Pt(acac)₂ et des échantillons Pt(Ar-60min-207mA)/CA, Pt(Ar-30min-207mA)/CA et Pt(Ar-10min-207mA)/CA

On remarque que la durée du traitement plasma sous argon a une influence sur l'évolution cristallographique des échantillons. En effet, en augmentant cette durée, on observe l'apparition de pics caractéristiques des plans cristallographiques du platine, qui sont les mieux définis pour une durée de 60 minutes. Dans ce cas, la température à l'intérieur du réacteur (mesurée à 120°C) semble assez importante pour permettre la transformation partielle du Pt(acac)₂ en platine. Ce dernier se dégrade sous argon entre 185°C et 266°C [436]. Les tailles des cristallites de platine mesurée via l'équation de Debye Scherrer pour les échantillons Pt(Ar-60min-207mA)/CA et Pt(Ar-30min-207mA)/CA

(calculées sur le pic centré sur $2\theta = 39,9^\circ$, correspondant au plan cristallographique (111) sont respectivement égales à 6,1 nm et à 4,0 nm, ce qui est acceptable pour l'application visée. Malheureusement, des pics caractéristiques des plans cristallographiques du $\text{Pt}(\text{acac})_2$ restent visibles sur ces trois échantillons, signe que le précurseur ne s'est pas totalement transformé.

1.2.2.2. Influence de la puissance électrique de l'arc

Au vu de la baisse de puissance électrique engendrée par l'insertion de la poudre dans le réacteur et des diagrammes DRX des premiers échantillons synthétisés sous argon présentant encore de nombreux pics caractéristiques des plans cristallographiques du précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$, il a été décidé d'augmenter l'intensité de courant fournie par le générateur afin d'obtenir une puissance électrique d'arc plus importante pour favoriser la transformation du $\text{Pt}(\text{acac})_2$ en platine (cf. Tableau 45).

Support	Gaz plasmagène	Intensité de courant (mA)	Durée du traitement (min)	Nomenclature
CA	Ar	207	60	Pt(Ar-60min-207mA)/CA
CA	Ar	415	60	Pt(Ar-60min-415mA)/CA

Tableau 45 Nomenclature des échantillons pour l'étude sur l'influence l'intensité de courant fournie sur le dépôt de NPs de Pt sur CA

Augmenter la valeur de l'intensité de courant de 207 mA à 415 mA a permis de passer d'une puissance électrique d'arc de 58 W à 109 W. Les diagrammes DRX des deux échantillons obtenus sont donnés ci-dessous.

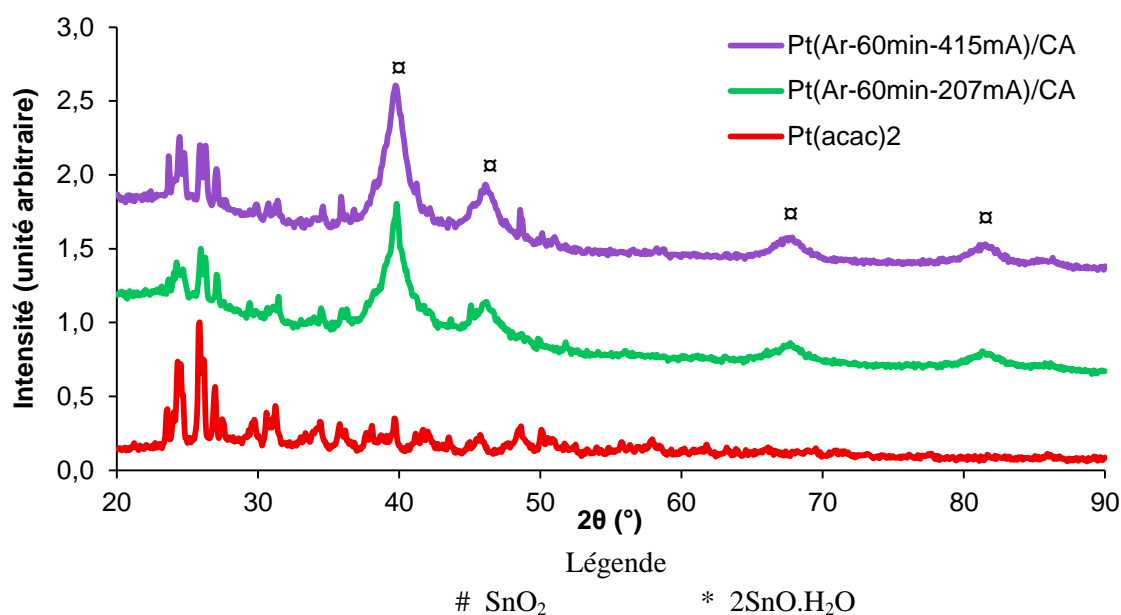


Figure 99 Diagrammes DRX du précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$ et des échantillons $\text{Pt}(\text{Ar-60min-207mA})/\text{CA}$ et $\text{Pt}(\text{Ar-60min-415mA})/\text{CA}$

On remarque que la différence de puissance électrique a peu d'influence sur l'évolution cristallographique. En effet, les deux échantillons présentent des diagrammes avec des pics caractéristiques du précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$ et du platine. Les tailles des cristallites de platine mesurées via l'équation de Debye Scherrer pour les échantillons $\text{Pt}(\text{Ar-60min-207mA})/\text{CA}$ et $\text{Pt}(\text{Ar-60min-415mA})/\text{CA}$ (calculées sur le pic centré à $2\theta = 39,9^\circ$, correspondant au plan

cristallographique (111)) sont respectivement égales à 6,1 nm et à 5,4 nm, ce qui acceptable pour l'application visée.

En conclusion, les traitements plasma effectués sous hélium n'ont pas engendré de transformation visible du précurseur Pt(acac)₂ en platine et ceux sous argon ont permis d'obtenir une transformation partielle. Une étude sur l'optimisation des conditions opératoires serait alors nécessaire pour permettre une transformation totale.

1.2.3. Dépôts effectués sur l'aérogel de carbone revêtu

Les études du dépôt de NPs de Pt ont été poursuivies sur le support SnO_x(11,5-2g)/CA. Dans ce cas, il a été choisi de réaliser le traitement plasma sous argon en appliquant une intensité de courant de 415 mA et une durée de traitement de 60 minutes. Pour essayer de favoriser la transformation du Pt(acac)₂ en platine, deux autres manipulations ont été réalisées. Il a été observé (*cf.* la Figure 98, p.178) qu'augmenter la durée du traitement plasma favorisait la transformation du précurseur ; c'est pourquoi il a été décidé d'augmenter la durée du traitement (passer de 60 minutes à 120 minutes). Il a aussi été décidé d'augmenter la durée du traitement (passer de 60 minutes à 120 minutes) et de diminuer l'intensité de courant appliquée (passer de 415 mA à 266 mA). La nomenclature des échantillons utilisée pour l'étude sur le dépôt de NPs de Pt sur le SnO_x(11,5-2g)/CA est donnée dans le Tableau 46.

Support	Gaz plasmagène	Intensité de courant (mA)	Durée du traitement (min)	Nomenclature
SnO _x (11,5-2g)/CA	Ar	415	60	Pt(Ar-60min-415mA)/SnO_x/CA
SnO _x (11,5-2g)/CA	Ar	415	120	Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA
SnO _x (11,5-2g)/CA	Ar	266	120	Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA

Tableau 46 Nomenclature des échantillons pour l'étude sur le dépôt de NPs de Pt sur le SnO_x(11,5-2g)/CA

Diminuer la valeur de l'intensité de courant à 266 mA a permis de diminuer la puissance électrique d'arc à 70 W. Les diagrammes DRX de ces trois échantillons sont donnés dans la Figure 100.

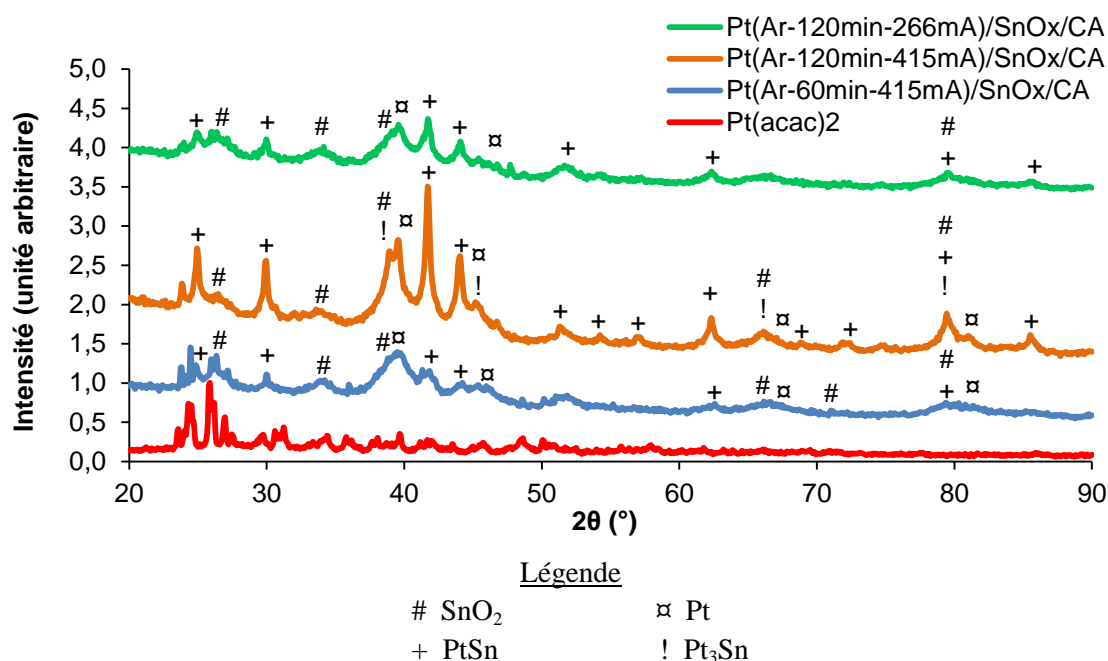


Figure 100 Diagrammes DRX du précurseur Pt(acac)₂ et des échantillons Pt(Ar-60min-415mA)/SnO_x/CA, Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA et Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA

L'analyse de ces diagrammes DRX est plus complexe que précédemment car plusieurs nouvelles espèces sont détectées. Tous les échantillons présentent des pics caractéristiques des plans cristallographiques du SnO₂, ce qui est logique au vu du revêtement présent à la surface du CA. De même, tous ces échantillons présentent les pics caractéristiques des plans cristallographiques du platine ; même si l'échantillon Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA présente des pics moins distincts (notamment les deux pics pour des valeurs de 2θ plus élevées). L'échantillon Pt(Ar-60min-415mA)/SnO_x/CA présente des pics caractéristiques du Pt(acac)₂ résiduel, signe que le précurseur ne s'est pas totalement transformé. A l'inverse, ces pics sont moins visibles sur l'échantillon Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA et semblent avoir totalement disparu pour l'échantillon Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA. Ainsi, augmenter la durée du prétraitement entraîne une transformation plus conséquente du précurseur. Les tailles des cristallites de platine, mesurée via l'équation de Debye Scherrer, calculées sur le pic centré à 2θ = 39,9 °, correspondant au plan cristallographique (111) sont données dans le Tableau 47. Ces tailles, allant jusqu'à 5,3 nm, sont acceptables pour l'application visée. Les trois diagrammes présentent aussi l'apparition d'un nouveau composé intermétallique PtSn. Ces pics sont de manière générale mieux définis que ceux du platine. Ainsi, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées dans notre étude, la transformation de Pt(acac)₂ génère l'apparition du composé PtSn cristallin en plus du platine. La formation de ce composé intermétallique a déjà été observée sous atmosphère réductrice par Guillaume Ozouf lors de ses travaux de thèse [313]. Kamiuchi *et al.* ont supposé que la réduction de la phase d'oxyde d'étain était la première étape de la formation du composé PtSn [437]. Dans notre cas, l'atmosphère inerte et le caractère réducteur du carbone semblent être suffisants pour former ce composé. Les tailles des cristallites du PtSn, calculées sur le pic centré à 2θ = 62,5 °, correspondant au plan cristallographique (202) sont données dans le Tableau 47. Pour finir, on note sur le diagramme de l'échantillon Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA l'apparition du composé intermétallique Pt₃Sn. Ce composé a aussi été observé par Kamiuchi *et al.* [437] en atmosphère réductrice à plus haute température (400°C). Dans notre cas, l'augmentation de la durée de traitement, permettant d'avoir une température à l'intérieur du réacteur plus importante dû à la mise en place de l'équilibre thermique, permettraient la formation de ce composé.

Échantillons	Tailles des cristallites du Pt(111) (nm)	Tailles des cristallites du PtSn(202) (nm)
Pt(Ar-60min-415mA)/SnO _x /CA	2,7	8,5
Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA	5,3	18,2
Pt(Ar-120min-266mA)/SnO _x /CA	2,3	10,3

Tableau 47 Tailles des cristallites du Pt(111) et PtSn(202) mesurées via l'équation de Debye Scherrer des échantillons Pt(Ar-60min-415mA)/SnO_x/CA, Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA et Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA

Des clichés MET ont aussi été effectués sur ces trois échantillons (Figure 101).

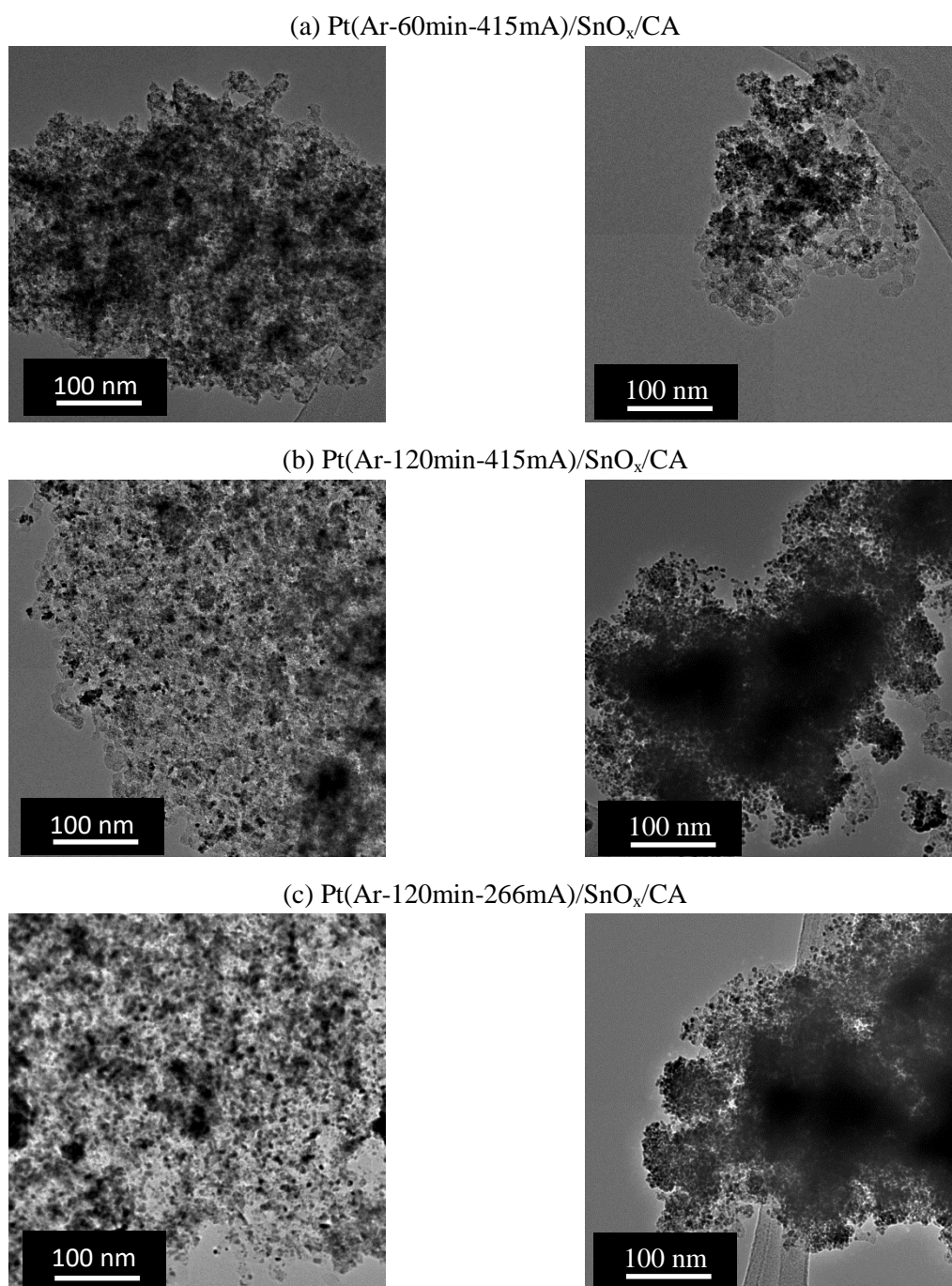


Figure 101 Clichés MET des échantillons (a) Pt(Ar-60min-415mA)/SnO_x/CA, (b) Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA et (c) Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA

On remarque via ces clichés que les trois échantillons étudiés présentent tous un dépôt de nanoparticules. Certaines zones (clichés de gauche) présentent un dépôt correct de nanoparticules distinctes et bien dispersées et de tailles inférieures à 5 nm. On observe tout de même une grande densité de nanoparticules qui peut être expliquée par le fort chargement en platine visé (40% massique). Cependant d'autres grains (comme celui présenté sur le cliché de droite de l'échantillon Pt(Ar-60min-415mA)/SnO_x/CA) présentent des zones où le dépôt des nanoparticules reste inhomogène. En effet, on remarque sur ce cliché que le dépôt s'est effectué seulement dans la zone en haut à gauche du grain. Il semble dans ce cas qu'initialement le précurseur Pt(acac)₂ ne se soit pas totalement dispersé sur le support SnO_x/CA. De plus, on remarque sur les clichés de droite des échantillons Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA et de Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA, la présence de formes sombres de plusieurs centaines de nanomètres assimilées au précurseur Pt(acac)₂. Lors de l'analyse MET, ces formes sombres se dégradent sous le faisceau d'électrons. Une optimisation de la préparation du mélange précurseur-support (augmentation de la durée de mélange sous ultrasons ou utilisation d'une sonotrode) présentée dans la partie Chapitre II - 1.4.2.1, p.72 pourrait permettre à la fois de réduire la taille de ces blocs de précurseur et d'obtenir une dispersion plus homogène à la surface du support.

Certains clichés, tel que celui présenté dans la Figure 102, présentent à la fois une zone où des nanoparticules, de tailles inférieures à 5 nm, sont distinctes et assez bien dispersées à la surface du support (entourée en vert) et une zone où il y a très peu de nanoparticules (entourée en jaune) à côté d'un bloc de précurseur Pt(acac)₂ (entourée en rouge). On remarque via ce cliché que le traitement plasma ne transforme pas de manière homogène tout le précurseur Pt(acac)₂. Dans ce cas, la mauvaise agitation de la poudre par le gaz plasmagène semble être à l'origine de l'inhomogénéité du traitement. Cette inhomogénéité observée sur ces trois échantillons, ainsi que la présence non négligeable de précurseur résiduel peuvent rendre difficile les analyses et la reproductibilité des résultats en électrode tournante.

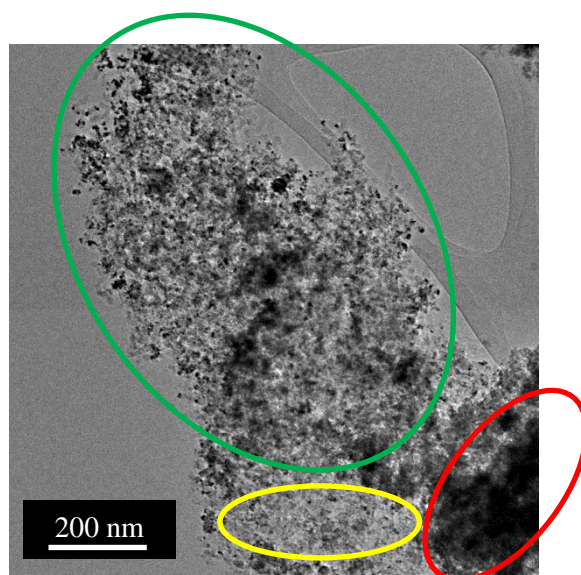


Figure 102 Cliché TEM de l'échantillon Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA présentant la transformation inhomogène du précurseur Pt(acac)₂ par le traitement plasma

Des pointés EDX ont aussi été effectués sur ces trois échantillons. Tous les pointés ont mis en évidence la présence de platine. Les pourcentages massiques obtenus sont donnés dans le Tableau 48.

Échantillons	% massique de platine
Pt(Ar-60min-415mA)/SnO _x /CA	35,1 ± 15,4
Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA	44,3 ± 5,7
Pt(Ar-120min-266mA)/SnO _x /CA	41,3 ± 9,3

Tableau 48 Pourcentages massiques de l'élément platine mesurés par EDX sur les échantillons Pt(Ar-60min-415mA)/SnO_x/CA, Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA et Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA

On remarque que les valeurs obtenues sur proches du chargement visé (40% massique). Cependant, les valeurs importantes des incertitudes mettent en évidence l'inhomogénéité des dépôts, chose déjà observée sur les clichés TEM.

Pour finir, des cartographies EDX effectuées sur ces trois échantillons ont permis de mettre en avant la présence locale d'impuretés (fer ou chrome) sur certains de ces échantillons (entourées par des ellipses rouges sur la Figure 103).

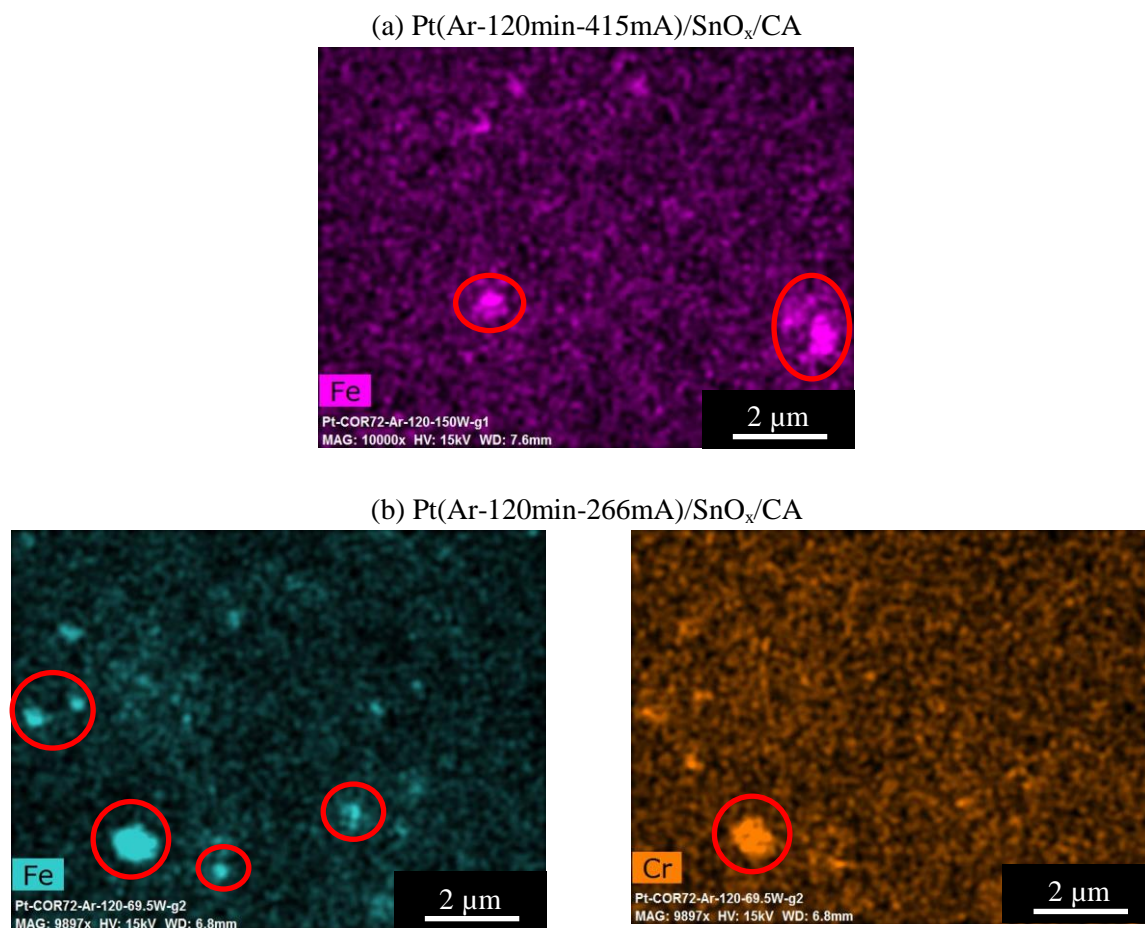


Figure 103 Cartographie EDX des échantillons (a) Pt(Ar-120min-415mA)/SnO_x/CA et (b) Pt(Ar-120min-266mA)/SnO_x/CA mettant en avant la présence d'impuretés de fer et/ou de chrome

Ces éléments fer et chrome peuvent atteindre localement respectivement un pourcentage massique de 5,7% et 1,5%. Lors des traitements effectués, l'arc électrique dégrade les parois intérieures du réacteur qui libèrent alors ces éléments.

Pour conclure, la méthode plasma permet le dépôt de NPs de Pt ayant une taille de cristallite de l'ordre de 5 nm sur le carbone. Elle permet aussi le dépôt de NTs de Pt avec des tailles de cristallite du même ordre de grandeur et de SnPt ayant une taille de cristallite allant de 8,5 nm à 18,2 nm sur les composites de dioxyde d'étain sur carbone. Sous certaines conditions, il a été possible aussi d'observer la formation du composé Pt_3Sn . Néanmoins, à l'issue de cette première étude, l'inhomogénéité marquée des échantillons, la présence non négligeable de précurseur résiduel ainsi que les impuretés métalliques rendent, pour l'instant, difficile les analyses et la reproductibilité des résultats en électrode tournante sur ces électrocatalyseur issus du plasma.

1.3. Conclusion

Au vu des différents résultats obtenus, les quatre électrocatalyseurs synthétisés par la méthode polyol modifiée seront testés en électrode tournante en milieu liquide. Il a été remarqué qu'un revêtement homogène et couvrant entraîne un dépôt de NPs de Pt mal dispersées qui avaient tendance à s'agglomérer entre elles. Il sera donc intéressant d'observer l'influence de ce revêtement sur les performances électrochimiques initiales et de constater si oui ou non ce revêtement permet d'obtenir un électrocatalyseur plus durable dans des conditions qui se rapprochent de celles de fonctionnement des piles à combustible de type PEM.

A l'inverse, au vu des caractérisations physico-chimiques effectuées sur les électrocatalyseurs synthétisés par la méthode plasma, il a été décidé qu'aucun échantillon ne serait testé en électrode tournante. Le temps imparti pour mettre en œuvre et développer le réacteur pour cette étude étant court, seuls des premières tendances et des premiers résultats ont été obtenus et n'ont pas conduit à des matériaux exploitables pour les études électrochimiques. En effet, la transformation incomplète du précurseur en platine, l'apparition des composés intermétalliques PtSn et Pt_3Sn , le caractère inhomogène et la présence locale d'éléments métalliques (fer et chrome) dans ces échantillons ne permettent pas d'effectuer une étude correcte de leurs propriétés électrochimiques. Néanmoins, cette première étude effectuée au laboratoire montre la faisabilité de la méthode mais elle a aussi mis en avant certains points à améliorer. Une étude sur l'optimisation de la préparation du mélange précurseur-support devrait permettre à la fois de réduire la taille des blocs de précurseur et d'obtenir une dispersion plus homogène à la surface du support. Concernant le réacteur, une modification de sa configuration par l'ajout d'une nouvelle pièce placée dans sa partie haute forcerait un mouvement de tourbillon favorisant l'agitation de la poudre par le gaz plasmagène. Ceci permettrait d'obtenir une transformation du précurseur plus homogène. De plus, un autre choix de matériau du réacteur, plus résistant, devra être effectué pour éviter les problèmes de dégradation amenant à la présence de polluants. Dans le cas des dépôts de NPs de Pt sur le CA, il serait intéressant d'étudier le traitement sous hélium à plus fort débit de gaz et à plus fortes intensités de courant. Dans le cas des dépôts de NPs de Pt sur le SnO_2/CA , la formation des composés intermétalliques PtSn et Pt_3Sn restent problématique. Un test en utilisant un gaz plasmagène oxydant (oxygène) pourrait être effectué à faible puissance afin de ne pas oxyder le carbone. L'atmosphère oxydante pourrait empêcher la réduction du dioxyde d'étain SnO_2 en étain Sn, qui est décrite par Kamiuchi *et al.* comme la première étape de la formation des composés intermétalliques [437].

2. Mesures électrochimiques sur électrode à disque tournant : performances et durabilité des électrocatalyseurs

La nomenclature des échantillons qui seront caractérisés dans cette partie est donnée dans le Tableau 49.

Carbone	pH du milieu réactionnel	Quantité de précurseur	Nomenclature des électrocatalyseurs
Aérogel de carbone brut	-	-	Pt/CA
Aérogel de carbone revêtu	pH = 0,7	10 g	Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA
Aérogel de carbone revêtu	pH = 11,5	2 g	Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA
Aérogel de carbone revêtu	pH = 11,5	1 g	Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Tableau 49 Nomenclature utilisée pour les électrocatalyseurs testés en électrode tournante

2.1. Tests de vieillissement accéléré de type « Load protocol » (protocole P1)

Ce protocole de vieillissement accéléré (par la suite noté protocole P1) consiste à réaliser des cycles « en triangle » de 6 secondes entre des potentiels de 0,6 V vs. RHE et 1,0 V vs. RHE (Figure 32, p.89) à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹ dans un électrolyte (HClO₄ à 0,1 M) thermostaté à 80°C. L'objectif de cet AST est de simuler le fonctionnement dit classique d'une pile à combustible de type PEM afin d'étudier son influence sur le comportement des électrocatalyseurs. L'AST complet comprend 15000 cycles. Les voltamétries cycliques sous argon et sous oxygène présentées ci-dessous sont effectuées à l'état initial et après les 15000 cycles du protocole P1 dans une cellule thermostatée à 25°C.

La Figure 104 présente les courbes de voltamétries cycliques obtenues sous argon des électrocatalyseurs Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA. Les surfaces spécifiques de platine (S_{Pt}) initiales et finales (post P1) mesurées sur ces quatre électrocatalyseurs, ainsi que le pourcentage de perte associé sont donnés dans la Figure 105.

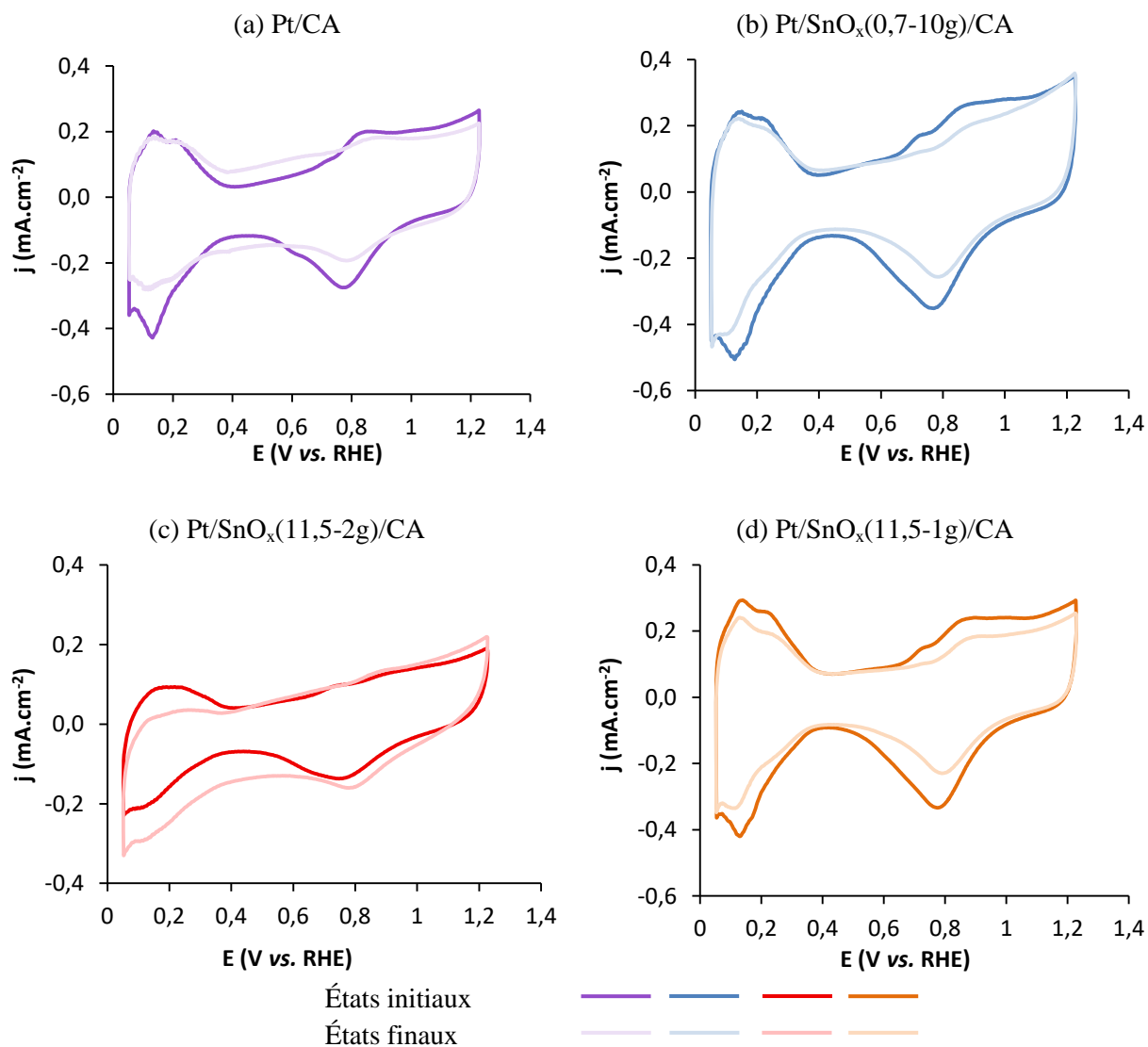


Figure 104 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P1), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) saturé en argon, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

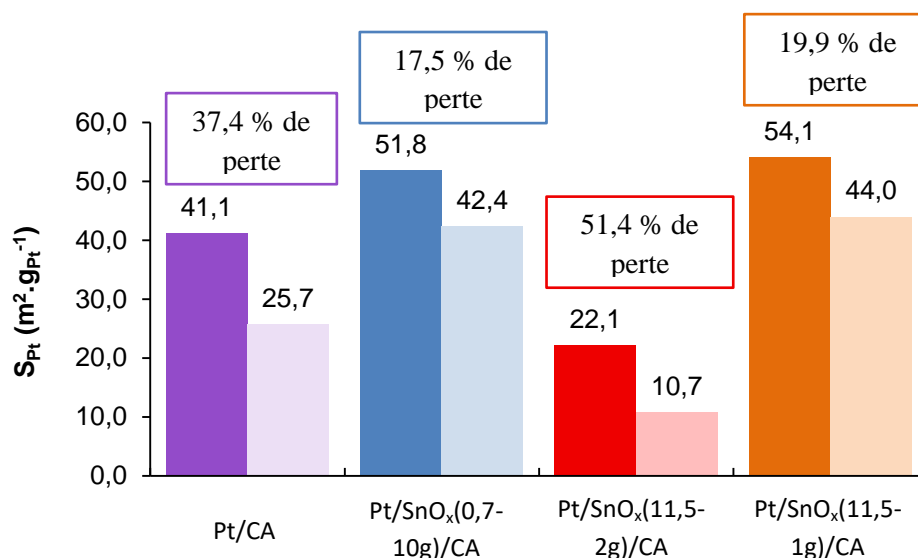


Figure 105 Surfaces spécifiques de platine initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA

Si l'on considère que toutes les NPs de Pt présentent sur les électrocatalyseurs ont des tailles comprises entre 2 et 3 nm (cf. Figure 91, p.171), la surface spécifique de platine devrait en théorie être comprise entre 93 cm².g⁻¹ et 140 cm².g⁻¹. Quels que soient les électrocatalyseurs, on remarque que la valeur de la surface spécifique du platine calculée à partir de la désorption des H_{UPD} est inférieure à cette valeur théorique. Ceci peut être expliqué, entre autres, par la présence d'agglomérations observées en nombre et de tailles plus ou moins importants sur tous les électrocatalyseurs. La surface de platine est limitée, particulièrement sur l'échantillon ayant le revêtement le plus couvrant (Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA). Dans ce cas, il est probable qu'une grande partie des NPs de Pt situées sur le SnO₂ ne soit pas active car isolée électriquement à cause de la faible conductivité électrique du support (cf. Figure 90, p.164). Néanmoins, les quatre électrocatalyseurs présentent initialement tous une zone de désorption d'H_{UPD}, synonyme d'une réponse électrochimique. Ainsi, même sur le support avec le revêtement le plus couvrant (Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA), un nombre (même s'il est limité) de NPs de Pt est connecté électriquement. L'électrocatalyseur Pt/CA présente une évolution entre ses voltamétries cycliques initiales et finales (post P1). En effet, on remarque que la zone de désorption d'H_{UPD} a diminué, ce qui est signe d'une perte de la surface spécifique de platine. De plus, on remarque un élargissement de la double couche. La formation de nouveaux groupements oxydes à la surface de l'aérogel est responsable de cet élargissement. Les mécanismes de corrosion du carbone commencent par la formation de ces groupements de surface (cf. Chapitre I - 3.1.1.1, p.36). Ainsi, l'aérogel de carbone avec son faible degré d'organisation, semble se dégrader et ce même lors de tests accélérés peu sévères. Lors de ces travaux de thèse, Mathilde Brigaudet a mis en avant l'effet néfaste de la formation de ces nouveaux groupements, qui rendent la surface du carbone plus hydrophile, ce qui a pour effet d'augmenter les pertes diffusives et de diminuer les performances de la cellule [376]. Ainsi, même dans les conditions dites classiques de fonctionnement de la pile à combustible de type PEM, l'aérogel de carbone ne semble pas pouvoir être utilisé tel quel comme support de catalyseur. A l'inverse, les électrocatalyseurs Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA présentent des pertes de surface spécifique de platine moins importantes, signe d'une amélioration de la stabilité des NPs de Pt. Très peu d'évolution au niveau de la double couche a été remarqué dans les deux cas. Dans ce cas, les revêtements, même s'ils ne sont pas totalement homogènes et couvrants (cf. la partie Chapitre V - 5, p.158), semblent tout de même avoir un effet bénéfique sur le comportement de l'aérogel de carbone dans les conditions dites classiques de fonctionnement de la pile à combustible de type PEM. Pour

finir, l'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA présente une surface spécifique de platine initiale faible par rapport aux autres électrocatalyseurs (22,1 m².g_{Pt}⁻¹). Cette faible valeur peut être expliquée à la fois par une distribution de taille des NPs de Pt moins bonne (cf. Figure 91, p.171) mais aussi par la faible conductivité électrique du support (0,2 S.cm⁻¹, cf. Figure 90, p.164). Le revêtement homogène et très couvrant observé sur ce support, semble isoler d'un point de vue électrique un grand nombre de NPs de Pt. Pour celles-ci, aucune percolation électrique n'a lieu. De plus, on remarque une grande perte de la zone de désorption d'H_{UPD} et un élargissement de la double couche.

La Figure 106 présente les courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P1) obtenues sous oxygène des quatre électrocatalyseurs. Les voltamétries ont été effectuées avec une vitesse de rotation de la RDE de 1600 tour.min⁻¹. Les activités surfaciques (SA) et massiques (MA) initiales et finales du protocole P1 sont récapitulées dans la Figure 107.

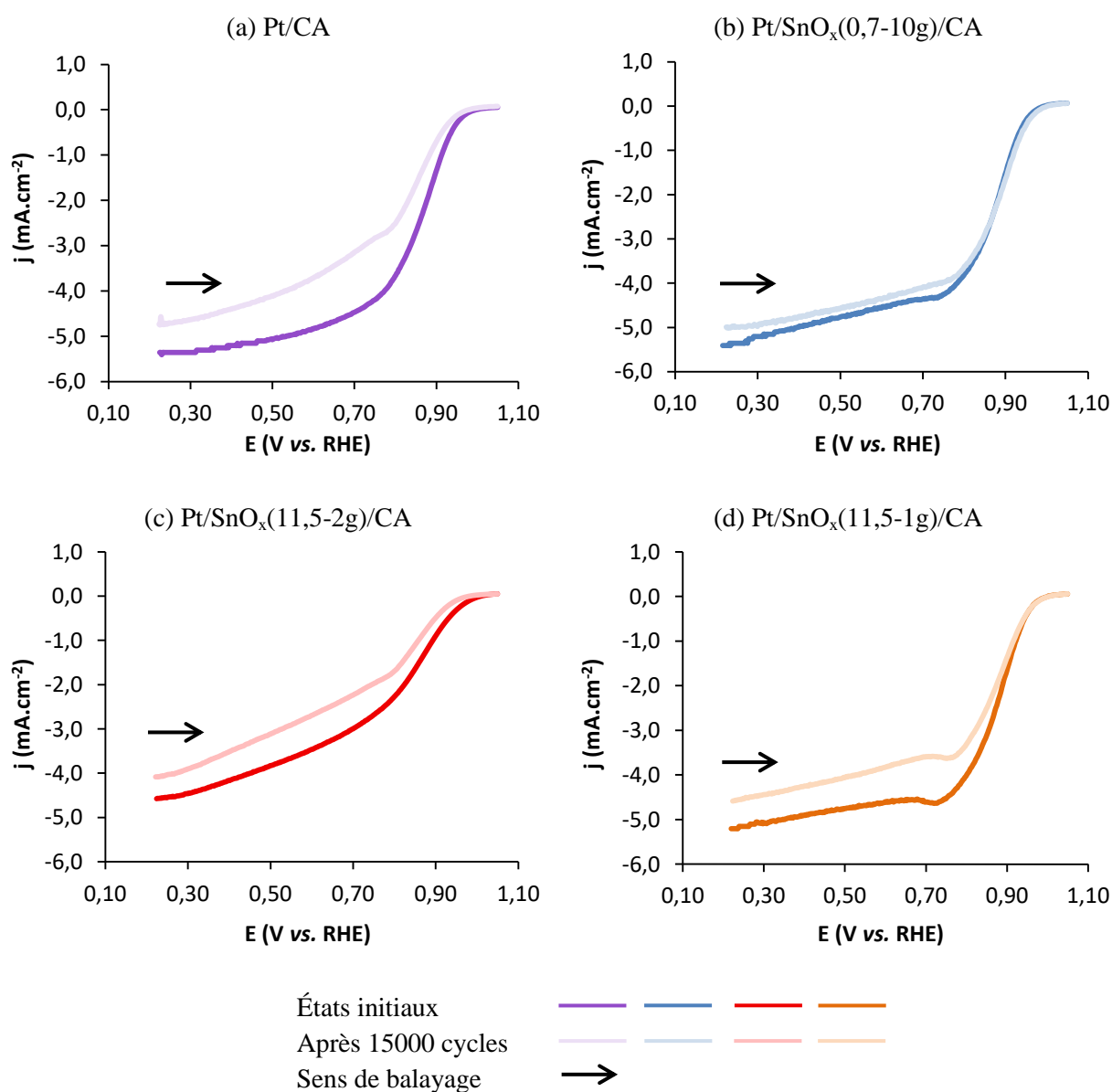


Figure 106 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P1), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s⁻¹ à 25°C dans un électrolyte (HClO₄ à 0,1 M) saturé en oxygène, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

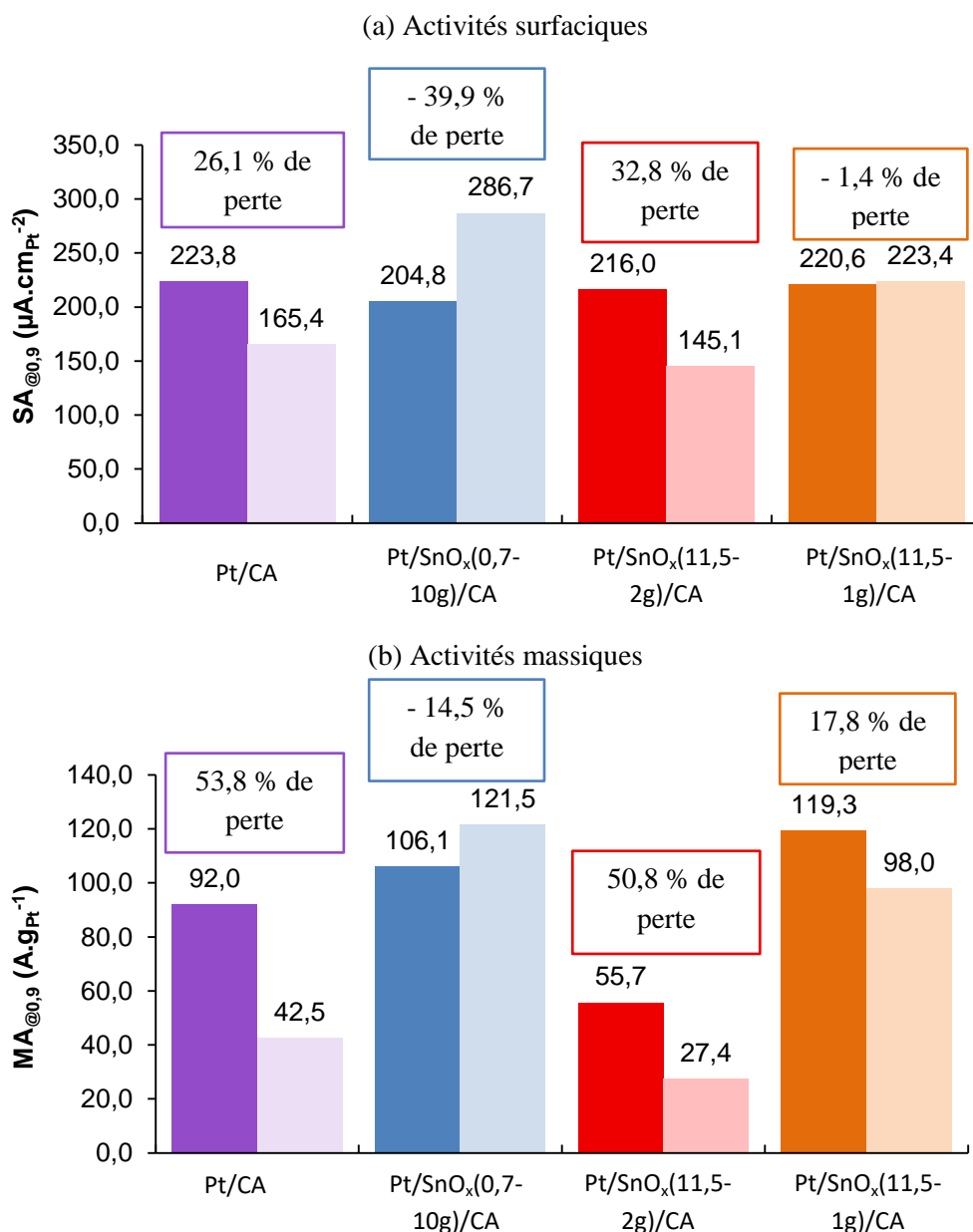


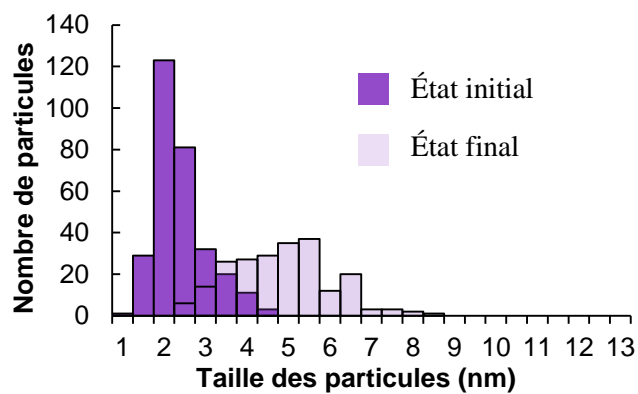
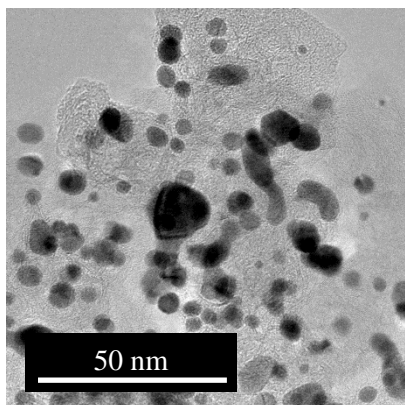
Figure 107 Valeurs des activités (a) surfaciques et (b) massiques à 0,9 V vs. RHE initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

L'évolution des activités surfaciques et massiques varient en fonction des électrocatalyseurs étudiés. Les échantillons Pt/CA et Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA présentent des pourcentages de perte d'activités surfaciques proches. Pour le Pt/CA, la dégradation de l'aérogel de carbone observée lors des voltamétries cycliques sous argon se traduit par une baisse des activités électrochimiques. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA possède, quant à lui, initialement un nombre non négligeable de NPs de Pt isolées d'un point de vue électrique par le revêtement de SnO₂, ce qui expliquerait sa faible activité massique initiale. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA présente de meilleures activités électrochimiques à la fin du protocole P1. Ce type de protocole est connu pour étudier les mécanismes de dégradation du platine (coalescence et mûrissement d'Ostwald) qui se traduisent généralement par une augmentation de la taille des NPs de Pt. Ceci a, notamment, pour conséquence d'augmenter l'activité surfacique de l'électrocatalyseur [438]. Mis à part l'électrocatalyseur Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, nous constatons une diminution de l'activité massique à la fin du protocole P1. Cette dernière est induite par la baisse de la surface spécifique du platine (*cf.* Figure 105, p.188). Ce

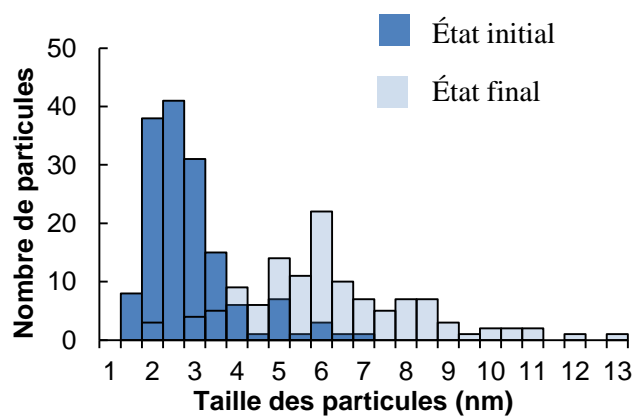
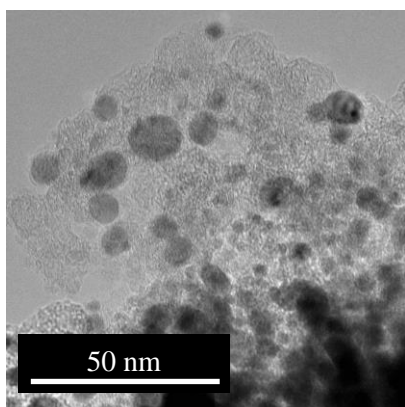
phénomène résulte à la fois de l'augmentation de la taille des NPs de Pt et de la dégradation de l'aérogel de carbone entraînant le détachement de NPs de Pt.

Des caractérisations physico-chimiques ont été effectuées sur ces quatre électrocatalyseurs à la fin du protocole P1. La Figure 108 présente des clichés MET représentatifs des quatre échantillons, ainsi que l'évolution de leur distribution de taille des NPs de Pt. Les valeurs de la taille moyenne de ces NPs de Pt sont fournies dans le Tableau 50. Pour cela, des tailles de NPs de Pt ont été mesurées sur, au minimum, une dizaine de clichés.

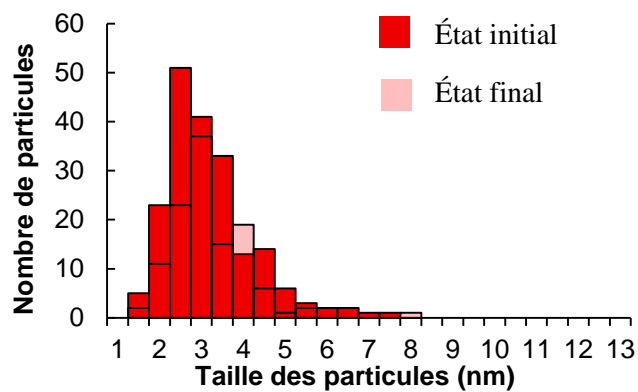
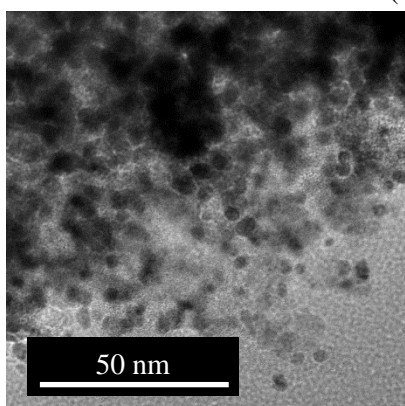
(a) Pt/CA



(b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA



(c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA



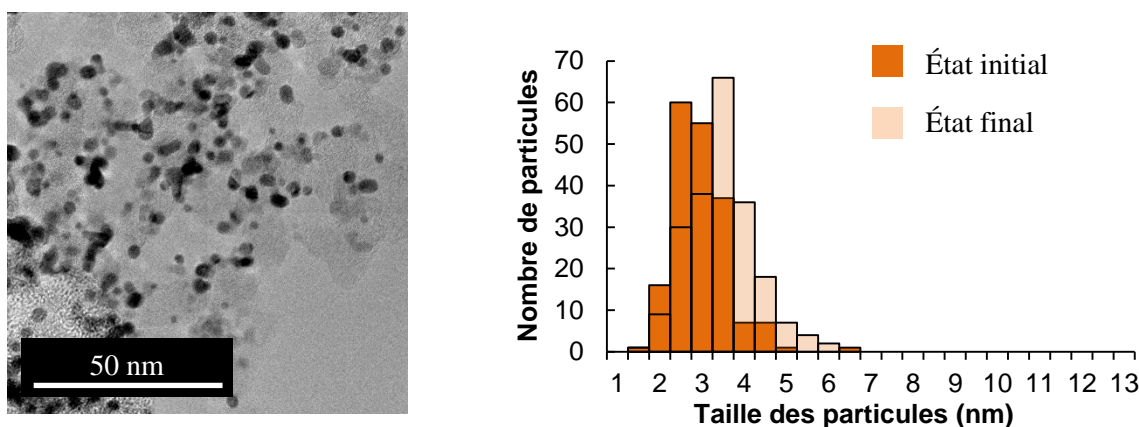
(d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Figure 108 Clichés MET (partie gauche) avec les distributions de taille des NPs de Pt initiales et finales (post P1) (partie droite) des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Échantillon	dn initial (nm)	dn post P1 (nm)
Pt/CA	2,1 ± 0,6	4,5 ± 0,9
Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA	2,6 ± 1,0	5,9 ± 1,6
Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA	3,0 ± 1,0	2,9 ± 0,7
Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA	2,7 ± 0,7	3,2 ± 0,6

Tableau 50 Valeurs moyennes des tailles des NPs de Pt initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

L'électrocatalyseur Pt/CA présente une distribution de taille de NPs de Pt qui s'est élargie et qui se décale vers les plus grandes tailles (jusqu'à 8 nm) à la fin du protocole P1. Cela montre une évolution des NPs de Pt lors de ce test de vieillissement accéléré. Les NPs de Pt restent en grande partie sphériques montrant que le mûrissement d'Ostwald est le mécanisme de dégradation principal. De plus, il a été remarqué sur de nombreux clichés l'apparition de zones localement graphitisées. Ainsi, même si les conditions du protocole P1 ne sont pas trop sévères, elles suffisent pour entraîner une attaque des zones les plus amorphes, permettant de faire ressortir ces zones graphitisées. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA présente un élargissement important de sa distribution de taille de NPs de Pt avec un gros décalage vers les plus grandes tailles (jusqu'à 13 nm). De plus, un nombre important d'agglomérats ont été observées sur les différents clichés. Dans ce cas, il semble que les NPs de Pt ne sont pas stables sur le support SnO_x(0,7-10g)/CA car elles ont grandement évoluées lors de ce test de vieillissement accéléré. Le comportement des NPs de Pt observées sur ces clichés expliquent la diminution de la surface spécifique de platine qui s'est accompagnée par une augmentation non négligeable de l'activité surfacique (augmentation d'environ 40%). L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA ne présente quasiment aucune évolution de sa distribution de taille de NPs de Pt. Ceci est en accord avec le fait que la plupart des particules de platine soient isolées électriquement. Pour finir, l'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA présente un très léger décalage de sa distribution de taille NPs de Pt vers les plus grandes tailles avec des NPs de Pt qui restent globalement rondes. Dans ce cas, le mûrissement d'Ostwald semble être le mécanisme de dégradation principal, même si les NPs de Pt présentent une certaine stabilité. Le support SnO_x(11,5-1g)/CA présente un revêtement moins homogène et couvrant que le SnO_x(11,5-2g)/CA (cf. Chapitre V - 5, à partir de la page 158). Il existe alors certaines zones de carbone non revêtues. Il est alors logique que

le comportement des NPs de Pt se situe entre celui des NPs de Pt présentes sur les électrocatalyseurs Pt/CA et Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA.

La Figure 109 présente l'évolution des valeurs de la taille moyenne dans le plan des cristallites de carbone (L_a) de ces quatre échantillons.

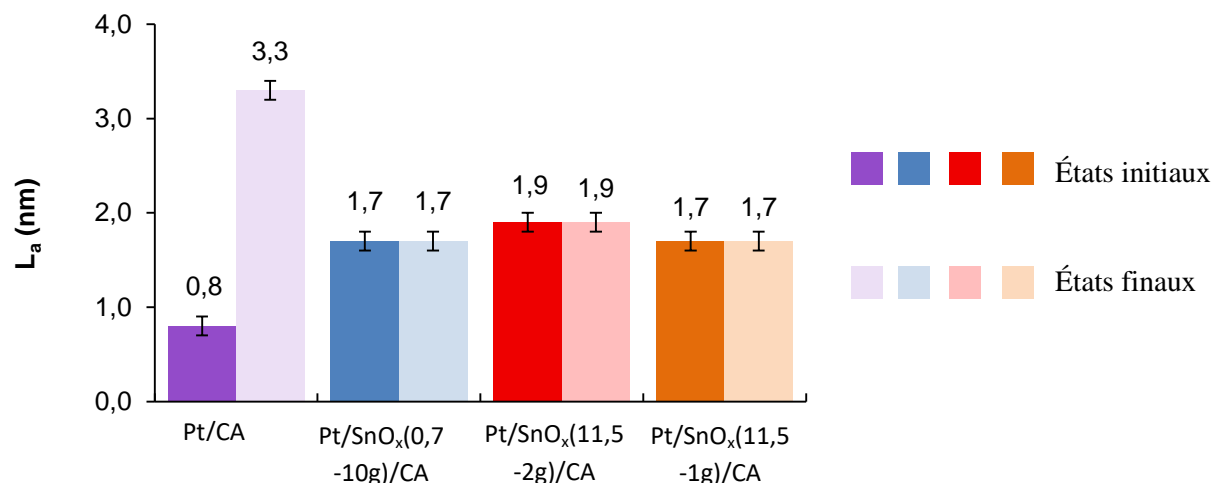


Figure 109 Valeurs de L_a initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Premièrement, on note que le traitement conduisant au dépôt des NPs de Pt sur le CA brut ne modifie pas la valeur du L_a qui reste à 0,8 nm. (cf. Tableau 14, p.100). On remarque des différences entre cette valeur initiale et celles des autres électrocatalyseurs. Comme observé ici et précédemment (cf. le Tableau 33, p. 149 et le Tableau 40, p.164), les milieux acides et basiques dans lesquels sont plongés l'aérogel de carbone lors de l'étape de revêtement entraînent une augmentation de la valeur du L_a en éliminant les parties les plus amorphes du carbone. Deuxièmement, on remarque que ce test de vieillissement accéléré a une influence plus ou moins marquée sur la structure finale des supports. Pour l'aérogel de carbone brut (Pt/CA), on observe une grande augmentation de la valeur de L_a . Cette évolution est due à la destruction des parties les plus amorphes de l'aérogel. Ce phénomène affecte majoritairement les zones amorphes pour des potentiels de travail $E_{we} < 1,0$ V vs. RHE [121], [124]. La destruction de ces zones amorphes est responsable du détachement de NPs de Pt, entraînant bien une chute de la surface spécifique de platine et des activités catalytiques. Aucune évolution de la valeur du L_a est à noter pour les trois autres électrocatalyseurs, ce qui met en avant la meilleure stabilité des supports et l'influence bénéfique du revêtement lors de ce test.

En conclusion, le test de vieillissement accéléré « Load protocol » (protocole P1) a permis d'étudier le comportement des différents électrocatalyseurs dans des conditions se rapprochant de celles de fonctionnement « normales » des piles à combustible de type PEM. L'électrocatalyseur Pt/CA a subi des dégâts importants qui se sont manifestés par l'évolution de la double couche (oxydation du carbone), une perte importante des activités surfaciques et massiques (détachement d'un certain nombre de NPs de Pt et grossissement des restantes), l'apparition de zones localement graphitisées validée par une augmentation importante de la valeur du L_a . Tous ces éléments montrent que ce matériau, avec son faible degré d'organisation, ne peut être utilisé tel quel comme support de catalyseur. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA présente un meilleur comportement puisque le support ne semble pas se dégrader lors de ce test (pas d'évolution de la valeur du L_a). Cependant, une augmentation du diamètre moyen des NPs de Pt (passant de $2,6 \pm 1,0$ nm à $5,9 \pm 1,6$ nm) a été

observée, montrant une grande instabilité des nanoparticules sur ce support. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA montre une mauvaise activité massique initiale due à une faible valeur de la surface spécifique de platine car un grand nombre de NPs de Pt ne sont pas connectées électriquement au support. De plus, une chute importante des activités surfaciques et massiques a été observée pour cet électrocatalyseur à la fin du protocole P1. Ainsi, le revêtement proposé ne se révèle pas être adapté pour notre application. Pour finir, l'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA présente un comportement intéressant avec très peu d'évolution du support et des NPs de Pt stables à la fin du protocole P1 entraînant une chute de la surface spécifique de platine et de l'activité massique plus faible que celles observées sur le Pt/CA. Dans ces conditions, l'étape de revêtement effectué semble avoir un effet positif sur le comportement de l'électrolyseur.

2.2. Tests de vieillissement accéléré de type « Start/Stop protocol » (protocole P2)

Ce protocole consiste à réaliser des cycles de 6 secondes avec un palier de potentiel de 3 secondes à 1,0 V *vs.* RHE suivi d'un palier de potentiel de 3 secondes à 1,5 V *vs.* RHE dans un électrolyte (HClO₄ à 0,1 M) thermostaté à 80°C. L'objectif de cet AST est de simuler des phases de démarrage/arrêt d'une pile à combustible de type PEM afin d'étudier son influence sur le comportement des électrocatalyseurs. Au vu des conditions sévères de cet AST, seulement 1000 cycles sont réalisés. Les voltamétries cycliques sous argon et sous oxygène présentées ci-dessous sont effectuées à l'état initial et après les 1000 cycles du protocole P2 dans une cellule thermostatée à 25°C.

La Figure 110 présente les courbes de voltamétries cycliques obtenues sous argon des électrocatalyseurs Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA. Les surfaces spécifiques de platine (S_{Pt}) initiales et finales (post P2) mesurées sur ces quatre électrocatalyseurs, ainsi que le pourcentage de perte associé sont donnés dans la Figure 111.

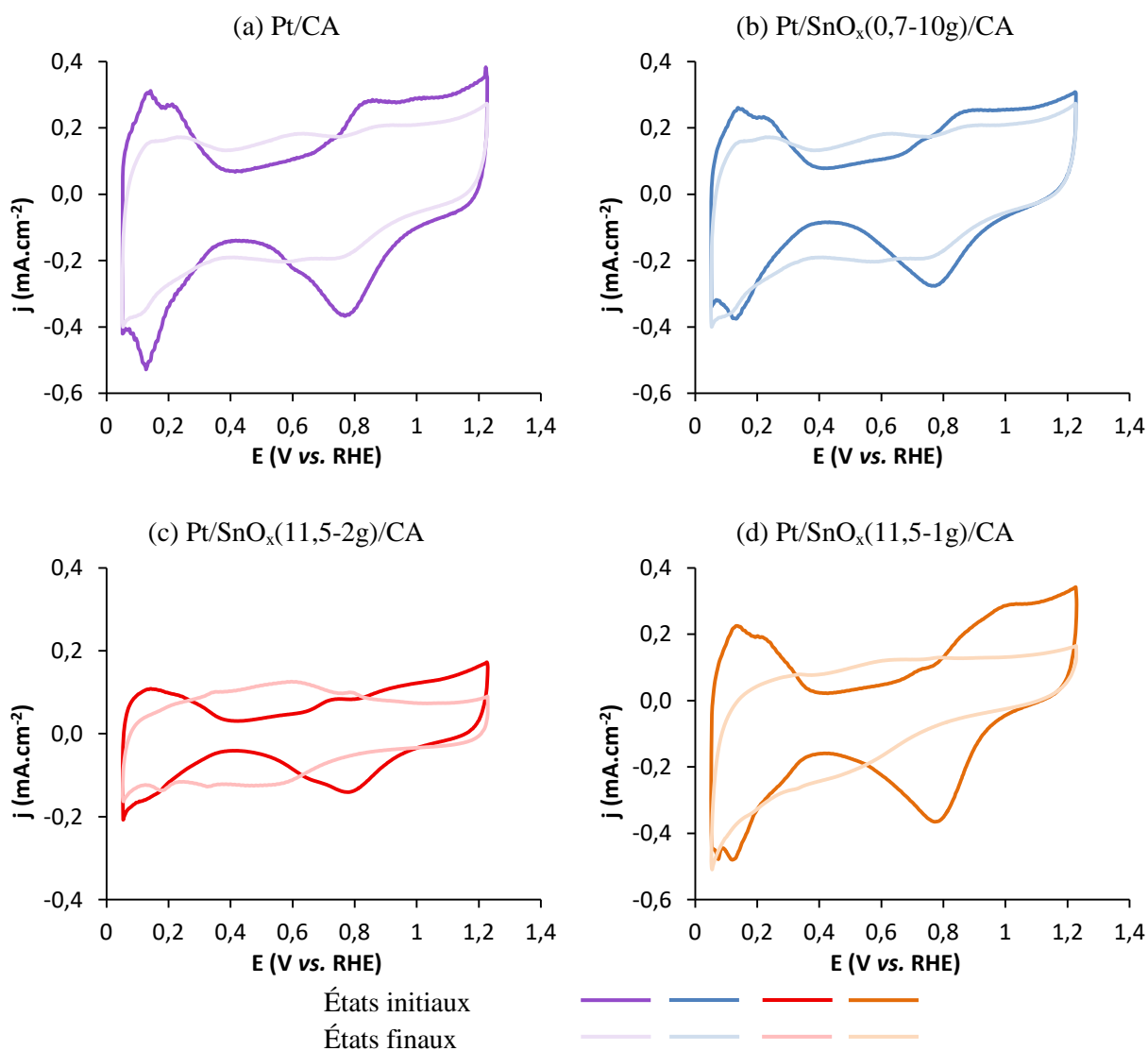


Figure 110 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P2), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) saturé en argon, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

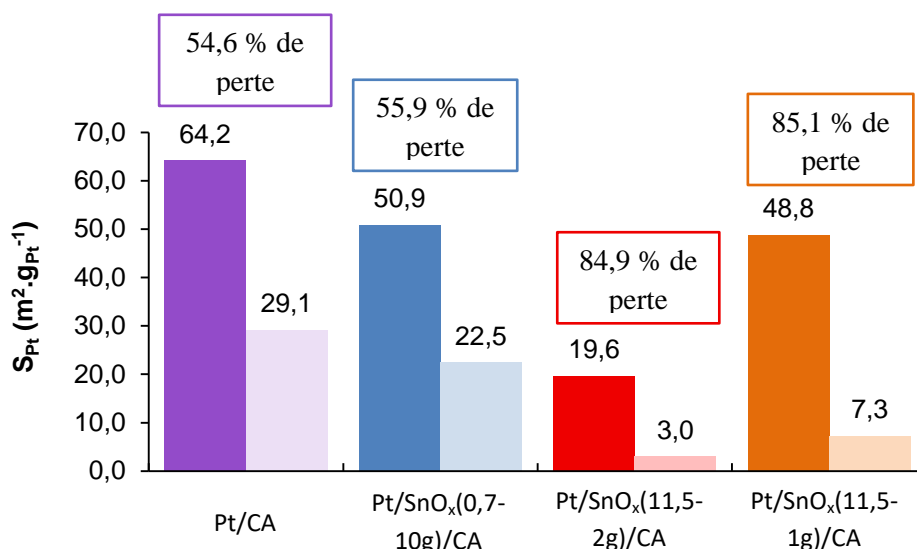


Figure 111 Surfaces spécifiques de platine initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA

En comparant les voltamétries cycliques initiales et finales des quatre électrocatalyseurs, on remarque de grandes évolutions, synonymes de dégradations importantes du support. Les zones de désorption d' H_{UPD} sont nettement moins visibles, voire quasi inexistantes pour les électrocatalyseurs Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA. Les électrocatalyseurs Pt/CA et Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA présentent des voltamétries cycliques finales semblables avec des pertes de surface actives de Pt de l'ordre de 55 %. Les dégradations des supports CA et SnO_x(0,7-10g)/CA (visibles avec l'élargissement de la double couche) entraînant un détachement des NPs de Pt sont responsables de ce phénomène. L'apparition d'un nouveau pic d'oxydation vers 0.6 V vs. RHE est caractéristique de la transformation quinone → hydroquinone [121]. L'influence néfaste de ces groupements sur les performances des piles a déjà été discutée dans la partie précédente (cf. à partir de la page 188). Les électrocatalyseurs Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA présentent une évolution marquée de leur double couche (notamment le Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA). Dans ces conditions, il semble que même le revêtement évolue et se dégrade au cours de ce protocole P2. Lors de ces travaux de thèse, Gwenn Cognard a mis en avant l'évolution de la double couche d'électrocatalyseur Pt/SnO₂ dopé Sb lors d'un test de vieillissement accéléré (créneau de 3 secondes entre 1,0 V vs. RHE et 1,5 V vs. RHE dans un électrolyte H₂SO₄ à 0,1 M à 57°C), synonyme de dégradations physico-chimiques du support [439]. La présence de l'élément Sn a été détectée dans l'électrolyte par expériences sur électrode à disque et à anneau de Pt après un passage de 30 minutes à haut potentiel (1,2 V vs. RHE) [333]. D'après les auteurs, cette dissolution amène une restructuration du support SnO₂ avec la formation d'un film amorphe, moins conducteur. Dans notre cas, les seules NPs de Pt jusqu'alors électriquement connectées seraient déconnectées à la suite de cette restructuration entraînant une chute importante de la surface spécifique de platine (de l'ordre de 85 %).

La Figure 112 présente les courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P2) obtenues sous oxygène des quatre électrocatalyseurs. Les voltamétries ont été effectuées avec une vitesse de rotation de la RDE de 1600 tour.min⁻¹. Les activités surfaciques (SA) et massiques (MA) initiales et après 1000 cycles du protocole P2 sont récapitulées dans la Figure 113.

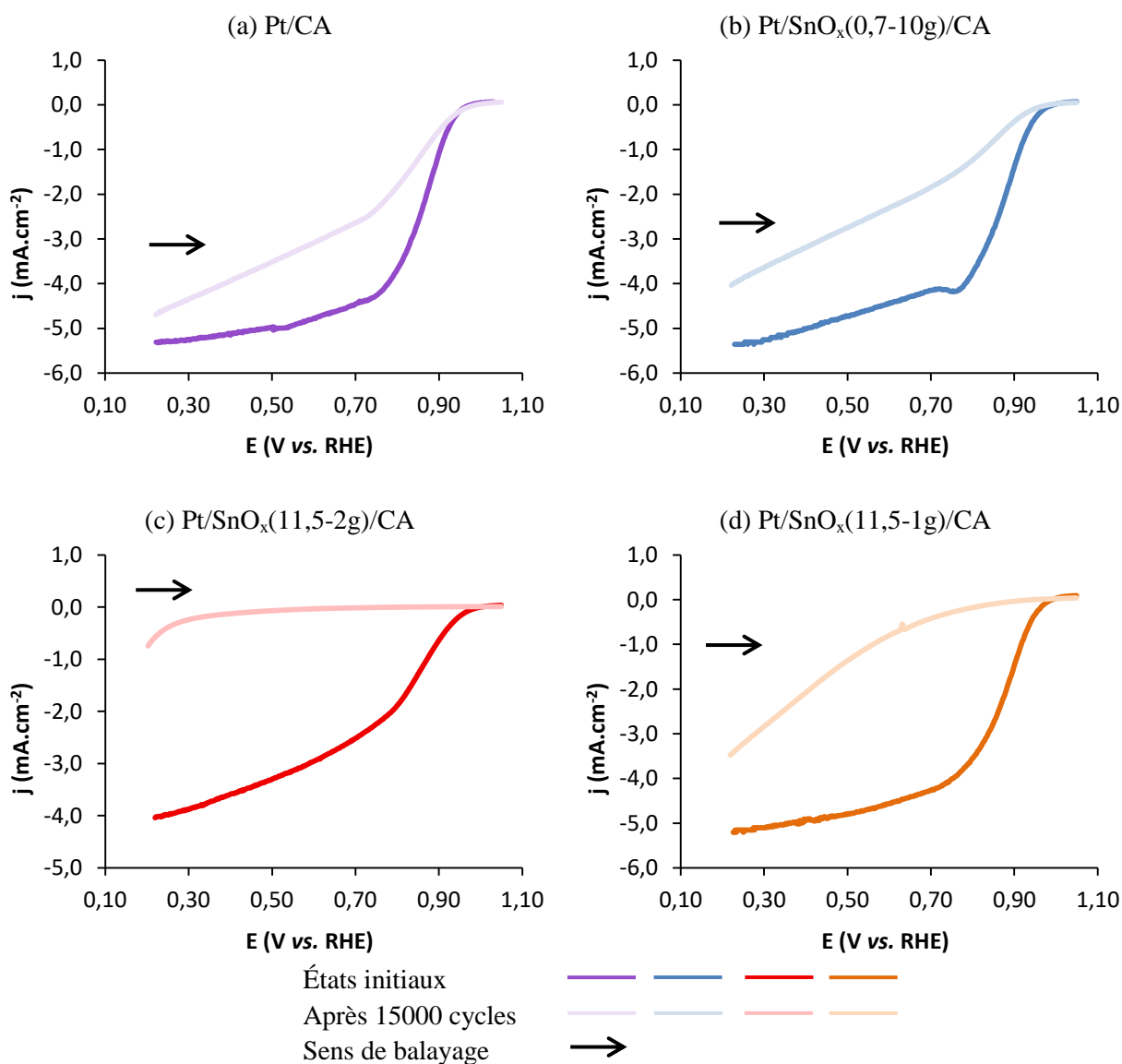


Figure 112 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P2), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s^{-1} à 25°C dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) saturé en oxygène, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

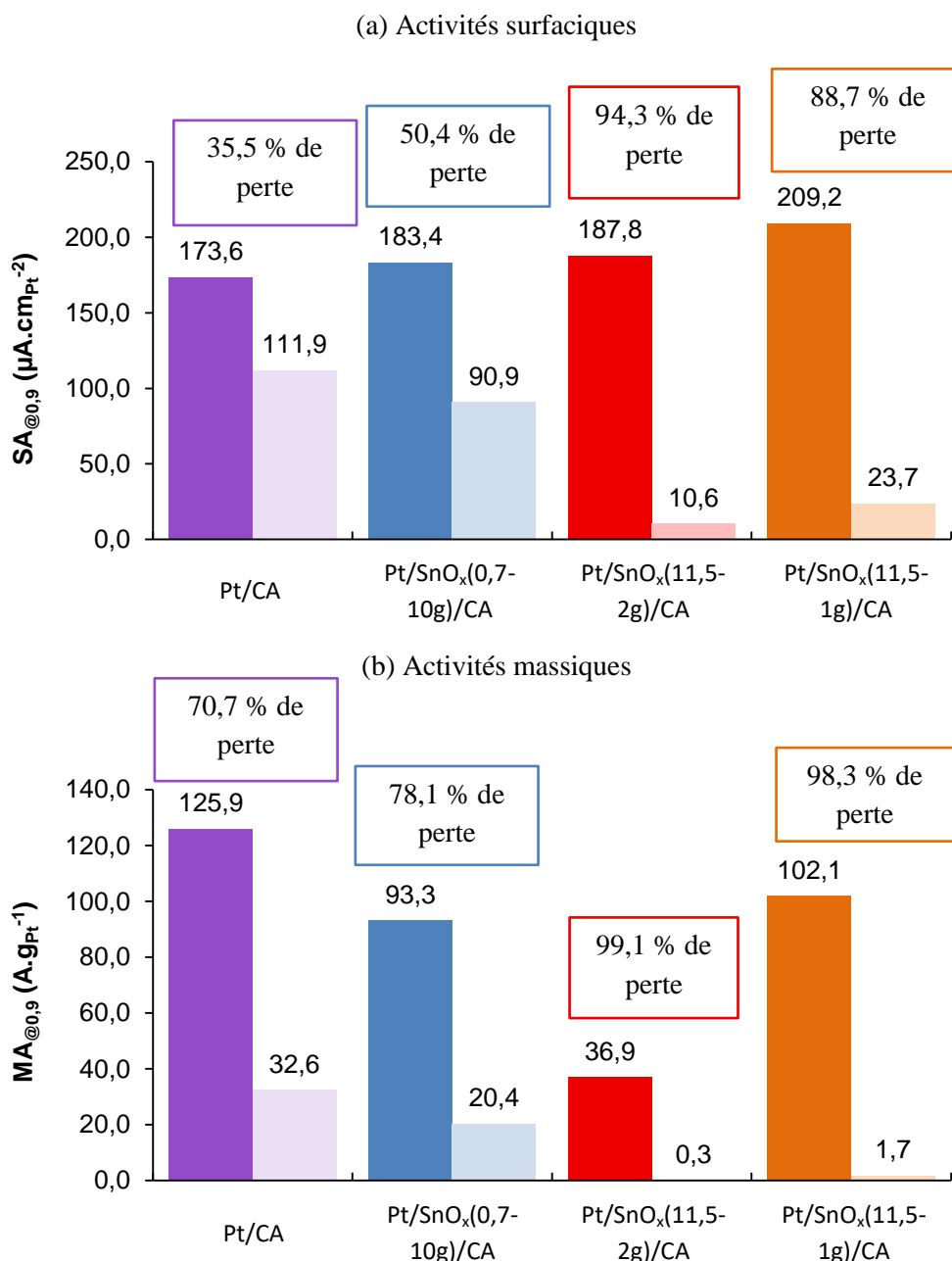
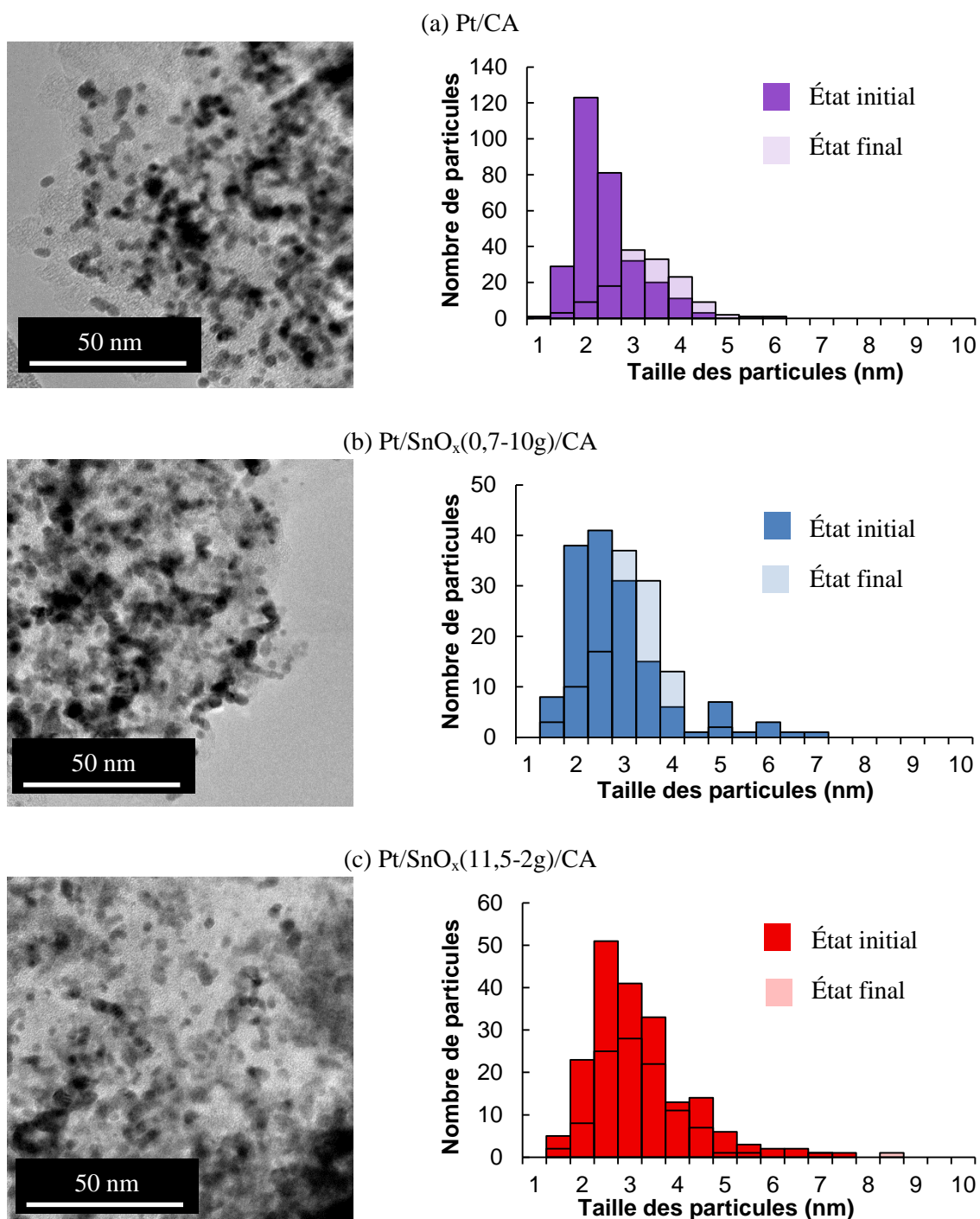


Figure 113 Valeurs des activités (a) surfaciques et (b) massiques à 0,9 V vs. RHE initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

L'électrocatalyseur Pt/CA présente des pertes des activités surfaciques et massiques qui sont les conséquences du décrochage d'un grand nombre de NPs de Pt dû à la dégradation importante de l'aérogel de carbone. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA présente un comportement semblable au Pt/CA avec un pourcentage de perte d'activité massique proche. Dans ce cas, le revêtement de dioxyde d'étain n'apporte pas de réelles améliorations. Pour les électrocatalyseurs Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA, les pertes observées sont très significatives. Comme dit précédemment lors des analyses des voltamétries cycliques sous argon (*cf.* Figure 110, p.196), il semble que le revêtement de SnO₂ aussi évolue dans ces conditions sévères avec une dissolution de l'élément Sn dans l'électrolyte. Cela entrainerait une restructuration du support avec la formation d'un film amorphe moins conducteur. Pour l'échantillon Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA, cette évolution déconnecterait d'un point de vue électrique les seules NPs de Pt initialement connectées. Ceci se traduit par une chute importante des activités catalytiques (99 % de perte). Dans le cas du

Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA, ce phénomène peut être accompagné par une dégradation importante des zones de carbones non revêtues, entraînant une perte des NPs de Pt.

De même que pour le protocole P1, des caractérisations physico-chimiques ont été effectuées sur ces quatre électrocatalyseurs à la fin du protocole P2. La Figure 114 présente des clichés MET représentatifs des quatre échantillons, ainsi que l'évolution de leur distribution de taille des NPs de Pt. Les valeurs de la taille moyenne de ces NPs de Pt sont fournies dans le Tableau 51. Pour cela, des tailles de NPs de Pt ont été mesurées sur, au minimum, une dizaine de clichés.



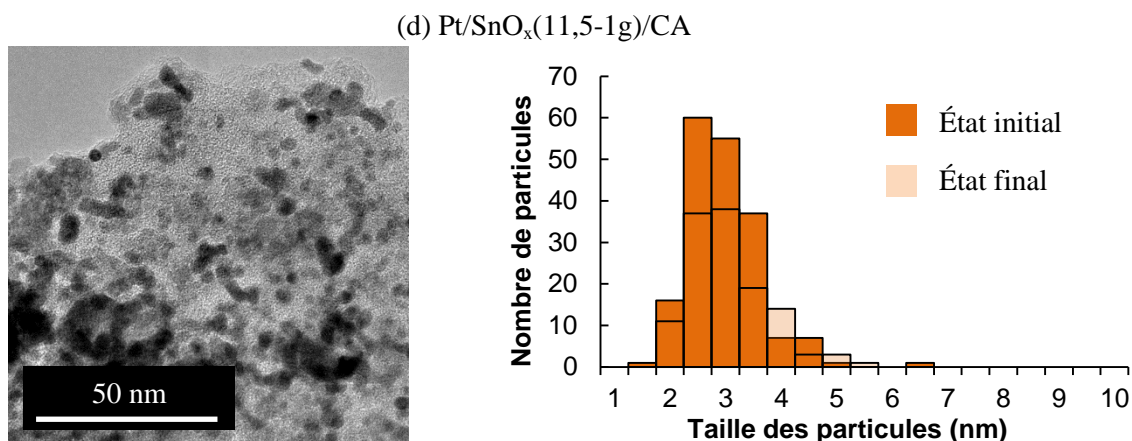


Figure 114 Clichés MET (partie gauche) avec les distributions de taille des NPs de Pt initiales et finales (post P2) (partie droite) des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Échantillon	dn initial (nm)	dn post P2 (nm)
Pt/CA	2,1 ± 0,6	3,0 ± 0,6
Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA	2,6 ± 1,0	2,8 ± 0,5
Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA	3,0 ± 1,0	2,9 ± 0,7
Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA	2,7 ± 0,7	2,8 ± 0,5

Tableau 51 Valeurs moyennes des tailles des NPs de Pt initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

Pour les quatre électrocatalyseurs, la valeur moyenne de taille des particules n'évolue peu et est de l'ordre de 3 nm. Sur les différents échantillons, le nombre d'agglomération est plus important, ce qui est une autre conséquence de la destruction du support. En effet, dans ce cas, les NPs de Pt restant sur les supports ont tendance à se rapprocher et à former des agglomérats [438]. Pour l'électrocatalyseur Pt/CA, la distribution de taille des NPs de Pt est plus large et se décale vers les plus grandes tailles ; il semble dans ce cas que la dégradation du carbone soit accompagnée par des phénomènes de coalescence et de murissement d'Ostwald. Pour finir, on retrouve sur cet échantillon des petites zones localement graphitisées. Pour les trois autres échantillons, les distributions de taille des NPs de Pt n'évoluent quasiment pas. Ceci met en évidence que les interactions entre les NPs de Pt et le support sont différentes avec la présence de SnO₂. Cette stabilité semble aussi montrer qu'un nombre important de NPs de Pt sont isolées électriquement.

Pour finir, de la spectroscopie Raman a été effectuée sur ces quatre échantillons après les 1000 cycles du protocole P2. La Figure 115 présente l'évolution des valeurs de la taille moyenne dans le plan des cristallites de carbone (L_a) des quatre électrocatalyseurs.

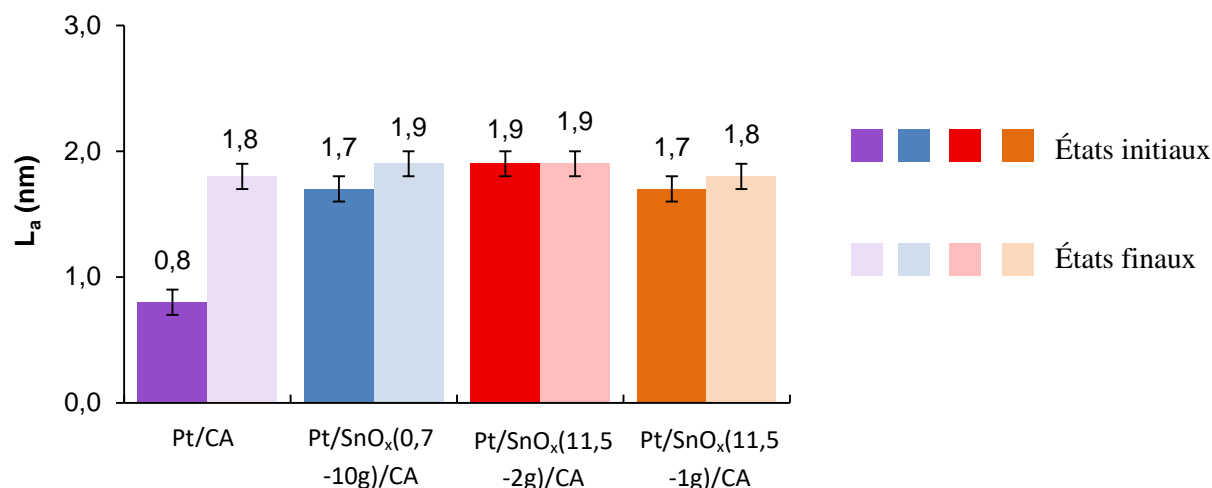


Figure 115 Valeurs des L_a initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA

La valeur finale du L_a de l'électrocatalyseur Pt/CA est plus importante que celle initiale. Ceci est dû à la destruction des parties les plus amorphes de l'aérogel de carbone. A noter que la valeur du L_a obtenue à la fin du protocole P2 est plus faible que celle obtenue après le protocole P1 (1,8 vs. 3,3). Ceci peut être expliqué par les conditions du protocole P2 qui sont assez sévères pour pouvoir attaquer les zones les plus organisées, mêmes si certaines restent localement visibles via les clichés MET. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA présente une valeur finale de L_a relativement proche de celle du Pt/CA. Avec les comportements de voltamétries cycliques sous argon identiques et les pertes de surface spécifique de platine, il semble que le support SnO_x(0,7-10g)/CA subit les mêmes dégâts que l'aérogel de carbone brut. Dans ce cas, le revêtement de SnO₂ peu couvrant et peu homogène (*cf.* la partie Chapitre V - 5, p.158) n'est logiquement pas assez efficace pour protéger l'aérogel de carbone. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA présente aussi peu d'évolution de la valeur du L_a . Cette stabilité peut être expliquée par l'isolation électrique des NPs de Pt via le revêtement couvrant peu conducteur. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA avec un support dont le revêtement n'est pas totalement couvrant, présente aussi des valeurs de L_a initiales et finales proches. Cette stabilité peut être expliquée à la fois par la dégradation des parties amorphes et plus structurés du carbone non revêtu (valeur du L_a finale égale à celle finale mesurée sur le Pt/CA) mais aussi par l'isolation électrique des NPs de Pt via le revêtement peu conducteur.

En conclusion, le test de vieillissement accéléré « Start/Stop protocol » (protocole P2) a permis de mettre en avant le comportement des différents électrocatalyseurs dans des conditions se rapprochant des phases démarrage/arrêt que peuvent subir les piles à combustible de type PEM. Les conditions sévères de ce test ont entraîné à chaque fois des dégradations importantes des supports, se traduisant par une grande perte de NPs de Pt. Ainsi, à la fin du protocole P2, les pourcentages de perte de la surface spécifique de platine, des activités surfaciques et massiques sont conséquentes et ce quel que soit l'électrocatalyseur étudié. Pour le Pt/SnO_x(0,7-10g)/CA, les pertes de la surface spécifique du platine observées sont du même ordre de grandeur que celles du Pt/CA. Pour les électrocatalyseurs Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA, les pourcentages de perte sont encore plus importants, ce qui montre que les revêtements proposés ne permettent non seulement pas d'augmenter la durabilité des supports mais ils peuvent au contraire avoir un effet négatif. L'échantillon Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA semble mettre en avant une évolution du revêtement SnO₂ lors de ce test agressif.

3. Conclusion

Ce chapitre a présenté les synthèses et les caractérisations (physico-chimiques et électrochimiques) d'électrocatalyseurs. Quatre supports différents (aérogels de carbone brut ou revêtus) ont été utilisés pour ces synthèses afin d'étudier à la fois l'influence de la présence du revêtement, sa qualité (caractère homogène et couvrant) et sa quantité sur la dispersion des nanoparticules de platine, sur les performances initiales des électrocatalyseurs et leur durabilité en électrode tournante en milieu acide (HClO_4 à 0,1 M). Pour cela deux tests de vieillissement accéléré (« Load protocol » et « Start/Stop protocol ») ont été réalisés.

Des dépôts de nanoparticules de platine ont été effectués sur ces différents supports via une méthode polyol modifiée. Cette étude a permis de mettre en avant l'influence des caractéristiques texturales (valeurs de la surface spécifique, porosité) mais aussi la nature chimique du support (SnO_2 vs. C) sur les caractéristiques du dépôt des NPs de Pt. En effet, la dispersion de ces nanoparticules de platine sur l'aérogel de carbone CA brut est homogène avec très peu d'agglomérations. A l'inverse, la synthèse sur le support $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ (aérogel de carbone présentant le meilleur revêtement) entraîne un dépôt de nanoparticules mal dispersées et qui ont tendance à s'agglomérer entre elles. Les électrocatalyseurs synthétisés par cette méthode ont tous été retenus pour être testés en électrode tournante. Une méthode de dépôt de nanoparticules de platine par voie plasma a aussi été évaluée sur l'aérogel de carbone brut et l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$. Malheureusement, la transformation du précurseur en platine métallique est incomplète et est accompagnée de l'apparition des composés intermétalliques PtSn et Pt_3Sn . De plus, la présence locale d'éléments métalliques (fer et chrome) provenant de la dégradation des parois internes du réacteur est détectée ; il a donc été décidé qu'aucun électrocatalyseur synthétisé par la méthode plasma ne serait testé en électrode tournante.

Le test de vieillissement accéléré « Load protocol » (protocole P1) a mis en avant le comportement des différents électrocatalyseurs dans des conditions se rapprochant de celles de fonctionnement « normales » des piles à combustible de type PEM. Il est montré que même dans ces conditions peu sévères, l'aérogel de carbone non revêtu se dégrade à cause de sa très faible organisation. Les électrocatalyseurs synthétisés à partir de supports avec des revêtements de qualité moyenne ($\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$) présentent de meilleurs résultats avec des pertes de surface spécifique de platine et d'activités massiques moins importantes. De plus, l'électrocatalyseur $\text{Pt}/\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$ présente des nanoparticules de platine relativement stables à la fin du protocole P1. Cet échantillon présente un comportement intéressant montrant une influence positive du revêtement (même s'il n'est pas totalement couvrant) sur la durabilité de l'électrocatalyseur dans des conditions de fonctionnement « normales » des piles à combustible de type PEM. A l'inverse, l'électrocatalyseur $\text{Pt}/\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$, présentant le revêtement de SnO_2 le plus homogène et couvrant, montre de mauvaises activités catalytiques initiales dues à une conductivité électrique du support trop faible, isolant un grand nombre de NPs de Pt.

Le test de vieillissement accéléré « Start/Stop protocol » a mis en avant le comportement des différents électrocatalyseurs dans des conditions se rapprochant des phases démarrage/arrêt que peuvent subir les piles à combustible de type PEM. Les conditions sévères de ce test ont entraîné à chaque fois des dégradations importantes des supports. Ainsi, à la fin du protocole P2, les pourcentages de perte de la surface spécifique de platine, des activités surfaciques et massiques sont conséquentes et ce quel que soit l'électrocatalyseur étudié. Dans ce cas, les revêtements proposés ne permettent pas de limiter les pertes des activités catalytiques. Pour certains échantillons ($\text{Pt}/\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et $\text{Pt}/\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$), ces pertes semblent au contraire encore plus

importantes. L'échantillon Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA semble même mettre en avant une évolution du revêtement SnO₂ lors de ce test agressif. Ainsi, les revêtements proposés (pas assez couvrants pour les uns ou trop isolants et pas totalement stables pour les autres) n'apportent pas de réelles améliorations pour l'application de support de catalyseurs pour les piles à combustibles de type PEM.

Conclusion générale - Perspectives

Ces travaux de thèse portent sur les supports de catalyseur cathodiques pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFCs). De nos jours, ils sont principalement fabriqués à partir de noirs de carbone. Le chapitre bibliographique (Chapitre I) a entre autres mis en avant l'instabilité de ce type de matériaux dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs (80°C, environnement humide et acide, tension de cellule proche de 1 V). De plus, des phénomènes de courant inverse peuvent intervenir lorsque l'anode est en contact avec de l'oxygène (phases d'arrêt/démarrage, manque local d'hydrogène, ...). Les différents mécanismes de dégradation présentés peuvent entraîner des changements irréversibles dans la nature même du carbone. D'un point de vue chimique, la formation de nouvelles fonctions à la surface du carbone diminue ses propriétés hydrophobes (pouvant augmenter les pertes diffusives ou voire même entraîner le noyage de la pile). La présence de ces nouvelles fonctions de surface peut aussi amener à une diminution de la conductivité électrique du support. Pour finir, elle change la morphologie du carbone avec les phénomènes d'effondrements locaux pouvant s'accompagner d'une perte de nanoparticules de catalyseur (généralement du platine). Elles se retrouvent isolées d'un point de vue électrique ce qui diminue la surface spécifique active de platine. Il a aussi été remarqué que le platine pouvait évoluer en fonction des potentiels appliqués (migration et coalescence, dissolution suivie d'un murissement d'Ostwald ou d'une réprécipitation dans l'ionomère et la membrane, passivation). Ces différentes modifications entraînent une baisse irréversible des performances des piles à combustible de type PEM et accélèrent leurs vieillissements. Pour l'application transport, la durabilité des PEMFCs n'est pas suffisante pour pouvoir concurrencer les moteurs thermiques. Il est donc indispensable d'augmenter la résistance des supports de catalyseur afin d'augmenter la durabilité des PEMFCs. Actuellement, différentes options sont envisagées afin d'augmenter la durée de vie des supports de catalyseurs, soit en gardant le carbone (graphitisation, fluoration) ou en le remplaçant (polymères organiques conjugués, borures, carbures, nitrures de métal de transition, aérogels bimétalliques, oxydes métalliques). Moins étudiée dans la littérature, la synthèse d'un revêtement d'une épaisseur de quelques nanomètres par un élément stable à la surface du carbone semble être une solution viable car elle pourrait associer la morphologie et les propriétés électriques du carbone avec la stabilité thermodynamique de l'élément du revêtement. Au vu des premiers résultats encourageants sur ce sujet recensés dans la bibliographie, il a été choisi pour ces travaux de thèse d'effectuer un revêtement de dioxyde d'étain SnO₂ à la surface de carbone.

Ce manuscrit présente le travail effectué au cours de cette thèse. Le Chapitre I fait un état de l'art du sujet. Le Chapitre II présente les moyens de caractérisation utilisés et les protocoles employés. Puis sont décrites les étapes de synthèse et de caractérisations des différents types de carbones utilisés (Chapitre III), des premiers revêtements de SnO₂ (Chapitre IV) suivi de leurs optimisations (Chapitre V). Pour finir, les synthèses et les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des électrocatalyseurs initiaux et après vieillissement ont été étudiées dans le Chapitre VI.

Chaque type de carbone possède des caractéristiques physico-chimiques qui lui sont propres. C'est pourquoi choisir plusieurs types de carbone permet d'avoir un panel de textures et de structures amenant à la synthèse d'électrocatalyseurs avec des caractéristiques différentes. Un carbone avec une grande surface spécifique permet d'obtenir de bonnes dispersions de nanoparticules de platine et ce même pour des chargements importants tandis qu'un carbone avec une structure plus organisée présentera une meilleure résistance face aux phénomènes de corrosion. Quatre types de carbone différents ont été utilisés dans ces travaux de thèse : des nanotubes NTs, deux noirs CBe et CBs et un

aérogel CA. A noter qu'un prétraitement acide a été effectué sur les nanotubes de carbones (NTs+pré) dans le but d'éliminer les impuretés (résidus catalytiques) et les carbones amorphes, de créer de nouveaux défauts de surface servant de points d'ancrages et de fonctionnaliser la surface des nanotubes afin de favoriser leur dispersion en milieu aqueux. A travers les caractérisations physico-chimiques et électriques, des liens logiques sont apparus entre les différentes propriétés des carbones bruts. Le noir de carbone CBs, qui est le carbone le plus organisé, présente une surface spécifique et un volume poreux total plus faibles que les carbones moins organisés (CBe et CA). De plus, le pourcentage atomique en oxygène est plus faible est observé sur le CBs qui possède donc moins de groupements oxygénés à sa surface. La comparaison des caractéristiques des nanotubes bruts (NTs) et ceux prétraités (NTs+pré) permet de juger de l'impact du prétraitement sur leurs propriétés physico-chimiques et électriques. Tout d'abord, le prétraitement n'a pas ou très peu d'influence sur la morphologie et la structure des nanotubes. Cependant, il permet d'éliminer une partie des résidus catalytiques (une perte de 20% d'alumine Al_2O_3 a été constaté). Un prétraitement plus agressif aurait pu éliminer plus de résidus mais aurait modifié plus largement la structure du carbone en créant plus de défauts de surface ce qui l'aurait rendu plus vulnérable au phénomène de corrosion. Pour finir, la présence de nouveaux groupements de surface a pour conséquence de diminuer la conductivité électrique du matériau. Ces connaissances sur les propriétés intrinsèques des différents types de carbone seront utiles voire indispensables pour la suite de notre étude.

Les premiers revêtements de SnO_2 à la surface des différents types de carbone ont été effectués et caractérisés. L'objectif est de créer un revêtement fin (seulement quelques nanomètres d'épaisseur) de dioxyde d'étain le plus homogène et couvrant possible afin d'avoir une percolation électrique entre le carbone et les nanoparticules de platine tout en protégeant au maximum la surface des carbones. Les premiers revêtements ont été effectués en suivant le protocole proposé par Zettl et Han [361]. Les différentes caractérisations effectuées sur les échantillons SnO_2/NTs et $SnO_2/NTs+pré$ ont mis en évidence l'influence positive du prétraitement des nanotubes sur la qualité des revêtements (homogénéité et caractère couvrant). En effet, le revêtement de l'échantillon $SnO_2/NTs+pré$ est plus homogène et couvrant. Il présente aussi moins de blocs de SnO_2 indépendants de la surface des nanotubes, inutiles voire néfastes pour notre application. Pour la suite de l'étude, il a donc été décidé d'utiliser les nanotubes de carbone ayant subi un prétraitement (NTs+pré) et d'abandonner les NTs bruts. Des revêtements de nanoparticules de SnO_2 ont alors été effectués sur les différents types de carbone (CBe, CBs, NTs+pré et CA). Cette méthode permet d'obtenir des revêtements de type granulaires avec des nanoparticules de SnO_2 avec un diamètre inférieur à 5 nm. Ces premiers revêtements restent cependant inhomogènes et peu couvrants. De plus, tous les échantillons observés possèdent des blocs de dioxyde d'étain indépendants de la surface des carbones. Les échantillons SnO_2/CBe , $SnO_2/NTs+pré$ et SnO_2/CA semblent présenter des revêtements très proches en terme de quantité ou de qualité. A l'inverse, les propriétés intrinsèques du CBs (haut degré d'organisation, peu de groupements oxygénés de surface) ne permettent pas d'obtenir une bonne affinité entre le carbone et le milieu réactionnel. Ceci se traduit par un revêtement moins présent et très peu couvrant. Dans tous les cas, ces premiers revêtements ont été jugés de qualité insuffisante pour la suite de l'étude.

L'optimisation des revêtements a été effectuée en étudiant l'influence de deux paramètres : (i) la valeur du pH du milieu réactionnel influençant les interactions électrostatiques entre la surface des carbones et les espèces du milieu réactionnel et (ii) la quantité de précurseur $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Les différents mécanismes de formation du SnO_2 à partir du $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ en milieu aqueux en fonction de la valeur du pH ont été présentés. Malgré les questions restant autour de ces mécanismes, il s'avère la valeur du pH du milieu régit ces mécanismes en favorisant l'apparition d'espèces intermédiaires. Pour les pH les plus acides et en présence de HCl, les cations Sn^{2+} sont stables ; ils viennent dans ce cas se

déposer à la surface du carbone et commencer la nucléation du dioxyde d'étain. Une augmentation de la valeur du pH favorise la formation d'hydroxydes d'étain (Sn(OH)_2 voire Sn(OH)_4) dans le milieu qui viennent se déposer à la surface des carbones pour se transformer en SnO_2 . Si la valeur du pH n'est pas contrôlée il est possible de se trouver dans un milieu où cohabitent ces deux mécanismes. Pour finir, une valeur de pH trop élevée entraîne la formation des ions Sn(OH)_6^{2-} . Des mesures pour connaître les PZC des différents carbones ont été effectuées. En plus de présenter une nouvelle fois l'influence du prétraitement sur la chimie de surface des nanotubes de carbone, cette mesure nous a permis de mettre en avant les interactions répulsives entre la surface des différents types de carbone et les espèces du milieu réactionnel dans les conditions du revêtement de référence (présence des cations Sn^{2+} et de charges positives à la surface des carbones). Il a alors été décidé de modifier la valeur du pH du milieu réactionnel et de passer à une valeur supérieure à celle des PZC des différents types de carbone. En se plaçant dans ces conditions, il a été possible d'obtenir des interactions électrostatiques attractives permettant d'obtenir des revêtements beaucoup plus présents et couvrants. Dans ce cas, il est alors possible d'ajuster la quantité de précurseur à la surface spécifique de façon à théoriquement obtenir une monocouche d'une épaisseur de quelques nanomètres et qui ne bouche pas totalement la porosité du carbone. Cela permet aussi de diminuer le coût de la synthèse en économisant des quantités non négligeables de précurseur. Néanmoins même si ces deux paramètres ont une grande influence sur les revêtements, les différentes caractérisations physico-chimiques ont montré que la structure du carbone et leur chimie de surface jouent aussi des rôles prépondérants. Pour les carbones les plus organisés (NTs+pré et CBs), un prétraitement semble nécessaire. Un nombre suffisant de défauts de surface est indispensable à la nucléation des nanoparticules de SnO_2 ou au dépôt des hydroxydes d'étain (suivant la valeur du pH du milieu réactionnel) à la surface du carbone. De plus, l'accroissement du caractère hydrophile via la formation de nouveaux groupements de surface permet d'augmenter le contact entre le carbone et les espèces contenues dans le milieu réactionnel et favorise ainsi la formation du revêtement.

L'étude sur les nanotubes a permis d'obtenir des échantillons avec des revêtements homogènes et couvrants, cependant il a été nécessaire de garder une quantité de précurseur en large excès afin de contrecarrer le nombre insuffisant de défauts de surface malgré le prétraitement effectué. Celle sur le noir de carbone CBe n'a pas amenée à la synthèse d'un revêtement intéressant. La quantité de matière nécessaire et suffisante adaptée aux caractéristiques de ce carbone n'a pas été trouvée dans le temps de l'étude. L'étude sur le noir de carbone CBs a mis en avant l'inhomogénéité des revêtements due aux caractéristiques intrinsèques de ce noir de carbone. Effectuer un prétraitement semble obligatoire pour obtenir un revêtement répondant à nos critères. Pour finir, l'étude sur le CA a mis en avant un échantillon avec un revêtement intéressant : $\text{SnO}_x(11,5\text{-}2\text{g})/\text{CA}$. Le seul défaut de cet échantillon est sa faible conductivité électrique.

Au vu de ces résultats, il a été décidé de sélectionner plusieurs composites à base d'aérogel de carbone revêtu pour servir de base à la synthèse d'électrocatalyseurs. Les objectifs sont d'étudier l'influence de ces différents revêtements (i) sur la dispersion des dépôts de nanoparticules de platine (NPs de Pt), (ii) sur les performances électrochimiques initiales et (iii) sur la durabilité des électrocatalyseurs testés en électrode tournante en milieu liquide. A titre de comparaison, un électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone CA brut a aussi été synthétisé. L'aérogel de carbone possède l'avantage d'avoir une texture tridimensionnelle particulièrement adaptable pour l'application support de catalyseur des piles à combustible de type PEM ; mais ce type de carbone a l'inconvénient d'avoir une plus faible tenue à face aux phénomènes de corrosion. Cette étude est donc particulièrement pertinente sur ce type de matériau. Le dépôt de nanoparticules de platine a été effectué via une méthode de polyol modifiée. Le dépôt de platine sur l'aérogel de carbone entraîne une

dispersion des NPs de Pt correcte centrée sur 2 nm, alors que celle sur un revêtement de SnO₂ homogène et couvrant entraîne un dépôt de NPs de Pt mal dispersées où les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer entre elles, chose qui avait déjà été observée dans la littérature à la surface de SnO₂ dopé à l'antimoine Sb. En parallèle, des dépôts de NPs de Pt via une méthode plasma ont été effectués sur l'aérogel de carbone brut et sur le SnO_x(11,5-2g)/CA. Des NPs de Pt ont été obtenus sur le CA brut alors qu'un mélange de NPs de Pt et de composés intermétalliques PtSn et Pt₃Sn est observé sur le composite. Quelles que soient les conditions utilisées, il n'a pas été possible d'obtenir une transformation complète du précurseur en platine métallique. Pour l'instant, le caractère fortement inhomogène, la présence locale de polluants métalliques ainsi que la formation des composés intermétalliques PtSn et Pt₃Sn, ne permettent pas d'effectuer une étude correcte sur les propriétés électrochimiques. C'est pourquoi, il a été décidé de ne caractériser aucun électrocatalyseur synthétisé via la méthode plasma en électrode tournante.

Les caractérisations en électrode tournante en milieu liquide (HClO₄ à 0,1 M) ont été effectuées sur les différents électrocatalyseurs afin de connaître leurs performances électrochimiques initiales. Par la suite, ces électrocatalyseurs ont subi deux tests de vieillissement accéléré : le « Load protocol » (protocole P1) simulant le fonctionnement dit classique d'une pile à combustible de type PEM et le « Start/Stop protocol » simulant des phases de démarrage/arrêt d'une pile à combustible de type PEM.

Le test de vieillissement accéléré « Load protocol » a montré que même dans des conditions peu sévères, l'aérogel de carbone non revêtu se dégrade à cause de sa très faible organisation. L'échantillon SnO_x(11,5-2g)/CA est l'échantillon présentant le revêtement de SnO₂ le plus homogène et couvrant. L'électrocatalyseur synthétisé à partir de ce support (Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA) montre de mauvaises activités catalytiques initiales dues à une conductivité électrique trop faible, isolant un grand nombre de NPs de Pt. L'électrocatalyseur Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA présente des nanoparticules de platine relativement stables à la fin du protocole P1. Cet échantillon présente un comportement intéressant montrant une influence positive du revêtement (même s'il n'est pas totalement couvrant) sur la durabilité de l'électrocatalyseur dans des conditions de fonctionnement « normales » des piles à combustible de type PEM.

Les conditions sévères du « Start/Stop protocol » ont entraîné à chaque fois des dégradations importantes des supports. Ceci s'est traduit par une perte importante de la surface spécifique de platine actif et des activités catalytiques. Dans ce cas, les revêtements proposés ne permettent pas de limiter ces pertes. Pour certains échantillons (Pt/SnO_x(11,5-2g)/CA et Pt/SnO_x(11,5-1g)/CA), elles sont au contraire encore plus importantes. Ainsi, les électrocatalyseurs testés n'ont pas montré de signes encourageants vis-à-vis d'une augmentation de la durabilité des supports dans ces conditions sévères.

Un certain nombre d'études complémentaires peuvent être apportées pour compléter ces travaux de thèse. Au niveau de la synthèse des revêtements, effectuer une étape de prétraitement sur le noir de carbone CBs comme celle effectuée sur les nanotubes permettrait d'obtenir un carbone plus homogène et moins hydrophobe. Dans ces conditions, il pourrait être possible d'obtenir des revêtements plus homogènes et de meilleure qualité. L'étude sur le noir de carbone CBe serait à terminer, la quantité de précurseur étant à affiner afin d'obtenir un revêtement fin et couvrant. Les travaux sur la compréhension des mécanismes, notamment sur la cinétique de formation du SnO₂, en fonction de la valeur du pH du milieu réactionnel sont à compléter. Ces mécanismes sont complexes et certains phénomènes ne sont pas encore totalement compris. Par exemple, aucune information sur le changement du degré d'oxydation des cations Sn²⁺ en milieu acide pour former le SnO₂ n'est donnée dans la littérature. Une étude annexe sur les paramètres d'un traitement thermique (atmosphère,

température, durée du traitement) permettrait d'accélérer la transformation des revêtements d'hydroxydes d'étain en dioxyde d'étain tout en contrôlant l'augmentation de la taille finale des nanoparticules du revêtement. De plus, une étude sur le protocole du revêtement pour diminuer l'épaisseur du revêtement de SnO₂ pourrait aussi être effectuée afin de favoriser la percolation électrique entre le support carboné et les nanoparticules de platine. Si aucune amélioration n'est visible après cette étude, le dopage du dioxyde d'étain (avec les éléments antimoine Sb, niobium Nb, tantale Ta ou vanadium V) pourrait être réalisé afin d'obtenir des matériaux avec une conductivité électrique suffisante pour l'application visée. Au niveau du dépôt de nanoparticules de platine via la méthode plasma, une première étude de faisabilité a montré qu'il était possible de faire des dépôts de NP de Pt mais de nombreuses améliorations restent à faire en termes de préparation du mélange précurseur-support, de conception du réacteur et de définition des paramètres opératoires afin de favoriser au maximum une transformation homogène du précurseur en nanoparticules de platine de taille d'environ 3 nm.

Index des figures

Figure 1 Principales méthodes de production d'hydrogène par sources énergétiques [12]	20
Figure 2 Applications des piles à combustible par domaines de puissance et par types de pile – inspirée de la bibliographie [37]	23
Figure 3 Schéma d'un stack d'une pile à combustible de type PEM [46]	24
Figure 4 Exemple d'un système global d'une pile à combustible de type PEM (500 W, application portable) [47]	25
Figure 5 Schéma d'un AME	26
Figure 6 Cliché MET montrant le triple contact Ionomère/Platine/Carbone [48]	26
Figure 7 Évolution du prix du platine (€/kg _{Platine}) entre 2007 et 2017 [65]	27
Figure 8 Structure du Nafion® [86]	29
Figure 9 Courbe de polarisation d'une AME commerciale TEC10E40 (courbe noire) obtenue sur banc monocellule. La courbe noire représente la tension de la cellule mesurée, la courbe verte représente la tension de cellule avec seulement les pertes cinétiques et la courbe orange représente la tension de cellule avec les pertes cinétiques et ohmiques	32
Figure 10 Mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène [113]	33
Figure 11 États en 2015 (traits bleus) et objectifs pour 2020 des piles à combustible pour l'application automobile. Les prix ont été calculés sur la base d'une production de 500 000 modèles par an [1]	34
Figure 12 Composés stables pour le système métal-H ₂ O dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs [120]	37
Figure 13 Schéma représentant la corrosion du carbone lors du mécanisme de courant inverse [143]	40
Figure 14 Schéma des différentes étapes du mécanisme de formation de la couche de passivation à la surface du platine [170]	42
Figure 15 Schéma récapitulatif des transformations subies par le platine en fonction du potentiel de travail appliqué	43
Figure 16 Structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites [205]	47
Figure 17 Illustration des différentes étapes de la réaction de gélification entre le résorcinol et le formaldéhyde [240]	51
Figure 18 Réseau tridimensionnel obtenu lors de l'étape de gélification [240]	52
Figure 19 Composés stables pour le système métal-H ₂ O dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs [119]	58
Figure 20 Maille élémentaire de la structure rutile de l'oxyde d'étain [313]	61
Figure 21 Schéma représentant les différentes étapes de la synthèse d'un aérogel de carbone	69
Figure 22 Protocoles de synthèse des revêtements sur carbone en milieu acide et basique	71
Figure 23 Formule du précurseur Pt(acac) ₂	73
Figure 24 Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts de nanoparticules de platine via la méthode plasma	74
Figure 25 Schéma représentant le passage de l'arc électrique au voisinage de la poudre à traiter dans la partie basse du réacteur	75
Figure 26 Distributions de la taille de pores du noir de carbone ENSACO350G obtenu par la méthode BJH en prenant la branche d'adsorption ou de désorption	78
Figure 27 Les électrodes de cuivre et le corps en Téflon utilisés lors des mesures de conductivité électrique	82
Figure 28 Montage global utilisé pour les mesures de conductivité électrique	82
Figure 29 Photographie de la cellule électrochimique	84

Figure 30 Courbe de voltamétrie cyclique obtenue sous argon à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 20 mV.s^{-1} dans un électrolyte de $0,1 \text{ M}$ de HClO_4 à 25°C sur un électrocatalyseur de Pt/ ENSACO350G	86
Figure 31 Courbe de voltamétrie cyclique obtenue sous oxygène à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s^{-1} dans un électrolyte de $0,1 \text{ M}$ de HClO_4 à 25°C sur un électrocatalyseur de Pt/ ENSACO350G	88
Figure 32 Cycles réalisés lors de l'AST « Load protocol » (P1).....	89
Figure 33 Cycles réalisés lors de l'AST « Start/Stop protocol » (P2)	89
Figure 34 Clichés MEB (à gauche) et MET (à droite) des carbones (a) CBe, (b) CBs, (c) NTs, (d) NTs+pré et (e) CA.....	95
Figure 35 Isothermes de sorption d'azote à 77 K après un dégazage à 90°C des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA	96
Figure 36 Distribution de taille de pores des échantillons (a) CBe, (b) CBs, (c) NTs, (d) NTs+pré et (e) CA	97
Figure 37 Diagrammes DRX des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA.....	99
Figure 38 Spectres obtenus par spectroscopie Raman des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA : (a) spectres entiers, (b) agrandissement au voisinage des pics G et D2	100
Figure 39 Suivi thermogravimétrique sous air (a) des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA, (b) des échantillons NTs et NTs+pré en enlevant les pertes liées à l'eau physisorbée	101
Figure 40 Spectres FTIR des échantillons NTs, NTs+pré et NC7100	104
Figure 41 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA en exerçant une pression de (a) 0 t et (b) $0,5 \text{ t}$	105
Figure 42 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) SnO_2/NTs et (b) $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$	110
Figure 43 Cliché MEB effectué sur un bloc indépendant de la surface des nanotubes de carbone	111
Figure 44 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) SnO_2/NTs et (b) $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$..	111
Figure 45 Diagrammes DRX des échantillons SnO_2/NTs et $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$	112
Figure 46 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons SnO_2/NTs et $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$	113
Figure 47 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) SnO_2/CBe , (b) SnO_2/CBs , (c) $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$, (d) SnO_2/CA	115
Figure 48 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) SnO_2/CBe , (b) SnO_2/CBs , (c) $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$, (d) SnO_2/CA	116
Figure 49 Diagrammes DRX des échantillons SnO_2/CBe , SnO_2/CBs , $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$ et SnO_2/CA ...	117
Figure 50 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons SnO_2/CBe , SnO_2/CBs , $\text{SnO}_2/\text{NTs+pré}$ et SnO_2/CA	117
Figure 51 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurées sur les carbones (a) avant l'étape de revêtement à 0 t , (b) après l'étape de revêtement à 0 t , (c) avant l'étape de revêtement à $0,5 \text{ t}$ et (d) après l'étape de revêtement $0,5 \text{ t}$	119
Figure 52 Charges surfaciques d'un colloïde en fonction de la valeur de son PZC et du pH du milieu réactionnel.....	122
Figure 53 Mélange obtenu par ajout du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau en milieu (a) acide (ajout de HCl), (b) neutre et (c) basique (ajout de NaOH).....	125
Figure 54 Diagrammes DRX obtenus sur les poudres en milieu basique, neutre et acide	126
Figure 55 Spectres FTIR des échantillons $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et poudre en milieu acide	126
Figure 56 Schéma récapitulatif des espèces présentes dans le milieu réactionnel en fonction de la valeur de son pH	127
Figure 57 Valeur des PZC mesurés des CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA	128
Figure 58 Clichés MEB des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-1\text{g})/\text{NTs+pré}$, (b) $\text{SnO}_x(6,8-1\text{g})/\text{NTs+pré}$ et (c) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{NTs+pré}$	131
Figure 59 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, (b) $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et (c) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$	132

Figure 60 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, (b) $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et (c) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$	133
Figure 61 Diagrammes DRX des échantillons $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$	134
Figure 62 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons NTs+pré , $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$	135
Figure 63 Diagrammes DRX (a) des échantillons initiaux $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, (b) des résidus d'ATG du $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ après ATG	136
Figure 64 Diagrammes DRX des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T}$	137
Figure 65 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T}$	137
Figure 66 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons NTs+pré bruts, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(6,8-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$ en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t	139
Figure 67 Diagrammes DRX des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-vieilli}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T}$	140
Figure 68 Clichés MEB des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-vieilli}$ et $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{NTs+pré-T.T}$	141
Figure 69 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$	143
Figure 70 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$	144
Figure 71 Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K après un dégazage de 90°C des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$	145
Figure 72 Distribution de taille de pores des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$	146
Figure 73 Diagrammes DRX des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$	147
Figure 74 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons CBe, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$	148
Figure 75 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CBe brut, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBe}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBe}$ et $\text{SnO}_x(11,5-3\text{g})/\text{CBe}$ en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t	150
Figure 76 Clichés MEB des parties (a) sous-nageante et (b) sur-nageante de l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$	151
Figure 77 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$	152
Figure 78 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, (b) $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, (c) $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et (d) $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$	153
Figure 79 Cliché MEB d'un grain de l'échantillon $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$	154
Figure 80 Isothermes de sorption d'azote à 77K après un dégazage de 90°C des échantillons CBs, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$.	155
Figure 81 Distribution de taille de pores des échantillons CBs, $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$ et $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$	156
Figure 82 Diagrammes DRX des échantillons $\text{SnO}_x(11,5-10\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CBs}$, $\text{SnO}_x(11,5-0,6\text{g})/\text{CBs}$ et $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CBs}$	156

Figure 83 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CBs brut, SnO _x (0,7-10g)/CBs, SnO _x (11,5-0,6g)/CBs, SnO _x (11,5-1g)/CBs et SnO _x (11,5-10g)/CBs en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t.....	157
Figure 84 Clichés MEB à faible grandissement des échantillons (a) SnO _x (0,7-10g)/CA, (b) SnO _x (11,5-10g)/CA, (c) SnO _x (11,5-2g)/CA et (d) SnO _x (11,5-1g)/CA.....	159
Figure 85 Clichés MEB à fort grandissement des échantillons (a) SnO _x (0,7-10g)/CA, (b) SnO _x (11,5-10g)/CA, (c) SnO _x (11,5-2g)/CA et (d) SnO _x (11,5-1g)/CA.....	159
Figure 86 Isothermes de sorption d'azote à 77K après un dégazage de 90°C des échantillons CA, SnO _x (0,7-10g)/CA, SnO _x (11,5-10g)/CA, SnO _x (11,5-2g)/CA et SnO _x (11,5-1g)/CA.....	160
Figure 87 Distribution de taille de pores des échantillons CA, SnO _x (0,7-10g)/CA, SnO _x (11,5-10g)/CA, SnO _x (11,5-2g)/CA et SnO _x (11,5-1g)/CA.....	161
Figure 88 Diagrammes DRX des échantillons SnO _x (11,5-10g)/CA, SnO _x (11,5-2g)/CA, SnO _x (11,5-1g)/CA et SnO _x (0,7-10g)/CA.....	162
Figure 89 Suivi thermogravimétrique sous air des échantillons CA, SnO _x (0,7-10g)/CA, SnO _x (11,5-10g)/CA, SnO _x (11,5-2g)/CA et SnO _x (11,5-1g)/CA.....	163
Figure 90 Valeurs moyennes de conductivité électrique mesurée sur les échantillons CA brut, SnO _x (0,7-10g)/CA, SnO _x (11,5-10g)/CA, SnO _x (11,5-2g)/CA et SnO _x (11,5-1g)/CA en exerçant une masse de (a) 0 t et (b) 0,5 t.....	164
Figure 91 Clichés TEM (partie gauche) avec les distributions de tailles des NPs de Pt correspondantes (partie droite) des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA.....	171
Figure 92 Diagrammes DRX des échantillons Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA, Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA, Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA et Pt/CA.....	172
Figure 93 Schémas représentant (a) le passage de l'arc électrique au voisinage du mélange à traiter dans la partie basse du réacteur et (b) la montée de l'arc électrique le long du réacteur.....	174
Figure 94 Conductivités thermiques de l'argon et de l'hélium en fonction de la température (propriétés issues du logiciel TT Winner).....	175
Figure 95 Schéma représentant l'arc électrique restant au voisinage de la bougie.....	176
Figure 96 Lueur violacée détectée lorsque le gaz hélium est utilisé comme gaz plasmagène.....	176
Figure 97 Diagrammes DRX du précurseur Pt(acac) ₂ et des échantillons Pt(He-10min-233mA)/CA, Pt(He-10min-233mA)/CA et Pt(He-10min-233mA)/CA.....	177
Figure 98 Diagrammes DRX du précurseur Pt(acac) ₂ et des échantillons Pt(Ar-60min-207mA)/CA, Pt(Ar-30min-207mA)/CA et Pt(Ar-10min-207mA)/CA.....	178
Figure 99 Diagrammes DRX du précurseur Pt(acac) ₂ et des échantillons Pt(Ar-60min-207mA)/CA et Pt(Ar-60min-415mA)/CA.....	179
Figure 100 Diagrammes DRX du précurseur Pt(acac) ₂ et des échantillons Pt(Ar-60min-415mA)/SnO _x /CA, Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA et Pt(Ar-120min-266mA)/SnO _x /CA.....	181
Figure 101 Clichés MET des échantillons (a) Pt(Ar-60min-415mA)/SnO _x /CA, (b) Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA et (c) Pt(Ar-120min-266mA)/SnO _x /CA.....	182
Figure 102 Cliché TEM de l'échantillon Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA présentant la transformation inhomogène du précurseur Pt(acac) ₂ par le traitement plasma.....	183
Figure 103 Cartographie EDX des échantillons (a) Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA et (b) Pt(Ar-120min-266mA)/SnO _x /CA mettant en avant la présence d'impuretés de fer et/ou de chrome.....	184
Figure 104 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P1), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 20 mV.s ⁻¹ à 25°C dans un électrolyte (HClO ₄ à 0,1 M) saturé en argon, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA, (c) Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA et (d) Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA.....	187
Figure 105 Surfaces spécifiques de platine initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA, Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA et Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA.....	188

Figure 106 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P1), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) saturé en oxygène, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, (c) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et (d) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	189
Figure 107 Valeurs des activités (a) surfaciques et (b) massiques à $0,9 \text{ V vs. RHE}$ initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	190
Figure 108 Clichés MET (partie gauche) avec les distributions de taille des NPs de Pt initiales et finales (post P1) (partie droite) des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, (c) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et (d) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	193
Figure 109 Valeurs de L_a initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	194
Figure 110 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P2), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) saturé en argon, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, (c) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et (d) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	196
Figure 111 Surfaces spécifiques de platine initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$ et Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$	197
Figure 112 Courbes de voltamétries cycliques initiales et finales (post P2), enregistrées avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C dans un électrolyte (HClO_4 à $0,1 \text{ M}$) saturé en oxygène, des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, (c) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et (d) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	198
Figure 113 Valeurs des activités (a) surfaciques et (b) massiques à $0,9 \text{ V vs. RHE}$ initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	199
Figure 114 Clichés MET (partie gauche) avec les distributions de taille des NPs de Pt initiales et finales (post P2) (partie droite) des échantillons (a) Pt/CA, (b) Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, (c) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et (d) Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	201
Figure 115 Valeurs des L_a initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/ $\text{SnO}_x(0,7-10\text{g})/\text{CA}$, Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-2\text{g})/\text{CA}$ et Pt/ $\text{SnO}_x(11,5-1\text{g})/\text{CA}$	202

Index des tableaux

Tableau 1 Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène dans le secteur industriel [2]	18
Tableau 2 Production annuelle d'hydrogène par source [12].....	19
Tableau 3 Différents types de piles à combustible avec leurs principales caractéristiques.....	22
Tableau 4 Détails de l'état en 2015 et des objectifs fixés pour 2020 des piles à combustible de type PEM pour l'application automobile [1] – (a) après le test de vieillissement accéléré avec des cycles rectangulaires de 6 s entre 0,6 et 0,95 V vs. RHE à 80°C, (b) après le test de vieillissement accéléré avec des cycles triangulaires de 6 s entre 1,0 et 1,5 V vs. RHE à 80°C	35
Tableau 5 Principaux procédés de synthèse de noirs de carbone	46
Tableau 6 Exemples de supports de catalyseurs commerciaux en noirs de carbone.....	48
Tableau 7 Principaux procédés de fabrication des nanotubes carbone	49
Tableau 8 Conditions supercritiques du CO ₂ et de l'H ₂ O	52
Tableau 9 Synthèse de revêtements de SnO ₂ à la surface de différents types de carbone.....	63
Tableau 10 Modes de vibrations pouvant être observés sur des supports carbonés par spectroscopie Raman – tableau issu de la source [388].....	79
Tableau 11 Nomenclature utilisée dans ce manuscrit pour les différents types de carbone.....	93
Tableau 12 Caractéristiques texturales des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA	97
Tableau 13 Surface spécifique des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA pour des températures de dégazage de 90°C et 350°C.....	98
Tableau 14 Valeurs des L _a des échantillons obtenues par spectroscopie Raman via la formule de Knight et White [389]	100
Tableau 15 Pourcentage massique final des échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA issu des analyses thermogravimétriques.....	102
Tableau 16 Pourcentage atomique des éléments détectés sur les différents carbones par énergie dispersive en rayon X (EDX).....	102
Tableau 17 Pourcentage atomique des éléments détectés sur les différents carbones par spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	103
Tableau 18 Récapitulatif des caractérisations physico-chimiques et électriques effectuées sur les échantillons CBe, CBs, NTs, NTs+pré et CA.....	106
Tableau 19 Nomenclature pour les nanotubes de carbone NC7000 bruts et prétraités revêtus de nanoparticules de SnO ₂ via le protocole de référence.....	110
Tableau 20 Caractéristiques des échantillons SnO ₂ /NTs et SnO ₂ /NTs+pré à la fin des analyses thermogravimétriques	113
Tableau 21 Nomenclature utilisée pour les différents types de carbone revêtus via le protocole de référence.....	115
Tableau 22 Caractéristiques des échantillons SnO ₂ /CBe, SnO ₂ /CBs, SnO ₂ /NTs+pré et SnO ₂ /CA issues des analyses thermogravimétriques	118
Tableau 23 Propriétés physico-chimiques des produits SnCl ₂ .2H ₂ O et HCl utilisés lors des synthèses de revêtements	123
Tableau 24 Charges surfaciques des différents carbones en fonction de certaines gammes de pH	128
Tableau 25 Quantité de précurseur idéale calculée pour chaque type de carbone	129
Tableau 26 Nomenclature des échantillons pour l'étude préliminaire de l'optimisation des revêtements sur les NTs+pré.....	130
Tableau 27 Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur les NTs+pré	132
Tableau 28 Caractéristiques des échantillons NTs+pré, SnO _x (0,7-10g)/NTs+pré, SnO _x (6,8-10g)/NTs+pré et SnO _x (11,5-10g)/NTs+pré issues des analyses thermogravimétriques	135

Tableau 29	Caractéristiques des échantillons SnO _x (11,5-10g)/NTs+pré et SnO _x (11,5-10g)/NTs+pré-T.T. issues des analyses thermogravimétriques	137
Tableau 30	Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur le CBe.....	142
Tableau 31	Caractéristiques texturales des échantillons CBe, SnO _x (0,7-10g)/CBe, SnO _x (11,5-10g)/CBe, SnO _x (11,5-3g)/CBe et SnO _x (11,5-1g)/CBe	145
Tableau 32	Caractéristiques des échantillons CBe, SnO _x (0,7-10g)/CBe, SnO _x (11,5-10g)/CBe, SnO _x (11,5-3g)/CBe et SnO _x (11,5-1g)/CBe issues des analyses thermogravimétriques ...	148
Tableau 33	Valeurs des L _a des échantillons CBe, CBe-acide et CBe-basique.....	149
Tableau 34	Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur le CBs	151
Tableau 35	Pourcentage atomique des éléments détectés sur les différentes zones du grain par énergie dispersive en rayon X (EDX).....	154
Tableau 36	Caractéristiques texturales des échantillons CBs, SnO _x (0,7-10g)/CBs, SnO _x (11,5-10g)/CBs, SnO _x (11,5-1g)/CBs et SnO _x (11,5-0,6g)/CBs	155
Tableau 37	Nomenclature des échantillons pour l'optimisation des revêtements sur le CA	158
Tableau 38	Caractéristiques texturales des échantillons CA, SnO _x (0,7-10g)/CA, SnO _x (11,5-10g)/CA, SnO _x (11,5-2g)/CA et SnO _x (11,5-1g)/CA.....	160
Tableau 39	Caractéristiques des échantillons CA, SnO _x (0,7-10g)/CA, SnO _x (11,5-10g)/CA, SnO _x (11,5-2g)/CA et SnO _x (11,5-1g)/CA issues des analyses thermogravimétriques	163
Tableau 40	Valeurs des L _a des échantillons CA, CA-acide et CA-basique	164
Tableau 41	Nomenclature utilisée pour les électrocatalyseurs synthétisés à base d'aérogel de carbone brut ou revêtu via la méthode polyol	169
Tableau 42	Tailles des cristallites de Pt mesurées via l'équation de Debye Scherrer des échantillons Pt/CA, Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA, Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA et Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA	173
Tableau 43	Nomenclature des échantillons pour l'étude sur l'influence de la durée du traitement plasma et du gaz plasmagène sur le dépôt de NPs de Pt sur CA	177
Tableau 44	Températures finales mesurées à l'arrêt des manipulations plasma sur les échantillons traités sous hélium	178
Tableau 45	Nomenclature des échantillons pour l'étude sur l'influence l'intensité de courant fournie sur le dépôt de NPs de Pt sur CA.....	179
Tableau 46	Nomenclature des échantillons pour l'étude sur le dépôt de NPs de Pt sur le SnO _x (11,5-2g)/CA	180
Tableau 47	Tailles des cristallites du Pt(111) et PtSn(202) mesurées via l'équation de Debye Scherrer des échantillons Pt(Ar-60min-415mA)/SnO _x /CA, Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA et Pt(Ar-120min-266mA)/SnO _x /CA	182
Tableau 48	Pourcentages massiques de l'élément platine mesurés par EDX sur les échantillons Pt(Ar-60min-415mA)/SnO _x /CA, Pt(Ar-120min-415mA)/SnO _x /CA et Pt(Ar-120min-266mA)/SnO _x /CA	184
Tableau 49	Nomenclature utilisée pour les électrocatalyseurs testés en électrode tournante	186
Tableau 50	Valeurs moyennes des tailles des NPs de Pt initiales et finales (post P1) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA, Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA et Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA	193
Tableau 51	Valeurs moyennes des tailles des NPs de Pt initiales et finales (post P2) des échantillons Pt/CA, Pt/SnO _x (0,7-10g)/CA, Pt/SnO _x (11,5-2g)/CA et Pt/SnO _x (11,5-1g)/CA	201

Références bibliographiques

- [1] Department of Energy (DoE), « Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration - Plan Section 3.4 Fuel Cells Section », 2016.
- [2] AFHYAC, « Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui », Mémento de l'hydrogène - Fiche 1.3, févr. 2016.
- [3] C. Ea, « Le power-to-Gas : l'avenir des énergies renouvelables ? », ARDI, Rhône alpes, Dossier thématique, janv. 2016.
- [4] ADEME, « Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire », ADEME, Synthèse de l'étude, sept. 2014.
- [5] K. Kreuzer, « Mise en service de la centrale hybride ENERTRAG », ENERTRAG, 2011.
- [6] D. Arnone, A. Diaz de Arcaya, C. Gadaleta Caldarola, L. Guenoux, A. Rossi, et J. Vaes, « High-capacity hydrogen-based green-energy storage solutions for grid balancing », INGRID project, févr. 2016.
- [7] Engie, « Gestion des Réseaux par l'injection d'HYdrogène pour Décarboner les énergies », Engie, janv. 2014.
- [8] V. Knop, « Moteur à combustion interne », in *L'Hydrogène, carburant de l'après-pétrole?*, Éditions TECHNIP., 2012.
- [9] J. Saint-Just, « L'hydrogène dans les carburants gazeux », in *L'Hydrogène, carburant de l'après-pétrole?*, Éditions TECHNIP., 2012.
- [10] M. Balat, « Hydrogen in fueled systems and the significance of hydrogen in vehicular transportation », *Energy Sources Part B-Econ. Plan. Policy*, vol. 2, n° 1, p. 49-61, 2007.
- [11] AFHYAC, « L'hydrogène naturel », Mémento de l'hydrogène - Fiche 3.2, mars 2016.
- [12] M. Balat, « Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 15, p. 4013-4029, août 2008.
- [13] M. Levent, D. J. Gunn, et M. A. El-Bousiffi, « Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 28, n° 9, p. 945-959, sept. 2003.
- [14] F. Giroudière, « Le vaporeformage de gaz naturel », in *L'Hydrogène, carburant de l'après-pétrole?*, Éditions TECHNIP., 2012.
- [15] M. Onozaki, K. Watanabe, T. Hashimoto, H. Saegusa, et Y. Katayama, « Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas », *Fuel*, vol. 85, n° 2, p. 143-149, janv. 2006.
- [16] H. Jin, Y. Xu, R. Lin, et W. Han, « A proposal for a novel multi-functional energy system for the production of hydrogen and power », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 1, p. 9-19, janv. 2008.
- [17] A. Damien, *Hydrogène par électrolyse de l'eau*. Ed. Techniques Ingénieur, 1992.
- [18] M. Saxe et P. Alvfors, « Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production », *Energy*, vol. 32, n° 1, p. 42-50, janv. 2007.
- [19] T. Kato, M. Kubota, N. Kobayashi, et Y. Suzuoki, « Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production », *Energy*, vol. 30, n° 14, p. 2580-2595, nov. 2005.
- [20] D. Wang, S. Czernik, D. Montane, M. Mann, et E. Chornet, « Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, n° 5, p. 1507-1518, mai 1997.
- [21] A. Demirbas, « Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples », *Fuel*, vol. 80, n° 13, p. 1885-1891, oct. 2001.
- [22] M. F. Demirbas, « Hydrogen from various biomass species via pyrolysis and steam gasification processes », *Energy Sources Part -Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 28, n° 1-3, p. 245-252, 2006.
- [23] T. Hanaoka *et al.*, « Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO₂ sorbent », *Biomass Bioenergy*, vol. 28, n° 1, p. 63-68, 2005.
- [24] L. Cournac, « Les technologies de production de l'hydrogène », in *L'Hydrogène, carburant de l'après-pétrole?*, Éditions TECHNIP., 2012.
- [25] ADEME, « Guide d'information sur les risques et les mesures de sécurité liés à la production décentralisée d'hydrogène », ADEME, juin 2015.

- [26] L. Zhou, « Progress and problems in hydrogen storage methods », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 9, n° 4, p. 395-408, août 2005.
- [27] V. Ananthachar et J. J. Duffy, « Efficiencies of hydrogen storage systems onboard fuel cell vehicles », *Sol. Energy*, vol. 78, n° 5, p. 687-694, 2005.
- [28] S. M. Aceves, G. D. Berry, J. Martinez-Frias, et F. Espinosa-Loza, « Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, n° 15, p. 2274-2283, déc. 2006.
- [29] F. Schuth, B. Bogdanovic, et M. Felderhoff, « Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage », *Chem. Commun.*, n° 20, p. 2249-2258, oct. 2004.
- [30] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, et M. Hirscher, « Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, n° 9, p. 1121-1140, juin 2007.
- [31] ADEME, « Guide d'information sur la sécurité des véhicules à hydrogène et des stations-service de distribution d'hydrogène », ADEME, juin 2015.
- [32] AFHYPAC, « La sécurité hydrogène en France, en Europe et dans le monde: normes et règlements », Mémento de l'hydrogène - Fiche 7.3, févr. 2016.
- [33] ADEME, « L'hydrogène énergie et les piles à combustible - Feuille de route stratégique », ADEME, avr. 2011.
- [34] R. Mosdale, *Piles à combustible appliquées aux véhicules*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [35] O. Z. Sharaf et M. F. Orhan, « An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, p. 810-853, 2014.
- [36] A. Chandan *et al.*, « High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review », *J. Power Sources*, vol. 231, n° Supplement C, p. 264-278, juin 2013.
- [37] T. Priem, « L'hydrogène comme carburant », in *L'hydrogène, carburant de l'après-pétrole?*, Editions TECHNIP., 2012, p. 95.
- [38] N. Maraninchi, « Le programme HyWay rassemble à Grenoble la plus grande flotte de véhicules électriques hydrogène en Europe », Communiqué de presse, juin 2015.
- [39] AFHYPAC, « Corée du sud: Les programmes hydrogène et piles à combustible », Mémento de l'Hydrogène-Fiche 8.7, juin 2016.
- [40] AFHYPAC, « Les programmes hydrogène et piles à combustible au Japon », Mémento de l'Hydrogène-Fiche 8.5, juin 2016.
- [41] AFHYPAC, « Les programmes hydrogène et piles à combustible aux USA », Mémento de l'Hydrogène-Fiche 8.4, févr. 2016.
- [42] AFHYPAC, « Le programme allemand », Mémento de l'Hydrogène-Fiche 8.2, sept. 2015.
- [43] AFHYPAC, « L'hydrogène en France en 2016 », Mémento de l'hydrogène-Fiche 8.3, janv. 2017.
- [44] « Hype : quand les taxis parisiens roulent à l'hydrogène », *Automobile Propre*, 25-avr-2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.automobile-propre.com/hype-taxis-parisiens-hydrogene-step/>.
- [45] « Nantes lance un navibus à hydrogène », 22-juin-2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://franceurbaine.org/nantes-lance-un-navibus-hydrogene>.
- [46] X. Li et I. Sabir, « Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, n° 4, p. 359-371, mars 2005.
- [47] Y. Devrim, H. Devrim, et I. Eroglu, « Development of 500 W PEM fuel cell stack for portable power generators », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 24, p. 7707-7719, juin 2015.
- [48] K. More, R. Borup, et K. Reeves, « Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electride Assemblies Via Electron Microscopy », *ECS Trans.*, vol. 3, n° 1, p. 717-733, oct. 2006.
- [49] S. Mukerjee et S. Srinivasan, « Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 357, n° 1, p. 201-224, oct. 1993.
- [50] F. van Schalkwyk, G. Pattrick, J. Olivier, O. Conrad, et S. Blair, « Development and Scale Up of Enhanced ORR Pt-based Catalysts for PEMFCs », *Fuel Cells*, vol. 16, n° 4, p. 414-427, août 2016.

- [51] B. Geboes *et al.*, « Surface and electrochemical characterisation of a Pt-Cu/C nano-structured electrocatalyst, prepared by galvanic displacement », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150, n° Supplement C, p. 249-256, mai 2014.
- [52] C. Zhang, S. Y. Hwang, et Z. Peng, « Size-dependent oxygen reduction property of octahedral Pt-Ni nanoparticle electrocatalysts », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 46, p. 19778-19787, nov. 2014.
- [53] M. J. Workman *et al.*, « Platinum group metal-free electrocatalysts: Effects of synthesis on structure and performance in proton-exchange membrane fuel cell cathodes », *J. Power Sources*, vol. 348, p. 30-39, 2017.
- [54] G. Faubert, R. Côté, J. P. Dodelet, M. Lefèvre, et P. Bertrand, « Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of FeII acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic dianhydride », *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 15, p. 2589-2603, janv. 1999.
- [55] C. W. B. Bezerra *et al.*, « A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 15, p. 4937-4951, juin 2008.
- [56] M. Chisaka *et al.*, « Zirconium Oxynitride-Catalyzed Oxygen Reduction Reaction at Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes », *ACS Omega*, vol. 2, n° 2, p. 678-684, févr. 2017.
- [57] K. Kinoshita, « Particle-Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 3, p. 845-848, mars 1990.
- [58] N. Markovic, H. Gasteiger, et P. N. Ross, « Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 5, p. 1591-1597, janv. 1997.
- [59] M. Balva, S. Legeai, N. Leclerc, E. Billy, et E. Meux, « Environmentally Friendly Recycling of Fuel-Cell Membrane Electrode Assemblies by Using Ionic Liquids », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 14, p. 2922-2935, 2017.
- [60] L. Duclos, M. Lupsea, G. Mandil, L. Svecova, P.-X. Thivel, et V. Laforest, « Environmental assessment of proton exchange membrane fuel cell platinum catalyst recycling », *J. Clean. Prod.*, vol. 142, p. 2618-2628, janv. 2017.
- [61] L. Duclos, L. Svecova, V. Laforest, G. Mandil, et P.-X. Thivel, « Process development and optimization for platinum recovery from PEM fuel cell catalyst », *Hydrometallurgy*, vol. 160, p. 79-89, mars 2016.
- [62] J. Zhao, X. He, J. Tian, C. Wan, et C. Jiang, « Reclaim/recycle of Pt/C catalysts for PEMFC », *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, n° 2, p. 450-453, févr. 2007.
- [63] C. Handley, N. P. Brandon, et R. van der Vorst, « Impact of the European Union vehicle waste directive on end-of-life options for polymer electrolyte fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 106, n° 1, p. 344-352, avr. 2002.
- [64] Y. Verde, G. Alonso, V. Ramos, H. Zhang, A. J. Jacobson, et A. Keer, « Pt/C obtained from carbon with different treatments and (NH₄)₂PtCl₆ as a Pt precursor », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 277, n° 1, p. 201-207, déc. 2004.
- [65] « Courbes du platine ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.metaux-precieux.fr/courbes-du-platine/>.
- [66] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, et R. Durand, « Oxygen reduction on well-defined platinum nanoparticles inside recast ionomer », *Electrochimica Acta*, vol. 41, n° 2, p. 307-314, févr. 1996.
- [67] S. Mukerjee, « Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 20, n° 4, p. 537-548, 1990.
- [68] R. M. Darling et J. P. Meyers, « Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 11, p. A1523-A1527, janv. 2003.
- [69] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, et F. T. Wagner, « Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs », *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 56, n° 1-2, p. 9-35, mars 2005.
- [70] O. Antoine et R. Durand, « In Situ Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on Carbon and Inside Nafion », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, n° 5, p. A55-A58, janv. 2001.

- [71] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, et E. Chainet, « Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 350, p. 88-96, déc. 2004.
- [72] M. Ouattara-Brigaudet, C. Beauger, S. Berthon-Fabry, et P. Achard, « Carbon Aerogels as Catalyst Supports and First Insights on Their Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Fuel Cells*, vol. 11, n° 6, p. 726-734, déc. 2011.
- [73] S. Lambert *et al.*, « Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method », *J. Catal.*, vol. 261, n° 1, p. 23-33, janv. 2009.
- [74] N. Job *et al.*, « Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method », *Catal. Today*, vol. 150, n° 1-2, p. 119-127, 2010.
- [75] A. Zubiaur, M. Chatenet, F. Maillard, S. D. Lambert, J.-P. Pirard, et N. Job, « Using the Multiple SEA Method to Synthesize Pt/Carbon Xerogel Electrocatalysts for PEMFC Applications », *Fuel Cells*, vol. 14, n° 3, p. 343-349, juin 2014.
- [76] S. Brimaud *et al.*, « Influence of surfactant removal by chemical or thermal methods on structure and electroactivity of Pt/C catalysts prepared by water-in-oil microemulsion », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 602, n° 2, p. 226-236, 2007.
- [77] H.-S. Oh, J.-G. Oh, Y.-G. Hong, et H. Kim, « Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 25, p. 7278-7285, sept. 2007.
- [78] H.-S. Oh, J.-G. Oh, et H. Kim, « Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 183, n° 2, p. 600-603, sept. 2008.
- [79] A. M. Lubers *et al.*, « Proton Exchange Membrane Fuel Cell Flooding Caused by Residual Functional Groups after Platinum Atomic Layer Deposition », *Electrochimica Acta*, vol. 237, p. 192-198, mai 2017.
- [80] C. Liu, C.-C. Wang, C.-C. Kei, Y.-C. Hsueh, et T.-P. Perng, « Atomic layer deposition of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for application in proton-exchange membrane fuel cells », *Small*, vol. 5, n° 13, p. 1535-1538, 2009.
- [81] S. Hirano, J. Kim, et S. Srinivasan, « High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 42, n° 10, p. 1587-1593, 1997.
- [82] M. Laurent-Brocq, N. Job, D. Eskenazi, et J.-J. Pireaux, « Pt/C catalyst for PEM fuel cells: Control of Pt nanoparticles characteristics through a novel plasma deposition method », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, p. 453-463, avr. 2014.
- [83] D. Merche *et al.*, « Fuel Cell Electrodes From Organometallic Platinum Precursors: An Easy Atmospheric Plasma Approach », *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, n° 1, p. 91-104, 2016.
- [84] D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, et M.-C. Péra, « Piles à combustible PEMFC et SOFC: Description et gestion du système », *Tech. Ing. Génie Énergétique*, n° BE8595, 2007.
- [85] B. Smitha, S. Sridhar, et A. A. Khan, « Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review », *J. Membr. Sci.*, vol. 259, n° 1-2, p. 10-26, août 2005.
- [86] R. Borup *et al.*, « Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 10, p. 3904-3951, oct. 2007.
- [87] K. D. Kreuer, « On the development of proton conducting materials for technological applications », *Solid State Ion.*, vol. 97, n° 1-4, p. 1-15, mai 1997.
- [88] J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, et D. D. DesMarteau, « Proton conductivity in Nafion® 117 and in a novel bis [(perfluoroalkyl) sulfonyl] imide ionomer membrane », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 1, p. 107-110, 1998.
- [89] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe, et S. Gottesfeld, « Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications », *Solid State Ion.*, vol. 60, n° 1, p. 199-211, mars 1993.

- [90] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, et A. B. Bocarsly, « Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 3, p. A256-A261, janv. 2002.
- [91] A. Saccà *et al.*, « Nafion–TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) », *J. Power Sources*, vol. 152, n° Supplement C, p. 16-21, déc. 2005.
- [92] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, et A. Rigacci, « Nafion®-sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance », *J. Membr. Sci.*, vol. 430, p. 167-179, 2013.
- [93] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, et B. Otazaghine, « Improvement of Nafion®-sepiolite composite membranes for PEMFC with sulfo-fluorinated sepiolite », *J. Membr. Sci.*, vol. 495, n° Supplement C, p. 392-403, déc. 2015.
- [94] C. Zhao, X. Li, Z. Wang, Z. Dou, S. Zhong, et H. Na, « Synthesis of the block sulfonated poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 280, n° 1, p. 643-650, sept. 2006.
- [95] S. Sambandam et V. Ramani, « SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 170, n° 2, p. 259-267, juill. 2007.
- [96] Erce Şengül, H. Erdener, R. G. Akay, H. Yücel, N. Baç, et İ. Eroğlu, « Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 10, p. 4645-4652, mai 2009.
- [97] H. B. Park, C. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, et H. J. Kim, « Effect of crosslinked chain length in sulfonated polyimide membranes on water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties », *J. Membr. Sci.*, vol. 285, n° 1, p. 432-443, nov. 2006.
- [98] T. Ryu *et al.*, « Synthesis and characterization of sulfonated mutiphenyl conjugated polyimide for PEMFC », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 49, n° Supplement C, p. 99-104, mai 2017.
- [99] P. Staiti, M. Minutoli, et S. Hocevar, « Membranes based on phosphotungstic acid and polybenzimidazole for fuel cell application », *J. Power Sources*, vol. 90, n° 2, p. 231-235, oct. 2000.
- [100] J. Peron, E. Ruiz, D. J. Jones, et J. Rozière, « Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole: A proton electrolyte for fuel cell application », *J. Membr. Sci.*, vol. 314, n° 1, p. 247-256, avr. 2008.
- [101] D. J. Jones et J. Rozière, « Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications », *J. Membr. Sci.*, vol. 185, n° 1, p. 41-58, avr. 2001.
- [102] A. L. Dicks, « The role of carbon in fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 156, n° 2, p. 128-141, juin 2006.
- [103] V. Mehta et J. S. Cooper, « Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing », *J. Power Sources*, vol. 114, n° 1, p. 32-53, 2003.
- [104] J. S. Cooper, « Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact », *J. Power Sources*, vol. 129, n° 2, p. 152-169, avr. 2004.
- [105] H. Wang, M. A. Sweikart, et J. A. Turner, « Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 115, n° 2, p. 243-251, 2003.
- [106] É. Claude, R. Bousquet, G. Platen, et C. Roussel, « Conducting plates for fuel cell elements », WO 2008/000662 A2, 03-janv-2008.
- [107] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, et T. J. Harris, « Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I . Mechanistic Model Development », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 1, p. 1-8, janv. 1995.
- [108] K. Broka et P. Ekdunge, « Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, n° 2, p. 117-123, févr. 1997.
- [109] O. Antoine, Y. Bultel, et R. Durand, « Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion® », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 499, n° 1, p. 85-94, févr. 2001.

- [110] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, et J. O. Bockris, « Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions », *J. Chem. Phys.*, vol. 45, n° 11, p. 4057-4059, déc. 1966.
- [111] A. Damjanovic et V. Brusic, « Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 12, n° 6, p. 615-628, juin 1967.
- [112] H. Wroblowa, Y. Pan, et G. Razumney, « Electroreduction of Oxygen - New Mechanistic Criterion », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 69, n° 2, p. 195-201, 1976.
- [113] N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, et P. N. Ross, « Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review », *Fuel Cells*, vol. 1, n° 2, p. 105-116, juill. 2001.
- [114] T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, et R. J. Behm, « The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 508, n° 1-2, p. 41-47, juill. 2001.
- [115] M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, et A. Tasaka, « Effect of agglomeration of Pt/C catalyst on hydrogen peroxide formation », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 7, n° 12, p. A474-A476, 2004.
- [116] J. Wu *et al.*, « A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies », *J. Power Sources*, vol. 184, n° 1, p. 104-119, sept. 2008.
- [117] B. De, V. A. T. Dam, et G. J. M. Janssen, « Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components », *Fuel Cells*, vol. 8, n° 1, p. 3-22, 2008.
- [118] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, et C. Merten, « Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes », *J. Power Sources*, vol. 176, n° 2, p. 444-451, févr. 2008.
- [119] J. Willsau et J. Heitbaum, « The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes—A dems study », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 161, n° 1, p. 93-101, févr. 1984.
- [120] K. Sasaki, F. Takasaki, Z. Noda, S. Hayashi, Y. Shiratori, et K. Ito, « Alternative Electrocatalyst Support Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells », *Polym. Electrolyte Fuel Cells 10 Pts 1 2*, vol. 33, n° 1, p. 473-482, 2010.
- [121] L. Castanheira *et al.*, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 7, p. 2258-2267, juill. 2014.
- [122] P. Stonehart, « Carbon Substrates for Phosphoric-Acid Fuel-Cell Cathodes », *Carbon*, vol. 22, n° 4-5, p. 423-431, 1984.
- [123] K. Kinoshita et J. Bett, « Potentiodynamic Analysis of Surface Oxides on Carbon-Blacks », *Carbon*, vol. 11, n° 4, p. 403-411, 1973.
- [124] L. Castanheira, W. O. Silva, F. H. B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, et F. Maillard, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere », *Acs Catal.*, vol. 5, n° 4, p. 2184-2194, avr. 2015.
- [125] L. M. Roen, C. H. Paik, et T. D. Jarvic, « Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 7, n° 1, p. A19-A22, janv. 2004.
- [126] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, et D. Hissel, « A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation », *J. Power Sources*, vol. 194, n° 1, p. 130-145, oct. 2009.
- [127] J. P. Meyers et R. M. Darling, « Model of carbon corrosion in PEM fuel cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 8, p. A1432-A1442, 2006.
- [128] M. Cai, M. S. Ruthkosky, B. Merzougui, S. Swathirajan, M. P. Balogh, et S. H. Oh, « Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 2, p. 977-986, oct. 2006.
- [129] T. Kinumoto *et al.*, « Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 1222-1228, août 2006.
- [130] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, et M. E. Tisack, « Advanced materials for improved PEMFC performance and life », *J. Power Sources*, vol. 131, n° 1, p. 41-48, mai 2004.

- [131] H. Jin, H. Zhang, Y. Ma, T. Xu, H. Zhong, et M. Wang, « Stable support based on highly graphitic carbon xerogel for proton exchange membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 19, p. 6323-6328, oct. 2010.
- [132] X. Zhao, A. Hayashi, Z. Noda, et K. Sasaki, « Development of Durable Electrocatalysts for PEFC through Graphitization of Carbon Support Surface », *ECS Trans.*, vol. 53, n° 12, p. 23-29, juin 2013.
- [133] K. Artyushkova, S. Pylypenko, M. Dowlapalli, et P. Atanassov, « Structure-to-property relationships in fuel cell catalyst supports: Correlation of surface chemistry and morphology with oxidation resistance of carbon blacks », *J. Power Sources*, vol. 214, p. 303-313, sept. 2012.
- [134] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, et D. P. Wilkinson, « Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC », *J. Power Sources*, vol. 127, n° 1-2, p. 127-134, mars 2004.
- [135] B. Wickman, H. Gronbeck, P. Hanarp, et B. Kasemo, « Corrosion Induced Degradation of Pt/C Model Electrodes Measured with Electrochemical Quartz Crystal Microbalance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 4, p. B592-B598, 2010.
- [136] S. C. Ball, S. L. Hudson, D. Thompsett, et B. Theobald, « An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures », *J. Power Sources*, vol. 171, n° 1, p. 18-25, sept. 2007.
- [137] K. Schlogl, K. J. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, et M. Arenz, « Identical-location TEM investigations of Pt/C electrocatalyst degradation at elevated temperatures », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 662, n° 2, p. 355-360, nov. 2011.
- [138] L. Dubau, L. Castanheira, G. Berthome, et F. Maillard, « An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere », *Electrochimica Acta*, vol. 110, p. 273-281, nov. 2013.
- [139] P. S. Ruvinskiy, A. Bonnefont, et E. R. Savinova, « Further Insight into the Oxygen Reduction Reaction on Pt Nanoparticles Supported on Spatially Structured Catalytic Layers », *Electrocatalysis*, vol. 2, n° 2, p. 123-133, juin 2011.
- [140] O. Antoine et R. Durand, « RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion®: H₂O₂ production in PEMFC cathode conditions », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, n° 7, p. 839-844, juill. 2000.
- [141] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, et Y. Takimoto, « Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 7, n° 7, p. A209-A211, 2004.
- [142] G. Hubner et E. Roduner, « EPR investigation of HO₂ radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes », *J. Mater. Chem.*, vol. 9, n° 2, p. 409-418, févr. 1999.
- [143] C. A. Reiser *et al.*, « A reverse-current decay mechanism for fuel cells », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 8, n° 6, p. A273-A276, 2005.
- [144] H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, et J. F. Elter, « PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 1306-1312, août 2006.
- [145] C. A. Reiser, D. Yang, et R. Saywer, « Procedure for starting up a fuel cell system using a fuel purge », US6887599 B2.
- [146] R. Balliet, C. Reiser, T. Patterson, et M. Perry, « Start up system and method for a fuel cell power plant using a cathode electrode fuel purge », US6838199 B2.
- [147] M. L. Perry, T. Patterson, et C. Reiser, « Systems Strategies to Mitigate Carbon Corrosion in Fuel Cells », *ECS Trans.*, vol. 3, n° 1, p. 783-795, oct. 2006.
- [148] V. Parry, E. Appert, et J.-C. Joud, « Characterisation of wettability in gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 8, p. 2474-2478, févr. 2010.
- [149] K. H. Radeke, K. O. Backhaus, et A. Swiatkowski, « Electrical conductivity of activated carbons », *Carbon*, vol. 29, n° 1, p. 122-123, 1991.
- [150] M. Polovina, B. Babić, B. Kaluderović, et A. Dekanski, « Surface characterization of oxidized activated carbon cloth », *Carbon*, vol. 35, n° 8, p. 1047-1052, janv. 1997.

- [151] R. Dingreville, J. Qu, et Mohammed Cherkaoui, « Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 53, n° 8, p. 1827-1854, août 2005.
- [152] M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus, et S. Gottesfeld, « Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 10, p. 2872-2877, janv. 1993.
- [153] Y. Shao-Horn, P. J. Ferreira, O. La, D. Morgan, H. Gasteiger, et R. Makharia, « Coarsening of Pt nanoparticles in proton exchange membrane fuel cells upon potential cycling », présenté à ECS Transactions, 2005, vol. 1, p. 185-195.
- [154] J. A. Bett, K. Kinoshita, et P. Stonehart, « Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black », *J. Catal.*, vol. 35, n° 2, p. 307-316, nov. 1974.
- [155] Y. Shao, G. Yin, et Y. Gao, « Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 171, n° 2, p. 558-566, sept. 2007.
- [156] C. He, S. Desai, G. Brown, et S. Bollepalli, « PEM fuel cell catalysts: Cost, performance, and durability », *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 14, n° 3, p. 41-44, 2005.
- [157] X. Yu et S. Ye, « Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst », *J. Power Sources*, vol. 172, n° 1, p. 145-154, 2007.
- [158] X. Wang, R. Kumar, et D. J. Myers, « Effect of Voltage on Platinum Dissolution Relevance to Polymer Electrolyte Fuel Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, n° 5, p. A225-A227, janv. 2006.
- [159] P. J. Ferreira *et al.*, « Instability of Pt / C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells A Mechanistic Investigation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 11, p. A2256-A2271, janv. 2005.
- [160] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*,. Oxford; New York: Pergamon Press, 1966.
- [161] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, et E. Rossinot, « Heterogeneities of Aging within a PEMFC MEA », *Fuel Cells*, vol. 12, n° 2, p. 188-198, avr. 2012.
- [162] P. W. Voorhees, « The theory of Ostwald ripening », *J. Stat. Phys.*, vol. 38, n° 1-2, p. 231-252, janv. 1985.
- [163] A. V. Virkar et Y. Zhou, « Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 6, p. B540-B547, 2007.
- [164] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, et D. Morgan, « Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells », *Top. Catal.*, vol. 46, n° 3-4, p. 285-305, déc. 2007.
- [165] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, et Z. Siroma, « Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 8, n° 6, p. 746-752, 2006.
- [166] T. Akita *et al.*, « Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly », *J. Power Sources*, vol. 159, n° 1, p. 461-467, sept. 2006.
- [167] E. Guilminot *et al.*, « Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 11, p. B1106-B1114, 2007.
- [168] J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov, et R. L. Borup, « Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 5, p. A1011-A1020, janv. 2005.
- [169] C. Iojoiu *et al.*, « Membrane and Active Layer Degradation Following PEMFC Steady-State Operation II. Influence of Pt z + on Membrane Properties », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 11, p. B1115-B1120, janv. 2007.
- [170] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, et Y.-S. Park, « Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 9, p. 1451-1459, avr. 2004.

- [171] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, et M. A. Inbody, « PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements », *J. Power Sources*, vol. 163, n° 1, p. 76-81, déc. 2006.
- [172] R. J. Bellows, E. P. Marucchi-Soos, et D. T. Buckley, « Analysis of Reaction Kinetics for Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Polycrystalline Platinum Relative to Fuel Cell Operation », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, n° 4, p. 1235-1242, janv. 1996.
- [173] J. Zhang, T. Thampan, et R. Datta, « Influence of Anode Flow Rate and Cathode Oxygen Pressure on CO Poisoning of Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 6, p. A765, 2002.
- [174] S. J. Lee, S. Mukerjee, E. A. Ticianelli, et J. McBreen, « Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 19, p. 3283-3293, mai 1999.
- [175] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, et P. N. Ross, « H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n° 20, p. 8290-8301, mai 1995.
- [176] F. A. Uribe, S. Gottesfeld, et T. A. Zawodzinski, « Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 3, p. A293-A296, janv. 2002.
- [177] K. Hongsirikarn, T. Napapruekchart, X. Mo, et J. G. Goodwin, « Effect of ammonium ion distribution on Nafion® conductivity », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 2, p. 644-651, janv. 2011.
- [178] K. Hongsirikarn, J. G. Goodwin, S. Greenway, et S. Creager, « Influence of ammonia on the conductivity of Nafion membranes », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 1, p. 30-38, janv. 2010.
- [179] M.-V. Mathieu et M. Primet, « Sulfurization and regeneration of platinum », *Appl. Catal.*, vol. 9, n° 3, p. 361-370, mars 1984.
- [180] I. Urdampilleta, F. Uribe, T. Rockward, E. L. Brosha, B. Pivovar, et F. H. Garzon, « PEMFC Poisoning with H₂S: Dependence on Operating Conditions », *ECS Trans.*, vol. 11, n° 1, p. 831-842, sept. 2007.
- [181] M. R. L. Wk, et V. Z. Jw, « Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities », *J. Power Sources*, vol. 138, n° 1-2, p. 216-225, 2004.
- [182] K. Kaneko, S. Tsushima, et S. Hirai, « Effect of SO₂ Concentration and Relative Humidity on Contamination of Cathode and Anode in PEMFC », 2009, p. 1279-1287.
- [183] D. Yang, J. Ma, L. Xu, M. Wu, et H. Wang, « The effect of nitrogen oxides in air on the performance of proton exchange membrane fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 19, p. 4039-4044, mai 2006.
- [184] K. Hongsirikarn, J. G. Goodwin, S. Greenway, et S. Creager, « Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 21, p. 7213-7220, nov. 2010.
- [185] N. Job, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, S. Hermans, et F. Maillard, « Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: Avoid chloride-based Pt salts! », *J. Power Sources*, vol. 240, p. 294-305, oct. 2013.
- [186] T. M. Arruda, B. Shyam, J. M. Ziegelbauer, S. Mukerjee, et D. E. Ramaker, « Investigation into the Competitive and Site-Specific Nature of Anion Adsorption on Pt Using In Situ X-ray Absorption Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 46, p. 18087-18097, nov. 2008.
- [187] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, et N. J. Bjerrum, « Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 26, p. 4896-4915, déc. 2003.
- [188] J. J. Baschuk et X. Li, « Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells », *Int. J. Energy Res.*, vol. 25, n° 8, p. 695-713, 2001.
- [189] Q. Guo et Z. Qi, « Effect of freeze-thaw cycles on the properties and performance of membrane-electrode assemblies », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 2, p. 1269-1274, oct. 2006.
- [190] J. Zhang *et al.*, « High temperature PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 2, p. 872-891, oct. 2006.

- [191] C.-Y. Hsu, F.-B. Weng, A. Su, C.-Y. Wang, I. S. Hussaini, et T.-L. Feng, « Transient phenomenon of step switching for current or voltage in PEMFC », *Renew. Energy*, vol. 34, n° 8, p. 1979-1985, août 2009.
- [192] X. Yan *et al.*, « The study on transient characteristic of proton exchange membrane fuel cell stack during dynamic loading », *J. Power Sources*, vol. 163, n° 2, p. 966-970, janv. 2007.
- [193] P. Pei et H. Chen, « Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review », *Appl. Energy*, vol. 125, n° Supplement C, p. 60-75, juill. 2014.
- [194] Z. Liu, L. Yang, Z. Mao, W. Zhuge, Y. Zhang, et L. Wang, « Behavior of PEMFC in starvation », *J. Power Sources*, vol. 157, n° 1, p. 166-176, juin 2006.
- [195] I. C. Halalay, S. Swathirajan, B. Merzougui, M. P. Balogh, G. C. Garabedian, et M. K. Carpenter, « Anode Materials for Mitigating Hydrogen Starvation Effects in PEM Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 3, p. B313-B321, janv. 2011.
- [196] Q. Shen *et al.*, « The voltage characteristics of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) under steady and transient states », *J. Power Sources*, vol. 179, n° 1, p. 292-296, avr. 2008.
- [197] S. Qu, X. Li, M. Hou, Z. Shao, et B. Yi, « The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 185, n° 1, p. 302-310, oct. 2008.
- [198] J.-B. Donnet, *Carbon Black: Science and Technology, Second Edition*. CRC Press, 1993.
- [199] L. Fulcheri, N. Probst, G. Flamant, F. Fabry, E. Grivei, et X. Bourrat, « Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black », *Carbon*, vol. 40, n° 2, p. 169-176, févr. 2002.
- [200] J. Gonzalez-Aguilar, M. Moreno, et L. Fulcheri, « Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 8, p. 2361, 2007.
- [201] F. Fabry et L. Fulcheri, « Synthesis of Carbon Blacks from HDPE plastic by 3-phase AC thermal plasma », présenté à 23rd International Symposium on Plasma Chemistry, Montréal, Canada, 2017.
- [202] M. Moreno-Couranjou, M. Monthieux, J. Gonzalez-Aguilar, et L. Fulcheri, « A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles », *Carbon*, vol. 47, n° 10, p. 2310-2321, août 2009.
- [203] M. Gautier, « Étude de la formation de nanoparticules de carbone au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures : application à la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène par craquage thermique du méthane par voie plasma », Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2016.
- [204] M. Moreno, « Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre », Mines ParisTech, 2006.
- [205] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, et L. L. Ban, « A test object and criteria for high resolution electron microscopy », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 1, n° 1, p. 1-19, avr. 1968.
- [206] H. P. Boehm, « Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons », *Carbon*, vol. 32, n° 5, p. 759-769, janv. 1994.
- [207] A. G. Pandolfo et A. F. Hollenkamp, « Carbon properties and their role in supercapacitors », *J. Power Sources*, vol. 157, n° 1, p. 11-27, juin 2006.
- [208] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, et C. Roy, « Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 217, n° 1, p. 181-193, juill. 2003.
- [209] M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, et A. Ohta, « Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 8, p. 2572-2576, janv. 1995.
- [210] E. Antolini, R. R. Passos, et E. A. Ticianelli, « Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 109, n° 2, p. 477-482, juill. 2002.

- [211] F. Maillard, P. A. Simonov, et E. R. Savinova, « Carbon materials as supports for fuel cells electrocatalysts », in *Carbon Materials for Catalysis*, New Jersey: Wiley & Sons, 2009, p. 429-480.
- [212] N. Krishnankutty et M. A. Vannice, « Effect of Pretreatment on Surface Area, Porosity, and Adsorption Properties of a Carbon Black », *Chem. Mater.*, vol. 7, n° 4, p. 754-763, avr. 1995.
- [213] J. Liu *et al.*, « Fullerene pipes », *Science*, vol. 280, n° 5367, p. 1253-1256, 1998.
- [214] K. Tohji *et al.*, « Purifying single-walled nanotubes », *Nature*, vol. 383, n° 6602, p. 679-679, oct. 1996.
- [215] B. P. Tarasov *et al.*, « Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi₂ catalysts », *Carbon*, vol. 41, n° 7, p. 1357-1364, 2003.
- [216] Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, et S. Iijima, « Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 323, n° 5-6, p. 580-585, 2000.
- [217] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, et R. E. Smalley, « Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, n° 1-2, p. 49-54, 1995.
- [218] A. Thess *et al.*, « Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes », *Science*, vol. 273, n° 5274, p. 483-487, 1996.
- [219] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, et A. Loiseau, « Carbon nanotubes: The solar approach », *Carbon*, vol. 36, n° 5-6, p. 685-688, 1998.
- [220] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, et C. M. Lieber, « Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n° 10, p. 2429-2433, 2002.
- [221] B. Q. Wei, R. Vajtai, et P. M. Ajayan, « Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 8, p. 1172-1174, 2001.
- [222] M. Tiberiu, *Nanotubes de carbone, Synthèse par procédés plasma*, Ed. Techniques Ingénieur. 2005.
- [223] P. Nikolaev *et al.*, « Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313, n° 1-2, p. 91-97, 1999.
- [224] W. Ruland, A. K. Schaper, H. Hou, et A. Greiner, « Multi-wall carbon nanotubes with uniform chirality: evidence for scroll structures », *Carbon*, vol. 41, n° 3, p. 423-427, janv. 2003.
- [225] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, et V. J. Trava-Airoldi, « Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 45, n° 5, p. 913-921, avr. 2007.
- [226] H. Y. Mao *et al.*, « Graphene: Promises, Facts, Opportunities, and Challenges in Nanomedicine », *Chem. Rev.*, vol. 113, n° 5, p. 3407-3424, mai 2013.
- [227] H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, et T. Takada, « Role of sp³ defect structures in graphite and carbon nanotubes », *Nature*, vol. 367, n° 6459, p. 148-151, 1994.
- [228] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, et N. M. D. Brown, « High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs », *Carbon*, vol. 43, n° 1, p. 153-161, 2005.
- [229] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, et D. H. Fairbrother, « Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments », *Carbon*, vol. 49, n° 1, p. 24-36, janv. 2011.
- [230] W. Xia, Y. Wang, R. Bergstraesser, S. Kundu, et M. Muhler, « Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 1, p. 247-250, oct. 2007.
- [231] V. Datsyuk *et al.*, « Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 46, n° 6, p. 833-840, mai 2008.
- [232] A. Y. Kasumov *et al.*, « Conductivity and atomic structure of isolated multiwalled carbon nanotubes », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 43, n° 1, p. 89, juill. 1998.

- [233] W. Zhang, P. Sherrell, A. I. Minett, J. M. Razal, et J. Chen, « Carbon nanotube architectures as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, n° 9, p. 1286-1293, sept. 2010.
- [234] X. Wang, M. Waje, et Y. Yan, « CNT-Based Electrodes with High Efficiency for PEMFCs », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, n° 1, p. A42-A44, janv. 2005.
- [235] T. Matsumoto *et al.*, « Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells », *Catal. Today*, vol. 90, n° 3, p. 277-281, juill. 2004.
- [236] P. Hernández-Fernández *et al.*, « Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and application as supports for electrocatalysts in proton-exchange membrane fuel cell », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n° 1, p. 343-352, août 2010.
- [237] M. A. Molina-García et N. V. Rees, « Effect of catalyst carbon supports on the oxygen reduction reaction in alkaline media: a comparative study », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 97, p. 94669-94681, oct. 2016.
- [238] R. Q. Yu *et al.*, « Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification », *Chem. Mater.*, vol. 10, n° 3, p. 718-722, mars 1998.
- [239] L. Li, G. Wu, et B.-Q. Xu, « Electro-catalytic oxidation of CO on Pt catalyst supported on carbon nanotubes pretreated with oxidative acids », *Carbon*, vol. 44, n° 14, p. 2973-2983, nov. 2006.
- [240] J. PHALIPPOU et L. KOCON, « Aérogels Aspects fondamentaux », *Tech. Ing. Matér. Fonct.*, vol. 1, n° AF3609, 2004.
- [241] R. Pekala, « Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde », *J. Mater. Sci.*, vol. 24, n° 9, p. 3221-3227, sept. 1989.
- [242] N. Job *et al.*, « Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials », *Carbon*, vol. 43, n° 12, p. 2481-2494, oct. 2005.
- [243] C. Lin et J. A. Ritter, « Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels », *Carbon*, vol. 38, n° 6, p. 849-861, janv. 2000.
- [244] C. Lin et J. A. Ritter, « Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels », *Carbon*, vol. 35, n° 9, p. 1271-1278, 1997.
- [245] S. T. Mayer, J. L. Kaschmitter, et R. W. Pekala, « Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel », 5420168, 30-mai-1995.
- [246] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J. P. Pirard, B. Sahouli, et F. Brouers, « Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 212, n° 2-3, p. 250-261, 1997.
- [247] R. Kocklenberg *et al.*, « Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 225, n° 1-3, p. 8-13, 1998.
- [248] J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petricevic, et J. Fricke, « In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 225, n° 1, p. 58-63, avr. 1998.
- [249] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, et M. Okazaki, « Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels », *Carbon*, vol. 36, n° 9, p. 1257-1262, 1998.
- [250] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, et M. Okazaki, « Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde », *Carbon*, vol. 35, n° 6, p. 791-796, 1997.
- [251] A. Smirnova *et al.*, « Modification of carbon aerogel supports for PEMFC catalysts », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 21, p. 8992-8997, nov. 2009.
- [252] X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, et R. W. Pekala, « Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels », *J. Appl. Phys.*, vol. 73, n° 2, p. 581-584, janv. 1993.
- [253] J. Marie *et al.*, « Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, n° 1, p. 147-153, janv. 2007.
- [254] M. Ouattara-Brigaudet *et al.*, « Influence of the carbon texture of platinum/carbon aerogel electrocatalysts on their behavior in a proton exchange membrane fuel cell cathode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 12, p. 9742-9757, juin 2012.

- [255] N. Job, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, J. Marie, M. Brigaudet, et J.-P. Pirard, « Nanostructured Carbons as Platinum Catalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrodes », *Top. Catal.*, vol. 52, n° 13-20, p. 2117-2122, juill. 2009.
- [256] A. Smirnova, X. Dong, H. Hara, A. Vasiliev, et N. Sammes, « Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, n° 2, p. 149-158, févr. 2005.
- [257] P. Y. You et S. K. Kamarudin, « Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview », *Chem. Eng. J.*, vol. 309, n° Supplement C, p. 489-502, févr. 2017.
- [258] E. Antolini, « Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, n° 1-2, p. 1-24, avr. 2009.
- [259] P. Trogadas, T. F. Fuller, et P. Strasser, « Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion », *Carbon*, vol. 75, p. 5-42, août 2014.
- [260] M. Cao, D. Wu, et R. Cao, « Recent Advances in the Stabilization of Platinum Electrocatalysts for Fuel-Cell Reactions », *ChemCatChem*, vol. 6, n° 1, p. 26-45, janv. 2014.
- [261] X. Zhao, A. Hayashi, Z. Noda, K. Kimijima, I. Yagi, et K. Sasaki, « Evaluation of change in nanostructure through the heat treatment of carbon materials and their durability for the start/stop operation of polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 97, p. 33-41, mai 2013.
- [262] S. Berthon-Fabry, L. Dubau, Y. Ahmad, K. Guerin, et M. Chatenet, « First Insight into Fluorinated Pt/Carbon Aerogels as More Corrosion-Resistant Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes », *Electrocatalysis*, vol. 6, n° 6, p. 521-533, nov. 2015.
- [263] F. A. Viva, G. A. Olah, et G. K. S. Prakash, « Characterization of Pt supported on commercial fluorinated carbon as cathode catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 22, p. 15054-15063, juin 2017.
- [264] S. Luski, H. Selig, D. Davidov, et C. Rettori, « Lowering the conductivity of carbon fibers by fluorination », *Synth. Met.*, vol. 34, n° 1, p. 725-732, déc. 1989.
- [265] E. Antolini et E. R. Gonzalez, « Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 365, n° 1, p. 1-19, août 2009.
- [266] Z. Qi et P. G. Pickup, « High performance conducting polymer supported oxygen reduction catalysts », *Chem. Commun.*, vol. 0, n° 21, p. 2299-2300, janv. 1998.
- [267] Y.-J. Wang, D. P. Wilkinson, et J. Zhang, « Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 12, p. 7625-7651, déc. 2011.
- [268] S. Yin, S. Mu, M. Pan, et Z. Fu, « A highly stable TiB₂-supported Pt catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 19, p. 7931-7936, 2011.
- [269] S. Yin, S. Mu, H. Lv, N. Cheng, M. Pan, et Z. Fu, « A highly stable catalyst for PEM fuel cell based on durable titanium diboride support and polymer stabilization », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 93, n° 3-4, p. 233-240, 2010.
- [270] E. Antolini et E. R. Gonzalez, « Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts », *Solid State Ion.*, vol. 180, n° 9-10, p. 746-763, 2009.
- [271] M. B. Zellner et J. G. Chen, « Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts », *Catal. Today*, vol. 99, n° 3-4, p. 299-307, 2005.
- [272] R. Ganesan, D. J. Ham, et J. S. Lee, « Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation », *Electrochem. Commun.*, vol. 9, n° 10, p. 2576-2579, oct. 2007.
- [273] H. Meng et P. K. Shen, « Tungsten carbide nanocrystal promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 48, p. 22705-22709, 2005.
- [274] O. Lori, S. Gonen, et L. Elbaz, « Highly active, corrosion-resistant cathode for fuel cells, based on platinum and molybdenum carbide », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 7, p. F825-F830, 2017.
- [275] S. Zhang, H. Zhu, H. Yu, J. Hou, B. Yi, et P. Ming, « The Oxidation Resistance of Tungsten Carbide as Catalyst Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Chin. J. Catal.*, vol. 28, n° 2, p. 109-111, févr. 2007.
- [276] H. Chhina, S. Campbell, et O. Kesler, « High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 179, n° 1, p. 50-59, 2008.

- [277] D. J. Ham, Y. K. Kim, S. H. Han, et J. S. Lee, « Pt/WC as an anode catalyst for PEMFC: Activity and CO tolerance », *Catal. Today*, vol. 132, n° 1, p. 117-122, mars 2008.
- [278] R. Ganesan et J. S. Lee, « Tungsten carbide microspheres as a noble-metal-economic electrocatalyst for methanol oxidation », *Angew. Chem. - Int. Ed.*, vol. 44, n° 40, p. 6557-6560, 2005.
- [279] B. Avasarala, T. Murray, W. Li, et P. Haldar, « Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 13, p. 1803-1805, mars 2009.
- [280] K. E. Fritz, P. A. Beaucage, F. Matsuoka, U. Wiesner, et J. Suntivich, « Mesoporous titanium and niobium nitrides as conductive and stable electrocatalyst supports in acid environments », *Chem. Commun.*, vol. 53, n° 53, p. 7250-7253, juin 2017.
- [281] Y. Xiao *et al.*, « Titanium cobalt nitride supported platinum catalyst with high activity and stability for oxygen reduction reaction », *J. Power Sources*, vol. 284, p. 296-304, 2015.
- [282] H. Lv et S. Mu, « Nano-ceramic support materials for low temperature fuel cell catalysts », *Nanoscale*, vol. 6, n° 10, p. 5063-5074, 2014.
- [283] J. A. Kwon, M.-S. Kim, D. Y. Shin, J. Y. Kim, et D.-H. Lim, « First-principles understanding of durable titanium nitride (TiN) electrocatalyst supports », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 49, n° Supplement C, p. 69-75, mai 2017.
- [284] V. R. Stamenkovic *et al.*, « Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability », *Science*, vol. 315, n° 5811, p. 493-497, janv. 2007.
- [285] S. Henning *et al.*, « Pt-Ni aerogels as unsupported electrocatalysts for the oxygen reduction reaction », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 9, p. F998-F1003, 2016.
- [286] S. Henning *et al.*, « Unsupported Pt-Ni Aerogels with Enhanced High Current Performance and Durability in Fuel Cell Cathodes », *Angew. Chem. - Int. Ed.*, vol. 56, n° 36, p. 10707-10710, 2017.
- [287] S. Henning *et al.*, « Effect of Acid Washing on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt-Cu Aerogel Catalysts », *Electrochimica Acta*, vol. 233, p. 210-217, 2017.
- [288] M. Oezaslan, F. Hasché, et P. Strasser, « PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 4, p. B444-B454, janv. 2012.
- [289] A. Bruix, A. Migani, G. N. Vayssilov, K. M. Neyman, J. Libuda, et F. Illas, « Effects of deposited Pt particles on the reducibility of CeO₂(111) », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 23, p. 11384-11392, 2011.
- [290] T. Yu, J. Zeng, B. Lim, et Y. Xia, « Aqueous-phase synthesis of Pt/CeO₂ hybrid nanostructures and their catalytic properties », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 45, p. 5188-5192, 2010.
- [291] Y. Suzuki, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, et K. Ota, « Sulfated-zirconia as a support of Pt catalyst for polymer electrolyte fuel cells », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 10, n° 7, p. B105-B107, 2007.
- [292] Y. Takabatake, Z. Noda, S. M. Lyth, A. Hayashi, et K. Sasaki, « Cycle durability of metal oxide supports for PEFC electrocatalysts », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 10, p. 5074-5082, mars 2014.
- [293] M. Wesselmarm, B. Wickman, C. Lagergren, et G. Lindbergh, « Electrochemical performance and stability of thin film electrodes with metal oxides in polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 26, p. 7590-7596, nov. 2010.
- [294] H. Chhina, S. Campbell, et O. Kesler, « Ex situ evaluation of tungsten oxide as a catalyst support for PEMFCs », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 6, p. B533-B539, 2007.
- [295] B. Wickman, M. Wesselmarm, C. Lagergren, et G. Lindbergh, « Tungsten oxide in polymer electrolyte fuel cell electrodes—A thin-film model electrode study », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 25, p. 9496-9503, oct. 2011.
- [296] F. Micoud, F. Maillard, A. Bonnefont, N. Job, et M. Chatenet, « The role of the support in COads monolayer electrooxidation on Pt nanoparticles: Pt/WO_xvs. Pt/C », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 5, p. 1182-1193, 2010.

- [297] A. J. Martín, A. M. Chaparro, et L. Daza, « Single cell study of electrodeposited cathodic electrodes based on Pt–WO₃ for polymer electrolyte fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 9, p. 4187-4192, mai 2011.
- [298] E. Antolini et E. R. Gonzalez, « Tungsten-based materials for fuel cell applications », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 96, n° 3-4, p. 245-266, 2010.
- [299] X. Cui *et al.*, « Platinum/Mesoporous WO₃ as a Carbon-Free Electrocatalyst with Enhanced Electrochemical Activity for Methanol Oxidation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, n° 38, p. 12024-12031, sept. 2008.
- [300] H. Kamal, A. A. Akl, et K. Abdel-Hady, « Influence of proton insertion on the conductivity, structural and optical properties of amorphous and crystalline electrochromic WO₃ films », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 349, p. 192-205, juin 2004.
- [301] D.-H. Lim, W.-J. Lee, N. L. Macy, et W. H. Smyrl, « Electrochemical durability investigation of Pt/ TiO₂ nanotube catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, n° 9, p. B123-B125, 2009.
- [302] S.-Y. Huang, P. Ganesan, S. Park, et B. N. Popov, « Development of a titanium dioxide-supported platinum catalyst with ultrahigh stability for polymer electrolyte membrane fuel cell applications », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 39, p. 13898-13899, 2009.
- [303] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, et F. C. Walsh, « Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 21, p. 2807-2824, 2006.
- [304] C. Beauger, L. Testut, S. Berthon-Fabry, F. Georgi, et L. Guetaz, « Doped TiO₂ aerogels as alternative catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells: A comparative study of Nb, V and Ta dopants », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 232, p. 109-118, 2016.
- [305] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, et P. Schmuki, « Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications », *ChemPhysChem*, vol. 11, n° 13, p. 2698-2713, 2010.
- [306] G. M. Neelgund, S. A. Shivashankar, B. K. Chethana, P. P. Sahoo, et K. J. Rao, « Nanocrystalline TiO₂ preparation by microwave route and nature of anatase-rutile phase transition in nano TiO₂ », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 34, n° 6, p. 1163-1171, 2011.
- [307] K.-W. Park et K.-S. Seol, « Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells », *Electrochem. Commun.*, vol. 9, n° 9, p. 2256-2260, sept. 2007.
- [308] D.-S. Kim, E. F. A. Zeid, et Y.-T. Kim, « Additive treatment effect of TiO₂ as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 11, p. 3628-3633, 2010.
- [309] Bartholomew et D. Frankl, « Electrical Properties of Some Titanium Oxides », *Phys. Rev.*, vol. 187, n° 3, p. 828-, 1969.
- [310] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, et K. Yasuda, « Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 2, p. 183-188, févr. 2005.
- [311] T. Ioroi, H. Senoh, S.-I. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, et K. Yasuda, « Stability of corrosion-resistant magneli-phase Ti₄O₇-supported PEMFC catalysts at high potentials », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 4, p. B321-B326, 2008.
- [312] C. Jose Damaschio *et al.*, « Sn₃O₄ single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 20, p. 2881-2886, oct. 2010.
- [313] G. Ozouf, « Electrodes à base de dioxyde d'étain, résistantes à la corrosion, pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible basse température à membrane échangeuse de protons (PEMFC) », École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2016.
- [314] C. Kılıç et A. Zunger, « Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO(2) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 9, p. 095501, mars 2002.
- [315] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, et K. Wetzig, « XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂ », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 179, n° 1, p. 301-306, juill. 2001.
- [316] A. Slassi, « Ab initio study on the structural, electronic, optical and electrical properties of Mo-, Nb- and Ta-doped rutile SnO₂ », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 48, n° 2, p. 160, févr. 2016.

- [317] K. Melghit et K. Bouziane, « Low-Temperature Preparation and Magnetic Properties of V-Doped SnO₂ Nanoparticles », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n° 8, p. 2420-2423, août 2007.
- [318] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2-4, p. 47-154, 2005.
- [319] H. Wang et A. L. Rogach, « Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 1, p. 123-133, janv. 2014.
- [320] T. Matsui, K. Fujiwara, T. Okanishi, R. Kikuchi, T. Takeguchi, et K. Eguchi, « Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts », *J. Power Sources*, vol. 155, n° 2, p. 152-156, avr. 2006.
- [321] S. M. Andersen, C. F. Nørgaard, M. J. Larsen, et E. Skou, « Tin dioxide as an effective antioxidant for proton exchange membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 273, p. 158-161, 2015.
- [322] Y. Chen *et al.*, « Atomic layer deposition assisted Pt-SnO₂ hybrid catalysts on nitrogen-doped CNTs with enhanced electrocatalytic activities for low temperature fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 17, p. 11085-11092, août 2011.
- [323] G. Cognard *et al.*, « Pt Nanoparticles Supported on Niobium-Doped Tin Dioxide: Impact of the Support Morphology on Pt Utilization and Electrocatalytic Activity », *Electrocatalysis*, vol. 8, n° 1, p. 51-58, 2017.
- [324] G. Ozouf et C. Beauger, « Niobium- and antimony-doped tin dioxide aerogels as new catalyst supports for PEM fuel cells », *J. Mater. Sci.*, vol. 51, n° 11, p. 5305-5320, févr. 2016.
- [325] T. Tsukatsune *et al.*, « Platinum-Decorated Tin Oxide and Niobium-Doped Tin Oxide PEFC Electrocatalysts: Oxygen Reduction Reaction Activity », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 12, p. F1208-F1213, 2014.
- [326] A. Masao, S. Noda, F. Takasaki, K. Ito, et K. Sasaki, « Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, n° 9, p. B119-B122, janv. 2009.
- [327] M. Yin *et al.*, « Highly active and stable Pt electrocatalysts promoted by antimony-doped SnO₂ supports for oxygen reduction reactions », *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 144, p. 112-120, janv. 2014.
- [328] S. Shahgaldi et J. Hamelin, « The effect of low platinum loading on the efficiency of PEMFC's electrocatalysts supported on TiO₂-Nb, and SnO₂-Nb: An experimental comparison between active and stable conditions », *Energy Convers. Manag.*, vol. 103, p. 681-690, oct. 2015.
- [329] K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, et M. Watanabe, « Synthesis and electrochemical characterization of Pt catalyst supported on Sn_{0.96}Sb_{0.04}O₂-delta with a network structure », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 7, p. 2881-2887, févr. 2011.
- [330] K. Kakinuma *et al.*, « Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO₂-delta support materials with aggregated structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements », *Electrochimica Acta*, vol. 110, p. 316-324, nov. 2013.
- [331] Y. Senoo *et al.*, « Cathodic performance and high potential durability of Ta-SnO₂ - δ -supported Pt catalysts for PEFC cathodes », *Electrochem. Commun.*, vol. 51, p. 37-40, févr. 2015.
- [332] G. Cognard *et al.*, « Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton-exchange membrane fuel cells », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 201, p. 381-390, févr. 2017.
- [333] G. Cognard *et al.*, « Insights into the stability of Pt nanoparticles supported on antimony-doped tin oxide in different potential ranges », *Electrochimica Acta*, vol. 245, p. 993-1004, 2017.
- [334] E. Fabbri, A. Rabis, R. Kötz, et T. J. Schmidt, « Pt nanoparticles supported on Sb-doped SnO₂ porous structures: Developments and issues », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 27, p. 13672-13681, 2014.
- [335] K. Kakinuma, I.-T. Kim, Y. Senoo, H. Yano, M. Watanabe, et M. Uchida, « Electrochemical oxidation of hydrolyzed poly oxymethylene-dimethyl ether by PtRu catalysts on Nb-doped SnO₂- δ supports for direct oxidation fuel cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 24, p. 22138-22145, 2014.

- [336] X. Liu, J. Chen, G. Liu, L. Zhang, H. Zhang, et B. Yi, « Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO₂/C catalysts », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 13, p. 4098-4103, juill. 2010.
- [337] L. Timperman, Y. J. Feng, W. Vogel, et N. Alonso-Vante, « Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 26, p. 7558-7563, nov. 2010.
- [338] B. Gao, C. Peng, G. Z. Chen, et G. Li Puma, « Photo-electro-catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 85, n° 1-2, p. 17-23, déc. 2008.
- [339] Z. Li, B. Gao, G. Z. Chen, R. Mokaya, S. Sotiropoulos, et G. Li Puma, « Carbon nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO₂) core-shell nanocomposites with tailored shell thickness, CNT content and photocatalytic/photoelectrocatalytic properties », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 110, p. 50-57, nov. 2011.
- [340] L. Xiong et A. Manthiram, « Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiO_x/C nanocomposites for oxygen reduction in direct methanol fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 24, p. 4163-4170, sept. 2004.
- [341] Y. Bing *et al.*, « Effects of synthesis condition on formation of desired crystal structures of doped-TiO₂/carbon composite supports for ORR electrocatalysts », *Electrochimica Acta*, vol. 77, p. 225-231, août 2012.
- [342] Y. ZHOU, W.-M. LIU, X.-C. HU, Y.-Q. CHU, et C.-A. MA, « Nano-WO₃ Composite Materials as Electro-Catalyst for Methanol Oxidation », *Acta Phys.-Chim. Sin.*, vol. 29, n° 7, p. 1487-1493, 2013.
- [343] B. Ruiz Camacho, C. Morais, M. A. Valenzuela, et N. Alonso-Vante, « Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites », *Catal. Today*, vol. 202, p. 36-43, mars 2013.
- [344] D. Puthusseri, T. T. Baby, V. Bhagavathi Parambath, R. Natarajan, et R. Sundara, « Carbon nanostructure grown using bi-metal oxide as electrocatalyst support for proton exchange membrane fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 15, p. 6460-6468, mai 2013.
- [345] K. Sasaki, L. Zhang, et R. R. Adzic, « Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 1, p. 159-167, 2008.
- [346] D. B. Kim, H.-J. Chun, Y. K. Lee, H.-H. Kwon, et H.-I. Lee, « Preparation of Pt/NiO-C electrocatalyst and heat-treatment effect on its electrocatalytic performance for methanol oxidation », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 1, p. 313-320, 2010.
- [347] B. Ruiz-Camacho, H. H. Rodriguez Santoyo, J. M. Medina-Flores, et O. Alvarez-Martinez, « Platinum deposited on TiO₂-C and SnO₂-C composites for methanol oxidation and oxygen reduction », *Electrochimica Acta*, vol. 120, p. 344-349, févr. 2014.
- [348] V. M. Aroutiounian *et al.*, « Study of the surface-ruthenated SnO₂/MWCNTs nanocomposite thick-film gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 177, p. 308-315, févr. 2013.
- [349] J. Gong et Q. Chen, « Sol-gel prepared single wall carbon nanotube SnO₂ thin film for micromachined gas sensor », présenté à 2004 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show - NSTI Nanotech 2004, 2004, vol. 3, p. 232-235.
- [350] M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, et M. Pal, « Enhanced and selective acetone sensing properties of SnO₂-MWCNT nanocomposites: Promising materials for diabetes sensor », *Mater. Des.*, vol. 115, n° Supplement C, p. 158-164, févr. 2017.
- [351] S.-W. Hwang et S.-H. Hyun, « Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors », *J. Power Sources*, vol. 172, n° 1, p. 451-459, oct. 2007.
- [352] L. Zhao et L. Gao, « Coating of multi-walled carbon nanotubes with thick layers of tin(IV) oxide », *Carbon*, vol. 42, n° 8-9, p. 1858-1861, 2004.
- [353] H.-Q. Wang, G.-H. Yang, Y.-G. Huang, X.-H. Zhang, Z.-X. Yan, et Q.-Y. Li, « Electrochemical performance of SnO₂/modified graphite composite material as anode of lithium ion battery », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 167, n° Supplement C, p. 303-308, nov. 2015.
- [354] V. Srivastava et K. Jain, « At room temperature graphene/SnO₂ is better than MWCNT/SnO₂ as NO₂ gas sensor », *Mater. Lett.*, vol. 169, n° Supplement C, p. 28-32, avr. 2016.

- [355] Y. Q. Guo, R. Q. Tan, Z. Y. Cao, et W. J. Song, « Well-crystallized SnO₂ nanocrystals homogeneously and intimately coated on multiwalled carbon nanotubes by a simple surfactant-free hydrothermal method », in *Advanced Structural Materials*, vol. 686, Y. F. Han, F. Pan, J. M. Tang, et C. G. Zhou, Éd. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2011, p. 474-481.
- [356] C. Du, M. Chen, X. Cao, G. Yin, et P. Shi, « A novel CNT@SnO₂ core-sheath nanocomposite as a stabilizing support for catalysts of proton exchange membrane fuel cells », *Electrochem. Commun.*, vol. 11, n° 2, p. 496-498, févr. 2009.
- [357] J. Mu *et al.*, « Tin oxide (SnO₂) nanoparticles/electrospun carbon nanofibers (CNFs) heterostructures: Controlled fabrication and high capacitive behavior », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 356, n° 2, p. 706-712, avr. 2011.
- [358] R. Tan, Y. Guo, W. Shen, K. Jiang, T. Xu, et W. Song, « Surfactant-free Hydrothermal Synthesis and Sensitivity Characterization of Pd-doped SnO₂ Nano Crystals on Multiwalled Carbon Nanotubes », in *Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*, vol. 8409, J. Leng, Y. BarCohen, I. Lee, et J. Lu, Éd. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, 2012, p. 84091K.
- [359] Y.-H. Jin, K.-M. Min, S.-D. Seo, H.-W. Shim, et D.-W. Kim, « Enhanced Li Storage Capacity in 3 nm Diameter SnO₂ Nanocrystals Firmly Anchored on Multiwalled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 44, p. 22062-22067, nov. 2011.
- [360] X. Zhang, H. Zhu, Z. Guo, Y. Wei, et F. Wang, « Design and preparation of CNT@SnO(2) core-shell composites with thin shell and its application for ethanol oxidation », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 17, p. 8841-8847, sept. 2010.
- [361] W. Q. Han et A. Zettl, « Coating single-walled carbon nanotubes with tin oxide », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 5, p. 681-683, mai 2003.
- [362] R. S. Hsu, D. Higgins, et Z. Chen, « Tin-oxide-coated single-walled carbon nanotube bundles supporting platinum electrocatalysts for direct ethanol fuel cells », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 16, p. 165705, avr. 2010.
- [363] Y.-L. Liu, H.-F. Yang, Y. Yang, Z.-M. Liu, G.-L. Shen, et R.-Q. Yu, « Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes », *Thin Solid Films*, vol. 497, n° 1-2, p. 355-360, févr. 2006.
- [364] H.-T. Fang *et al.*, « Synthesis of tin (II or IV) oxide coated multiwall carbon nanotubes with controlled morphology », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 15, p. 5790-5794, avr. 2008.
- [365] J. G. Zhou *et al.*, « An X-ray Absorption, Photoemission, and Raman Study of the Interaction between SnO₂ Nanoparticle and Carbon Nanotube », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 15, p. 6114-6117, avr. 2009.
- [366] Z. Zhang *et al.*, « A Polypyrrole-Imprinted Electrochemical Sensor Based on Nano-SnO₂/Multiwalled Carbon Nanotubes Film Modified Carbon Electrode for the Determination of Oleanolic Acid », *Electroanalysis*, vol. 23, n° 10, p. 2446-2455, 2011.
- [367] Z. Wang, G. Chen, et D. Xia, « Coating of multi-walled carbon nanotube with SnO₂ films of controlled thickness and its application for Li-ion battery », *J. Power Sources*, vol. 184, n° 2, p. 432-436, 2008.
- [368] X. Lu, H. Wang, Z. Wang, Y. Jiang, D. Cao, et G. Yang, « Room-temperature synthesis of colloidal SnO₂ quantum dot solution and ex-situ deposition on carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries », *J. Alloys Compd.*, vol. 680, p. 109-115, sept. 2016.
- [369] K. Ke, Y. Yamazaki, et K. Waki, « A simple method to controllably coat crystalline SnO₂ nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, n° 1, p. 366-370, janv. 2009.
- [370] J. Jia, H. Wang, S. Ji, H. Yang, X. Li, et R. Wang, « SnO₂-embedded worm-like carbon nanofibers supported Pt nanoparticles for oxygen reduction reaction », *Electrochimica Acta*, vol. 141, p. 13-19, 2014.
- [371] J.-C. Kim *et al.*, « Superior long-term cycling stability of SnO₂ nanoparticle/multiwalled carbon nanotube heterostructured electrodes for Li-ion rechargeable batteries », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 46, p. 465402, 2012.

- [372] Q. Kuang *et al.*, « Controllable fabrication of SnO₂-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition », *Carbon*, vol. 44, n° 7, p. 1166-1172, juin 2006.
- [373] S. N. Nesov, P. M. Korusenko, S. N. Povoroznyuk, V. V. Bolotov, E. V. Knyazev, et D. A. Smirnov, « Effect of carbon nanotubes irradiation by argon ions on the formation of SnO₂-x/MWCNTs composite », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 410, n° Supplement C, p. 222-229, nov. 2017.
- [374] C. Marichy *et al.*, « Tin dioxide-carbon heterostructures applied to gas sensing: Structure-dependent properties and general sensing mechanism », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 38, p. 19729-19739, 2013.
- [375] J. Xu *et al.*, « Antimony doped tin oxide modified carbon nanotubes as catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reactions », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 34, p. 9737-9745, août 2013.
- [376] M. Brigaudet, « Élaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques cathodiques de piles à combustible PEM à partir d'aérogels de carbone », École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [377] T. Herricks, J. Chen, et Y. Xia, « Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 12, p. 2367-2371, déc. 2004.
- [378] J. Chen, T. Herricks, et Y. Xia, « Polyol Synthesis of Platinum Nanostructures: Control of Morphology through the Manipulation of Reduction Kinetics », *Angew. Chem.*, vol. 117, n° 17, p. 2645-2648, avr. 2005.
- [379] M. R. Houchin et L. J. Warren, « Surface titrations and electrokinetic measurements on stannic oxide suspensions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 100, n° 1, p. 278-286, juill. 1984.
- [380] A. Aziz, S. A. Binti, S. H. Amirnordin, H. A. Rahman, H. Z. Abdullah, et H. Taib, « Effect of Zeta Potential of Stanum Oxide (SnO₂) on Electrophoretic Deposition (EPD) on Porous Alumina », *Adv. Mater. Res.*, vol. 795, p. 334-337, 2013.
- [381] J.-J. Pireaux *et al.*, « Method for depositing nanoparticles on substrates », EP2611948 A2.
- [382] A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, et P. Brault, « Improvement of the sputtered platinum utilization in proton exchange membrane fuel cells using plasma-based carbon nanofibres », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 18, p. 185307, 2008.
- [383] C. Coutanceau *et al.*, « High Performance Plasma Sputtered Fuel Cell Electrodes with Ultra Low Catalytic Metal Loadings », *ECS Trans.*, vol. 41, n° 1, p. 1151-1159, avr. 2011.
- [384] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, n° P1050, p. p1050-1, 2003.
- [385] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309-319, juin 1938.
- [386] E. P. Barrett, L. G. Joyner, et P. P. Halenda, « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 373-380, janv. 1951.
- [387] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, et J. Pérez-Ramírez, « Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, n° 1-3, p. 1-17, juin 2003.
- [388] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, et U. Pöschl, « Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information », *Carbon*, vol. 43, n° 8, p. 1731-1742, juill. 2005.
- [389] D. S. Knight et W. B. White, « Characterization of diamond films by Raman spectroscopy », *J. Mater. Res.*, vol. 4, n° 2, p. 385-393, avr. 1989.
- [390] J. Despujols, *Spectrométrie D'émission des Rayons X. Fluorescence X*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [391] ASTM International, « Standard Test Methods for Carbon Black - pH Value ». 1995.
- [392] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco, et V. Gómez-Serrano, « Electrical conductivity of carbon blacks under compression », *Carbon*, vol. 43, n° 4, p. 741-747, janv. 2005.

- [393] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, et G. de With, « Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder », *Powder Technol.*, vol. 221, n° Supplement C, p. 351-358, mai 2012.
- [394] A. Celzard, J. F. Marêché, F. Payot, et G. Furdin, « Electrical conductivity of carbonaceous powders », *Carbon*, vol. 40, n° 15, p. 2801-2815, janv. 2002.
- [395] L. Chevallier, A. Bauer, S. Cavaliere, R. Hui, J. Roziere, et D. J. Jones, « Mesoporous Nanostructured Nb-Doped Titanium Dioxide Microsphere Catalyst Supports for PEM Fuel Cell Electrodes », *Acs Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 3, p. 1752-1759, mars 2012.
- [396] R. Wang *et al.*, « Nitrogen-doped carbon coated ZrO₂ as a support for Pt nanoparticles in the oxygen reduction reaction », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 14, p. 5783-5788, mai 2013.
- [397] I. Takahashi et S. S. Kocha, « Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 19, p. 6312-6322, oct. 2010.
- [398] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [399] S. Trasatti et O. A. Petrii, « Real surface area measurements in electrochemistry », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 327, n° 1, p. 353-376, juin 1992.
- [400] T. Biegler, D. A. J. Rand, et R. Woods, « Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 29, n° 2, p. 269-277, févr. 1971.
- [401] N. M. Marković, B. N. Grgur, et P. N. Ross, « Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 27, p. 5405-5413, juill. 1997.
- [402] J. Marie, « CONCEPTION, ETUDE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE DE PILE A COMBUSTIBLE PEM A PARTIR D'AEROGEL DE CARBONE – MISE EN OEUVRE EN ASSEMBLAGE MEMBRANE/ELECTRODES », École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [403] A. L. M. Reddy et S. Ramaprabhu, « Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 21, p. 7727-7734, mai 2007.
- [404] C. Qu, F. Cheng, H. Su, et Y. Zhao, « Dispergation and modification of multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution », *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 90, n° 11, p. 2230-2236, nov. 2016.
- [405] F. Pourfayaz, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, S. H. Jafari, S. Boroun, et M. V. Naseh, « A comparison of effects of plasma and acid functionalizations on structure and electrical property of multi-wall carbon nanotubes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 295, p. 66-70, mars 2014.
- [406] D. S. Ahmed, A. J. Haider, et M. R. Mohammad, « Comparasion of Functionalization of multi-walled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid and their characterization », *Terragreen 13 Int. Conf. 2013 - Adv. Renew. Energy Clean Environ.*, vol. 36, p. 1111-1118, 2013.
- [407] T. A. Saleh, « The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄ », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 17, p. 7746-7751, juin 2011.
- [408] L. G. Nair, A. S. Mahapatra, N. Gomathi, K. Joseph, S. Neogi, et C. P. R. Nair, « Radio frequency plasma mediated dry functionalization of multiwall carbon nanotube », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, p. 64-71, juin 2015.
- [409] S. Goyanes, G. R. Rubiolo, A. Salazar, A. Jimeno, M. A. Corcuera, et I. Mondragon, « Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, n° 2, p. 412-417, févr. 2007.
- [410] S. Biniak, G. Trykowski, M. Walczyk, et M. Richert, « Thermo-Chemical Modification of Low-Dimensional Carbons: an Infrared Study », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 83, n° 4, p. 580-585, sept. 2016.
- [411] Q. Wang, S. Wang, et H. Yu, « Rapid synthesis of CNTs@MIL-101(Cr) using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as crystal growth accelerator », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 24, n° 10, p. 1481-1486, oct. 2016.

- [412] K. Yang et B. Xing, « Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water », *Environ. Pollut.*, vol. 145, n° 2, p. 529-537, janv. 2007.
- [413] Q. Q. Wang, J. B. Huang, G. R. Li, Z. Lin, B. H. Liu, et Z. P. Li, « A facile and scalable method to prepare carbon nanotube-grafted-graphene for high performance Li-S battery », *J. Power Sources*, vol. 339, p. 20-26, janv. 2017.
- [414] ASTM International, « Standard Test Method for Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption ». 2010.
- [415] J. Bohra, « Adsorption Characteristics of Carbonized Rayon Yarn: Effect of Ontgassing Temperature », *Fibre Sci. Technol.*, vol. 20, p. 153-162, 1984.
- [416] A. G. Rinzler *et al.*, « Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization », *Appl. Phys. A*, vol. 67, n° 1, p. 29-37, juill. 1998.
- [417] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, et H. Hiura, « Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling », *Nature*, vol. 362, n° 6420, p. 522-525, avr. 1993.
- [418] M. Tang, H. Dou, et K. Sun, « One-step synthesis of dextran-based stable nanoparticles assisted by self-assembly », *Polymer*, vol. 47, n° 2, p. 728-734, janv. 2006.
- [419] S. Rahmam, N. M. Mohamed, et S. Sufian, « Characterization of Modified Multiwalled Carbon Nanotubes », *MicroNano Sci. Eng.*, vol. 925, p. 369-373, 2014.
- [420] S. Sankal et C. Kaynak, « Using various techniques to characterize oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes for polyamide matrix », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 32, n° 2, p. 75-86, janv. 2013.
- [421] J. M. González-Domínguez *et al.*, « Covalent functionalization of MWCNTs with poly(p-phenylene sulphide) oligomers: a route to the efficient integration through a chemical approach », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 39, p. 21285, 2012.
- [422] A. Thamri, H. Baccar, C. Struzzi, C. Bittencourt, A. Abdelghani, et E. Llobet, « MHDA-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes for detecting non-aromatic VOCs », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, déc. 2016.
- [423] C. H. Shek, J. K. L. Lai, T. S. Gu, et G. M. Lin, « Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline NANO-Al₂O₃ powders », *Nanostructured Mater.*, vol. 8, n° 5, p. 605-610, 1997.
- [424] Y.-S. He, J. C. Campbell, R. C. Murphy, M. f. Arendt, et J. S. Swinnea, « Electrical and optical characterization of Sb : SnO₂ », *J. Mater. Res.*, vol. 8, n° 12, p. 3131-3134, 1993.
- [425] R. M. Cigala, F. Crea, C. De Stefano, G. Lando, D. Milea, et S. Sammartano, « The inorganic speciation of tin(II) in aqueous solution », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 87, n° Supplement C, p. 1-20, juin 2012.
- [426] D. R. Gabe, « Mixed oxide films on tin », *Surf. Technol.*, vol. 5, n° 6, p. 463-478, sept. 1977.
- [427] B. N. Stirrup et N. A. Hampson, « Electrochemical reactions of tin in aqueous electrolytic solutions », *Surf. Technol.*, vol. 5, n° 6, p. 429-462, sept. 1977.
- [428] M. Pugh, L. M. Warner, et D. R. Gabe, « Some passivation studies on tin electrodes in alkaline solutions », *Corros. Sci.*, vol. 7, n° 12, p. 807-820, janv. 1967.
- [429] C. I. House et G. H. Kelsall, « Potential—pH diagrams for the Sn/H₂O□Cl system », *Electrochimica Acta*, vol. 29, n° 10, p. 1459-1464, oct. 1984.
- [430] S. D. Kapusta et N. Hackerman, « Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 25, n° 12, p. 1625-1639, 1980.
- [431] M. Šeruga, M. Metikoš-Huković, T. Valla, M. Milun, H. Hoffschultz, et K. Wandelt, « Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy studies of passive film on tin in citrate buffer solution », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 407, n° 1, p. 83-89, mai 1996.
- [432] E. W. Giesekke, H. S. Gutowsky, P. Kirkov, et H. A. Laitinen, « A proton magnetic resonance and electron diffraction study of the thermal decomposition of tin(IV) hydroxides », *Inorg. Chem.*, vol. 6, n° 7, p. 1294-1297, juill. 1967.
- [433] G. A. Parks, « The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems », *Chem. Rev.*, vol. 65, n° 2, p. 177-198, avr. 1965.

- [434] M. Kosmulski, « Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, n° 1, p. 14-25, nov. 2009.
- [435] S.-S. Chee et J.-H. Lee, « Synthesis of Sub-Micron $2\text{SnO}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ Powders Using Chemical Reduction Process and Thermal Calcination », *Korean J. Mater. Res.*, vol. 23, n° 11, p. 631-637, nov. 2013.
- [436] T. Křenek *et al.*, « Enhancement of thermal stability of silver(I) acetylacetonate by platinum(II) acetylacetonate », *Thermochim. Acta*, vol. 554, p. 1-7, févr. 2013.
- [437] N. Kamiuchi, T. Matsui, R. Kikuchi, et K. Eguchi, « Nanoscopic observation of strong chemical interaction between Pt and tin oxide », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 44, p. 16470-16476, nov. 2007.
- [438] Vion-Dury, « Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC », Université de Grenoble, 2011.
- [439] G. Cognard, « Electrocatayseurs à base d'oxydes métalliques poreux pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons », Université Grenoble Alpes, 2017.

Résumé

La durabilité des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, jugée à l'heure actuelle insuffisante, est principalement liée à la dégradation des supports de catalyseur cathodiques carbonés. Afin d'augmenter cette durabilité, un fin revêtement de dioxyde d'étain est effectué sur différents types de carbone (nanotubes, noirs et aérogel de carbone). L'objectif est d'obtenir un matériau alliant la morphologie et la conductivité électrique des carbones avec la stabilité thermodynamique du dioxyde d'étain. Plusieurs types de carbone avec des propriétés intrinsèques différentes ont été choisis afin d'avoir un large panel de textures et de structures. Dans ces travaux de thèse, des études expérimentales ont été effectuées dans le but d'obtenir des revêtements d'oxyde d'étain fins, homogènes et couvrants. Ces études ont mis en l'avant l'influence primordiale de la texture et de la structure du carbone, mais aussi de la valeur du pH du milieu réactionnel sur la qualité et la quantité de revêtement. Il a aussi été montré que les mécanismes de transformation du précurseur en dioxyde d'étain dépendent de la valeur de ce pH. En améliorant les interactions entre la surface des carbones et des espèces réactives, il a été possible dans certains cas de diminuer grandement la quantité de précurseur tout en améliorant la qualité du revêtement. Les dépôts de nanoparticules de platine effectués sur des aérogels de carbone bruts et revêtus ont mis en avant un comportement différent du platine qui a tendance à s'agglomérer lorsqu'il est en contact avec le dioxyde d'étain. Les performances initiales ainsi que la durabilité des électrocatalyseurs en fonction de deux tests de vieillissement accéléré (classique ou démarrage/arrêt) ont ensuite été discutées, mettant en avant des résultats mitigés.

Mots Clés

PEMFC, Supports de catalyseur, Carbone, Oxyde d'étain, Revêtement, Nanomatériaux, Activité catalytique, Durabilité.

Abstract

The proton exchange membrane fuel cell's lifespan is insufficient because of the degradation of carbon used as cathodic catalyst supports. In order to reduce this degradation, a thin tin dioxide coating is synthesized on the surface of different carbonaceous materials (nanotubes, carbon blacks and aerogel). The aim is to combine the morphology and the electric conductivity of the carbon with the thermodynamic stability of the tin dioxide. Carbonaceous materials with different intrinsic properties are chosen for this study to test a wide range of textures and structures. Experimental studies were carried out in order to synthesize a thin, homogeneous and covering tin dioxide coating. The major influences of the texture and structure of carbonaceous materials but also the influence of the pH value on the quantity and quality of the coating are highlighted. It turns out that the mechanism of formation of tin dioxide depends on this pH value. Thanks to the improvement of the interactions between the carbon surface and the reactive species, it was possible, in some cases, to reduce drastically the quantity of precursor. Platinum nanoparticles deposition performed on various materials (raw or coated carbon aerogel) highlights a different platinum behavior. In fact, on the tin dioxide surface, nanoparticles tend to agglomerate together instead of making a homogeneous dispersion. Then, the initial performances and the durability of electrocatalysts tested with two accelerated stress tests (load protocol or start/stop protocol) are evaluated, spotlighting mitigate results.

Keywords

PEMFC, Catalyst supports, Carbon, Tin dioxide, Coating, Nanomaterials, Catalytic Activity, Durability.