# THESE

Pour l'obtention du Grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS (Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées) (Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac.

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

## **Anne-Claire FERRANDEZ**

\*\*\*\*\*

# SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NOUVELLES ARCHITECTURES CATALYTIQUES POUR UNE APPLICATION EN PILE A COMBUSTIBLE DU TYPE PEMFC

\*\*\*\*\*

Directeurs de thèse : Christophe Coutanceau, Professeur Pierrick Buvat, Ingénieur de Recherche au CEA

#### \*\*\*\*\*\*

Soutenue le .....

devant la Commission d'Examen

## **JURY**

Arnaud ETCHEBERRY, Directeur de Recherche	Rapporteur
(ILV Versailles)	
Bruno AMEDURI, Directeur de Recherche	Rapporteur
(IAM, Université de Montpellier)	
Régis MERCIER, Chargé de Recherche	Examinateur
(LMOPS, Vernaison)	
Jean-Michel LEGER, Directeur de Recherche	Examinateur
(LACCO, Université de Poitiers)	
Pierrick BUVAT, Ingénieur de Recherche	Examinateur
(CEA, Le Ripault)	
Christophe COUTANCEAU, Professeur	Examinateur
(LACCO, Université de Poitiers)	
Stève BARANTON, Maître de Conférence	Examinateur
(LACCO, Université de Poitiers)	
Loïc ANTOINE, Ingénieur	Invité
(ADEME)	

### REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Synthèse et Transformation de Polymères du Commissariat à l'Energie Atomique, sur le centre du Ripault. Mes remerciements vont au Chef de Laboratoire, pour la confiance qu'il m'a accordée en me comptant parmi les membres de son équipe. Je tiens également à remercier les chefs de Service CMF et du Département Matériaux, pour l'accueil que j'ai reçu au sein de leurs unités.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude à M. Christophe Coutanceau, Professeur à l'université de Poitiers, pour avoir co-dirigé cette thèse. Les mêmes mots s'adressent à M. Stève Baranton, maître de conférence à l'université de Poitiers. Nos réunions qui se sont toujours avérées fructueuses et leurs connaissances et leurs regards sur le projet ont permis mutualiser efficacement nos idées et de maintenir une dynamique permanente.

Mes remerciements vont tout particulièrement à Pierrick Buvat, qui a co-dirigé et encadré ces travaux au CEA. J'ai sincèrement apprécié sa disponibilité, son écoute et ses conseils tant sur le plan scientifique que sur la gestion de la thèse et de l'après thèse. L'autonomie qu'il m'a laissée dans les décisions, le travail de paillasse et la rédaction reflète la confiance qu'il m'a accordée et je lui en suis reconnaissante pour toutes les compétences que j'ai acquises et qui me seront précieuses pour la suite.

Je remercie très sincèrement messieurs Arnaud Etcheberry, Directeur de Recherche et Bruno Améduri, Directeur de Recherche, pour avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier messieurs Régis Mercier, Chargé de Recherche et Jean-Michel Léger, Directeur de Recherche, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Que monsieur Loïc Antoine, ingénieur, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir honoré mon invitation à ce jury.

Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations et je tiens à remercier tous ceux qui ont pu contribuer à l'avancement de ces recherches. J'en profite pour remercier les différents doctorants et post-doctorants de l'université de Poitiers pour m'avoir intégrée rapidement au sein de leur groupe lors de mes séjours.

Enfin, j'exprime un grand merci à tout le personnel du LSTP pour m'avoir accompagnée au

quotidien dans la vie de labo. Je témoigne mon amitié à Thomas Boucheteau et à Céline Delacoux, mes co-bureaux qui ont été d'un grand soutien. Je remercie Cédric et Eva pour leur soutien. Je souhaite remercier les thésards, les post-doctorants, les CDD, ainsi que les stagiaires qui ont été présents lors de la période de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à François Batty-Sorel, mon « mentor » de l'association Bernard Grégory, pour son aide dans ma réflexion sur l'après thèse et l'élaboration du Nouveau Chapitre de Thèse. Ses conseils et son regard extérieur sur la thèse m'ont permis de tirer un véritable bilan personnel et professionnel de ces trois années.

Enfin, à tous mes proches, pour leur soutien et leur présence, un énorme MERCI !!!

# Table des matières :

P	artie I : Int	roduction	1
Р	artie II : Ef	ude bibliographique	9
1	LA PILE	A COMBUSTIBLE	
	1.1 Apei	RCU HISTORIOUE	
	1.2 PRIN	CIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PILE A COMBUSTIBLE	
	1.2.1	Classification des piles à combustible	
2	LADILE	A COMDISTIDIE II /O. A MEMDDANE ECHANCEUSE DE DOTONS (D	EMEC) 12
2		A COMBUSTIBLE $\Pi_2/O_2$ A MEMIDRANE ECHANGEUSE DE FROTONS (F	ENIFC) 15
	2.1 LAT	ECHNOLOGIE PEMFC	
	2.2 ARC	HITECTURES ET COMPOSANTS	
	2.2.1	Les plaques bipolaires	14
	2.2.2	L'électrolyte	14
	2.2.2.1	Membranes conductrices protoniques	
	2.2.2.2	Les membranes alternatives	
	2.2.3	Les electrodes	
	2.2.3.1	Le catalyseur	, 1 / 17
	2.2.3.2	La couche de diffusion	
	2.2.7 2.3 CAR	ACTERISATIONS ELECTROCHIMIOLIES	18
	2.3 07110	Approche thermodynamiaue	
	232	Les mécanismes de pertes en tension	
	2.3.2	Surtensions d'activation	
	2.3.2.2	Surtension ohmique	
	2.3.2.3	Surtension de concentration	
	2.3.3	Point de fonctionnement	
3	LA CATA	LYSE	
	3.1 LAR	EDUCTION DU DIOXYGENE A LA SURFACE DES NANOPARTICULES DE PLATINE	
	3.1.1	Structure électronique de l'oxygène	
	3.1.2	Aspect thermodynamique	
	3.1.3	Aspect cinétique	
	3.1.4	Réduction de l'oxygène	
	3.2 CAT.	ALYSE DE LA REDUCTION DE L'OXYGENE DANS UNE PEMFC	
	3.2.1	Le concept du point triple	
	3.2.2	Réalisation du point triple	
	3.3 TAU	X DE CHARGE EN PLATINE ET LES LIMITES DU POINT TRIPLE	

	3.4	MECANIS	ME DE DEGRADATION	
	3.4.1	Phé	nomène de dissolution du platine	
	3.4.2	Phé	nomène de redépôt	33
	3.4.3	Oxy	dation du support carboné	
	3.4.4	Con	clusion	
4	LES	NANOPA	RTICULES DE PLATINE	
	4.1	GENERAL	ITES	
	4.2	SYNTHESE	E DE NANOPARTICULES METALLIOUES AVEC DEPOT SUR UN SUPPORT	
	4.2.1	Les	différentes voies de synthèse de nanoparticules	
	4.	2.1.1	Les méthodes physiques	
	4.	2.1.2	Les méthodes chimiques	
		4.2.1.2.1	Les réductions en milieux gazeux	
		4.2.1.2.2	Les synthèses colloïdales	
	4.2.2	For	mation des nanoparticules de platine	
	4.	2.2.1	La nucléation	
	4.	2.2.2	La croissance	
	4.2.3	Dép	ôt des nanoparticules de platine sur le support carboné	
	4.3	FONCTION	INALISATION DES NANOPARTICULES DE PLATINE	40
	4.3.1	Fon	ctionnalisation à partir de sels de platine	40
	4.	3.1.1	Fonctionnalisation via la méthode « two phases »	
	4.	3.1.2	Fonctionnalisation via la méthode « one phase »	
	4.3.2	Réa	ctions de surgreffage à partir des fonctions chimiques libres à la surface des	
	nano	particules of	de platine	
	4.3.3	Gre	ffage de polymères à la surface des nanoparticules de platine	45
	4.	3.3.1	La fonctionnalisation de manière réversible par physisorption	
	4.	3.3.2	La fonctionnalisation de façon irréversible	
		4.3.3.2.1	La méthode « grafting through »	
		4.3.3.2.2	La méthode « grafting onto »	47
		4.3.3.2.3	La méthode « grafting from »	
5	CON	ICLUSION	۷	
п		[] . <b>]</b> / /		55
ľ	artie		cheis et memoues de caracterisation	
1	CAF	RACTERIS	SATIONS PHYSIQUES	57
	1.1	RESONAN	CE MAGNETIQUE NUCLEAIRE EN SOLUTION (RMN)	57
	1.2	SPECTROS	COPIE D'INFRAROUGE, MESURE PAR REFLEXION TOTALE ATTENUEE (ATR)	57
	1.3	ANALYSE	S ELEMENTAIRES	57
	1.4	CHROMAT	OGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (CES)	58
	1.5	ANALYSE	THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	58
	1.6	MICROSCO	DPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)	59

	1.7	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYON X (XPS)	59
2	CAR	ACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	59
	2.1	L'INSTRUMENTATION	59
	2.2	LA CELLULE DE MESURE	60
	2.3	ELECTRODE A DISQUE TOURNANT (EDT)	60
	2.3.1	Mesure de la surface active du catalyseur	60
	2.3.2	Mesure de l'activité catalytique	62
	2.4	ELECTRODE TOURNANTE A DISQUE ET A ANNEAU (EDAT)	66
	2.4.1	Principe	66
	2.4.2	Etalonnage	67
	2.5	NANO-BALANCE ELECTROCHIMIQUE A CRISTAL DE QUARTZ	68
	2.5.1	Description et instrumentation	68
	2.5.2	Etalonnage	69
	2.6	TEST EN DEMI-PILE	69
	2.7	TEST EN PEMFC SUR UN BANC MONOCELLULE	70
ро 1	olystyre INTF	ne sulfonate de sodium par la voie de greffage « grafting from »	79 <b>79</b>
2	SYN	THESE ET CARACTERISATION DE L'AMORCEUR D'ATRP	80
	21	Introduction	80
	2.2	Synthese de l'amorceur.	81
	2.3	CARACTERISATIONS DE L'AMORCEUR	83
	2.3.1	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C	83
	2.3.2	Tenue thermique de l'amorceur	
3	мог		84
Al	MORCE	DIFICATION CHIMIOUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT	84
		DIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT UR D'ATRP	84 85
	3.1	DIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT UR D'ATRP Fonctionnalisation du platine par l'amorceur via le post greffage	84 85
	3.1 <i>3.1.1</i>	DIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT UR D'ATRP Fonctionnalisation du platine par l'amorceur via le post greffage Synthèses et caractérisations des nanoparticules de platine supportées sur carbone	84 85 85 85
	3.1 3.1.1 3.1	DIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT UR D'ATRP FONCTIONNALISATION DU PLATINE PAR L'AMORCEUR VIA LE POST GREFFAGE Synthèses et caractérisations des nanoparticules de platine supportées sur carbone 1.1 Synthèse microémulsion « water in oil »	84 85 85 85 86
	3.1 3.1.1 3.1 3.1	DIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT     UR D'ATRP     FONCTIONNALISATION DU PLATINE PAR L'AMORCEUR VIA LE POST GREFFAGE	84 85 85 85 86 87
	3.1 3.1.1 3.1 3.1 3.1 3.1	DIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT UR D'ATRP     FONCTIONNALISATION DU PLATINE PAR L'AMORCEUR VIA LE POST GREFFAGE	84 85 85 85 86 87 88
	3.1 3.1.1 3.1 3.1 3.1 3.1 3.1.2	<b>DIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU PLATINE PAR LE GROUPEMENT UR D'ATRP</b> FONCTIONNALISATION DU PLATINE PAR L'AMORCEUR VIA LE POST GREFFAGE	84 85 85 86 86 87 88 90

	3.1	1.2.2	Caractérisations du post greffage de l'amorceur	91
		3.1.2.2.1	Validation qualitative du greffage	91
		3.1.2.2.2	Validation quantitative du greffage	
	3.1.3	Con	nclusion	
	3.2	FONCTION	NALISATION DES NANOPARTICULES DE PLATINE PAR L'AMORCEUR VIA LE GREFFAG	E <i>IN SITU</i>
	321	Gra	offage in situ de l'amorceur à la surface de nanonarticules de platine non supporté	<i>as</i> 06
	J.2.1	0/2	Sunthàca in situ de nonconstituiles de platine modifiéres	23 90 06
	3.4	2.1.1	Caractérisations du greffage in situ sur les nanoparticules de platine non supportées	
	322	5.1.2 Svn	thèse et caractérisations du greffage in situ de l'amorceur pendant la synthèse	
	micru	émulsion	« water in oil » des nanonarticules sunnortées sur carbone	80
	3	0.71	Synthèse	
	3.2	) ) ) )	Caractérisations des complexes Vulcan XC72/Pt/Amorceur	
	323	Cor	relusion	101
	3.2.5	CONCLUS		101
	5.5	CONCLUS	ION SUR LE UREFFAUE DE L'AMORCEUR	101
4	POL	YMERIS	ATION PAR ATRP DU STYRENE SULFONATE DE SODIUM A PARTIR I	DU
PI	LATINE	MODIFI	Е	102
	4.1	Principe	DE L'ATRP	102
	42	REACTION	N DE POLYMERISATION DU SSNA ET CARACTERISATIONS	103
	421	Svn	thèse	103
	422	Val	idation qualitative du greffage du PSSNa par « grafting from »	105
	4.2.2	V UL	de du teur de groffage et de la conversion	100
	4.2.3	Concerna	ae au laux ae grejjage el ae la conversion	109
	4.3	CONCLUS	ION	110
5	CON	CLUSIO	N SUR LA METHODE DE GREFFAGE « <i>GRAFTING FROM</i> »	110
6	PAR	тіғ ғұрі	FRIMENTALE	111
U	IAN			
	6.1	REACTIFS	ET SOLVANTS	111
	6.2	REACTION	NS	111
Cl	hapitre	2 : Mod	ification de la surface du platine par greffage du polystyrène sulfo	nate de
so	dium p	ar la voie	e de greffage « grafting onto »	119
1	INTI	RODUCT	ION	119
2	SYN	THESE E	T CARACTERISATION DU POLYSTYRENE SULFONATE DE SODIUM.	120
	2.1	POLYMER	ISATION PAR ATRP DU STYRENE SULFONATE DE SODIUM	120
	2.2	CARACTE	RISATION DU POLYSTYRENE SULFONATE DE SODIUM	
	2.3	Conclus	ION	124
2	FON	CTIONN	AT ISATION CHIMIOHE DE LA SUDEACE DES NANODADTICUES DE	
э рт	FUN	SELONI	ALISATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DES NANOFARTICULES DE	124
	⊿x № # #↓ ₹#₽			····

	3.1	POST GREFFAGE DU PSSNA A LA SURFACE DES NANOPARTICULES DE PLATINE (VOIE 1)	124
	3.2	CARACTERISATIONS DU POST GREFFAGE DU PSSNA	126
	3.2.1	Validation du greffage par XPS	126
	3.2.2	Validation du greffage par l'analyse thermogravimétrique	126
	3.2.3	Calcul du taux de post greffage du PSSNa à la surface des nanoparticules de platine	129
	3.3	Conclusion	131
1	FOI	NOTIONNALISATION CHIMIOUE DES NANOPADTICUI ES DE DI ATINE DAD I E	
4 P	OLYST	YRENE SULFONATE DE SODIUM VIA LE GREFFAGE <i>IN SITU</i> (VOIE 2)	132
	4.1	ETUDE MODELE SUR DES NANOPARTICULES DE PLATINE NON SUPPORTEES	132
	4.1.1	Synthèse	132
	4.1.2	<i>Yalidation du greffage à la surface des nanoparticules de platine non supportées</i>	133
	4	1.2.1 Analyse infrarouge et RMN <sup>1</sup> H solide	133
	4	1.2.2 Analyses thermogravimétrique et élémentaire	134
	4.2	GREFFAGE <i>IN SITU</i> DU PSSNA PENDANT LA SYNTHESE DES NANOPARTICULES DE PLATINE SUPPO	ORTEES
	SUR CA	RBONE (VOIE 2)	135
	4.2.5	Greffage du PSSNa pendant la synthèse microémulsion « water in oil »	135
	4.2.2	? Greffage du PSSNa pendant la synthèse « instant method »	136
	4.3	VALIDATION DU GREFFAGE	137
	4.4	OBSERVATION MICROSCOPIQUE DES COMPLEXES	142
	4.5	CONCLUSION SUR LE GREFFAGE IN SITU DU PSSNA (VOIE 2)	143
5	COI	NCLUSION SUR LA VOIE DE GREFFAGE « <i>GRAFTING ONTO</i> »	144
,	<b>D</b> 4 <b>T</b>		146
0	PAR	TIE EXPERIMENTALE	146
C	'hanitre	3 · Caractérisations électrochimiques	151
C	mapric	5 · Curactorisations creentoeniniques	101
1	INT	RODUCTION	151
2	COM	APORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES MATERIAUX EN MILIEU SUPPORT	151
	2.1	ETUDE PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE A VARIATION LINEAIRE DE POTENTIEL	151
	2.1.1	Tenue de la couronne organique en fonction du potentiel	152
	2.1.2	Surface active des catalyseurs	153
	2.	1.2.1 Catalyseurs de type Vulcan XC72/Pt utilisé comme référence	153
	2.1.3	Catalyseurs de type Vulcan XC72/Pt/PSSNa	154
	2.	1.3.1 Vulcan XC72/Pt/PSSNa obtenu par la méthode de greffage « grafting from »	155
	2.	1.3.2 Vulcan XC72/Pt/PSSNa obtenu par la méthode de greffage « <i>grafting onto »</i>	160
	2.2	CONCLUSION	164
	2.3	ETUDE PAR NANO-BALANCE A QUARTZ ELECTROCHIMIQUE	165
	2.3.1	Etude de la perte de masse de la couronne organique	165
	2.3.2	Conclusion	170
	2.4	CONCLUSION SUR LA CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE EN MILIEU SUPPORT	170

REDUC	TION DE L'OXYGENE	171
3.1	ACTIVITE DES MATERIAUX VIS-A-VIS DE LA REACTION DE REDUCTION D'OXYGENE	171
3.1	1 Platine catalyseur de référence	
3.1	1.2 Activité des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa	
3.2	Conclusion sur l'activite catalytique des materiaux	
3.3	SELECTIVITE DES MATERIAUX VIS-A-VIS DE LA REACTION DE REDUCTION D'OXYGENE	
3.3	3.1 Sélectivité des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt	
3.3	3.2 Sélectivité des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa	
3.3	3.3 Conclusion	
4 CC	ONCLUSION	
1 IN 2 TH 2.1	TRODUCTION	193 194 194
2.1 réi	duction de l'orvaine	reaction ae 104
2.1 1'o	1.2 Influences du taux de charge en platine et du taux de Nafion <sup>®</sup> sur la réaction de ré xygène 196	duction de
2.1	1.3 Conclusion	200
2.2	ELECTROOXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE	
2.3	CONCLUSION	203
3 TH	EST EN PILE	203
3.1	PROCEDURE DU TEST	203
3.2	RESULTATS	
3.3	CONCLUSION	
4 CC	DNCLUSION	209

artie V : Conclusions générales et perspectives
---

# **Partie I : Introduction**

Les problématiques énergétiques actuelles mènent à considérer et à exploiter l'ensemble des sources et des vecteurs d'énergie possible. Depuis peu, les pays riches ont pris conscience de la nécessité de réformer leur stratégie énergétique. En France, nous en avons été témoin par l'adoption du Grenelle de l'Environnement qui impose des règles de conduite pour mieux respecter l'environnement. La protection de l'environnement constitue le moteur majeur du développement des piles à combustible qui permettent de produire une énergie propre à partir d'hydrogène produit par des sources primaires telles que l'électrolyse de l'eau, la transformation thermochimique de la biomasse et le vapéroformage des composés fossiles.

Selon les projections de l'ONU, de 6 milliard d'individus aujourd'hui, la population mondiale devrait passer à 9 milliard en 2050, pour se stabiliser à 10-12 milliard<sup>[1]</sup>. Or la majeure partie de cette population habite des pays en voie de développement dont la consommation d'énergie annuelle croît de 5 à 10 %. Cette consommation d'énergie, en grande partie fossile (Figure 1), est destructrice par sa pollution et son impact néfaste sur le climat (effet de serre). C'est pourquoi, les piles à combustible, découvertes au 19<sup>ème</sup> siècle et sujettes à une première vague de développement dans les années 1960, suscitent un nouveau regain d'intérêt depuis les années 1990. Celui-ci est dû principalement à la prise en compte des considérations environnementales par la communauté internationale, notamment à travers le sommet de Rio en 1992 et le protocole de Kyoto en 1997. Ces protocoles sont axés sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote et gaz fluorés) afin de limiter les risques des changements climatiques.



Figure 1 : Source de production d'électricité dans le monde<sup>[2]</sup>.

La dépendance énergétique est également un moteur du développement des piles à combustible. Beaucoup de pays (surtout occidentaux) diversifient et développent les sources d'énergie alternatives, afin de réduire leur dépendance (Figure 2) aux hydrocarbures du fait de toutes les incertitudes politico-économiques (approvisionnement, tarissement des réserves) que cela implique. Ainsi depuis quelques années, les sources d'énergie renouvelables (éolien, solaire, biocarburant, etc.) associées à de nouvelles technologies ont fait leur apparition dans le débat public. C'est dans ce cadre que s'inscrit le développement de la pile à combustible<sup>[3]</sup>.



Figure 2 Evolution de l'indépendance énergétique depuis les années 70<sup>[4]</sup>.

Enfin, l'essor des nouvelles technologies contribue également largement au développement actuel des piles à combustible. Les utilisateurs de téléphonie, d'informatique ou de multimédia portable attendent une autonomie de plus en plus importante sous un encombrement réduit en masse et en volume. Les systèmes actuels, qu'il s'agisse des piles Ni-Cd, Ni-MH, lithium-ion ou encore lithium-polymère<sup>[5]</sup>, nécessitent de fastidieuses opérations de recharge. Par ailleurs, la nouvelle génération d'appareils sans fil est gourmande en énergie. Par exemple, l'ajout aux téléphones cellulaires de nouvelles fonctionnalités (prise et transfert de photos, téléchargement de musiques, envoi de mails et navigation sur internet, etc.) vient renforcer la demande en piles plus durables.

Finalement, pour quelles raisons la pile à combustible, plutôt que d'autres piles, apparaît-elle comme la solution à de nombreux enjeux planétaires actuels ?

Une pile à combustible présente l'avantage de fonctionner aussi longtemps qu'elle est alimentée en réactifs chimiques par apport extérieur ; un peu comme un moteur de voiture où le carburant est stocké dans un réservoir séparé du moteur. A contrario, les piles électriques conventionnelles déchargent leur énergie électrique par consommation progressive des réactifs sans pouvoir les régénérer. Les batteries ou accumulateurs basés sur des réactions chimiques réversibles, sont quant à eux rechargeables et peuvent régénérer le composé chimique si on leur apporte de l'énergie électrique extérieure, avec un courant de sens opposé au courant de décharge.

Pour ce qui est de la densité d'énergie théorique, celle des piles à combustible est 3 à 5 fois plus élevée que celle des batteries comme le montre la Figure 3.



A l'heure actuelle, la pile à combustible de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) apparaît comme la technologie la plus prometteuse comme convertisseur d'énergie pour des faibles à moyennes puissances (W à quelques kW). Le cœur de pile constitué de l'électrolyte et des électrodes fait l'objet de nombreuses études. Les électrodes sont le lieu des réactions chimiques. A l'anode, l'oxydation de l'hydrogène n'est pas une réaction limitante contrairement à la réaction de réduction de l'oxygène qui à lieu à la cathode. Ces réactions ne peuvent avoir lieu qu'en présence d'un catalyseur. Le choix du catalyseur se limite actuellement exclusivement au platine dans le cas des piles à combustible de type PEMFC. Les réactions électrochimiques ne peuvent avoir lieu que si et seulement si, au même point du catalyseur, coexistent du combustible (hydrogène à l'anode) ou du comburant (oxygène à la cathode), une espèce conducteur protonique et une espèce conducteur électronique. Le concept de point triple à la surface du platine a donc été avancé. Le contrôle des zones de points triples est primordial au fonctionnement de la pile.

Dans les systèmes conventionnels, pour maximiser les échanges et augmenter le nombre potentiel de points triples, le taux de charge en platine s'élève à 0,4 mg.cm<sup>-2</sup> à la cathode. En réalité, malgré ce taux de platine élevé, peu de points triples sont réalisés à la surface des nanoparticules de platine. Par conséquent, une partie non négligeable du catalyseur n'est pas ou peu utilisée<sup>[6]</sup>.

La présence d'un catalyseur comme le platine (45 000 € le kilo<sup>[7]</sup>) entraîne aujourd'hui des coûts de fabrication très élevés (4 500 €/voiture) limitant ainsi la mise sur le marché des PEMFC. En outre, avec de tel taux de charge en platine, selon les prévisions établies, en 2020, il faudrait 150 000 t de platine pour équiper 1,5 milliard de véhicules. Or, les ressources mondiales de platine ne sont estimées qu'à environ 28 000 t. La diminution des coûts de fabrication, mais aussi l'optimisation des quantités de platine sont une des conditions essentielles du développement industriel des PEMFC. Cela nécessite de diminuer drastiquement le taux de charge en platine d'au moins un facteur 10.

La réaction de réduction de l'oxygène, catalysée par le platine, ne se fait qu'à la surface du matériau et les atomes de cœur ne sont pas directement impliqués dans la réaction. Dans le cas de matériaux onéreux tel que le platine, il y a un certain intérêt à obtenir le maximum de surface catalytique pour une masse donnée de métal. Ainsi de nombreuses applications comme la dépollution automobile, le traitement d'effluents industriels, et aussi la pile à combustible utilisent

des nanoparticules pour catalyser les réactions chimiques. En catalyse hétérogène, les nanoparticules de platine sont généralement disséminées sur un support. Dans le cas des PEMFC, des études <sup>[8-12]</sup> ont mis en évidence qu'une fois les nanoparticules de platine déposées, une perte de surface active du métal se produit au cours du fonctionnement en pile du catalyseur. Cette perte est due à plusieurs phénomènes, tels que la dissolution du platine à la cathode, l'augmentation de la taille des particules causée en grande partie par l'agglomération de nanoparticules et la corrosion du support entraînant le décrochage des particules. Ces mécanismes de dégradation entraînent, lors du fonctionnement en pile, une baisse des performances catalytiques du platine et diminuent la durée de vie des matériaux.

La synthèse et la caractérisation de nanoparticules fonctionnalisées connaissent depuis une dizaine d'années un grand intérêt car les propriétés physiques de ces objets peuvent être modulées en contrôlant leur taille et leur forme. Ces nanoparticules enrobées par un ligand permettent d'introduire une grande variété de réactivités chimiques à la surface. Cette interface réactive est très importante car il se forme alors un lien entre une structure métallique et une structure organique, ouvrant ainsi la voie vers de nombreuses architectures hybrides. Mulvaney et coll.<sup>[13]</sup> ont montré que la fonction thiol établissait des liaisons iono-covalentes fortes avec les métaux et en particulier avec le platine. Selon la fonction chimique terminale du ligand, des réactions peuvent être menées à partir de la surface des nanoparticules de platine<sup>[14, 15]</sup>.

L'ensemble de ces études montre d'une part qu'il est possible de modifier les nanoparticules de platine par des groupements chimiques fonctionnels, et, d'autre part, que le vieillissement de catalyseurs et donc la dégradation des performances en pile dépendent fortement de la liaison entre le support carboné et le platine. Les modifications chimiques n'ont jamais été réalisées sur des nanoparticules de platine supportées et n'ont jamais eu pour but d'apporter de la conduction protonique à la surface des nanoparticules de platine. Aujourd'hui, le point triple est réalisé par la présence simultanée du ionomère, du conducteur électronique grâce au dépôt des nanoparticules sur le support carboné et du réactif au niveau des sites actifs à la surface du platine. L'apport des trois composantes se fait de manière indépendante les unes des autres. Avec le système actuel, le point triple n'est pas assuré à la surface de chaque nanoparticule de platine ce qui conduit à des zones où le platine introduit n'est pas utilisé.

Cette dernière constatation justifie cette étude. L'objectif est de développer de nouveaux catalyseurs pour la cathode de la pile. La méthode consiste à synthétiser et caractériser de nouvelles architectures catalytiques pour une application telle que les piles à combustible du type PEMFC en transposant la phénoménologie du point triple à l'échelle macromoléculaire. Cette étude s'est focalisée au niveau des catalyseurs pour la cathode de la pile.

Ce mémoire se compose de quatre parties. Un descriptif de la pile à combustible et un état de l'art des catalyseurs utilisés pour les piles à combustible ainsi que celui sur la fonctionnalisation des nanoparticules de platine sont présentés dans la partie 2. La partie 3 détaille les matériels et méthodes de caractérisation utilisés. La partie 4 présente la démarche scientifique. Elle est composée de quatre chapitres.

La démarche a consisté, dans un premier temps, à modifier la surface du platine par le greffage du polystyrène sulfonate de sodium. Le chapitre 1 présente la voie de greffage *« grafting from »* et le chapitre 2, quant à lui, est consacré à la voie de greffage *« grafting onto »*. La caractérisation électrochimique afin de déterminer les propriétés des catalyseurs constitue le cœur du chapitre 3. Le chapitre 4 présente l'étude réalisée en pile afin de déterminer le point optimal de fonctionnement de ces nouveaux catalyseurs.

## **Références bibliographiques :**

- [1] Ros, J.; Nagelhout, D.; Montfoort, J., *Applied Energy*, (2009) **86**, 243.
- [2] Alternatives, Parler autrement de l'énergie, (2004),
- [3] Furfari, S., Le monde et l'energie-Enjeux Politiques: Tome 2, (2008), 50.
- [4] Extrait des chiffres clés de l'énergie, Observatoire de l'énergie (Ministère de l'économie), (2004),
- [5] Rashidi, R.; Dincer, I.; Naterer, G. F.; Berg, P., J. Power Sources, (2009) 187, 509.
- [6] Yu, X.; Ye, S., Journal of Power Sources, (2007) **172**, 145.
- [7] <u>www.journaldunet.com/argent/cours-bourse/cours-matiere-premieres/</u>,
- [8] Mitsushima, S.; Kawahara, S.; Ota, K. I.; Kamiya, N., J. Electrochem. Soc., (2007) 154, B153.
- [9] Shao, Y.; Sheng, W.-C.; Chen, S.; Ferreira, P. J.; Holby, E. F.; Morgan, D., *Top Catal*, (2007) **46**, 285.
- [10] Shao, Y.; Yin, G.; Gao, Y., J. Power Sources, (2007) 171, 558.
- [11] Yoda, T.; H.Uchida; Watanabe, M., *Electrochimica Acta*, (2007) 52,
- [12] Borup, R. L.; Davey, J. R.; Garzon, F. H.; Wood, D. L.; Inbody, M. A., *J. Power Sources*, (2006) **2006**, 76.
- [13] Mulvaney, P.; Giersig, M., Langmuir, (1993) 9, 3408.
- [14] Carrot, G.; Gal, F.; Cremona, C.; Vinas, J.; Perez, H., Langmuir, (2009) 25, 471.
- [15] Perez, H.; Noël, V.; Cavaliere-Jaricot, S.; Etcheberry, A.; Albouy, P.-A., *Thin Solid Films*, (2008) **517**, 755.

# Partie II : Etude bibliographique

## 1 La pile à combustible

## 1.1 Aperçu historique

Dès 1839, le principe de la pile à combustible est décrit par Sir William Grove<sup>[1-3]</sup> qui a mis en évidence un courant électrique en réalisant l'électrolyse de l'eau aux bornes de piles à combustible en série. Le développement des moteurs thermiques, des piles et des accumulateurs a fait oublier cette découverte. C'est seulement en 1953 grâce aux travaux de F. Bacon<sup>[4, 5]</sup>, que les recherches sur la pile à combustible sont relancées. Bacon propose alors un prototype de pile hydrogène/oxygène fonctionnant avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel. Ce prototype a permis d'obtenir une densité de courant de 1 A.cm<sup>-2</sup> à 0,8 V avec une pile fonctionnant de 80°C à 200°C<sup>[4, 5]</sup>.

A la suite de la redécouverte de ce générateur d'énergie électrique, General Electric a construit, pour les vols spatiaux de la NASA (missions Gemini), une pile à combustible de 1kW. C'est une source d'énergie électrique fiable et performante qui permet un meilleur rapport masse/densité d'énergie que les accumulateurs.

La réussite technologique de ces programmes et le premier choc pétrolier de 1973 furent des éléments moteurs du développement des recherches sur les piles à combustible. Pour la première fois, la nécessité d'indépendance énergétique apparaît, ce qui a eu pour effet d'accroître les recherches dans ce domaine tant aux Etats-Unis, au Japon, qu'en Europe.

## 1.2 Principe de fonctionnement de la pile à combustible

Les piles à combustible sont semblables à des piles ordinaires. Elles peuvent être définies comme un système dans lequel l'énergie chimique d'un composé, stockée de façon indépendante, est convertie directement et simultanément en électricité, eau et chaleur (Figure 4). Tant que la pile est alimentée en gaz réactif, elle peut fonctionner en continu. La force électromotrice (f.e.m) de la pile correspond à la différence de potentiel des électrodes.



Figure 4 : Schéma de principe de conversion directe en électricité.

## 1.2.1 Classification des piles à combustible

Une pile à combustible est constituée d'un empilement de couches anode-électrolyte-cathode.

L'anode est alimentée par un combustible (hydrogène, méthanol, ...) alors que la cathode est alimentée par le comburant (oxygène). Le Tableau 1 résume les propriétés et les applications potentielles des différents types de piles à combustible qui se distinguent par la nature de l'électrolyte, la température de fonctionnement, le choix des combustibles, la puissance fournie et enfin le domaine d'application.

Types de pile à combustible	L'électrolyte	Température de fonctionnement	Réactions électrochimiques	Applications et Puissances
AFC alcaline	OH	60-90°C	Ano : $H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$ Cat : $1/2O_2+2e^-+H_2O^- \rightarrow 2OH^-$ $H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Spatiale et transport 10 à 100 kW
MCFC molten carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	650°C	Ano : $H_2+CO_3^2 \rightarrow H_2O+CO_2+2e^{-1}$ Cat : $1/2O_2+2e^{-1}+CO_2^2 \rightarrow CO_3^2$ $H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Stationnaire < 100 MW
<b>SOFC</b> solid oxid	O <sup>2-</sup>	700-1000°C	Ano : $H_2+O^2 \to H_2O+2e^-$ Cat : $1/2O_2+2e^- \to O^2$ - $H_2+1/2O_2 \to H_2O$	Stationnaire 1 kW-500 MW
<b>PAFC</b> phosphoric acid	H+	175-200°C	Ano : $H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$ Cat : $1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$ $H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Stationnaire et transport 1 W-300 kW
<b>DMFC</b> direct methanol	Η+	90-120°C	Ano :CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> +6H <sup>+</sup> +6e <sup>-</sup> Cat : 3/2O <sub>2</sub> +6H <sup>+</sup> +6e <sup>-</sup> -> 3H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> OH+3/2O <sub>2</sub> -> 2H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub>	Portable < 100 kW
<b>PEMFC</b> proton exchange membrane	H+	80-100°C	Ano : $H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$ Cat : $1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$ $H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Portable, transport, stationnaire 1 W-300 kW

Tableau 1 : Caractéristiques de quelques types de pile à combustible.

Si, historiquement, les piles à combustible de type PAFC et AFC ont fait l'objet d'importants développements, la majorité des recherches menées sur les piles est focalisée aujourd'hui sur les piles du type PEMFC, DMFC et SOFC qui semblent les plus aptes à répondre aux besoins actuels (coûts, performances, compacités, ...) dans les différents domaines d'applications des piles. Les piles à combustible à électrolyte polymère de type PEMFC sont particulièrement prometteuses compte tenue de leur rendement, de leur modularité, de leur température de fonctionnement (bonne durabilité des matériaux), de leur mise en route rapide et de leur large gamme d'application.

## 2 La pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

## 2.1 La technologie PEMFC

Les PEMFC sont actuellement le type de piles le plus étudié à travers le monde. Tant dans le domaine automobile que dans le domaine stationnaire et portable, elles connaissent un réel engouement du fait de leurs multiples applications possibles et de leurs nombreux avantages :

- ➢ Une insensibilité au CO₂.
- > Un démarrage rapide permettant une grande souplesse de fonctionnement.
- > Une faible température de fonctionnement.
- Un temps de réponse très rapide.
- > Une compacité et une structure tout solide.
- > Un large spectre de puissance accessible.

A l'anode, le dihydrogène gazeux  $H_2$  est oxydé au contact d'un catalyseur en libérant des protons et des électrons. Les protons migrent de l'anode à la cathode à travers l'électrolyte et les électrons génèrent un courant électrique par leur circulation dans un circuit extérieur. Enfin, à la cathode, les protons et les électrons sont consommés par la réduction de l'oxygène en formant de l'eau (Figure 5).



Figure 5 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC.

## 2.2 Architectures et composants

Une pile à combustible de type PEMFC se compose de plusieurs cellules élémentaires montées en série, dont le nombre est fonction de la puissance à fournir par le module. Chaque cellule élémentaire est obtenue par un assemblage en empilement de plusieurs composants : plaques bipolaires, couches de diffusion, couches actives et membrane électrolytique (Figure 6).



Figure 6 : Schéma d'assemblage d'une cellule PEMFC.

Tous ces éléments font actuellement l'objet d'études approfondies car tous ont un rôle important dans les performances d'une PEMFC.

### 2.2.1 Les plaques bipolaires

Dans la pile, les plaques bipolaires doivent assurer plusieurs fonctions. Tout d'abord, elles permettent une alimentation homogène des réactifs gazeux jusqu'aux électrodes, collectent les électrons, gèrent les flux d'eau et l'évacuation de la chaleur hors la cellule. Le graphite est le matériau le plus utilisé à ce jour mais l'usinage des canaux entraîne un coût prohibitif pour la mise sur le marché. D'autres voies semblent prometteuses comme les plaques bipolaires métalliques, ou encore les plaques bipolaires en matériaux composites. Le développement de ces dernières permettrait un gain en masse et en volume ainsi qu'une baisse des coûts de fabrication.

#### 2.2.2 L'électrolyte

Son rôle est de laisser passer uniquement les protons de l'anode à la cathode, les électrons et les gaz réactifs ne doivent absolument pas passer au travers de la membrane au risque de produire le court-circuit de la pile. Pour la PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de proton. La membrane est un film mince de polymère devant présenter les propriétés suivantes :

- Une bonne conduction protonique.
- Une imperméabilité aux gaz.
- Etre isolant électrique.
- De bonnes propriétés mécaniques.
- Une bonne stabilité chimique.

#### 2.2.2.1 Membranes conductrices protoniques

Pour assurer la migration des protons, les polymères doivent présenter des groupements conducteurs protoniques soit de type carboxylique (- $CO_2H$ ), sulfonylimide (- $SO_2$ -NH- $SO_2$ -), sulfonique (- $SO_3H$ ) ou phosphonique (- $PO_3H_2$ ). Si à haute température (T>120°C), le groupement phosphonique est le seul à permettre une conduction protonique à faible humidification<sup>[6, 7]</sup>, à basse température, il ne conduit pas suffisamment les protons pour permettre un démarrage à froid de la pile. Par contre le groupement sulfonique<sup>[8]</sup> permet d'obtenir une dissociation complète de sa paire d'ions (contrairement au carboxylique à cause de sa faible acidité) et son introduction sur un polymère est facilement réalisable (au contraire du sulfonylimide<sup>[9]</sup>). Ainsi, les polymères sulfoniques sont à l'heure actuelle les matériaux les plus étudiés.

Aujourd'hui, la membrane de type Nafion<sup>®</sup>, copolymère perfluoré contenant des groupements acides sulfoniques, demeure la référence dans le domaine des PEMFC en termes de performances électrochimiques et de propriétés physico-chimiques. Dans sa structure, le polymère associe une hydrophobicité extrêmement forte en raison de son squelette perfluoré, et une composante hydrophile tout aussi importante due à la présence de groupements -SO<sub>3</sub>H échangeurs de protons. Cependant, ces polymères présentent deux inconvénients majeurs : une faible performance à haute température (T>80°C) et un coût élevé.

#### 2.2.2.2 Les membranes alternatives

Face aux limitations rencontrées avec le Nafion<sup>®</sup>, de nombreux travaux sont menés sur le développement de polymères conducteurs protoniques alternatifs dans le but d'améliorer la tenue en température, les performances et de proposer des matériaux moins coûteux. Les polymères aromatiques non fluorés se sont peu à peu imposés comme une alternative intéressante au Nafion<sup>®</sup>. Ces composés présentent d'excellentes propriétés mécaniques (température de transition vitreuse (Tg) élevée) et une bonne tenue mécanique. Pour apporter les propriétés de conduction, ces matériaux sont sulfonés sur les noyaux aromatiques. Plusieurs méthodes de sulfonation sont décrites dans la littérature<sup>[10]</sup> (post sulfonation, monomère pré sulfoné ...). Ces composés englobent principalement les polystyrènes (PS), les polybenzylsiloxanes, les polyphénylènes (PPBP), les poly(phénylquinoxalines), les poly(étheréthercétones) (PEEK), les poly(éthersulfones) (PES), les poly(sulfure de phénylène) (PPO), les poly(benzylimidazoles) (PBI), les polyimides (PI) (Figure 7)<sup>[11]</sup>.



Figure 7 : Exemples de structures de polymères thermostables sulfonés<sup>[11]</sup> : (1) PS, (2) poly(acide sulfonique de benzylsiloxane), (3) PPBP, (4) poly((phénylquinoxaline), (5) PEEK, (6) PES sulfoné, (7) PPS sulfoné, (8) PPO sulfoné, (9) PBI sulfoné.

La réaction de post sulfonation de groupements aromatiques a largement été étudiée<sup>[12, 13]</sup>. Ce procédé est basé simplement sur la réaction de substitution nucléophile aromatique d'un proton par un groupement sulfonique. Dans ces conditions drastiques ( $H_2SO_4$  conc. ou oléum  $H_2SO_4/SO_3$ ), une limitation de l'étape de sulfonation est induite par la présence de réactions secondaires d'hydrolyse. Des travaux ont montré la possibilité de s'affranchir des problèmes d'hydrolyse soit en utilisant une fonction phényle sulfonique protégée sous la forme de chlorosulfonyle (- $SO_2Cl$ ), soit en utilisant la forme sodée du styrène sulfonate (- $SO_3Na$ ). La fonction acide sulfonique est obtenue par l'hydrolyse en milieu acide de ces fonctions.

Des membranes hybrides nanocomposites performantes alternatives au Nafion<sup>®</sup> ont été développées au CEA<sup>[14, 15]</sup>. L'originalité de ce travail a été de dissocier les propriétés mécaniques, chimiques et thermiques du polymère conducteur. La fonctionnalisation a été réalisée non pas par des fonctions sulfoniques organiques classiques mais plutôt par le greffage d'un polymère conducteur protonique tel que le polystyrène sulfonate de sodium (Figure 7.1). La membrane est obtenue par dispersion des charges de silice fonctionnalisées par du polystyrène sulfonate de sodium dans une matrice *« low cast »* de type PVDF.

#### 2.2.3 Les électrodes

L'électrode est l'endroit où ont lieu les réactions électrochimiques, d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode. Aux électrodes, une catalyse efficace est obtenue si au même endroit sont présents du conducteur protonique, du conducteur électronique et du réactif pour former un point de triple contact. C'est au niveau de la cathode que se situe le

facteur limitant aux développements des couches catalytiques. La description du point triple est présentée dans une partie ultérieure. Ainsi, l'électrode doit présenter :

- Une bonne conductivité électrique.
- Une bonne diffusion des gaz.
- > Une surface de contact importante avec l'électrolyte.
- Des stabilités chimiques et mécaniques importantes.
- > Une bonne activité vis-à-vis de la réaction électrochimique considérée.

## 2.2.3.1 Le catalyseur

Le rôle du catalyseur est d'abaisser la barrière énergétique pour permettre la transformation des réactifs en produits au travers des demi-réactions d'oxydo-réduction<sup>[16]</sup>. Dans les conditions de température de fonctionnement de la PEMFC (0 à 100°C), l'utilisation de catalyseur est primordiale afin d'accélérer la réaction chimique. Le rôle du catalyseur fera l'objet d'une étude approfondie dans une partie ultérieure.

## 2.2.3.2 La couche de diffusion

La couche de diffusion<sup>[17]</sup> ou encore GDL (gas diffusion layer) est constituée d'une matrice poreuse conductrice électronique et thermique (tissu ou papier de carbone) permettant d'assurer l'approvisionnement en gaz des sites du catalyseur. Sa structure est traitée hydrophobe (dépôt de PTFE) pour assurer l'évacuation de l'eau formée à la cathode afin d'éviter l'engorgement des sites actifs. Elle est la passerelle électrique entre les sites actifs et les plaques bipolaires. Enfin, elle assure le maintien mécanique (répartitions des contraintes) de la membrane électrolyte entre les plaques bipolaires.

## 2.2.4 Les stacks de puissance

Une cellule unique (AME + plaques bipolaires  $\sim 1 \text{ W.cm}^{-2}$ ) est insuffisante pour fournir la puissance nécessaire pour la majorité des applications. Pour obtenir la puissance souhaitée, plusieurs cellules sont montées en série pour former un assemblage. Cet assemblage est appelé un « Stack » (Figure 8).



Figure 8 : Schéma d'un stack et d'une cellule élémentaire.

Le dimensionnement d'un stack est défini par la puissance électrique qu'il doit délivrer. Une combinaison entre la tension et le courant doit être trouvée pour établir le nombre de cellule et leur surface. La tension délivrée est régie par le nombre de cellules et la surface de la cellule élémentaire détermine le courant accessible. Pour atteindre des puissances élevées, plusieurs stacks peuvent être mis en série ou en parallèle.

De nombreuses contraintes existent sur la construction et le dimensionnement d'un stack de pile à combustible. Il faut tenir compte des problèmes de gestion des fluides gazeux et liquides (étanchéité), de la chaleur produite, etc. De plus, il faut également tenir compte des contraintes auxiliaires nécessaires au fonctionnement du stack (régulateur, pompe, etc.). Ainsi, la maîtrise de fonctionnement d'un module de puissance (stack + système) est sujette à de nombreuses variables complexes. Actuellement, la détermination des points de fonctionnement fait l'objet de recherches dans le but de garantir un fonctionnement optimal du module.

#### 2.3 Caractérisations électrochimiques

#### 2.3.1 Approche thermodynamique

La réaction globale mise en jeu dans la pile à combustible PEMFC est l'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène :

A l'anode 
$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^ E_a^0 = 0 \text{ V vs ERH}$$
 (1)

A la cathode  $O_2 + 4H^+ + 4e^-$ 

► 
$$2H_2O$$
  $E^0 = 1.229 \text{ V vs ERH}$  (2)

$$H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$
  $E^0_{eq,H_2/O_2} = E^0_c - E^0_a = 1,229 \text{ V vs ERH}$ 

Équation 1 : Equation chimique d'une PEMFC dans les conditions standard à 25°C.

A l'équilibre, dans les conditions standard de pression et de température, l'équation de Nernst permet d'estimer une valeur de la différence de potentiel initiale théorique  $(\Delta E_{tb})^{[18]}$ .

$$E_{H_2/O_2} = E^0_{H_2/O_2} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(P_{O_2}^{1/2}\right)$$

Équation 2 : Equation de Nernst.

avec E<sup>0</sup> : Potentiel standard, R : Constante des gaz parfaits, F : Constante de Faraday, P : Pression, T : Température.

Dans les conditions standard de pression et de température, une pile  $H_2/O_2$  possède une f.e.m à l'équilibre de 1,23 V. Cependant, le potentiel des demi-réactions électrochimiques décrites par les équations (1) et (2) est celui qui correspond à l'état d'équilibre. Ainsi la tension de la pile obtenue par le calcul thermodynamique n'est valable que lorsque le système n'est parcouru par aucun courant. En effet des limitations cinétiques entrent en jeu et provoquent des pertes en tension.

#### 2.3.2 Les mécanismes de pertes en tension

Différents mécanismes sont responsables des pertes de tension observées lors du fonctionnement d'une pile. Ces différents phénomènes d'ordre cinétiques, développés ci-dessous, sont : les surtensions d'activation, la chute ohmique et la limite de diffusion des réactifs.

#### 2.3.2.1 Surtensions d'activation

Les surtensions d'activation sont représentatives de la cinétique de réaction. Il est nécessaire, pour démarrer la réaction électrochimique, de dépasser une barrière d'activation relativement importante.

L'équation de Butler-Volmer, représente la vitesse de réaction électrochimique à la cathode (avec  $0 < \alpha < 1$ ).

$$j = j_0 \left( \exp\left( (1 - \alpha_c) \frac{nF}{RT} \eta_c^{act} \right) - \exp\left( -\alpha_c \frac{nF}{RT} \eta_c^{act} \right) \right)$$

#### Équation 3 : Equation de Butler-Volmer.

avec j<sub>0</sub>: Densité de courant d'échange,  $\alpha$ : Coefficient de transfert de charge, n : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction, R : Constante des gaz parfaits, T : Température, F : Constante de Faraday,  $\eta$  : Surtension d'activation.

Les réactions inverses peuvent être négligées lorsque les surtensions sont suffisamment élevées. En ce qui concerne la cathode d'une PEMFC, cela revient à dire que la réaction de dégagement de l'oxygène peut être négligée et l'équation devient :

$$j = j_{0,c} \exp\left((1 - \alpha_c) \frac{n_c F}{RT} \eta_c^{act}\right)$$

Équation 4 Equation de Butler-Volmer simplifiée.

Le même traitement peut être appliqué pour la réaction anodique d'oxydation de l'hydrogène moléculaire. Cependant, dans le cas de la pile à hydrogène, la réaction limitante étant la réaction de réduction du dioxygène, la contribution anodique peut être négligée. La surtension d'activation cathodique et donc par extension la surtension de la PEMFC est définie par l'expression suivante :

$$\eta_c^{act} = \frac{2RT}{nF} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \approx \eta_{act}$$

 $\acute{E} quation \ 5: Surtension \ d'activation \ cathodique.$ 

Cette surtension d'activation est dépendante du catalyseur (Figure 9). Le rôle de la catalyse est la diminution de la barrière d'activation mais s'ajoute une seconde fonction au catalyseur qui est la sélectivité.



Figure 9 : Diagramme d'énergie d'une réaction chimique.

Plus la barrière d'activation sera faible, plus la réaction sera rapide, les surtensions seront donc abaissées. Plus le catalyseur est sélectif, moins il y a de possibilité de s'y produire des réactions parasites.

#### 2.3.2.2 Surtension ohmique

Lors du fonctionnement de la pile, les résistances de transfert électronique et ionique engendrent des pertes de tension. Les pertes ohmiques ont plusieurs origines :

- Electrodes : résistances électriques et protoniques.
- Interfaces : résistances électriques et protoniques.
- Membranes : résistances protoniques.

Les résistances des électrodes et de la membrane obéissent à la loi d'Ohm. La perte ohmique totale peut s'exprimer par l'équation linéaire suivante :

$$\eta_{ohm} = l \times K$$
  
Équation 6 : Loi d'Ohm.

:...D

La résistance ohmique totale provient majoritairement de la résistance protonique de la membrane. La chute ohmique intervient dans la région intermédiaire pseudo linéaire sur la courbe de courant/tension.

#### 2.3.2.3 Surtension de concentration

Une réaction électrochimique se déroule en trois étapes : l'adsorption des réactifs, le transfert électronique et la désorption des produits. Dans ce mécanisme, il est possible que l'étape limitante soit le transport des réactifs vers les sites catalytiques (étape 1).

Lorsque la vitesse est limitée par l'apport des réactifs, il existe un gradient de concentration d'espèces au voisinage de l'électrode. La loi de Fick et la loi de Faraday permettent de déterminer la surtension de diffusion :

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{nF} \left[ \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{l,c}} \right) - \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{l,a}} \right) \right]$$

#### Équation 7 : Surtension de diffusion.

avec j  $_{Le}$ : Densité de courant limite à la cathode, j  $_{La}$ : Densité de courant limite à l'anode, j : Densité de courant, n : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction, R : Constante des gaz parfaits, T : Température, F : Constante de Faraday,  $\eta$  : Surtension d'activation.

Il est possible de simplifier l'expression en ne tenant compte que du courant limite de diffusion le plus faible. L'expression de la surtension devient alors :

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{nF} \left| \ln \left( 1 - \frac{j}{j_l} \right) \right|$$

Équation 8 : Surtension de diffusion simplifiée.

Ainsi aux fortes densités de courant, la limitation de transfert de masse peut être due :

- A la cathode, à un noyage de l'électrode par la grande quantité d'eau produite par la réaction (l'inondation des sites actifs limite la diffusion de l'oxygène) ou à un dessèchement de la membrane qui peut diminuer la conduction protonique.
- A l'anode, à un assèchement du conducteur ionique qui peut empêcher le transfert des protons.

La densité limite de diffusion est donc caractéristique de la couche active cathodique.

#### 2.3.3 Point de fonctionnement

La courbe de polarisation, caractéristique d'une pile à combustible PEMFC, résulte des différents mécanismes de perte en tension. Il est possible d'obtenir la courbe de polarisation complète en sommant les différentes surtensions<sup>[19]</sup>.

$$U = E_{eq} - \frac{2RT}{nF} \ln\left(\frac{j}{j_{0,c}}\right) - R \times j - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j}{j_{l}}\right)$$

Équation 9 : Equation de la courbe de polarisation d'une pile à combustible.

avec  $E_{eq}$ : Potentiel à l'équilibre, ji: Densité de courant limite, j<sub>0,C</sub>: Densité de courant d'échange à la cathode, j: Densité de courant, n : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction, R : Constante des gaz parfaits, T : Température, F : Constante de Faraday.

Il est possible de séparer la courbe de polarisation en trois parties (Figure 10). La première partie, à faible courant, correspond à un domaine où les surtensions d'activation sont les phénomènes prédominants. Dans la partie linéaire de la courbe, la chute ohmique est, en particulier, le phénomène prédominant dans la membrane. Enfin, dans la troisième partie, le phénomène majeur est lié à l'apport des réactifs.



Figure 10 : Courbe de polarisation : tension réelle et point de fonctionnement<sup>[20]</sup>.

La puissance fournie augmente avec la densité de courant demandée jusqu'à un maximum  $P_{max}$ . Au-delà de cette valeur, l'apparition des problèmes de transfert de masse se traduit par une perte de puissance. La zone de travail d'une pile à combustible PEMFC se situe donc dans la partie pseudo linéaire de polarisation ohmique. Contrairement au moteur thermique, le point de fonctionnement nominal n'est pas choisi au point de puissance maximum mais au 2/3 de  $P_{max}$ , qui correspond au meilleur rendement (55 %). Le rendement, à la puissance maximum, est alors trop faible (40 %). Cette caractéristique permet donc à la pile, en cas de besoin, de fournir 25 % de puissance supplémentaire, ce qui est intéressant en particulier pour les applications automobiles. Ce point de fonctionnement peut varier en fonction des paramètres (température, pression, gaz, débit, stœchiométrie, pureté des gaz).

La pile à combustible de type PEMFC, obtenue par l'assemblage de plusieurs composants aux caractéristiques spécifiques, présente des intérêts non négligeables comme moyen de production propre d'électricité. Les piles PEMFC ont déjà franchi la phase de démonstration avec différents prototypes fonctionnant à travers le monde (Figure 11).



Figure 11 : Prototype fonctionnant avec la technologie PEMFC.

Leur commercialisation ne pourra cependant se faire que si les verrous technologiques actuels sont levés. Pour espérer une commercialisation massive, le coût, le rendement et la compacité des PEMFC doivent encore être nettement améliorés. Le développement des piles PEMFC est limité par l'insuffisance de leur durée de vie (plusieurs milliers d'heures) et de leur fiabilité. Les causes fondamentales de défaillance sont généralement attribuées au point réputé le plus faible du dispositif, à savoir le cœur de pile (Assemblage Membrane Electrode). De nombreux facteurs peuvent altérer les propriétés intrinsèques de l'AME. Le vieillissement prématuré des assemblages est un phénomène complexe qui concerne à la fois les domaines de la science des matériaux (vieillissement des électrodes, dégradation chimique et/ou physique de l'électrolyte) et de l'électrochimie (vieillissement des électrodes, baisse des performances). En outre, la nature de ces cœurs de pile est nécessairement multi-matériaux et multi-échelle, ce qui ajoute à la diversité scientifique une diversité topologique qu'il est indispensable de prendre en compte si l'on souhaite optimiser la durée de vie des systèmes : l'endommagement se produit-il dans la membrane, aux interfaces entre l'électrolyte et les couches actives, ou dans les électrodes ?

Le coût du platine pèse lourdement sur la compétitivité des piles à combustible actuelles. De nombreux matériaux catalytiques sont activement étudiés pour surmonter cet obstacle majeur. La recherche fondamentale et appliquée est intense et, ces deux dernières années, les prix de fabrication ont été réduits de 35 %<sup>[21]</sup>. Cependant, alors que l'automobile exigerait des coûts inférieurs à 50  $\in$  le kW. Aujourd'hui, le taux de charge de platine utilisé pour atteindre les puissances visées et son coût (45  $\in$  / g) ne permettent pas de descendre en dessous de 1500 à 3000  $\in$  / kW<sup>[22]</sup>, la puissance moyenne visée pour un véhicule électrique étant de 80 kW !

Des véhicules équipés de piles à hydrogène sont actuellement en circulation mais il ne s'agit que de quelques centaines de véhicules destinées à fournir un retour d'expérience aux constructeurs automobiles. La date de commercialisation estimée varie selon les acteurs. General Motors, Toyota, Honda, Daimler et Hyundai prévoient une première commercialisation à l'horizon 2015. Toutefois cela ne devrait représenter que quelques milliers de véhicules. Aucune production en série n'est prévue avant 2020.

Bien entendu, le développement des piles à combustible pour l'automobile ne pourra se faire sans une filière hydrogène, c'est-à-dire sans le développement de systèmes de production, de stockage et de distribution fiable de ce gaz très léger, fuyant et explosif.

#### 3 La catalyse

#### 3.1 La réduction du dioxygène à la surface des nanoparticules de platine

La réduction de l'oxygène a été abondamment étudiée pour différents matériaux d'électrodes, en milieux acide et basique, depuis les années soixante pour des applications telles que l'électrolyse chlore-soude<sup>[23]</sup>, les piles métal-air<sup>[24, 25]</sup> et les piles à combustible<sup>[26]</sup>.

#### 3.1.1 Structure électronique de l'oxygène

La molécule d'oxygène est relativement stable. A l'état fondamental, les seize électrons de l'oxygène sont distribués dans les orbitales moléculaires suivantes :  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u * 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u * 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g * 2p_{x,y})^2$  (Figure 12).



Figure 12 : Diagramme orbitalaire pour la molécule de dioxygène.

La distribution orbitalaire de la molécule fait apparaître six orbitales de valence avec deux électrons célibataires dans les orbitales antiliantes. Ces deux électrons étant des spins non appariés, la molécule est paramagnétique et dans un état triplet. L'état triplet de la molécule est responsable de la faible réactivité de l'oxygène moléculaire sur la majorité des substrats qui eux sont à l'état singulet. La molécule peut ainsi accepter 1, 2 voire 4 électrons dans ces orbitales antiliantes pour former respectivement l'ion superoxyde ( $O_2^{-1}$ ), l'ion peroxyde ( $O_2^{-2}$ ) et l'espèce ( $O^{2}$ ). Les liaisons oxygène-oxygène se trouvent alors affaiblies dans ces différentes espèces : 1,21 Å, 1,34 Å et 1,49 Å respectivement dans l'oxygène moléculaire, l'ion superoxyde et l'ion peroxyde. Par ailleurs, la liaison O-O est une liaison forte (enthalpie de formation  $\Delta E = -498,7$  kJ.mol<sup>-1</sup>), donc difficile à rompre ce qui explique les difficultés quant à la réduction de l'oxygène dans cette configuration.

#### 3.1.2 Aspect thermodynamique

En milieu acide, la réaction de réduction de l'oxygène peut produire différentes espèces dont l'eau et le peroxyde d'hydrogène, selon le nombre d'électrons échangés (Équation 10).

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$$
$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2$$



Le peroxyde d'hydrogène formé peut, à son tour, être réduit en eau et il n'est alors qu'un intermédiaire réactionnel de la réduction à 4 électrons (Équation 11), ou être relâché dans le milieu extérieur et il devient alors un produit de réaction.

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O$$

Équation 11 : Demi-équation de la réduction de peroxyde d'hydrogène en milieu acide.

Les énergies libres de formation de chacune de ces espèces permettent de calculer les potentiels standard de la réduction de l'oxygène en chacun de ces deux produits (Figure 13).



Figure 13 : Potentiels standard des équilibres de l'oxygène avec l'eau et le peroxyde d'hydrogène<sup>[27]</sup>, donnés par rapport à ERH.

La réduction de l'oxygène en eau est une réaction irréversible quelle que soit la voie de réaction, ce qui entraîne de fortes surtensions d'activation. La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, dite réduction à deux électrons, est généralement favorisée. Le passage du peroxyde d'hydrogène à l'eau fait intervenir des intermédiaires réactionnels instables nécessitant une augmentation de l'énergie libre due à la rupture de la liaison O-O. De même la réduction dite directe de l'oxygène en eau nécessite la rupture de cette liaison impliquant le plus souvent une adsorption dissociative de la molécule. Il est donc nécessaire de réaliser cette réduction sur un catalyseur limitant les surtensions de la réaction et favorisant une adsorption dissociative de la réduction directe à 4 électrons.

#### 3.1.3 Aspect cinétique

Cette réaction, qui implique l'échange de quatre électrons, est relativement complexe et peut avoir lieu à la surface du catalyseur suivant différents mécanismes (Figure 14)<sup>[27]</sup>.

$$\begin{array}{c} O_2 \\ \longleftrightarrow \\ (O_2)_{sur} \\ k'_4 \end{array} \xrightarrow{(O_2)_{ads}} \underbrace{k_2} \\ k'_2 \\ (H_2O_2)_{ads} \\ (H_2O_2)_{ads} \\ \leftarrow \\ (H_2O_2)_{ads} \\ \leftarrow \\ H_2O_2 \end{array} \xrightarrow{(H_2O_2)_{ads}} H_2O_2$$

#### Figure 14 : Chemin réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène<sup>[27]</sup>.

avec O2 : Dioxygène dissous en solution, (O2)sur : Dioxygène au voisinage de l'électrode, (O2)ads :Dioxygène adsorbé à la surface.
La plupart des études cinétiques n'utilisent cependant pas le schéma complet<sup>[28-31]</sup> et ignorent l'étape d'adsorption de l'oxygène. La réaction se déroule alors sur l'espèce  $(O_2)_{sur}$ . Cette approximation permet de calculer les constantes de vitesse (k<sub>i</sub>) par des mesures réalisées sur une électrode tournante à disque et à anneau.

Les méthodes de mesure sur une électrode à disque et anneau tournant permettent en effet d'obtenir la proportion de peroxyde d'hydrogène produite par rapport à la quantité d'eau formée, mais également, en faisant varier la vitesse de rotation de l'électrode, les constantes de vitesse de chacune des étapes<sup>[29]</sup>.

Cependant, pour le calcul des constantes de vitesse des étapes de la réaction de réduction de l'oxygène, l'hypothèse simplificatrice consistant à ignorer la phase adsorbée est indispensable. Or la cinétique de cette étape est très dépendante de la cinétique d'adsorption de l'oxygène sur le catalyseur. C'est pourquoi la réduction de l'oxygène est également caractérisée par ces paramètres électrochimiques qui peuvent être obtenus sur une électrode à disque tournant par le tracé des droites de Tafel ou l'application de l'équation de Koutecky-Levich.

Les grandeurs obtenues par l'utilisation de la méthode de Koutecky-Levich<sup>[30, 32-34]</sup> sont les densités de courant liées à la diffusion de l'espèce et à leur adsorption, les densités de courant cinétique et de courant d'échange de la réaction et le nombre total d'électrons échangés pendant la réaction. Les pentes de Tafel, quant à elles, renseignent sur le mécanisme d'adsorption et la nature des étapes limitantes<sup>[35]</sup>. Ces méthodes permettent de qualifier la cinétique de réaction sur un catalyseur et de déterminer son activité électrocatalytique.

Selon les chemins réactionnels de la réduction de l'oxygène, deux groupes de catalyseurs se distinguent : les catalyseurs sur lesquels la réduction de l'oxygène est réalisée via uniquement l'intermédiaire peroxyde d'hydrogène comme l'or<sup>[36, 37]</sup> et ceux comme le platine capable de catalyser la réduction directe de l'oxygène en eau parallèlement à sa réduction faisant intervenir le peroxyde d'hydrogène.

#### 3.1.4 Réduction de l'oxygène

Le platine est le catalyseur présentant la meilleure activité pour la réduction de l'oxygène tant en milieu acide que basique. Tout d'abord, il appartient au deuxième groupe de catalyseur<sup>[38, 39]</sup>. Il catalyse de manière directe la réduction de l'oxygène en eau et possède des propriétés de surface facilitant l'adsorption des molécules d'oxygène. Par ailleurs, il présente une grande stabilité en milieu acide et en présence d'oxygène.

Lors de l'étude du mécanisme de réduction de l'oxygène sur le platine, la première étape consiste en l'adsorption de la molécule d'oxygène, identifié par Yeager<sup>[40]</sup> en 1976, selon trois modèles

possibles qui conduisent à différents mécanismes de réduction d'oxygène (Figure 15).



Figure 15 : Modèle d'adsorption et mécanisme de réduction du dioxygène propose par Yeager<sup>[40]</sup>.

La réduction directe à quatre électrons est réalisée par une adsorption pontée ou suivant le modèle de Griffiths. Ces mécanismes passent par des interactions latérales liantes très fortes entre le dioxygène et le métal, ce qui tend à allonger et à affaiblir la liaison O-O jusqu'à mener à sa scission. La réduction des sites Pt(OH) en présence de protons va ensuite permettre la régénération du site catalytique et la formation d'eau. Ce type d'adsorption mène donc principalement à un mécanisme à quatre électrons pour la formation de l'eau.

En ce qui concerne le modèle de Pauling, la liaison entre les atomes d'oxygène est très peu perturbée. La liaison O-O est donc difficile à casser et la formation du peroxyde d'hydrogène est alors favorisée.

Le mécanisme de réduction du dioxygène fait intervenir différentes caractéristiques du matériau catalytique qui sont susceptibles d'en modifier l'activité.

> Les orbitales d du métal interviennent dans la réaction, or les effets électroniques

induits par la structure du matériaux peuvent les modifier<sup>[41]</sup>.

- L'intervention de deux sites métalliques dans le mécanisme ponté, un effet géométrique peut être impliqué.
- > L'environnement proche de la surface va influencer l'adsorption du dioxygène.

Ces caractéristiques peuvent être modifiées par la nature du matériau catalytique mais également par des structures et des morphologies différentes du même matériau. Un catalyseur n'est donc pas seulement défini par sa nature chimique. Sa mise en forme est un des paramètres importants à prendre en compte lors de son étude.

Il est important de mentionner, concernant l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène, qu'il est possible d'obtenir plusieurs résultats selon l'historique de l'électrode. Damjanovic et coll.<sup>[42]</sup> ont mis en évidence une forte dépendance du chemin réactionnel vis-à-vis de l'état de pureté de la solution. La cellule électrochimique doit être parfaitement propre et les catalyseurs préréduits dans une solution exemptée d'impuretés, pour comparer les différentes cinétiques et les mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène.

De part la difficulté de l'étude de la réduction de l'oxygène, le mécanisme de réduction de l'oxygène sur le platine reste à préciser, et pour cela, l'influence des facteurs mis en jeu dans la réduction de l'oxygène tels que le mécanisme d'adsorption de l'oxygène ou la structure du catalyseur doit être mieux déterminée.

# 3.2 Catalyse de la réduction de l'oxygène dans une PEMFC

# 3.2.1 Le concept du point triple

Dans une électrode, la zone active se situe entre la membrane et la couche de diffusion. Elle détermine les performances globales de l'électrode. Cette zone est le lieu de coexistence au même point du catalyseur, du combustible (ou du comburant), du conducteur protonique et du conducteur électronique. L'électrode est d'autant meilleure que le nombre de point triple est élevé (Figure 16).



Figure 16 : Schéma du point triple.

Le nombre de molécules d'oxygène réduites dépend du nombre de points triples formés. La cinétique est alors intrinsèque à la réaction et présente une limitation significative sur les performances des PEMFC. La connaissance sur la nature, les propriétés et le nombre de points triples est primordiale pour optimiser les points de contact entre les trois espèces.

# 3.2.2 Réalisation du point triple

Cette couche de (500 nm à 20 µm) microporeuse pour permettre l'arrivée des gaz jusqu'au catalyseur est formée à partir d'une encre contenant de la poudre catalytique (particules de platine déposées sur un support carboné) dispersées dans une solution contenant un ionomère ayant pour fonction d'améliorer le contact membrane/catalyseur. L'encre est ensuite déposée sur la couche de diffusion par spray, sérigraphie, étalement mécanique par rouleaux, imprégnation, etc.<sup>[43, 44]</sup>. L'incorporation de Nafion<sup>®</sup> directement dans la couche active a grandement contribué aux progrès des performances des PEMFC<sup>[45]</sup>.

La réaction de réduction de l'oxygène est réalisée à l'interface catalyseur/électrolyte. Le design d'une interface optimale dépend fortement de la structure des pores de la couche actives<sup>[46, 47]</sup> :

Dans le modèle à « pore simple », l'électrolyte ne mouille pas totalement le catalyseur. Il existe un ménisque à l'intérieur des pores. La réaction sera la plus efficace à cet endroit où coexistent l'électrolyte, le catalyseur et le réactif gazeux : c'est la zone de points triples (Figure 17).



Figure 17 : Modèle à pore simple et zone de point triple.

Dans le modèle du « film mince », l'électrolyte mouille le catalyseur. Dans ce cas, il peut exister un film mince d'électrolyte autour des grains de catalyseur dans toute la profondeur du pore (Figure 18). Il n'y a pas à proprement parler de point triple. Si le film d'électrolyte est trop épais, la diffusion du gaz vers les sites catalytiques sera trop lente et le courant sera limité. L'électrode est alors pratiquement totalement imprégnée ou « noyée » (*« flooded electrode »*).



Figure 18 : Modèle du film mince.

Le contrôle des zones de points triples est primordial au fonctionnement de la pile. Si l'électrolyte pénètre dans la profondeur de la couche active tout en laissant des pores ouverts pour l'arrivée des gaz, le nombre et l'efficacité des points triples seront augmentés.

# 3.3 Taux de charge en platine et les limites du point triple

En raison du coût élevé du platine, l'objectif est de réduire au maximum les quantités utilisées sans perte de performances, d'autant plus qu'il a été démontré que seulement une faible proportion du platine est réellement active dans les processus électrochimiques<sup>[48]</sup>. Ainsi au cours de trente dernières années, les quantités de chargement en platine ont pu être divisées par vingt en maintenant ou en améliorant le niveau de performance de la pile. Pour la première génération de PEMFC introduite au début des années 1990, la puissance maximum obtenue était de 400 mW.cm<sup>-2</sup> avec une charge en platine comprise entre 4 et 10 mg.cm<sup>-2[49]</sup>. Les recherches sur l'assemblage catalyseurs-membrane, en particulier sur l'introduction de la poudre de carbone qui offre une plus haute surface spécifique et sur l'imprégnation du conducteur protonique dans la couche de diffusion garantissant un meilleur contact avec la membrane, dès 1997, ont permis de passer au dessous de 1 mg.W<sup>-1[50]</sup>. Poussés par l'essor des applications mobiles, les efforts de recherche récents ont permis de diminuer les charges de platine jusqu'à une valeur égale à 0,1 mg.W<sup>-1</sup>. Ce progrès a été rendu possible par l'utilisation de deux techniques de dépôts en couches minces : l'électro-dépôt et la pulvérisation par voie physique, qui permettent de déposer une faible concentration de platine tout en conservant une activité catalytique est très élevée<sup>[51-54]</sup>. En deçà de cette valeur, la puissance maximum délivrée chute considérablement, passant de 700 à 150 mW.cm<sup>-2[55]</sup>. La Figure 19 représente l'évolution de la puissance obtenue au cours de ces vingt dernières années en fonction du taux de chargement en platine dans les électrodes.



Figure 19 : Puissance maximum obtenue en fonction du taux de chargement en platine<sup>[50, 55-60]</sup>.

# 3.4 Mécanisme de dégradation

Le support utilisé pour les catalyseurs de pile à combustible doit impérativement présenter une bonne conductivité afin de permettre la conduction électrique vers le circuit électrique extérieur. De plus, les nanoparticules doivent être bien disséminées sur la surface de support. Pour cela, un support de grande surface spécifique avec des sites permettant une bonne accroche des particules a été utilisé. Les supports les plus couramment employés sont des carbones pulvérulents tels que le Vulcan XC72 dont la surface spécifique est de l'ordre de 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et les tailles de grain de carbone de l'ordre de 50 nm. Ce support est tout à fait adapté pour disperser les catalyseurs métalliques. Ce carbone permet de limiter le piégeage de nanoparticules de platine dans les pores du carbone, les phénomènes d'agglomération des nanoparticules sur le support, ainsi que les processus de dissolution du platine et d'oxydation du support. Tous ces problèmes sont susceptibles, lors du fonctionnement en pile, d'entraîner une baisse des performances catalytiques du platine.

Des études<sup>[61, 62]</sup> démontrent également qu'il est possible de perdre de la surface active du métal lors du fonctionnement du catalyseur. Cette perte est causée par des phénomènes de dissolution du platine à la cathode et d'agglomération de nanoparticules.

#### 3.4.1 Phénomène de dissolution du platine

En pile, le très faible pH (inférieur à 1) et les potentiels élevés de fonctionnement à la cathode (supérieur à 1 000 mV vs ERH) entraînent la dissolution du platine<sup>[61-63]</sup>, que l'on peut retrouver

dans les eaux en sortie de pile. Selon différents auteurs, les plus petites particules (1 à 3 nm) exposent une grande probabilité de présence de défaut de surface et se dissolvent donc plus facilement car les atomes sur les arêtes et les sommets sont plus faiblement liés que ceux présents sur des surfaces cristallographiques plus étendues. La dissolution est favorisée par l'augmentation du potentiel de fonctionnement entraînant la formation d'oxydes de platine qui peuvent alors se dissoudre dans un milieu acide. Le mécanisme de dissolution diffère selon les sources<sup>[61, 63, 64]</sup> mais, de manière générale, le platine passe à l'état oxydé en formant des oxydes ou des hydroxydes de platine puis sont ensuite dissous par les protons présents à faible pH suivant les réactions (Équation 12, Équation 13) :

 $Pt + H_2O \longrightarrow Pt-O + 2H^+ + 2e^ Pt-O + H_2O \longrightarrow PtO_2 + 2H^+ + 2e^-$ Équation 12 : Formation des oxydes de platine.  $Pt-O + 2H^+ \longrightarrow Pt^{2+} + H_2O$   $Pt-O_2 + 4H^+ \longrightarrow Pt^{4+} + 2H_2O$ 

Équation 13 : Dissolution du platine en milieu acide.

La plus grande partie du platine dissous sort de la pile entraînée par l'eau. L'autre partie de ces ions peut migrer à l'intérieur de la membrane polymère et être réduite par l'hydrogène la traversant par *« crossover »*. Il se forme alors au sein de la membrane des nanocristaux de platine inactifs<sup>[64]</sup>. Il est aussi possible que les ions se réduisent sur d'autres particules de platine.

#### 3.4.2 Phénomène de redépôt

Une autre origine de la diminution de la surface active au cours du temps provient de l'augmentation de la taille des nanoparticules. La dissolution, ainsi que le redépôt du platine et l'agglomération des nanoparticules induit par la diffusion des particules à la surface du support en sont les causes principales. Le phénomène de dissolution/redépôt du platine (Figure 20) encore appelé « *Ostmald ripening »* se produit suivant trois étapes :

- La dissolution du platine suivant les équations précédentes.
- ➢ La migration des ions.
- La réduction d'une certaine partie de ceux-ci sur de plus grosses particules, à condition que l'ion métallique soit à proximité d'une particule de platine.

Ceci entraîne la diminution de la proportion de particules de petites tailles (inférieures à 3 nm) et

l'augmentation de la taille des particules plus grosses (supérieures à 3 nm)<sup>[61, 62, 64]</sup>. De plus, le redépôt favorise la création de sites où le platine est plus faiblement lié et donc la dissolution de ces grosses particules, ce qui explique la continuité de la dissolution du platine dans le temps. En plus de diminuer la surface active du platine, le phénomène de redépôt entretient la dissolution.



Figure 20 : Mécanisme du phénomène de la dissolution/redépôt du platine<sup>[61]</sup>.

Cependant, l'agglomération des nanoparticules semble être la principale cause de l'augmentation de la taille des particules, entraînant la diminution de la surface active. Elle est due à la mobilité des nanoparticules à la surface du support ainsi qu'à l'énergie de surface de celle-ci. Les nanoparticules vont alors diffuser à la surface du support pour ensuite s'agglomérer (Figure 21) et former une particule plus stable. Le phénomène d'agglomération n'est quasiment pas observé en phase gaz (gaz sec) mais devient important lorsque le catalyseur est mis au contact avec de l'eau. D'après certains auteurs<sup>[62, 64, 65]</sup>, l'eau pénétrerait entre les particules et le support, diminuant ainsi l'énergie de la liaison platine-carbone. Ce phénomène est indépendant du potentiel de fonctionnement du catalyseur. Il est donc observé aux deux électrodes d'une pile à combustible. Une fois les particules stabilisées (taille limite atteinte), le processus de frittage n'est plus observé contrairement à la dissolution du platine qui est continue.



Figure 21 : Schéma de la diffusion de particules catalytiques à la surface d'un support carboné<sup>[61]</sup>.

Il est possible d'observer l'augmentation de la taille due à l'agglomération des particules par chauffage ou atmosphère réductrice. Dans ce cas, les particules forment d'abord des agglomérats avant de se « solidariser » par réarrangement de joint de grain. L'hydrogène adsorbé à la surface du platine permet ce réarrangement à partir de 100°C. L'agglomérat (formé de nanoparticules très proches les unes des autres) se transforme alors en une particule avec des domaines cohérents plus étendus<sup>[66]</sup>.

#### 3.4.3 Oxydation du support carboné

La dernière cause de perte des nanoparticules est liée à l'oxydation du support qui se dégrade en  $CO_2$  ou en CO, libérant les particules qui sont entraînées par le flux d'eau dans la pile à combustible<sup>[61, 62, 67, 68]</sup>. La dégradation du support peut être électrochimique ou issue d'une réaction hétérogène<sup>[69]</sup>. Dans le cas de la combustion électrochimique du carbone, des mesures effectuées montrent que, en présence de platine, du monoxyde de carbone de surface se forme pour un potentiel supérieur à 0,3 V vs ERH. Il est ensuite oxydé en  $CO_2$  entre 0,6 et 0,8 V vs ERH. La réaction complète d'oxydation électrochimique du carbone se déroule selon l'équation suivante (Équation 14) :

 $C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ Équation 14 : Réaction d'oxydation du carbone.

L'électrooxydation du support est surtout observée à la cathode car le potentiel de fonctionnement du catalyseur cathodique est proche du potentiel d'oxydation du carbone. Mais cette réaction peut aussi avoir lieu à l'anode lorsque celle-ci n'est pas assez alimentée en hydrogène. Dans ce cas, dans les zones non alimentées, le potentiel de fonctionnement du catalyseur augmente jusqu'au potentiel d'oxydation du carbone<sup>[62]</sup>.

La présence de platine à la surface du support favorise la réaction de gaz à l'eau<sup>[62]</sup> (Équation 15). A la cathode, cette réaction est moins importante en terme cinétique que la l'oxydation électrochimique.

> $CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$ Équation 15 : Réaction de gaz à l'eau.

#### 3.4.4 Conclusion

Les principales pertes de platine, lors du fonctionnement en pile, sont dues à l'agglomération, à la dissolution des nanoparticules et à l'oxydation du support carboné. Pour contourner ces problèmes, de forts taux de chargement de platine sont utilisés. Mais ce n'est pas pour autant que le nombre de points triples augmente. Que se soit entre le support et le platine ou autour du platine pour assurer la conduction protonique, il apparaît nécessaire de développer des catalyseurs avec des liaisons plus fortes. La fonctionnalisation semble être une voie envisageable pour apporter des liaisons covalentes entre le platine et les différents éléments.

# 4 Les nanoparticules de platine

# 4.1 Généralités

Dans les PEMFC, les réactions chimiques se font à la surface du platine. Il y a donc un certain intérêt à obtenir le maximum de surface catalytique pour une masse donnée de métal. L'utilisation de nanoparticules pour catalyser le processus de transformation chimique trouve donc pleinement son intérêt. Pour exemple :

- > Un gramme de platine sous forme d'un unique cube a une surface de  $7,8.10^{-5}$  m<sup>2</sup>.
- > Un gramme de platine sous forme de cubes de 3 nm a une surface de 93  $m^2$ .

Lorsque la taille des particules se situe dans la gamme nanométrique, la proportion d'atomes de surface est extrêmement importante. Cette proportion est d'environ 20 % pour des particules de 5 nm et de près 50 % des atomes en surface pour une particule de 2 nm<sup>[70]</sup>.

Les nanoparticules sont aussi utilisées pour leurs propriétés spécifiques qui diffèrent du matériau massif. La taille et la forme semblent être les caractéristiques qui conditionnent les propriétés catalytiques particulières de ces objets<sup>[71]</sup>.

Les synthèses de nanoparticules sont le plus souvent gouvernées par la cinétique de croissance ou par l'adsorption de diverses espèces à la surface du métal. Ainsi, la méthode de synthèse pour un même matériau et une taille de particule comparable, va permettre une variation des contraintes, des facettes exposées et des défauts en surface.

En conclusion, la synthèse des nanoparticules est un des points clefs pour l'élaboration de catalyseurs actifs pour les électrodes de pile à combustible. Ces nanoparticules présentent des énergies de surface importantes qui tendent à gouverner leur forme et leur activité.

# 4.2 Synthèse de nanoparticules métalliques avec dépôt sur un support

4.2.1 Les différentes voies de synthèse de nanoparticules

4.2.1.1 Les méthodes physiques

Pour la préparation d'électrode pour pile à combustible, différentes méthodes physiques telles que la PVD (Physical Vapor Deposition magnetron), l'ablation laser, l'ALD (Atomic Layer Deposition), la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) sont utilisées<sup>[51, 72, 73]</sup>. Elles présentent un intérêt important de part le contrôle aisé des paramètres de dépôt des métaux sur un support. Cependant, ce processus de synthèse présente plusieurs inconvénients. Le premier est l'importante perte de matériaux lors de la synthèse car le dépôt n'est pas localisé. Le second

inconvénient est le coût du bâti permettant le dépôt physique des métaux.

L'électrodépôt<sup>[74, 75]</sup> est une autre méthode physique. Celle-ci consiste en une réduction électrochimique d'un sel métallique sur un support conducteur électronique.

# 4.2.1.2 Les méthodes chimiques

Dans une revue sur la préparation et la caractérisation de matériaux électrocatalytiques hautement dispersés, Kinoshita et Stonehart<sup>[76]</sup> font l'inventaire des principales méthodes de préparation des nanoparticules supportées, utilisées en électrocatalyse.

# 4.2.1.2.1 Les réductions en milieux gazeux

Le principe de ces méthodes de synthèse repose sur la réduction du sel métallique, soit par un gaz réducteur, soit par effet thermique sous gaz neutre.

- L'imprégnation. De loin, est l'une des méthodes les plus employées en catalyse hétérogène, notamment dans le domaine de la pétrochimie, plus rarement pour la préparation d'électrocatalyseurs. Elle consiste à imprégner le support par une solution contenant le sel métallique. Il s'en suit un séchage par chauffage et une réduction en phase aqueuse. La taille finale des particules est déterminée par les interactions.
- L'échange ionique et l'adsorption. L'adsorption se fait par échange ionique avec les protons du substrat et une forme aminée des ions métalliques<sup>[77, 78]</sup>.
- La méthode de Raney. Historiquement, cette méthode est utilisée pour la préparation de particules non supportées de nickel. Dans cette méthode, le matériau catalytique est allié avec de l'aluminium ou du lithium. Le métal servant de base à l'alliage est ensuite éliminé par lessivage à la soude ou à la potasse concentrée à 80°C.
- La décomposition thermique. Le sel métallique précurseur subit un traitement thermique sous un flux d'hydrogène permettant de réduire le sel métallique à l'état métal. Cette méthode permet d'obtenir des catalyseurs supportés ou non.
- Refroidissement-séchage. Une solution homogène contenant le sel métallique est pulvérisée dans une enceinte froide, ce qui provoque une congélation éclair du solvant (communément de l'eau). Après sublimation, le matériau congelé est converti par réduction ou traitement thermique.

# 4.2.1.2.2 Les synthèses colloïdales

Il existe dans la littérature de nombreux types de synthèses colloïdales, basée sur la réduction d'un

sel de platine. La plupart des synthèses utilisent un tensio-actif afin de stabiliser les tailles des particules et les solutions colloïdales.

- La nanoencapsulation<sup>[79]</sup>, comme la synthèse de Bönnemann<sup>[80]</sup>. Ces méthodes de synthèse utilisent des agents réducteurs qui jouent le rôle de tensio-actif.
- Les méthodes de microémulsion « water in oil »<sup>[81-83]</sup>. Différents tensio-actifs peuvent être utilisés, tels que les tensio-actifs ioniques, dont les têtes polaires sont dissociables comme le bis(2-éthylhexyl)sulphosuccinate (AOT) de sodium ou de cuivre, ou des tensio-actifs non ioniques, amphiphiles dont les têtes polaires ne portent pas de charges électriques, mais un grand nombre de molécules d'eau fortement liées. Les plus couramment utilisés sont les poly(éthylène glycol)dodécastyles. La microémulsion est utilisée comme un milieu permettant la formation de nombreux microréacteurs (les gouttelettes d'eau) pour obtenir les nanoparticules. Le tensio-actif se fixe ensuite sur le métal afin de constituer une solution colloïdale.
- La synthèse polyol<sup>84]</sup>. Cette voie de synthèse ne nécessite pas de tensio-actif. Les propriétés réductrices du solvant permettent l'obtention du métal sous forme de nanoparticule
- L'instant method<sup>[85, 86]</sup>. Elle est effectuée en milieu basique par le passage d'oxyde de platine comme intermédiaire réactionnel<sup>[85-87]</sup>. Cette synthèse présente l'avantage de ne nécessiter d'aucun traitement thermique, ni d'utilisation de tensio-actif.

# 4.2.2 Formation des nanoparticules de platine

# 4.2.2.1 La nucléation

Lors de la synthèse de particules métalliques, la première étape est la nucléation. Les travaux de Lamer et Dinegar réalisés en 1950<sup>[88]</sup>, ont permis de décrire cette étape de la synthèse des nanoparticules. La nucléation est l'étape au cours de laquelle la nouvelle espèce cohabite avec le réactif. Cette étape se produit pendant le déséquilibre thermodynamique. La formation de la phase stable se fait de manière très localisée par l'apparition de germes solides<sup>[89]</sup> qui doivent atteindre une taille suffisante appelée « taille critique », au-delà de laquelle, le rapport du volume sur la surface est suffisamment important pour que les particules soient stables. La nucléation peut être décrite par trois étapes.

La première étape est appelée étape d'incubation. La solution est métastable et des fluctuations locales de concentration s'y produisent. Des germes apparaissent et disparaissent continuellement.

La seconde étape est appelée nucléation à l'état quasi-stationnaire. A ce stade, des particules

stables, ayant atteint la taille critique, sont produites de manière constante.

Lors de la troisième et dernière étape, le taux de nucléation diminue du fait de la chute de concentration de sel métallique. Le nombre de particules dans le système devient alors constant. Au terme de la dernière étape, le taux de nucléation devient négligeable. L'étape suivante de la synthèse des nanoparticules est l'étape de croissance.

# 4.2.2.2 La croissance

Lors de cette étape, différents phénomènes entrent en jeu :

- Des germes peuvent entrer en collision puis ensuite fusionner, réduisant ainsi les tensions de surface dues à leur faible taille<sup>[90]</sup>.
- De petits germes, à proximité de particules de tailles plus importantes, vont disparaître au profit de cette particule. Ce phénomène est appelé mûrissement d'Oswald<sup>[91]</sup>.
- Une réduction spontanée de platine ionique sur une particule préexistante est envisageable<sup>[92]</sup>.

La croissance est arrêtée par la diminution du nombre d'espèces en solution et/ou par une adsorption d'un tensio-actif sur le cristal. La vitesse, le mode et le type d'arrêt de la croissance influencent de manière importante la morphologie des particules. Les contraintes internes, la taille des particules, les facettes sont définies lors de cette étape<sup>[93]</sup>.

# 4.2.3 Dépôt des nanoparticules de platine sur le support carboné

Les interactions permettant le dépôt des nanoparticules de platine sur le support carboné sont des interactions électrostatiques de type Van der Waals<sup>[94]</sup>. Le dépôt du platine est réalisé par le mélange d'une dispersion de nanoparticules métalliques en solution et du support carboné. Le choix du solvant est le point clé d'une bonne dispersion du platine sur le support carboné. Les charges de surface, liées au potentiel zêta, doivent être de signes opposés entre le support et le catalyseur pour obtenir une bonne dissémination sur le support<sup>[23, 95]</sup>.

D'autres paramètres sont à prendre en compte lors du dépôt de particules de platine sur du carbone en solution tels que la température, l'agitation mécanique, la charge des particules en solution et la dispersion du support carboné.

#### 4.3 Fonctionnalisation des nanoparticules de platine

Les nanoparticules enrobées par un ligand permettent d'introduire une grande variété de réactivité chimique à la surface. Cette interface réactive est très importante car il se forme alors un lien entre une structure métallique et une structure organique, ouvrant la voie vers de nombreuses architectures hybrides.

#### 4.3.1 Fonctionnalisation à partir de sels de platine

La complexation de particules par des ligands organiques tels que des citrates a constitué le pas en avant le plus important pour la stabilisation des dispersions<sup>[96]</sup>. Il fut alors possible d'isoler des objets, puis de les redissoudre à volonté. Le remplacement des ligands citrates par des thiols, qui établissent des liaisons iono-covalentes fortes avec les métaux, a marqué une évolution supplémentaire<sup>[97]</sup>. Les ligands thiols ont directement été introduits au cours de la synthèse et sont apparus comme un nouveau paramètre pour contrôler la taille des nanoparticules. Dans une synthèse de nanoparticules classiques, le facteur jouant sur la taille finale est le rapport réducteur/métal. En présence de ligand, il a été démontré que la taille des nanoparticules peut être affinée en modifiant le rapport ligand/métal. Plus ce rapport ligand/métal est élevé plus la taille des nanoparticules est petite<sup>[98]</sup>.

Deux types de méthode sont décrits dans la littérature. Ces méthodes consistent à réduire le sel de platine en présence d'un tensio-actif adéquat puis de lier le ligand de manière iono-covalente par son atome de soufre (Figure 22).



Figure 22 : Schéma réactionnel de la synthèse de fonctionnalisation du platine.

Le choix du tensio-actif est important car il va contrôler la croissance des nanoparticules. Les deux méthodes sont différenciées par le solvant :

- Soit la réaction a lieu dans un mélange de solvants miscibles par exemple eau/méthanol, la réaction est alors définie comme « one phase ».
- Soit la réaction est réalisée dans un mélange de solvants non miscibles par exemple eau/toluène, la réaction est alors appelée « *two phases* ».

#### 4.3.1.1 Fonctionnalisation via la méthode « two phases »

Les travaux de Sarathy et coll.<sup>[99]</sup> ont montré que la forme et la distribution de taille des nano objets pouvaient être contrôlées lors de la synthèse. La méthode développée est une synthèse biphasique. Le sel de platine (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) est dans une solution aqueuse contenant le tensio-actif, réduit par NaBH<sub>4</sub> formant ainsi les nanoparticules qui sont ensuite transférées vers un milieu organique contenant le ligand en assurant le remplacement du tensio-actif par le dérivé soufré. Le transfert de la phase aqueuse à la phase organique est possible par l'ajout d'acide chlorhydrique concentré. Dans ces conditions opératoires, les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission montrent des nanoparticules modifiées par le thiol de forme sphérique et de diamètre 4,1 nm. En ajoutant un tensio-actif tel que du polyacrylate de sodium à la solution aqueuse contenant le sel de platine, les images obtenues en microscopie électronique en transmission ont mis en évidence des nanoparticules de forme hexagonale et plus précisément des structures closes ressemblant à des « nids d'abeilles ». Chaque « nids d'abeilles » est représentatif d'une nanoparticule de diamètre d'environ 8 nm.

#### 4.3.1.2 Fonctionnalisation via la méthode « one phase »

D'après la littérature, la méthode « one phase » a été développée par de nombreux groupes de recherche. Yee et coll.<sup>[100]</sup> ont mis au point une synthèse utilisant le tétrahydrofurane comme solvant et le triéthylborohydrure de lithium comme agent de réduction. Deux sources de platine ont été testées : l'hexachloroplatinate de dihydrogène (Pt +IV) et le tétrachlorure de platine de potassium (Pt +II) qui donnent le même type de nanoparticules. La réaction est donc réalisée dans une seule phase, le ligand soufré est ajouté en même temps que le sel de platine dans le tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est alors agité à température ambiante et l'agent réducteur est ajouté. Les nanoparticules obtenues sont lavées dans l'éthanol puis plusieurs étapes de précipitation suivie d'une centrifugation ont permis de récupérer les nanoparticules de platine fonctionnalisées. La microscopie électronique en transmission a permis de déterminer la taille des particules, leur distribution et leur structure. D'après les clichés obtenus, la distribution de taille des nano objets est de l'ordre de 2,75-3,25 nm. La diffraction électronique est une analyse complémentaire pour déterminer la structure du platine. Les nanoparticules synthétisées sont des monocristaux de structure cubique face centrée. La couronne organique greffée, quant à elle, est caractérisée par infrarouge et par analyse thermogravimétrique (ATG). Le spectre infrarouge en transmission détermine les fonctions chimiques greffées sur le platine. Les fonctions alkyles résonnent à 2955 et 2872 cm<sup>-1</sup> qui est une région caractéristique de ces groupements. Cependant la liaison platine-soufre n'est pas caractérisée car elle vibre d'une part dans la région des très

faibles longueurs d'onde et, d'autre part est de faible intensité et donc souvent noyée dans le bruit de fond.

Perez et coll.<sup>[101]</sup> ont mis en œuvre une autre synthèse *« one phase »* à partir d'hexylamine utilisée comme solvant pour dissoudre le sel de platine ( $H_2PtCl_6$ ) mais aussi comme tensio-actif lors de la formation des nanoparticules (Figure 23).



Figure 23 : Schéma réactionnel de la fonctionnalisation des nanoparticules de platine en présence de disulfure<sup>[101]</sup>.

La réduction du platine en présence de disulfure est réalisée selon un processus plus lent. L'addition du borohydrure de sodium ne conduit pas à l'apparition rapide d'une coloration noire caractéristique de la formation de nanoparticules de platine métalliques. Une addition rapide du disulfure est nécessaire pour empêcher la floculation irréversible des nanoparticules formées. Avant de récupérer les produits par plusieurs étapes de centrifugation, un traitement avec un excès de disulfure est réalisé pour optimiser le taux de fonctionnalisation à la surface des nanoparticules.

L'analyse thermogravimétrique a permis d'estimer le pourcentage de couronne organique greffée qui, dans ces conditions de synthèse, est d'environ 15 % massique. Elle permet aussi de déterminer le nombre de moles de mercaptoanilines greffés par gramme de platine selon l'Équation 16 ci-dessous.

$$n_{aniline} / g_{platine} = rac{\frac{\%_w aniline}{\%_w platine}}{M_{aniline}}$$

Équation 16 : Définition du nombre de mole greffée par gramme de platine.

avec ‰ aniline : Pourcentage massique d'aniline greffées, ‰ platine : Taux massique de platine, M aniline : Masse molaire de l'aniline.

En moyenne, le nombre de fonctions amine par particule est estimé à 89. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les fonctions greffées à la surface. La fonction amine est caractérisée par deux pics à 3000 et 1615 cm<sup>-1</sup>. Ils sont attribués respectivement à la l'élongation et à la déformation de la liaison N-H. Les vibrations du cycle aromatique sont situées à 1581, 1484, 1175 et 816 cm<sup>-1</sup>. Ces localisations sont caractéristiques d'un phényle parasubstitué. La présence de pics localisés à 1340, 1125, 1002 et 945 cm<sup>-1</sup> est le signe que le lavage de la phase

organique avec de l'eau n'a pas été efficace et suffisant. En comparant par infrarouge des nanoparticules synthétisées quatre mois auparavant et d'autres fraîchement préparées deux phénomènes sont remarqués : la disparition des pics caractéristiques de l'aniline et l'apparition de pics localisés à 1107 et 617 cm<sup>-1</sup>. Ces dernières bandes d'absorption sont définies comme les modes de vibration de l'anion  $SO_4^{2^2}$  qui est le produit final de la dégradation chimique. La rupture de liaison carbone-soufre s'est produite, conduisant à l'élimination de l'aniline à la surface des nanoparticules de platine.

Raynal et coll.<sup>[102, 103]</sup> ont étudié le greffage et la dégradation des nanoparticules fonctionnalisées par spectroscopie photoélectronique sous rayon X (XPS). Cette technique a permis de caractériser la couche électronique des éléments chimiques. L'énergie de liaison pour les nanoparticules de platine à l'état métallique Pt (0) est de 71,3 eV. Après 3 mois, deux pics apparaissent à 73,2 et 72,3 eV qui sont respectivement PtO et PtOads et/ou Pt(OH)<sub>2</sub>. De la même manière, une évolution de l'énergie de liaison de l'atome d'azote a été constatée. Le pic localisé à 399,5 eV est la valeur conforme pour une amine primaire. Par contre, le pic à 400,3 eV est le signe soit d'une oxydation soit d'une quaternisation sur l'azote. Cependant, les énergies de liaison obtenues pour l'atome de soufre montrent un comportement différent. Même sur des nanoparticules fraîchement préparées, les formes sulfinates (164,9 eV) et sulfonates (167,7 eV) sont présentes. Ces structures correspondent aux espèces oxydées de la 4-mercaptoaniline. Contrairement aux autres thioaryles, la 4-mercaptoaniline semble facilement oxydable.

Les analyses de diffractions de rayon X ont montré que les agrégats étaient de forme cubique de paramètre de maille 3a ou 4a (a = 0,392). La connaissance de la forme des nanoparticules a permis de calculer la surface occupée par la 4-mercaptoaniline à la surface qui est estimée à 0,14 nm<sup>2</sup> correspondant à une densité relativement haute de la fonctionnalité amine soit 7 fonctions par nm<sup>2</sup>. L'épaisseur de la couronne organique est estimée à 0,9 nm. Elle est obtenue à partir de la différence entre la distance inter particule et le diamètre moyen de la particule. Des histogrammes déterminant la distribution de taille des nanoparticules ont pu être établis à partir de clichés obtenus en microscopie électronique en transmission. La taille des nanoparticules obtenues lors de cette synthèse est de l'ordre 1,5 nm.

Le ligand peut être un simple alcane thiol mais l'utilisation de thiol comportant des fonctions chimiques réactives à leurs extrémités a vite constitué un aspect intéressant<sup>[104]</sup>. Des réactions de fonctionnalisation post greffage, dites de surgreffage, sont envisageables et la variété des possibilités est considérable, modifiant ainsi les propriétés des nanoparticules de platine.

# 4.3.2 Réactions de surgreffage à partir des fonctions chimiques libres à la surface des nanoparticules de platine

Le surgreffage consiste à engager une réaction chimique à partir des fonctions présentes à la surface des nanoparticules. Ce type de réaction a largement été développé à la surface de la silice. Les travaux de Cavaliere et coll.<sup>[105]</sup> et H. Perez et coll.<sup>[106]</sup> ont mis évidence la possibilité de réaliser ce type de réaction à la surface des nanoparticules de platine. La réaction de surgreffage peut avoir lieu à partir des amines libres présentes en surface par réaction avec le chloroacide de thiophène ou l'anhydride glutarique par exemple. Ces travaux ont montré que les réactions de surgreffage permettaient une meilleure stabilité des matériaux avec une oxydation plus lente des fonctions chimiques, passant de deux semaines à plusieurs dizaines de mois.

Carrot et coll.<sup>[107]</sup> ont développé ce type de réaction pour générer un amorceur de polymérisation d'ATRP, de type bromé à la surface des nanoparticules de platine (Figure 24).



Figure 24 : Greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine<sup>[107]</sup>.

Les particules sont mises en réaction avec du bromure-2-bromoisobutyrate en présence de N,Ndiméthylaminopyridine (DMAP) utilisé comme catalyseur nucléophile dans du diméthylacétamide (DMAc) comme solvant. La plus grande efficacité de la DMAP, par rapport à la pyridine, peut être interprétée par le fait que l'azote pyridinique possède une charge négative élevée comme en témoignent les formes mésomères suivantes (Figure 25).



Figure 25 : Formes mésomères de la DMAP.

L'analyse thermogravimétrique sur ces nano objets a montré, comme attendu, une augmentation de proportion en matière organique pouvant atteindre 20 % en masse. Le nombre de moles de bromo-isobutyrate peut être calculé à partir des analyses ATG selon l'équation suivante (Équation 17).

$$n_{brome} / g_{platine} = \frac{\frac{\%_{w} résiduorganique}{\%_{w} platine} - \frac{\%_{w} aniline}{\%_{w} platine}}{M_{fonctionbrome}}$$

Équation 17 : Nombre de moles de brome par gramme de platine.

avec ‰ résidu organique : Pourcentage massique de molécules greffées, ‰ aniline : Pourcentage massique d'aniline greffées, ‰ platine : Taux massique de platine, M fonctionbrome : Masse molaire du surgreffon.

En est ensuite déduit le taux d'amine ayant réagi, définissant le pourcentage d' « over-grafting ».

Équation 18 : Pourcentage d'« over-grafting ».

Le taux d'amine ayant réagi est de 34 % en masse. Les réactions de surgreffage à la surface des nanoparticules de platine sont réalisées dans des conditions opératoires très drastiques (toxicité, contrôle de la dispersion des nanoparticules modifiées). Le rendement de ces réactions n'est pas très important mais la modification de la couronne organique a montré une meilleure stabilité dans le temps des objets.

4.3.3 Greffage de polymères à la surface des nanoparticules de platine

Les polymères greffés à la surface de nanoparticules peuvent tout d'abord aider à la stabilisation et à l'organisation des nanoparticules mais aussi, selon la fonctionnalité portée, ils peuvent améliorer ou masquer les propriétés de celles-ci.

Il existe deux façons de lier des chaînes polymères à la surface d'un support inorganique, soit de manière réversible par physisorption, soit irréversible par formation d'une liaison chimique.

4.3.3.1 La fonctionnalisation de manière réversible par physisorption

D'une manière générale, la physisorption des chaînes polymères sur une surface est réalisée par l'interaction de l'une des extrémités de la chaîne polymère avec la surface<sup>[108-110]</sup> (Figure 26).



Figure 26 : Greffage de polymères par physisorption.

Cette physisorption est rendue possible par l'utilisation d'un solvant dit sélectif, c'est-à-dire favorisant l'adsorption, ce qui permet de contrôler l'adsorption ou la désorption du polymère. Néanmoins, cette méthode présente l'inconvénient que les produits sont sensibles aux solvants, ceux-ci pouvant entraîner une dissolution du polymère.

#### 4.3.3.2 La fonctionnalisation de façon irréversible

Le greffage covalent de chaînes de polymères depuis la surface de particules reste la technique la plus appropriée pour la synthèse de matériaux hybrides car elle permet de s'affranchir des problèmes rencontrés lors du greffage par physisorption. La littérature décrit plusieurs moyens pour réaliser ce type de greffage de polymère en surface. Les termes génériques employés pour chaque greffage sont inspirés des termes utilisés pour classer les méthodes de greffage chimique sur un polymère. On distingue trois grands types de greffage : le « *grafting through* », le « *grafting from* ».

# 4.3.3.2.1 La méthode « grafting through »

Le greffage est réalisé lors de la réaction de copolymérisation entre une chaîne polymère en croissance et un groupement polymérisable de la surface (Figure 27).



Figure 27 : Greffage de polymères par la méthode « grafting through ».

Ce type de greffage n'a jamais été développé à la surface des nanoparticules de platine. Xu et coll.<sup>[111]</sup> ont modifié des particules de silice par du polystyrène en utilisant cette méthode. La réaction de greffage a été menée dans un mélange alcoolique contenant les particules métalliques, du styrène et du divinylbenzène en présence d'amorceur radicalaire. Pendant la polymérisation, les chaînes de polystyrène en croissance peuvent réagir avec les fonctions de la silice et ainsi garantir le greffage du polymère à la surface. Les études d'encapsulations de silice par « *grafting through* » suggèrent que cette méthode n'est applicable qu'à un nombre restreint de monomères<sup>[112]</sup>. L'inconvénient majeur de cette méthode est le nombre important de chaînes polymères qui ne se greffent pas à la surface.

#### 4.3.3.2.2 La méthode « grafting onto »

Cette méthode consiste à ancrer les chaînes polymères préformées grâce à une réaction chimique entre une fonction de surface et une autre du polymère. Cette technique a permis le greffage d'un grand nombre de polymères sur différentes surfaces (Figure 28).



Figure 28 : Greffage de polymères par la méthode « grafting onto ».

Les travaux Kim et coll.<sup>[113]</sup> ont montré que ce type de greffage réalisé pendant la synthèse polyol, appelée synthèse *« one pot »*, modifie la taille et la forme des nanoparticules de platine.

En particulier, dans le cas d'un greffage à la surface du platine, le polymère doit posséder une fonction thiol (-SH) ou une fonction dithiol (-S-S-). Perez et coll.<sup>[114]</sup> ont développé des matériaux hybrides à base de platine par cette voie de greffage. La méthode a consisté à introduire une fonction amidure en surface des nanoparticules par substitution du brome. Les greffages de poly(éthylène glycol) (PEG) et de poly(ɛ–caprolactone) (PCL) ont été réalisés dans le diméthylacétamide et en utilisant CuBr/PMDETA comme système catalytique. Le taux et la densité de greffage diminuent quand la masse molaire du polymère augmente, ce qui est du à l'encombrement stérique des chaînes polymères voisines greffées.

Les principales limites de cette technique sont liées à la densité de greffage ainsi qu'à l'épaisseur de la couche de polymères, qui restent faibles. En effet, les chaînes de polymères doivent diffuser jusqu'à la surface du support afin de pouvoir s'y accrocher. Cette diffusion est rendue d'autant plus difficile que la densité de greffage augmente ou que la taille des chaînes des polymères est importante.

#### 4.3.3.2.3 La méthode « grafting from »

La méthode de greffage « *grafting from* » permet de s'affranchir des inconvénients rencontrés lors du greffage des polymères par la méthode « *grafting onto* », c'est-à-dire la présence de chaînes de polymères libres résiduelles et une densité de greffage faible.

La polymérisation est alors conduite depuis la surface des particules modifiées par un amorceur de polymérisation (Figure 29). Toutes les méthodes de polymérisation peuvent être employées

pour mener la réaction de polymérisation (anionique<sup>[115]</sup>, cationique<sup>[116]</sup>, radicalaire<sup>[117]</sup>). Ce procédé présente une grande polyvalence d'utilisation à ceci près, que l'amorceur doit être synthétisé et greffé sur le support au préalable. Les densités de greffage ainsi obtenues sont généralement bien supérieures à celles obtenues par *« grafting onto »*. De plus, l'étape de greffage, si elle est maîtrisée, permet de diminuer si ce n'est d'éliminer les phénomènes d'agrégation susceptibles d'apparaître lors de la polymérisation.



Figure 29 : Greffage de polymères par la méthode « grafting from ».

Ces méthodes de greffage sont généralement couplées à des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, telle que l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) ou polymérisation radicalaire par transfert d'atome. Cette technique de polymérisation est facile à mettre en œuvre afin de préparer des matériaux les mieux définis possibles et surtout pour éviter la réticulation.

Les travaux de Carrot et coll.<sup>[107]</sup> ont montré que la polymérisation radicalaire contrôlée, et plus précisément l'ATRP par « *grafting from* », pouvait être conduite en condition hétérogène à partir de la surface des nanoparticules de platine sans perdre le contrôle du processus de polymérisation et sans générer d'agrégats de nanoparticules de platine. L'avantage de cette méthode est l'absence de monomère libre en solution dans le système. Toutes les chaînes de polymères sont greffées de manière covalente aux nanoparticules. La polymérisation du *n*-butyl méthacrylate a été réalisée à la surface des nanoparticules de platine et conduite dans une solution à 20 % massique en monomère pour garder une bonne dispersion. Le rapport initial entre le monomère et l'amorceur est de 660. La polymérisation a été réalisée dans le diméthylacétamide, solvant dans lequel les nanoparticules modifiées par l'amorceur se dispersent facilement.

# 5 Conclusion

Des progrès notables sont particulièrement attendus sur les matériaux constituant le cœur de pile, avec notamment la nécessité de développer des couches catalytiques performantes, à faible coût. Ceci implique de minimiser au maximum les quantités de platine, tout en permettant un bon fonctionnement. Traditionnellement, pour favoriser la formation de points triples, le catalyseur est chargé en grande quantité sur le support. En réalité, le point triple n'est réalisé que sur un faible nombre de nanoparticules de platine, entraînant une proportion importante de platine non utilisée. La deuxième conséquence de cette méthode est le coût prohibitif. Le Tableau 2 récapitule objectifs en terme de taux de charge en platine utilisé dans les électrodes et le coût que cela engendre.

	Quantité de Pt	Voiture de 50 kW (70 ch)	Coût Pt (45 €/g <sub>Pt</sub> )
2011	$0,5  g_{Pt}/kW$	25 g	1 125€
	$0,2  g_{Pt}/kW$	10 g	450€
2020	0,1 g <sub>Pt</sub> /kW	5 g	225€

i.

Tableau 2 : Taux de charge en platine et coût engendré.

Un nouveau concept de catalyseur a été proposé privilégiant une approche moléculaire. L'étude repose sur le développement de nouveaux catalyseurs où les nanoparticules de platine dispersées sur un support carboné (condition électronique), sont fonctionnalisées par un polymère conducteur protonique (condition protonique). Ces couches catalytiques permettent d'aborder une nouvelle représentation du point triple à l'échelle macromoléculaire.

L'analyse bibliographique a permis de mettre en évidence la faisabilité du système visé par l'étude de différentes briques technologiques :

- L'amélioration de la durée de vie des catalyseurs ne peut être efficace qu'en contrôlant la synthèse des nanoparticules de platine et en assurant un greffage efficace des particules sur le support carboné. Les méthodes de synthèse privilégiées pour les nanoparticules de platine sont la synthèse par microémulsion « *water in oil* » car elle ne requiert pas de traitement thermique et l' « *instant method* » qui en plus est réalisée sans l'ajout de tensio-actif. Le choix s'est orienté vers ces deux voies de synthèse car les nanoparticules de platine sont déposées sur le support carboné au cours de la synthèse et elles n'obligent pas à travailler en boite à gant.
- Le principe de fonctionnalisation des nanoparticules de platine non supportées sur carbone par un ligand ou un polymère a largement été décrit dans la littérature. Le greffage de molécules organiques permet la formation d'un lien entre une structure minérale et une structure organique pouvant aider à la stabilisation et à l'organisation des nanoparticules. Dans le cas particulier des PEMFC, les polymères doivent présenter une forte conduction protonique. La fonctionnalisation protonique peut

être apportée non pas par des fonctions sulfoniques organiques classiques mais plutôt par le greffage d'un polymère conducteur protonique, afin d'augmenter la conductivité protonique du matériau. Pour valider cette approche, le polystyrène sulfonate de sodium a été retenu comme polymère modèle.

La Figure 30 représente la structure du complexe visée.



Figure 30 : Nouvelle architecture catalytique.

Cette architecture vise à apporter chimiquement les trois conditions nécessaires pour catalyser la réaction de réduction d'oxygène au sein du matériau catalytique composite.

La validation du concept de nouvelles couches catalytiques originales passe par l'assemblage de ces différentes briques technologiques devant répondre à des propriétés spécifiques (conduction protonique, électronique).

# **Références bibliographiques :**

- [1] Grove, W. R., *Phil. Mag*, (1839) **14**, 127.
- [2] Grove, W. R., *Phil. Mag*, (1839) **15**, 287.
- [3] Grove, W. R., *Phil. Mag*, (1842) **21**, 417.
- [4] Bacon, F. T., *Beama journal*, (1954) **6**, 61.
- [5] Bacon, F. T., *Electrochim. Acta*, (1969) **14**, 569.
- [6] Lafitte, B.; Jannasch, P., J. Poly. Sci : Part A : Polymer Chemistry, (2005) 43, 273.
- [7] Lafitte, B.; Jannasch, P., J. Poly. Sci : Part A : Polymer Chemistry, (2007) 45, 269.
- [8] Hicker, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; MacGrath, J. E., *Chem. Rev.*, (2007) **104**, 4587.
- [9] Savett, S. C.; Atkins, J. R.; Slides, C. R.; Harris, J. L.; Thomas, B. H.; Creager, S. E.; Pennington, W. T.; Desmarteau, D. D., *J. Electrochem. Soc.*, (2002) **149**, A1527.
- [10] Gilbert, E. E., Sulfonation and Related Reactions Chap. I, (1965),
- [11] Li, Q.; HE, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N., J. Chem. Mater., (2003) 15, 4896.
- [12] Gong, Y.; Li, D.; Sun, Y., Catal. Lett., (2001) 74, 213.
- [13] Lindar, B.; Lüchinger, M.; Haouas, M.; Kogelbauer, A.; Prins, R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (2001) **135**, 318.
- [14] Niepceron, F., Thèse d'état de l'Université du Maine : Conception et élaboration de membranes hybrides nanocomposites pour l'application pile à combustible PEMFC, (2008),
- [15] Niepceron, F.; Galiano, H.; Tassin, J.-F., Brevet : WO 200900079, (2009),
- [16] Russel, A. E.; Rose, A., *Chem. Rev.*, (2004) **104**, 4613.
- [17] Staïti, P.; Poltazewski, Z.; Alderrucci, V.; Maggio, G.; Giordano, N., Journal of hydrogen Energy, (1994) 19, 523.
- [18] Fuel Cells A Handbook (Fifth Edition) (2002),
- [19] Kinoshita, K.; McLarnon, F. R.; Cairns, E. J., Fuel Cells A Handbook, (1988),
- [20] Alleau, T., AFH2, (2007),
- [21] Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C., *Applied Energy*, (2011) **88**, 981.
- [22] Les Echos, (20-09-2010),
- [23] Yu, J. C.; Jiang, Z. T.; Liu, H. Y.; YU, J., J. Colloid and Interface Science, (2003) 262, 97.
- [24] Rudd, E. J.; Gibbons, D. W., J. Power Sources, (1994) 47,
- [25] Wang, X.; Sebastian, P. J.; Smit, M. A.; Yang, H.; Gamboa, S. A., J. Power Sources, (2003)
- 124,
- [26] Lamy, C.; Léger, J.-M., J. Phys. III, (1994) 4,
- [27] Wroblowa, H. S.; Pan, Y. C.; Razumney, G., J. Electrochim. Acta, (1976) 69, 95.
- [28] Brink, F. V. D.; Visscher, W.; Barendrecht, E., J. Electroanal. Chem., (1984) 175, 279.
- [29] Jakobs, R. C. M.; Janssen, L. J. J.; Barendrecht, E., *Electrochem Acta*, (1985) **30**, 1085.
- [30] Markovic, N. M.; Ross, P. N., Surf. Sci. Rep., (2002) 45, 117.
- [31] Zagal, J.; Bindra, P.; Yeager, E., J. Electrochem. Soc., (1980) 127, 1506.
- [32] Coutanceau, C.; Croissant, M. J.; Napporn, T.; Lamy, C., Electrochem Acta, (2000) 46, 579.
- [33] Dong, S.; Qiu, Q., J. Electroanal. Chem., (1991) 314, 223.
- [34] Maillard, F.; Martin, M.; Gloaguen, F.; Léger, J.-M., Electrochem Acta, (2002) 47, 3431.
- [35] Yang, H.; Alonso-Vante, N.; Léger, J.-M.; Lamy, C., J. Phys. Chem. B, (2004) 108, 1938.
- [36] Bonnemay, M.; Bernard, C.; Magner, G.; Savy, M., Electrochem Acta, (1971) 16, 537.
- [37] Zurilla, R. W.; Sen, R. K.; Yeager, E., J. Electrochem. Soc., (1978) 125, 1103.
- [38] Damjanovic, A.; Genshaw, M. A.; Bockris, J. O. M., J. Electrochem. Soc., (1967) 114, 1107.
- [39] Huang, J. C.; Sen, R. K.; Yeager, E., J. Electrochem (1979) **126**, 736.
- [40] Yeager, E., Electrocatalysis on non metalic surfaces, NBS Special publication, (1976) 455, 203.
- [41] Toda, T.; Igarashi, H.; Uchida, H.; Watanabe, M., J. Electrochem. Soc., (1999) 146, 3750.

- [42] A. Damjanovic, M. A. G., J.O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., (1967) 114, 466.
- [43] Cindrella, L.; Kannan, A. M.; Lin, J. F.; Saminathan, K.; Ho, Y.; Lin, C. W.; Wetz, J., *J. Power* of Sources, (2008) **10**, 10.
- [44] Taylor, D. A.; Kim, Y. E.; Humes, P. V.; Kizuka, J.; Tompson, T. L., *J. Power of Sources*, (2007) **171**, 101.
- [45] Costamagna, P.; Srinivasan, S., J. Power of Sources, (2001) 102, 242.
- [46] Giner, J.; Hunter, C., J. Electrochem. Soc., (1969) 116, 1124.
- [47] Srinivasan, S.; Hurwitz, H. D., Electrochem. Acta, (1967) 12, 495.
- [48] Krishnamurthy, B.; Deepalochani, S., J. Electrochem. Sci., (2009) 4, 386.
- [49] Murphy, O. J.; Hitchens, G. D.; Manko, D. J., J. Power of Sources, (1994) 47, 353.
- [50] Ralph, T. R.; Hards, G. A.; Keating, J. E.; Campbell, S. A.; Wilkinson, D. P.; Davis, M.; St-
- Pierre, J.; Johnson, M. C., J. Electrochem. Soc., (1997) 144, 3845.
- [51] Brault, P.; Caillard, A.; Thoman, A. L.; Mathias, J.; Charles, C.; Boswell, R. W.; Escribano, S.; Durand, J.; Sauvage, T., *J. Phys. D : Appli. Phys.*, (2004) **37**, 3419.
- [52] Brault, P.; Roualdès, S.; Caillard, A.; Thomann, A. L.; Mathias, J.; Durand, J.; Coutanceau, C.; Léger, J. M.; Charles, C.; Boswell, R., *J. Appl. Phys.*, (2006) **334**, 151.
- [53] Cavarroc, M.; Ennadjaoui., A.; Mougenot, M.; Brault, P.; Escalier, R.; Tessier, Y.; Durand,
- J.; Roualdès, S.; Sauvage, T.; Coutanceau, C., Electrochemistry Communications, (2009) 11, 859.
- [54] Wee, J. H.; Lee, K. Y.; Kim, S. H., J. Power of Sources, (2007) 165, 667.
- [55] Saha, M. S.; Malevich, D.; Halliop, E.; Pharoah, J. G.; Peppley, B. A.; Karan, K., J. *Electrochem. Soc.*, (2011) **158**, 562.
- [56] Lister, S.; McLean, G., J. Power Sources, (2004) 130, 61.
- [57] Wilson, M. S.; Valerio, J. A.; Gottesfeld, S., *Electrochim. Acta*, (1995) 40, 355.
- [58] Wheeler, D. J.; Yi, J. S.; Fredley, R.; Yang, D.; Jr., T. P.; VanDine, L., J. New Mater. Electro. Syst., (2001) 4, 233.
- [59] Kadhjo, A. J.-J.; Brault, P.; Caillard, A.; Coutanceau, C.; Garnier, J.-P.; Martemianov, S., J. Power Sources, (2007) 172, 613.
- [60] Brault, P.; caillard, A.; Thomann, A. L.; MAthias, J.; Charles, C.; Boswell, R. W.; Escribano, S.; Durand, J.; Sauvage, T., *J. Phys D: Appl. Phys.*, (2004) **37**, 3419.
- [61] Shao, Y.; Sheng, W.-C.; Chen, S.; Ferreira, P. J.; Holby, E. F.; Morgan, D., *Top Catal*, (2007) **46**, 285.
- [62] Shao, Y.; Yin, G.; Gao, Y., J. Power Sources, (2007) 171, 558.
- [63] Mitsushima, S.; Kawahara, S.; Ota, K. I.; Kamiya, N., J. Electrochem. Soc., (2007) 154, B153.
- [64] Yoda, T.; Uchida, H.; Watanabe, M., Electrochimica Acta, (2007) 52,
- [65] Borup, R. L.; Davey, J. R.; Garzon, F. H.; Wood, D. L.; Inbody, M. A., J. Power Sources, (2006) 163, 76.
- [66] Sellin, R.; Grolleau, C.; Arrii-Clacens, S.; Pronier, S.; Clacens, J.-M.; Coutanceau, C., J. Phys. Chem. C, (2009) **113**, 21735.
- [67] Grolleau, C.; Coutanceau, C.; Pierre, F.; Léger, J. M., Electrochimica Acta, (2008) 53, 7157.
- [68] Wang, J.; Yin, G.; Hao, Y.; Zhang, S.; Wang, Z.; Gao, Y., J. Power Sources, (2007) 171, 331.
- [69] Sellin, R.; Clacens, J.-M.; Coutanceau, C., Carbon, (2010) 48, 2244.
- [70] Henry, C. R., Nanosciences Tome 2 : Nanomatériaux, (2004),
- [71] Shandiz, M. A.; Safaei, A.; Sanjabi, S.; Barber, Z. H., J. Phys. Chem. Solids, (2007) 68, 1396.
- [72] Caillard, A.; Charles, C.; Boswell, R.; Brault, P.; Coutanceau, C., Appl. Phys. Letters (2007) 90,
- [73] Cho, Y.-H.; Yoo, S. J.; Park, H.-S.; Park, I.-S.; Lee, J. K.; Sung, Y.-E., *Electrochim. Acta*, (2008) **53**, 6111.
- [74] Ayyadurai, S. M.; Choi, Y.-S.; Ganesan, P.; Kumaraguru, S. P.; Popov, B. N., *J. electrochem. Soc.*, (2007) **154**, B1063.
- [75] Chen, S.; Kucernak, A., J. Phys. Chem. B, (2003) 107, 8392.
- [76] Konishita, K.; Stonehart, P., Modern Aspect of Electrochemistry, (1977) 12,

[77] Coutanceau, C.; Brimaud, S.; Lamy, C.; Léger, J.-M.; Dubau, L.; Rousseau, S.; Vigier, F., *Electrochim. Acta*, (2008) **53**, 6865.

[78] Richard, D., Thèse d'état de l'Université claude Bernard Lyon : Préparation, caractérisation et propriétés catalytiques de petits agrégats sur supports carbonés, (1988),

- [79] Hwang, B. J., J. Phys. Chem. C, (2007) 111, 15267.
- [80] Bönnemann, H.; Brijoux, W., Nanostrutured Materials, (1995), 153.
- [81] Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G., Colloid and Surfaces, (1982) 5, 209.
- [82] Coutanceau, C.; Brimaud, S.; Lamy, C.; Léger, J.-M.; Dubau, L.; Rousseau, S.; Vigier, F., *Electrochimica Acta*, (2008) **53**, 6865.
- [83] Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Herrero, E. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., *Electrochem. Comm.*, (2006) **8**, 189.
- [84] Oh, H.-S.; Oh, J.-G.; Hong, Y.-G.; Kim, H., *Electrochim. Acta*, (2007) 52, 7278.
- [85] Reetz, M. T.; Lopez, M.; Grnert, W.; Vogel, W.; Mahlendorf, F., J. Phys. Chem. B, (2003) 107, 7414.
- [86] Reetz, M. T.; Schulenburg, H.; Lopez, M.; Splienthoff, B., Patent Application DE-A 102 11701.2, (2002),
- [87] Danilov, A.-I.; Molodkina, E.-B.; Polukarov, Y.-M., Russ. J. Electrochem, (1998) 34, 1249.
- [88] Lamer, V.-K.; Dinegar, R. H., J. Am. Chem., (1950) 72, 4847.
- [89] Sheludko, A., *Colloid Chem.*, (1966), 2.
- [90] Wang, J.; Xue, J.-M.; Wan, D. M.; Gan, B. K., J. Solid State Chem., (2000) 154, 321.
- [91] Wilson, G. J.; Matijasevitch, A. S.; Mitchell, D. R. G.; Schultz, J. C.; Will, G. D., *Langmuir*, (2006) **22**, 2016.
- [92] Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T., Angewandte Chemie, (2007) 46, 4630.
- [93] Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Festin, O.; Svedlindh, P.; Haase, M.; Weller, H., J. Am. Chem. Soc., (2003) 125, 9090.
- [94] Ehrburger, P., Advances in colloid and interface science, (1984) **21**, 275.
- [95] Oh, H.-S.; Oh, J.-G.; Kim, H., J. Power Sources, (2008) 183, 600.
- [96] Frens, G., Nature, (1973) 241, 20.
- [97] Mulvaney, P.; Giesig, M., Langmuir, (1993) 9, 3408.
- [98] Hostetler, M. J.; Wingate, J. E., Langmuir, (1998) 14, 17.
- [99] Sarathy, K.-V.; Raina, G.; Yadav, R.-T.; Kulkarni, G.-U.; Rao, C.-N.-R., J. Phys. Chem. B, (1997) 101, 9876.
- [100] Yee, C.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J., *Langmuir*, (1999) **15**, 4314.
- [101] Perez, H.; Pradeau, J.-P.; Albouy, P.-A.; Perez-Omil, J., Chem. Mater., (1999) 11, 3460.
- [102] Raynal, F.; Etcheberry, A.; Cavaliere, S.; Noël, V.; Perez, H., *Applied Surface Science*, (2006) **252**, 2422.
- [103] Raynal, F.; Etcheberry, A.; Reynaud, C.; Perez, H., Applied Surface Science, (2004) 236, 198.
- [104] Yan, L.; Marzolini, C., Langmuir, (1997) 13, 6704.
- [105] Cavaliere-Jaricot, S.; Etcheberry, A.; Noël, V.; Herlem, M.; Perez, H., *Electrochimica Acta*, (2006) **51**, 6076.
- [106] Perez, H.; Noël, V.; Cavaliere-Jaricot, S.; Etcheberry, A.; Albouy, P.-A., *Thin Solid Films*, (2008) **517**, 755.
- [107] Carrot, G.; Gal, F.; Cremona, C.; Vinas, J., Langmuir, (2009) 25, 471.
- [108] Bug, A. L. R.; Cates, M. E.; Safran, S. A., J. Chem. Phys., (1987) 87, 1824.
- [109] Zhao, B.; Brittain, W. J., Prog. Polym. Sci., (2000) 25, 677.
- [110] Zhang, L.; Niu, H.; Chen, Y.; Liu, H.; Gao, M., Colloid and Interface Science, (2006) 298, 177.
- [111] Xu, X.; Asher, S. A., J. Am. Chem. Soc., (2004) 126, 7940.
- [112] Espiard, P.; Guyot, A., Polymer, (1995) 36, 4391.
- [113] Kim, D.-W.; Lee, J.-M.; Oh, C.; Kim, D.-S.; Oh, S.-G., *Colloid and Interface Science*, (2006) **297**, 365.

- [114] Drockenmuller, E.; Colinet, I.; Damiron, D.; Gal, F.; Perez, H.; Carrot, G., *Macromolecules*, (2010) **43**, 9371.
- [115] Zhou, Q.; Wang, S.; fan, W.; Advincula, R.; Mays, J., Langmuir, (2002) 18, 3324.
- [116] Ingall, M. D.; Honeyman, C. H.; Mercure, J. H.; Bianconi, P. A.; Kunz, R. R., J. Am. Chem. Soc., (1999) **121**, 3607.
- [117] Prucker, O.; Ruhe, J., Macromolecules, (1998) 31, 592.

# Partie III : Matériels et méthodes de caractérisation

#### 1 Caractérisations physiques

# 1.1 Résonance magnétique nucléaire en solution (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ((RMN) ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Avance DPX 200 Bruker avec une sonde QNP pour tube de 5 mm, RMN <sup>1</sup>H à 2 000 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) dans l'échelle  $\delta$  par rapport au singulet de tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne.

# 1.2 Spectroscopie d'infrarouge, mesure par Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Les mesures infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker, modèle IFS 55 équipé d'un détecteur DTGS (Deuterated TriGlycide Sulfate). Les spectres ont été enregistrés sur la gamme spectrale de 400 à 4 000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup> et après 32 scans. La réflexion interne utilisée est un thunderdome équipé d'un cristal de germanium à 45 °. Une référence est faite avant l'enregistrement du spectre et pour limiter les effets liés à l'atmosphère du laboratoire, le spectromètre est sous balayage d'azote. Les spectres sont enregistrés en mode ATR pour corriger l'effet lié à la profondeur de la pénétration dans l'échantillon variable en fonction de la gamme spectrale.

# 1.3 Analyses élémentaires

L'élément platine est dosé par une méthode de dosage gravimétrique.

L'élément Na a été dosé par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry). L'échantillon solide est préalablement mis en solution au moyen d'acides minéraux.

Les éléments C, H, N ont été dosés par conductibilité thermique grâce à une combustion dans l'oxygène à 1050°C sous courant d'hélium avec formation de  $CO_2$ ,  $H_2O$  et d'oxydes d'azote. Les 3 espèces sont séparées sur une colonne chromatographique.

L'élément S a été dosé par une coulométrie, grâce à une combustion dans l'oxygène de l'échantillon dans un four à  $1320^{\circ}$ C avec formation de CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Le SO<sub>2</sub> formé est dosé dans une cellule à 3 compartiments.

L'élément O a été dosé par un analyseur LECO TC-600. L'échantillon solide est déposé dans une trappe qui s'ouvre pour le libérer en cours d'analyse dans le four à  $1500^{\circ}$ C. Le CO<sub>2</sub> formé est détecté et quantifié par spectrométrie infrarouge.

Les éléments Cl et Br ont été dosés par argentimétrie potentiométrique au moyen d'une solution

de nitrate d'argent. Les halogènes sont préalablement réduits en halogénures dans une solution aqueuse de sulfate d'hydrazine pour le chlore.

# 1.4 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique avec détection UV dans l'eau. La chaîne CES est constituée d'un injecteur, d'une pompe de débit 0,5 mL/min, de colonnes Polymer Laboratories et d'un détecteur réfractométrique. La courbe d'étalonnage est réalisée avec des échantillons de polyéthylène glycol.

# 1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La caractérisation ATG a servi à déterminer le taux de charge du catalyseur. L'appareil utilisé est le modèle Q500 de chez TA instrument. La méthode ATG consiste à enregistrer la variation de la masse de l'échantillon lors d'une rampe de montée en température sous air (100 mL.min<sup>-1</sup>). La rampe utilisée ici est de 10°C.min<sup>-1</sup> de 25°C à 800°C, suivie d'une isotherme à 800°C pendant 5 minutes. La combustion du carbone en  $CO_2$  se traduit par une perte de masse. Pour des températures supérieures à 700°C, il ne reste plus que le platine. La différence entre la masse à 100°C (après la désorption de l'eau) et celle à 700°C permet la détermination du taux de charge en métal de la poudre catalytique.

La Figure 31 montre en exemple la courbe d'analyse thermogravimétrique (courbe ATG) pour un catalyseur XC72/Pt (40 wt%) synthétisé par la méthode microémulsion « *water in oil* ».



Figure 31 : Courbe ATG d'un catalyseur XC72/Pt (40 wt%) synthétisé par la méthode microémulsion « water in oil ».

#### 1.6 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les analyses par MET sont menées à partir d'encres catalytiques à l'aide d'un microscope électronique à transmission haute résolution (HRTEM) JEOL JEM-2010  $LaB_6$  240 eV équipé d'un filament, d'une résolution de 0,35 nm. Les encres utilisées sont préparées par dispersion dans un pilulier d'une pointe de spatule de catalyseur dans de l'éthanol. Une goutte de l'encre est déposée sur une grille de cuivre 300 Mesh et analysée. Les clichés obtenus par MET permettent de déterminer la taille, la distribution de taille des nanoparticules et leur dissémination sur le support carboné à l'aide du logiciel libre ImageJ.

#### 1.7 Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

Cette technique d'analyse des premières couches atomiques d'un échantillon permet d'avoir une approximation du pourcentage de soufre par rapport au platine. Les analyses XPS sont effectuées sur des échantillons fraîchement synthétisés car toute pollution de surface atténue le signal. Les matériaux sont déposés sur un autocollant double face de manière à être introduits dans la chambre d'analyse. Les analyses sont effectuées sous vide infra  $(5 \times 10^{-11} \text{ torr})$ . L'échantillon est alors bombardé de rayon X d'une énergie de 1253,6 eV venant d'une source de magnésium. Les couches électroniques des atomes irradiés vont alors pouvoir éjecter des électrons avec une certaine énergie correspondant à l'énergie de liaison, dont la valeur est propre à chaque élément pour une orbitale atomique donnée. Il est alors possible de caractériser la présence d'un élément et d'en évaluer la quantité avec les aires des pics corrigés du facteur réponse.

Deux types de spectres sont réalisés : le survol, qui consiste à passer toute la gamme d'énergie pour obtenir une première estimation des atomes présents surface et les spectres des niveaux de cœur. Ces derniers ont été effectués sur le pic, de l'orbitale 1s du carbone dont les électrons présentent une énergie de liaison de 284,6 eV pour le carbone graphite, sur le pic des orbitales 2p du soufre (situé vers 163 eV) et sur le pic des orbitales 4f du platine (situé vers 71,3 eV).

#### 2 Caractérisations électrochimiques

#### 2.1 L'instrumentation

L'appareil utilisé pour l'acquisition de données électrochimiques est un potentiostat numérique Voltalab PGZ 401 de Radiometer piloté par un ordinateur. La méthode potentiodynamique consiste à enregistrer la variation de densité de courant obtenue lors d'une variation linéaire de potentiel appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

#### 2.2 La cellule de mesure

Les caractérisations électrochimiques de catalyseurs sont réalisées dans une cellule à trois électrodes (Figure 32). L'électrode de référence est une électrode réversible à hydrogène (ERH) dont le potentiel électrochimique est fixé et connu. La seconde électrode est une électrode auxiliaire appelée contre électrode (CE) constituée d'un matériau inerte, une plaque de carbone vitreux dans notre cas, et qui sert à la collection du courant. La troisième électrode est une électrode est une électrode de travail (ET) sur laquelle se trouve le catalyseur étudié. Un système d'entrée et de sortie de gaz (AG/SG) est ajouté afin de travailler en atmosphère contrôlée.



Figure 32 : Schéma descriptif de la cellule de mesure électrochimique utilisée.

# 2.3 Electrode à disque tournant (EDT)

Le principal dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques en milieu aqueux est l'électrode tournante à disque. Les catalyseurs sont déposés à partir d'une encre standard à la surface du carbone vitreux d'un diamètre de 3 mm (soit une surface de 0,0707 cm<sup>2</sup>).

#### 2.3.1 Mesure de la surface active du catalyseur

En milieu support (sous argon), le voltamogramme du platine obtenu par la méthode de synthèse microémulsion « *water in oil* » (c.f. partie IV, chap.1) est le suivant (Figure 33) :



Figure 33 : Voltamogramme d'un catalyseur (XC72/Pt 40 wt%), en pointillé rouge, correction de la contribution de la double couche.

La zone A correspond à l'adsorption d'hydrogène atomique (i < 0) et à sa désorption (i > 0), la zone B correspond à la double couche capacitive et la zone C correspond à la formation des oxydes de platine lors de la variation positive de potentiel et à leur réduction lors de la variation négative de potentiel.

Les courants faradiques mesurés sont proportionnels à la surface active dont la valeur peut varier d'une expérience à l'autre. La voltammétrie présente l'avantage de pouvoir déterminer *in situ* la valeur de la surface réelle de l'électrode. La méthode consiste à évaluer la quantité d'électricité associée à la formation ou à la désorption d'une monocouche ou sous monocouche d'hydrogène. La charge de désorption de l'hydrogène est calculée via l'équation suivante :

Équation 19 : Charge de désorption de l'hydrogène.

Lors de la mesure de la surface active, il est nécessaire d'effectuer une correction de la charge capacitive liée au phénomène de double couche (zone B de la Figure 33). Cette contribution capacitive est due à la charge d'une double couche à l'interface électrode/solution. La mesure de la surface active est réalisée à partir de l'intégration des courants corrigés dans la zone de désorption de l'hydrogène. Théoriquement, la valeur communément admise pour l'adsorption d'une monocouche d'hydrogène sur le platine lisse polycristallin est de 210  $\mu$ C.cm<sup>-2</sup>. Elle

correspond à un électron échangé par site d'adsorption. Cette valeur sera utilisée dans l'ensemble du manuscrit comme référence. Il est alors possible de calculer la surface accessible du platine (Équation 20). Dans l'ensemble du manuscrit, les surfaces actives sont exprimées en surface par unité de métal catalytique.

$$SA = \frac{Q_{Hdés}}{Q_{monocouche}} = \frac{\frac{1}{v}\int idV}{Q_{monocouche}}$$

Équation 20 : Calcul de la surface active.

avec Q<sub>Hdés</sub>: Charge nécessaire à la désorption des protons, Q<sub>monocouche</sub>: Coulométrie correspondant à la désorption d'une monocouche de protons sur le platine cristallin (210 µC.cm<sup>-2</sup>), v : Vitesse de variation linéaire de potentiel, i : Courant, V : Potentiel.

Dans le cas du catalyseur utilisé pour réaliser le voltammogramme de la Figure 33, la surface active trouvée est de 31 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

#### 2.3.2 Mesure de l'activité catalytique

Pour étudier l'activité d'un catalyseur, le montage est modifié par l'ajout d'un moteur relié à un régulateur de vitesse permettant d'imposer à l'électrode une vitesse de rotation définie. La rotation de l'électrode permet de contrôler la diffusion d'oxygène et d'obtenir une convection forcée de la solution électrolytique depuis le cœur de la cellule jusqu'à la surface de l'électrode (Figure 34).



Figure 34 : Schéma de la convection de l'électrolyte sur un embout d'électrode tournante.

A partir des équations de Levich et de Koutecky-Levich, la convection de l'électrolyte permet de déterminer les paramètres cinétiques du catalyseur (Équation 21).

$$\frac{1}{\left|j\right|} = \left|\frac{1}{j_{l}^{diff}}\right| + \left|\frac{1}{j_{k}}\right|$$

Équation 21 : Equation de Koutecky-Levich.

avec  $j_1{}^{\rm diff}$  : Densité de courant limite de diffusion,  $j_k$  : Densité de courant cinétique apparent.

En se basant sur le mécanisme de réduction de l'oxygène suivant<sup>[1]</sup> :
$O_{2sol} \longrightarrow O_{2surf}$	Diffusion dans l'électrolyte (D)	
$O_{2surf} \rightarrow O_{2\acute{e}lec}$	Diffusion dans le film catalytique ( $j_l^{\rm film}\!)$	(1)
$O_{2\acute{e}lec} \longrightarrow O_{2ads}$	Adsorption sur le site catalytique $(j_1^{ads})$	(2)
$O_{2ads} + 2e^{-} \longrightarrow [O_{2ads}]^{2-}$	Transfert électronique (étape limitante)	(3)
$[O_{2ads}]^{2-} + H^+ \longrightarrow [HO_{2ads}]^{-}$		(4)
$[\mathrm{HO}_{\mathrm{2ads}}]^{-} + \mathrm{H}^{+} \longrightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{\mathrm{2ads}} \longrightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}$		(5a)
ou		
$[\mathrm{HO}_{2\mathrm{ads}}]^{-} + \mathrm{H}^{+} + \mathrm{e}^{-} \longrightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}^{-}$		(5b)
$H_2O_2^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$		

#### Équation 22 : Réactions des différentes contributions à la réduction d'oxygène.

Une équation modifiée plus complète peut être déduite<sup>[2]</sup> :



Équation 23 : Equation modifiée de Koutecky-Levich.

avec  $j_0$ : Densité de courant d'échange,  $j_1^{\text{film}}$ : Densité de courant limite de diffusion dans le film,  $j_1^{\text{ads}}$ : Densité de courant limite d'adsorption,  $j_1^{\text{diff}}$ : Densité de courant limite de diffusion,  $\eta$ : Surtension, b : Pente de Tafel,  $\theta$  : Taux de recouvrement,  $\theta_{eq}$ : Taux de recouvrement.

L'enregistrement de la densité de courant en fonction du potentiel, pour différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante, permet de séparer la contribution relative à la diffusion de l'oxygène  $(j_1^{\text{Diff}})$  de celle liée aux paramètres cinétiques des catalyseurs  $(j_k)$ .

La Figure 35 montre les courbes de réduction de l'oxygène obtenues avec un catalyseur XC72/Pt (40 wt%) synthétisé par la méthode microémulsion « *water in oil* » (c.f. partie IV, chap.1) pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Les enregistrements on été effectués en faisant varier le potentiel d'électrode dans le sens positif de 0,2 V vs ERH à 1,1 V vs ERH.



Figure 35 : Courbe de réduction de l'oxygène à différentes vitesses de rotation de l'électrode en milieu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, T = 25°C, v = 1  $mV.s^{-1}$ ).

La valeur du courant limite de diffusion peut être calculée au moyen de la loi de Levich explicitée dans l'Équation 24 :

$$j_{l}^{diff} = 0,20 \times n \times F \times D^{\frac{2}{3}} \times v^{\frac{-1}{6}} \times C_{O} \times \sqrt{\Omega}$$
  
Équation 24 : Loi de Levich.

avec n : Nombre d'électrons échangés, F : Constante de Faraday (96500 C), D : Cœfficient de diffusion du dioxygène dans le milieu  $(2,1\times10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1})$ ,  $\nu$  : Viscosité cinématique dans le milieu  $(1,07\times10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1})$ ,  $C_0$  : Concentration du dioxygène dans le milieu  $(1,03\times10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ ,  $\Omega$  : vitesse de rotation de l'électrode (rpm).

En considérant que la cinétique d'adsorption du dioxygène sur le site catalytique (réaction 2) est plus élevée que celle du transfert électronique (la réaction 3 correspondant au transfert électronique, qui est supposé être l'étape limitante), l'égalité  $\theta = \theta_{eq}$  peut être considérée vraie sur toute la gamme de potentiel où a lieu la réaction de réduction de l'oxygène. Il est alors possible d'écrire la loi de Koutecky-Levich sous la forme décrite par l'Équation 25 :

$$\frac{1}{|j|} = \left| \frac{1}{n \times B \times \sqrt{\Omega}} \right| + \left| \frac{1}{j_l} \right| + \left| \frac{1}{j_0 e^{\binom{\eta}{b}}} \right| \operatorname{avec} \left( \frac{1}{j_l} \right) = \left| \frac{1}{j_l^{film}} \right| + \left| \frac{1}{j_l^{ads}} \right|$$

Équation 25 : Equation de Koutecky-Levich simplifiée.

Dans ce cas, la contribution du courant d'adsorption  $(j_1^{ads})$  et celle de la diffusion du dioxygène dans le film catalytique  $(j_1^{film})$  n'étant pas dépendantes de la vitesse de rotation de l'électrode  $\Omega$ ,

elles ne peuvent être séparées. Il en résulte la contribution globale du film catalytique (j<sup>film</sup>) provenant d'un contrôle mixte entre la diffusion du dioxygène dans le film catalytique jusqu'aux sites catalytiques et l'adsorption de l'oxygène sur ces sites. L'équation précédente devient alors :

$$\frac{1}{|j|} = \left| \frac{1}{n \times B \times \sqrt{\Omega}} \right| + \left| \frac{1}{j^{film}} \right| + \left| \frac{1}{j_0 e^{\left(\frac{\eta}{b}\right)}} \right|$$

Équation 26 : Equation de Koutecky-Levich simplifiée en considérant ji = j<sub>film</sub>.

On définit le courant cinétique corrigé de la diffusion et de l'adsorption (j<sub>k, corr</sub>) comme :

$$j_{k,corr} = j_0 e \left( \frac{\eta}{b} \right)$$

Équation 27 : Courant cinétique corrigé.

En traçant le graphique de Koutecky-Levich, soit  $j^{-1} = f(\Omega^{-1/2})$ , des droites de pentes proportionnelle à n (le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction) et d'ordonnées à l'origine notées  $j_c^{-1}$  définie par  $j_c^{-1} = (j^{film})^{-1} + (j_k)^{-1}$  sont obtenues (Figure 36).



Figure 36 : Droite de Koutecky-Levich obtenues à partir de la Figure 35.

Le tracé de  $j_c^{-1}$  en fonction du potentiel permet de déterminer le courant limite de diffusion dans le film catalytique (Figure 37). Pour les faibles potentiels (< 0,5 V vs ERH), la diffusion de l'oxygène dans le film est certainement un phénomène plus limitant que l'adsorption ; le courant limite d'adsorption est alors négligeable. La limite atteinte par la courbe  $j_c^{-1} = f$  (E) correspond à  $j_1^{film}$ :



Figure 37 : Détermination de jı à partir des droites de Koutecky-Levich (Figure 36).

L'équation de Butler-Volmer permet l'écriture de la surtension en fonction des différents courants :

$$\eta = E - E_{eq} = -b \left[ ln \left( \frac{j_l}{j_0} \right) + ln \left( \frac{j_k}{j_l - j_k} \right) \right]$$

Équation 28 : Equation de Butler-Volmer.

Ainsi, il est possible de tracer la droite d'équation :

$$\mathbf{E} = \mathbf{f} \left( \ln \left| \frac{\mathbf{j}_k}{\mathbf{j}_l - \mathbf{j}_k} \right| \right)$$

Cette droite de pente b (pente de Tafel) permet de calculer le courant d'échange  $j_0$  en déterminant son ordonnée à l'origine. Ainsi, le courant cinétique et le courant limite de diffusion dans le film sont obtenus. Ces deux données permettent de bien caractériser le film catalytique déposé sur l'embout, et donc de sélectionner les meilleurs catalyseurs vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Le courant cinétique d'une part sera déterminé à 0,95 V vs ERH afin de comparer les catalyseurs, et d'autre part normé par la surface active du catalyseur pour comparer l'activité par unité de surface de platine.

#### 2.4 Electrode tournante à disque et à anneau (EDAT)

#### 2.4.1 Principe

Dans le cas d'une électrode tournante à disque et à anneau, les mesures de la densité de courant

sur le disque ne sont pas modifiées par l'anneau. Il est donc possible de calculer les paramètres cinétiques du catalyseur comme dans le cas d'une électrode tournante à disque seul. L'intérêt de ce type d'électrode est d'observer un paramètre supplémentaire lors de la caractérisation d'un catalyseur : la sélectivité.

Le principe de fonctionnement de l'EDAT est le suivant : la réaction étudiée s'effectue sur le disque de l'électrode et les produits de réactions vont se déplacer par convection jusqu'à l'anneau sur lequel est réalisé l'oxydation ou bien la réduction d'une partie de ces produits. Dans le cas de la réduction de l'oxygène, cette réaction est réalisée sur le disque de l'électrode couvert par le catalyseur étudié, et l'oxydation du peroxyde d'hydrogène éventuellement formé en oxygène se produit sur l'anneau (Figure 38). L'embout utilisé pour l'étalonnage et les mesures de réduction de l'oxygène a une surface de disque de carbone vitreux de 0,126 cm<sup>2</sup> et celle de l'anneau de platine est de 0,152 cm<sup>2</sup>. Une seule partie des produits de réaction formés sur le disque réagit sur l'anneau, il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage de l'appareil.



Figure 38 : Schéma d'un embout d'électrode tournante à disque et à anneau.

#### 2.4.2 Etalonnage

L'étalonnage d'une électrode tournante à disque et à anneau est effectué pour mesurer le taux de collection, noté N (Équation 29).

$$N = -\frac{I_A}{I_D}$$

Équation 29 : Relation donnant le coefficient de collection.

avec IA: Courant collecté à l'anneau, ID: Courant collecté sur le disque.

Comme la mesure de N ne dépend pas de la réduction étudiée, l'étalonnage est réalisé avec la réduction de  $Fe(CN)_6^{3-}$ en  $Fe(CN)_6^{4-}$ . Cette réduction est réalisée sur le disque de carbone vitreux dont le potentiel varie linéairement. Le potentiel de l'anneau est fixé à 1,2 V vs ERH afin de réaliser l'oxydation du  $Fe(CN)_6^{4-}$  formé. Comme ces réactions électrochimiques mettent en jeu l'échange d'un seul électron, le taux de collection de collection peut facilement être déterminé pour chaque vitesse de rotation de l'électrode en comparant les courants mesurés sur le disque et à anneau utilisée au cours des présents travaux (Figure 39).



Figure 39 : a) courant d'oxydation de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4</sup> sur l'anneau de platine à 1,2 V vs ERH en fonction du potentiel du disque, b) voltampérogramme de la réduction de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> sur le disque de carbone vitreux, c) taux de collection calculé.

#### 2.5 Nano-balance électrochimique à cristal de quartz

#### 2.5.1 Description et instrumentation

Un cristal de quartz (10 MHz AT-cut from Elchema) est utilisé comme électrode de travail pour les expériences de nano-balance électrochimique. La surface du quartz de cristal consiste en une couche d'or déposée sur un revêtement de titane pour améliorer l'adhésion de l'or sur le cristal. La surface géométrique du revêtement d'or est le même sur chaque face (0,196 cm<sup>2</sup>).

Le cristal de quartz est placé dans un support de Téflon en position horizontale. Les mesures sont réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes (le cristal plus une contre électrode de carbone et une électrode réversible à hydrogène comme référence). Les catalyseurs à base de platine sont directement déposés à la surface du revêtement d'or et séchés à température ambiante. Le dépôt du catalyseur est réalisé à la micro seringue afin de connaître précisément la masse de catalyseur déposé. Le cristal est alors assemblé au support de Téflon et placé dans la cellule de mesure. Les mesures électrochimiques sont réalisées par un potentiostat PS-205 et le software d'acquisition Voltscan de chez Elchema. Les variations de fréquence de vibration du cristal de quartz sont mesurées par un analyseur de fréquence EQCN-701 de chez Elchema, en analysant la différence de fréquence de vibration entre le cristal de référence placé du côté air et du cristal de travail placé du côté électrolyte. Les résultats sont directement convertis en tension et en variation de masse à partir d'une calibration effectuée lors d'une expérience de dépôt/désorption de cuivre. La cellule de mesure est placée au sein d'une cage de Faraday EQCN-602 pour protéger le montage électrochimique des bruits extérieurs.

La nano-balance électrochimique à cristal de quartz consiste donc en un couplage entre la caractérisation électrochimique d'une électrode et la mesure de la variation de masse enregistrée

sur cette électrode à l'aide d'un cristal de quartz. Grâce au suivi de la variation de masse, il est possible d'observer une adsorption ou une désorption à la surface de l'électrode. Cette technique de caractérisation donne deux informations : la valeur du courant mesuré en fonction du potentiel et la variation de masse calculée à partir de la fréquence de vibration du quartz, enregistrée en fonction du potentiel (nano-balance).

#### 2.5.2 Etalonnage

Un étalonnage de la variation de la masse calculée par l'appareil est nécessaire. Pour cela, la variation de masse enregistrée est mesurée lors de la réaction d'électrosorption du cuivre sur le dépôt d'or réalisée par cyclage voltampérométrique entre 50 et 680 mV vs ERH d'une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> contenant des sulfates de cuivre avec une concentration de  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. A partir de la coulométrie, la masse réellement adsorbée à la surface de l'électrode est déterminée permettant ainsi de calculer la constante d'étalonnage k définie par  $\Delta m_{réelle} = k\Delta m_{mesurée}$ .

#### 2.6 Test en demi-pile

Le test en demi-pile est réalisé comme pour des caractérisations électrochimiques classiques avec une cellule à trois électrodes dans différents milieux : Ar,  $O_2$ ,  $H_2$  seul puis en présence de CO. L'analyse est réalisée dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. La différence principale avec les méthodes décrites précédemment se fait au niveau de la façon de déposer l'encre catalytique. L'encre est déposée sur une couche de diffusion puis pressée à chaud avec la membrane (115°C, 5 minutes, 1 bar) (Figure 40). Dans cet assemblage, la membrane est en contact avec l'électrolyte.



Figure 40 : Assemblage pour demi-pile.

Les mêmes conditions de pressage du catalyseur sur la membrane et de dépôt sur la couche de diffusion seront utilisées pour l'assemblage en pile. Cette étape permet de confirmer ces paramètres. D'un point de vue des performances électrochimiques, les tests en demi-pile mettent en avant le comportement du catalyseur après un pressage à chaud et quand ce dernier n'est plus en contact direct avec l'électrolyte. Cette méthode de caractérisation permet de se rapprocher du comportement catalytique obtenu en pile.

#### 2.7 Test en PEMFC sur un banc monocellule

Pour cette technologie, la méthode d'assemblage est la même que pour la demi-pile hormis que la membrane voit ces deux cotés pressés sur une couche catalytique. Les électrodes de pile sont préparées à partir d'une encre qui est ensuite déposée (1,5 mL par électrode) sur deux couches de diffusion de 5 cm<sup>2</sup>. Une fois l'encre séchée, l'assemblage membrane électrodes est réalisé en pressant pendant 5 minutes à 115°C sous une pression de 1 tonne métrique deux électrodes de 5 cm<sup>2</sup> contre une membrane de Nafion 117 conductrice de proton. Cet assemblage est ensuite inséré entre les plaques bipolaires de la pile et une fois que tout est vissé, les mesures peuvent être effectuées. La Figure 41 représente le schéma de la pile une fois assemblée.



Figure 41 : Schéma de principe de la pile étudiée.

Une pile présente deux bornes, il s'agit d'une mesure à deux électrodes. La cathode est choisie comme électrode de travail et son potentiel est mesuré par rapport à l'anode. Le principe général du test en pile consiste à appliquer des courants stationnaires d'intensité croissante et d'enregistrer la force électromotrice (fem) correspondante. C'est la mesure de la différence de potentiel (ddp) aux bornes de la pile qui est effectuée. La mesure courant-tension (courbe de polarisation) d'une pile à combustible est alors obtenue.

## **<u>Références bibliographiques :</u>**

- [1] Tarasevich, M. R.; Sadkowski, A.; Yeager, E.; Conway, B. E.; Bokris, J. O. M.; Khan, S. U. M., *Plenum Press, New Yok*, (1983) **7**, 301.
- [2] Coutanceau, C.; Croissant, M. J.; Napporn, T.; Lamy, C., *Electrochim. Acta*, (2000) 46, 579.

## Partie IV : Démarche expérimentale

### Introduction :

Pour réaliser un nouveau concept de couche catalytique, différentes briques technologiques sont assemblées. Le travail repose sur une nouvelle approche pour la réalisation du point triple. Pour cela, la phénoménologie du point triple est transposée à l'échelle moléculaire, en privilégiant une approche macromoléculaire. La méthode développée consiste à lier de façon covalente des nanoparticules de platine avec, d'une part un polymère conducteur protonique, le polystyrène sulfonate de sodium, et, d'autre part, des particules de carbone. La Figure 42 représente une illustration des complexes visés. La réalisation de tels complexes pourrait limiter la diffusion du platine tout en améliorant les transferts de charge et de matière, ce qui permettrait, à terme, de réduire la quantité de platine nécessaire au fonctionnement de la pile.



Figure 42 : Nouvelles architectures catalytiques.

Ce travail nécessite la mise en place et le développement de différentes voies de greffage à la surface des nanoparticules de platine.

La première méthode de greffage développée est le « *grafting from* » (cf. chapitre 1). Le greffage par « *grafting from* » est obtenu par l'amorçage et la propagation des chaînes polymères directement à partir de la surface des nanoparticules de platine (Figure 43).



Figure 43 : Greffage de polymères par la méthode « grafting from ».

La première étape consiste à greffer l'amorceur de polymérisation sur les nanoparticules de

platine soit par post greffage, soit par greffage in situ.

Le **post greffage** consiste à greffer l'amorceur sur des nanoparticules synthétisées au préalable par la méthode microémulsion *« water in oil »* ou par la méthode *« instant method »*.

Le greffage *in situ*, quant à lui, modifie la surface des nanoparticules de platine par l'amorceur au cours de la synthèse par microémulsion *« water in oil »*.

La seconde étape de la méthode de greffage par « *grafting from* » est la réaction de polymérisation à la surface des nanoparticules de platine, à partir de l'amorceur préalablement greffé.

Schéma général de la méthode de greffage par « grafting from » développée dans le chapitre 1.



➢ étape 1 : Greffage de l'amorceur

Figure 44 : Greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine (cf. Chap. 1).

 $\begin{array}{c} & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & &$ 

étape 2 : Polymérisation à la surface des nanoparticules de platine

Figure 45 : 2<sup>ème</sup> étape de la méthode « grafting from » (cf. Chap. 1).

La seconde méthode de greffage utilisée pour fonctionnaliser la surface des nanoparticules de platine est le *« grafting onto »* (cf. chapitre 2). Cette voie de greffage consiste à ancrer les chaînes polymères préformées grâce à une réaction chimique entre une fonction de surface des nanoparticules de platine et une fonction du polymère (Figure 46).



Figure 46 : Greffage de polymères par la méthode « grafting onto ».

Pour cette voie de greffage, la première étape est la synthèse du polystyrène sulfonate de sodium. La seconde étape est le greffage du polymère à la surface des nanoparticules de platine. Cette fois encore, le greffage peut se réaliser de deux manières, soit par post greffage, soit par greffage *in situ* du polymère (Figure 48).

Le **post greffage** consiste à greffer le polystyrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules de platine synthétisées au préalable soit par la méthode microémulsion *« water in oil »* soit par la méthode *« instant method »*.

Le greffage *in situ*, quant à lui, modifie la surface des nanoparticules de platine par le polystyrène sulfonate de sodium soit pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »*, soit pendant la synthèse *« instant method »*.

Schéma général de la méthode de greffage par « grafting onto » développée dans le chapitre 2 (Figure 47 et Figure 48).

étape 1 : Synthèse du polystyrène sulfonate de sodium



Figure 47 : Synthèse du polystyrène sulfonate de sodium (cf. Chap. 2).

➢ étape 2 : Greffage du polymère à la surface des nanoparticules de platine



Figure 48 : Greffage du PSSNa par la méthode « grafting onto » (cf. Chap. 2).

Pour obtenir les trois conditions de catalyse nécessaire pour réaliser la réaction de réduction de l'oxygène à la surface des nanoparticules de platine, un traitement acide des matériaux est indispensable. Les matériaux obtenus seront ensuite caractérisés électrochimiquement afin d'établir les relations structures/propriétés et identifier les matériaux les plus performants avant de les tester en pile.

Chapitre 1 : Modification de la surface des nanoparticules de platine par greffage du polystyrène sulfonate de sodium par la voie de greffage « grafting from »

#### 1 Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de mettre en évidence la synthèse et la caractérisation de nouveaux catalyseurs par la voie de greffage *« grafting from »*. L'intérêt s'est porté sur cette méthode car elle permet de greffer de manière covalente les chaînes polymères à la surface des nanoparticules de platine avec une forte densité de greffage. Le greffage est réalisé en deux étapes, avec tout d'abord le greffage de l'amorceur suivi de la réaction de polymérisation à la surface des nanoparticules de platine (Figure 49).



Figure 49 : Principe du greffage par « grafting from ».

Pour cela, la première étape est le greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine. Deux approches de greffage peuvent être utilisées. La première repose sur le post greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine préalablement synthétisées soit par la méthode microémulsion *« water in oil »* soit par la méthode *« instant method »*. La seconde approche se base sur le greffage *in situ* de l'amorceur pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine.

La polymérisation est ensuite engagée à la surface des nanoparticules. La technique de synthèse retenue est la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP). Cette méthode permet, lorsqu'elle est contrôlée, d'atteindre des polymères de grandes masses molaires et de faibles valeurs d'indice de polymolécularité. L'ATRP a été développée simultanément par les équipes de Kato et coll.<sup>[1]</sup> et de Wang et coll.<sup>[2]</sup>. L'ATRP présente les avantages de la polymérisation radicalaire en ce qui concerne les conditions expérimentales de mise en œuvre. Kato et coll. ont décrit la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en utilisant un complexe à base de ruthénium alors que Wang et coll. ont travaillé la polymérisation du styrène en présence d'un complexe à base de cuivre.

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome est un système à multiples composants où interviennent de nombreuses espèces comme le monomère (styrénique, acrylate, méthacrylate, etc.), l'amorceur qui doit comporter une liaison carbone-halogène activable, un catalyseur composé d'un métal de transition (cuivre, ruthénium, etc.) et un ligand adéquat (ligand azoté). La Figure 50 représente mécanisme de la réaction.





avec  $P_n$ -X : Espèce dormante,  $M_t^{n-Y}$ /Ligand : Complexe de métal de transition, Pn : Espèce active, X- $M_t^{n+1}$  : Complexe de métal de transition au degré n+1.

Le mécanisme d'ATRP<sup>[2]</sup> est basé sur l'obtention d'espèces actives, les radicaux, via un processus redox catalysé par un complexe de métal de transition ( $M_t^n$ -Y/Ligand, où Y désigne un autre ligand ou un contre ion ; n désigne le degré d'oxydation). Ce catalyseur s'oxyde par le transfert d'un atome d'halogène provenant de l'espèce dormante, (notée Pn-X) pour donner naissance à une espèce active (Pn) et au complexe dans son degré d'oxydation n+1. Cet équilibre réversible est fortement déplacé vers les espèces dormantes (Figure 50). La cinétique de la polymérisation est régie par l'effet radical persistant.

#### 2 Synthèse et caractérisation de l'amorceur d'ATRP

#### 2.1 Introduction

En ATRP, les halogénures d'alkyles sont couramment utilisés comme amorceurs. Le degré de substitution de l'amorceur, la nature du groupement transférable et le groupement stabilisant permettent de modifier la réactivité de l'amorceur. Pour obtenir un polymère bien défini avec une distribution étroite de masses molaires, l'halogène doit migrer rapidement et sélectivement entre la chaîne et le complexe de métal de transition. L'utilisation du groupement chlore ou brome permet d'avoir un bon contrôle de la polymérisation. De plus, la présence en alpha du carbone porteur de la liaison halogène d'un substituant activant (aryle, carbonyle, allyle), favorise la réaction d'amorçage.

Comme cela a été évoqué dans l'étude bibliographique, la surface du platine peut être fonctionnalisée par des molécules organiques si et seulement si ces dernières possèdent soit des fonctions thiols (-SH) soit des fonctions disulfures (-S-S-). Les travaux de Perez et coll.<sup>[3]</sup> ont mis en évidence la possibilité de fonctionnaliser les nanoparticules de platine par la *p*-mercaptoaniline

symétrique par son atome de soufre. A partir des amines libres en surface, Carrot et coll.<sup>[4]</sup> ont engagé des réactions de surgreffage dans des conditions de synthèse très drastiques, en utilisant de la 4-diméthylaminopyridine (DMAP), composé très toxique, pour générer l'amorceur de polymérisation. Le rendement maximum obtenu pour les réactions de surgreffage est généralement de 40 %.

En prenant en compte ces différentes considérations, l'amorceur imaginé au cours de ces travaux de thèse pour la fonctionnalisation des nanoparticules de platine est le suivant (Figure 51) :



Figure 51 : Amorceur choisi pour être greffé à la surface des nanoparticules de platine.

Le dibenzylbromoisobutyrate disulfure n'est pas commercialisé. Une synthèse de l'amorceur en phase homogène a donc été développée.

#### 2.2 Synthèse de l'amorceur

La présence d'un groupement halogéné lié à un carbone est primordiale pour permettre l'amorçage de la polymérisation. Dans la littérature<sup>[5]</sup>, l'emploi d'un dérivé du bromoisobutyrate est la voie la plus couramment utilisée pour générer facilement un amorceur bromé à partir d'une fonction amine. La Figure 52 représente la réaction d'acylation mise en jeu entre le 4-aminophényle disulfure et le bromoisobutyrate.



Figure 52 : Synthèse de l'amorceur.

Cette réaction est basée sur un mécanisme par addition-fragmentation. La première étape est l'activation catalytique du bromure d'acyle par un catalyseur nucléophile (pyridine, bipyridine ou DMAP) suivie d'une addition nucléophile (Figure 53).



Figure 53 : Activation catalytique du bromure d'acyle et addition nucléophile sur la pyridine.

La seconde étape est l'étape cinétiquement déterminante. Elle voit la formation de l'intermédiaire tétraédrique (Figure 54). Ce dernier subit une fragmentation quasiment non renversable avec départ de l'ion halogénure.



Figure 54 : Formation de l'ammonium quaternaire.

Le catalyseur choisi doit aussi être une base suffisamment forte pour déprotoner l'ion acylaminium formé (Figure 55).



Figure 55 : Déprotonation et formation de l'amide.

Le rendement de synthèse de l'amide dépend des conditions opératoires (température, temps de réaction) et du système choisi (solvant/catalyseur nucléophile-base/nombre d'équivalents).

Différentes conditions de synthèse ont été étudiées. Le Tableau 3 récapitule les conditions opératoires utilisées pour la formation de l'amorceur. Les rendements sont calculés après purification du produit par une chromatographie sur gel de silice ( $CH_2Cl_2/MeOH$ , 100/0 -> 90/10).

				Temps	Nbre	
Condition	Catalyseur	r Solvant Température	de	d'équivalents	Rendement	
Condition	(Base)		Ivant Temperature	réaction	$\rm NH_2/Br/$	(%)
			(h)	Cata (Base)		
1	DMAP	DMAc	Т. А	24	1/4,5/8	10 %
2	DMAP	DMAc	Т. А	24	1/2,2/2,2	23 %
3	DMAP	DMAc	0°C -> T. A	24	1/2,2/2,2	29 %
4	DMAP	CHCl <sub>3</sub>	T. A	10	1/2,2/2,2	54 %
5	DMAP	CHCl <sub>3</sub>	0°C -> T. A	10	1/2,2/2,2	58 %
6	Bipyridine	CHCl <sub>3</sub>	0°C -> T. A	10	1/2,2/2,2	92 %

Tableau 3 : Récapitulatif des conditions opératoires.

avec TA : Température ambiante, 0°C : Température d'ajout du bromoisobutyrate.

Dans les conditions de surgreffage définis par Carrot et coll.<sup>[4]</sup> (condition 1), le rendement est de 10 %. En phase homogène, Romines et coll.<sup>[6]</sup> ont, quant à eux, défini le système 1/1,1/1,1 pour réaliser la réaction à partir de l'aniline. Or, sur le produit de départ (4-aminodiphényle disulfure), deux fonctions amines doivent être utilisées pour la réaction. Le nombre d'équivalents en halogénure et catalyseur (base) à introduire doit donc faire évoluer le système 1/1,1/1,1 vers le système 1/2,2/2,2. Dans ces conditions (condition 2), le rendement de la synthèse passe alors de 10 à 23 %.

Le solvant, le catalyseur-base, la température de réaction sont autant de paramètres qui peuvent être modifiés afin de déterminer les meilleures conditions opératoires (conditions 3 à 6). Les meilleurs rendements ont été obtenus dans les conditions 6. La réaction est menée dans le chloroforme, avec de la bipyridine utilisée comme catalyseur. L'ajout du bromoisobutyrate s'effectue à 0°C. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 10 heures à température ambiante pour conduire à un rendement de synthèse de 92 % après purification.

2.3 Caractérisations de l'amorceur

2.3.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C

L'amorceur a été caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone.



Figure 56 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'amorceur purifié réalisé dans CDCl<sub>3</sub>.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du produit purifié (Figure 56) permet de confirmer la structure attendue. Le

pic présent à 8,46 ppm est attribué au proton (a) de l'amide. Les pics à 7,52 et 7,41 ppm correspondent aux protons (b et c) portés par le noyau aromatique. Normalement, le pic des protons du groupement méthyle apparaît à 0,90 ppm. La présence du brome et de la fonction amide entraîne un déplacement chimique. Les protons (d) du groupement méthyle de la molécule se situent alors à 2,03 ppm.

La Figure 57 représente le spectre RMN <sup>13</sup>C de l'amorceur.



Figure 57 : Spectre RMN <sup>13</sup>C de l'amorceur purifié réalisé dans CDCl<sub>3</sub>.

Le signal de résonance localisé à 170,1 ppm correspond au carbone (a) de la fonction carbonyle. Les pics correspondant aux carbones du noyau aromatique apparaissent entre 137,2 et 120,6 ppm. Le signal de résonance du carbone quaternaire portant le brome et les groupements méthyles se situe à 63,1 et celui du carbone constituant le groupement méthyle à 32,6 ppm. Ainsi, les analyses des spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C du produit purifié sont caractéristiques du produit attendu.

La synthèse de l'amorceur ne nécessite donc qu'une étape, dans des conditions opératoires faciles à obtenir, avec un bon rendement et des produits commerciaux à faible coût.

#### 2.3.2 Tenue thermique de l'amorceur

Il est important de vérifier la stabilité thermique de l'amorceur avant de le greffer à la surface des nanoparticules de platine car l'objectif final est d'utiliser les complexes comme catalyseurs pour les piles PEMFC à basse température pouvant fonctionner jusqu'à 120°C. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre les différentes étapes de la combustion de la molécule (Figure 58).



Cette analyse met en évidence tout d'abord que l'amorceur est stable jusqu'à 200°C. Cette molécule est donc utilisable dans une application telle que les piles à combustible. La perte de masse associée à la combustion de l'amorceur se fait en deux temps. La première dégradation a lieu à partir de 200°C et jusqu'à 500°C. Elle correspond à la dégradation des groupements bromés. La seconde perte de masse, entre 500 et 700°C, est associée à la dégradation des noyaux aromatiques.

## 3 Modification chimique de la surface du platine par le groupement amorceur d'ATRP

#### 3.1 Fonctionnalisation du platine par l'amorceur via le post greffage

3.1.1 Synthèses et caractérisations des nanoparticules de platine supportées sur carbone

Les deux voies de synthèse choisies sont la méthode de microémulsion « *water in oil* » et la méthode appelée « *instant method* ». Elles permettent de déposer les nanoparticules de platine sur le support carboné au cours de leur synthèse. Les conditions de synthèse utilisées permettent d'obtenir des catalyseurs avec un taux de charge massique en platine égal de 40 % par rapport au carbone. Un tel taux de charge permet d'obtenir le meilleur compromis entre une surface active suffisamment élevée (mesurée électrochimiquement par adsorption/désorption d'hydrogène et/ou CO stripping) et une activité électrochimique importante vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

#### 3.1.1.1 Synthèse microémulsion « water in oil »

Une microémulsion « *water in oil* » est un système au sein duquel une phase aqueuse est dispersée dans une phase organique, et protégé par la présence d'un tensio-actif. La Figure 59 représente les micelles inverses obtenues servant de microréacteur pour l'obtention de nanoparticules de faible taille.



Figure 59 : Représentation schématique d'une micelle inverse.

Dans cette synthèse, le sel de platine dissous dans l'eau est ajouté à la phase organique (*n*-heptane dans notre cas) en présence de Brij<sup>®</sup>30 comme tensio-actif pour former la microémulsion. La taille des nanoparticules de platine dépend du rapport  $\mathbf{R} = n(\text{eau})/n(\text{Brij}^{\$}30)$  où n(eau) et  $n(\text{Brij}^{\$}30)$  représentent respectivement les nombres de moles d'eau introduits et de Brij<sup>®</sup>30. La synthèse est réalisée avec  $\mathbf{R} = 3,8$  et une concentration initiale de sel de platine dans la phase aqueuse égale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, d'après les travaux Solla-Gullon et coll.<sup>[7]</sup>, la taille des nanoparticules attendue est de 4 ± 0,6 nm. La réduction du sel métallique présent dans les nanogouttes d'eau s'effectue avec l'ajout de borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>). Pour s'assurer d'obtenir une réduction totale du sel de platine, le rapport  $n(\text{NaBH}_4)/n(\text{Pt})$  utilisé est fixé à 15. La réduction est marquée par un changement de couleur de la solution, qui de translucide passe au noir profond. Ce changement de couleur indique le passage du platine de l'état ionique à l'état métal avec formation de nanoparticules. Une fois la réduction commencée, le terme microémulsion doit être abandonné pour être remplacé par celui de solution colloïdale. Le mécanisme de réduction à l'intérieur des micelles est réalisé selon la réaction proposée par Ingelsten et coll.<sup>[8]</sup> (Équation 30).

 $PtCl_{6}^{2-} + BH_{4}^{-} + 2H_{2}O \longrightarrow Pt^{0} + BO_{2}^{-} + 4H^{+} + 6Cl^{-} + 2H_{2}$ Équation 30 : Equation bilan de la réduction du sel de platine pour la méthode microémulsion « *water in oil* ».

Cette réduction est relativement rapide et s'accompagne d'un dégagement gazeux de dihydrogène. L'ajout de la quantité désirée de carbone doit se faire peu de temps après la fin de la réduction et sous agitation vigoureuse pour obtenir une bonne répartition des nanoparticules sur le support carboné.

L'étape de nettoyage conduit à la fois à la sédimentation des nanoparticules et permet de retirer le tensio-actif adsorbé à la surface des nanoparticules. Le tensio-actif pourrait aussi être enlevé par un traitement thermique à 135°C, mais ce dernier est susceptible de modifier la morphologie du catalyseur. Le nettoyage des nanoparticules de platine est donc réalisé grâce à un lavage abondant à l'acétone, suivi d'un mélange acétone/eau et enfin à l'eau.

La méthode microémulsion « *water in oil* » est une méthode très simple à mettre en œuvre et très rapide à réaliser. Elle ne nécessite aucun traitement thermique, ce qui lui confère un avantage majeur par rapport à d'autres méthodes de synthèse, telles que la méthode par imprégnation/réduction ou d'autres méthodes colloïdales<sup>[9]</sup>. Par contre, cette méthode requiert l'utilisation d'un tensio-actif, le Brij<sup>®</sup>30, qu'il est impossible de totalement enlever après la synthèse<sup>[10]</sup>. Les traces de Brij<sup>®</sup>30 restant à la surface modifient les propriétés des catalyseurs. L'intérêt s'est donc porté sur une méthode de synthèse de nanoparticules par la voie « *instant method* » qui est simple, rapide (d'où l'appellation instant) et ne nécessite aucun traitement thermique ni l'utilisation de tensio-actif. De plus, cette méthode est peu onéreuse car le solvant utilisé est de l'eau.

#### 3.1.1.2 Synthèse « instant method »

Deux modes opératoires ont été décrits par Reetz et Coll.<sup>[11]</sup> pour la synthèse de particules métalliques supportées. Ils se différencient par le moment où le support carboné est introduit au mélange réactionnel.

Le premier consistant à ajouter le support carboné après la formation des nanoparticules de platine conduit à l'agglomération des nanoparticules de platine dans la solution avant leur mise en contact avec le support carboné. Par conséquent, la surface active de ce catalyseur est moins importante que celle espérée.

Un second mode opératoire a donc été choisi pour former les nanoparticules de platine, dont la Figure 60 représente les étapes de par la méthode *« instant method »*.



Figure 60 : Synthèse des nanoparticules de platine par la méthode « instant method ».

Dès le début de la réaction, le sel de platine et le support carboné sont présents dans le mélange réactionnel. La réaction d'hydrolyse du sel de platine s'effectue en milieu basique (pH 9-10). Elle conduit à la formation d'oxyde de platine (PtO<sub>x</sub>), dont les particules ont une taille de l'ordre de 1 à 2 nm<sup>[12]</sup>. L'agitation contrôlée (500 tr.min<sup>-1</sup>) du milieu réactionnel permet d'imprégner le support en sel métallique en voie liquide.

Les oxydes de platine sont ensuite réduits par addition d'une solution de borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) à 0°C sous un débit contrôlé par une pompe de 0,15 mL.min<sup>-1</sup> afin d'éviter que les nanoparticules formées s'agglomèrent au cours de la réduction.

La méthode « *instant method* » présente l'avantage de ne pas utiliser de tensio-actif pendant la synthèse ce qui facilite l'étape de nettoyage. Les nanoparticules supportées obtenues sont donc lavées plusieurs fois à l'eau avant d'être séchées à l'étuve à 75°C pendant une nuit. L'étape de séchage a pour but d'éliminer l'eau.

3.1.1.3 Caractérisations des nanoparticules supportées sur carbone

Quelque soit la méthode de synthèse, la charge en platine des poudres catalytiques est déterminée par deux méthodes d'analyse. La première, l'analyse élémentaire permet de définir le pourcentage massique par le dosage des éléments platine et carbone. La seconde méthode, l'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre la combustion du matériau jusqu'à 800°C. A cette température, le platine se trouve sous sa forme métallique. De plus, l'ATG permet de vérifier la propreté des catalyseurs synthétisés. Des traces de tensio-actifs peuvent en effet encore être présentes à la surface des nanoparticules de platine malgré le lavage chimique. La perte de masse à 135°C sous air correspond ainsi à la décomposition du Brij<sup>®</sup>30 comme l'illustre la Figure 61.



Figure 61 : XC72/Pt préparé par la méthode microémulsion « water in oil » sous air.

Méthodes de synthèse	Eléments	Analyse élémentaire	ATG
microémulsion	Carbone (% massique)	61	60
water in oil	Platine (% massique)	39	40
instant method	Carbone (% massique)	60	59
	Platine (% massique)	40	41

Le Tableau 4 récapitule les résultats obtenus respectivement pour les synthèses microémulsion « *water in oil* » et « *instant method* ».

Tableau 4 : Récapitulatif du taux de charge en platine pour les catalyseurs synthétisés par les voies microémulsion « *water in oil* » et *« instant method ».* 

Les résultats obtenus par ces deux méthodes d'analyses pour les deux méthodes de synthèses sont identiques. Ils confirment que les taux de charge en platine pour les catalyseurs synthétisés par les méthodes microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »* sont égaux à 40 %.

L'analyse des catalyseurs par microscopie électronique en transmission (MET) permet d'obtenir une représentation de la répartition du platine sur le support carboné. La Figure 62 présente un cliché MET représentatif des catalyseurs supportés. Le degré d'agglomération des nanocristaux complique néanmoins la mesure des tailles de particules.



Figure 62 : Cliché de nanoparticules de platine supportées préparées par la méthode microémulsion « water in oil » (x 200 000).

Néanmoins, le comptage effectué sur plusieurs clichés MET et plusieurs centaines de particules isolées a permis, à partir de l'histogramme de distribution des tailles présenté sur la Figure 63, d'évaluer le diamètre des particules de platine à 2,5 nm. La distribution de taille est relativement restreinte ce qui est attendue pour des synthèses donnant des nanoparticules de cette échelle de taille.



Figure 63 : Distribution de taille des nanoparticules de platine supportées préparées par la méthode microémulsion « water in oil ».

Les deux méthodes de synthèse utilisées présentent l'avantage de pouvoir déposer les nanoparticules de platine sur le support carboné pendant leur synthèse. Les caractérisations confirment que le taux de charge visé est atteint et que les réactions sont quantitatives avec un rendement de 100 % sur des échelles de synthèse de 200 mg.

#### 3.1.2 Post greffage de l'amorceur

#### 3.1.2.1 Synthèse

La réaction de post greffage est réalisée à partir de nanoparticules de platine préparées par les méthodes microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »*. Dans ce paragraphe, le terme synthèse des nanoparticules de platine regroupe à la fois les méthodes microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »* car aucune différence n'est observée lors du post greffage de l'amorceur.

Le développement des couches auto assemblées (Self-Assembled Monolayers-SAM) à base de thiols sur des surfaces métalliques macroscopiques a fortement influencé ces travaux. La fonction thiol établit une liaison iono-covalente forte avec les métaux<sup>[13]</sup>. La fonction disulfure de l'amorceur permet d'envisager le greffage selon l'équation suivante (Équation 31)<sup>[14]</sup> :

 $\frac{1}{2}$  R-S-S-R + Pt<sup>0</sup>  $\longrightarrow$  R-S-Pt

Équation 31 : Principe du greffage à la surface des nanoparticules de platine.

La structure symétrique de l'amorceur permet de greffer à la surface du platine la *p*mercaptoaniline bromée, présente de part et d'autre de la fonction disulfure. Ceci présente l'avantage d'assurer un greffage total de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine. La Figure 64 représente le post greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine.



Figure 64 : Greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules par post greffage.

La réaction de post greffage se déroule en deux temps. Tout d'abord, les nanoparticules de platine supportées sont dispersées dans l'hexylamine. L'utilisation de ce solvant permet d'obtenir une bonne dispersion des nano objets et de les stabiliser une fois dissous<sup>[3]</sup>. L'amorceur est dissous dans un mélange (hexylamine/méthanol, 50/50) afin de ne pas perturber la suspension lors de l'ajout. Les nanoparticules de platine modifiées sont lavées par une succession de cycles de précipitation/centrifugation. Cette technique de lavage permet d'éliminer les résidus d'amorceurs n'ayant pas réagi. Au cours de cette synthèse, le taux de greffage de l'amorceur a varié de 2 à 20 % massique.

#### 3.1.2.2 Caractérisations du post greffage de l'amorceur

#### 3.1.2.2.1 Validation qualitative du greffage

Les techniques classiques d'analyse employées en chimie pour caractériser les produits ne sont pas utilisables à cause de la présence de support carboné. En RMN, la présence du support carboné qui est un très bon conducteur électrique va générer de nombreux artéfacts empêchant alors la vibration des électrons. En infrarouge, le support carboné va absorber tout le faisceau.

La première technique utilisée pour caractériser le greffage est donc une analyse par spectroscopie Raman. Cette technique peut être complémentaire à l'infrarouge car une meilleure détection des vibrations en provenance de groupements peu polaires tels que les liaisons C=C, S-S, C-Br est obtenue. La Figure 65 représente le spectre des catalyseurs modifiés par post greffage de l'amorceur.



Figure 65 : Spectre Raman de nanoparticules modifiées par post greffage.

Le Tableau 5 récapitule les fonctions chimiques déterminées sur ce spectre.

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	562	1090	1347	1595
Fonctions chimiques	C-Br	C-S	C=C	C=O

Tableau 5 : Récapitulatif des fonctions chimiques caractérisées par Raman.

D'après les tables Raman, la bande attribuée à la vibration de la liaison disulfure (S-S) aurait du apparaître entre 430 et 550 cm<sup>-1</sup> avec une forte intensité. Ce pic n'apparaît pas sur le spectre ce qui confirme la rupture de la liaison disulfure lors du greffage. Les bandes caractéristiques des groupements chimiques de la structure de l'amorceur sont présentes sur ce spectre ce qui met en évidence la présence de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) est une technique extrêmement puissante d'analyse chimique des surfaces. Elle est basée sur l'effet photoélectrique provoqué par l'excitation d'un échantillon par rayon X. Cette excitation éjecte les électrons de cœur des atomes de l'échantillon considéré. En mesurant l'énergie cinétique de l'électron rejeté  $E_e$ , il est possible de connaître son énergie de liaison  $E_1$  par l'équation suivante (Équation 32) :

$$E_c = h v - E$$

Équation 32 : Calcul de l'énergie cinétique en fonction de l'énergie de liaison.

Les énergies de liaison sont définies pour les éléments chimiques purs, et des petits déplacements (supérieurs à 0,1 eV) peuvent être reliés à l'environnement chimique des éléments.

Dans le cas de la modification de la surface des nanoparticules de platine par l'amorceur, il est

particulièrement intéressant d'étudier le signal du platine, du soufre et de l'azote pour montrer la présence de la couronne organique sur les nanoparticules. Le Tableau 6 récapitule les énergies de liaison obtenues pour les différents éléments chimiques.

Elément chimique	Energie de liaison (eV)	Environnement chimique
Pt4f7/2	71,5	Pt
	74,3	
S2p3/2	161,2	Pt-S
	164	S-C <sub>arom</sub>
N1s	399	N-C <sub>arom</sub>

Tableau 6 : Energies de liaison des différents éléments chimiques.

Le signal du platine est caractéristique des nanoparticules métalliques. Il montre un dédoublement dû au couplage spin-orbitale entre les niveaux de spin 5/2 et 7/2. Le signal 2p du soufre peut être décomposé en deux sous-signaux :

- A basse énergie de liaison 161,2 eV, le pic correspond au soufre lié au platine.
- ▶ A 164 eV, le pic du soufre lié au noyau aromatique.

Le signal de l'azote situé à 399 eV correspond au pic de l'azote lié au noyau aromatique. L'absence de pic à 402,7 eV est le signe que l'azote n'est pas oxydé.

Cette analyse au cœur des matériaux permet de valider le greffage de l'amorceur par son atome de soufre à la surface des nanoparticules de platine.

L'analyse thermogravimétrique met en avant la tenue thermique du greffon à la surface des nanoparticules de platine (Figure 66). Le pic à 120°C est identifié comme un résidu d'hexylamine. La dégradation du matériau débute à partir de 200°C, ce qui confirme la bonne tenue thermique de l'amorceur.



Figure 66 : ATG de l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de platine par post greffage.

Si on compare le thermogramme de l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de platine avec celui de l'amorceur non greffé, il apparaît que la température de dégradation des noyaux aromatiques est différente. Pour l'amorceur seul, celle-ci débute à 500°C et se termine à 700°C. Une fois l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de platine, la dégradation des noyaux aromatiques a lieu en même temps que celle du support carboné, à partir de 350°C, et se termine à 550°C. La présence de platine abaisse donc les températures de dégradation. Si le thermogramme obtenu est comparé à celui des nanoparticules de platine supportées sur carbone, on s'aperçoit donc que le profil thermique est complètement différent, avec une perte de masse dès 200°C dans le cas des nanoparticules de platine greffées supportées.

#### 3.1.2.2.2 Validation quantitative du greffage

Les analyses élémentaires et ATG permettent de quantifier le greffage à la surface des nanoparticules de platine. La Figure 67 représente le taux de greffage obtenu en fonction du taux de greffage visé.



Figure 67 : Taux de greffage d'amorceur obtenu en fonction du taux de greffage visé.

Pour les faibles taux de greffage, de 2 à 10 %, le greffage est contrôlé, les courbes expérimentales obtenues par analyse élémentaire et par ATG étant confondues avec la courbe théorique reliant le taux de greffage visé au taux de greffage effectif. Puis, un pallier est atteint pour un taux de greffage effectif de 11 %. Cette limitation du taux de greffage effectif est probablement due à l'encombrement autour des nanoparticules de platine. Le manque d'accessibilité autour des nanoparticules de platine (encombrement, gêne stérique) empêche probablement le greffage de l'amorceur.

Le taux de greffage n'est en réalité qu'une estimation du nombre de moles d'amorceurs greffés à la surface des nanoparticules de platine. L'Équation 33 décrite dans l'étude bibliographique permet le calcul de la densité de greffage à la surface des nanoparticules de platine.

$$n_{aniline} / g_{platine} = \frac{\frac{\%_w aniline}{\%_w platine}}{M_{aniline}}$$

Équation 33 : Nombre de moles d'amorceurs greffés par gramme de platine.

Le taux de greffage est compris entre 0,15 et 1,20 mmol d'amorceurs par gramme de platine. Au sein du complexe, cela représente entre  $9,03 \times 10^{19}$  et  $7,23 \times 10^{20}$  molécules d'amorceurs par gramme de platine.

#### 3.1.3 Conclusion

La modification de la surface des nanoparticules de platine a été réalisée par post greffage de l'amorceur. La fonctionnalisation a pu être validée qualitativement et quantitativement par différentes techniques d'analyse (Raman, XPS, ATG et analyse élémentaire). Le taux de greffage maximum obtenu, confirmé par ATG et par analyse élémentaire, est de 11 % ce qui représente entre 0,15 et 1,20 mmol d'amorceurs par gramme de platine. Le contrôle du greffage n'est donc pas assuré avec cette méthode pour les forts taux de greffage visés. Une autre voie, basée sur le greffage *in situ* de ligands organiques a donc été mise en place pour greffer l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine.

# 3.2 Fonctionnalisation des nanoparticules de platine par l'amorceur via le greffage *in situ*

Le greffage *in situ* consiste à ajouter l'amorceur pendant la synthèse des nanoparticules de platine. Cette méthode s'inspire largement des travaux de Perez et coll.<sup>[3]</sup> qui ont mis en évidence le greffage de la *p*-mercaptoaniline pendant la synthèse des nanoparticules de platine non supportées sur carbone. Dans ce travail de thèse, le greffage de l'amorceur est tout d'abord réalisé sur le platine seul, dans les conditions développées par Perez et coll.<sup>[3]</sup>, ce qui permet de caractériser au mieux le greffage et de le valider. La méthode est ensuite transposée au système Vulcan XC72/Pt, par l'intermédiaire de la synthèse microémulsion *« water in oil »*.

3.2.1 Greffage in situ de l'amorceur à la surface de nanoparticules de platine non supportées

3.2.1.1 Synthèse in situ de nanoparticules de platine modifiées

La Figure 68 représente la réaction de greffage de l'amorceur mise en jeu au cours de la synthèse de nanoparticules de platine à partir de PtCl<sub>4</sub> et NaBH<sub>4</sub>.



Figure 68 : Greffage *in situ* de l'amorceur sur des nanoparticules de platine non supportées.

La première étape consiste en la réduction du sel de platine par le borohydrure de sodium

(NaBH<sub>4</sub>) en présence d'hexylamine. Le rôle de l'hexylamine est de stabiliser temporairement les nanoparticules de platine formées. L'amorceur qui constitue l'enrobage est introduit sous sa forme disulfure. Il est ajouté juste après la formation des nanoparticules car sa présence dans le milieu réactionnel initial inhibe fortement la réduction du sel de platine. Cependant, l'ajout de l'amorceur doit être réalisé rapidement après la réduction du sel de platine car il empêche la floculation des nano objets. Les nanoparticules de platine fonctionnalisées sont récupérées après des cycles de précipitation/centrifugation, suivi d'un séchage à l'étuve à 75°C pendant une nuit.

3.2.1.2 Caractérisations du greffage in situ sur les nanoparticules de platine non supportées La Figure 69 présente les spectres infrarouges de l'amorceur et celui des nanoparticules de platine fonctionnalisées par l'amorceur.



Figure 69 : Spectre infrarouge des nanoparticules de platine modifiées par greffage in situ.

D'après les tables, la bande d'absorption localisée à 540 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de l'amorceur est attribuée à la vibration de valence de la liaison disulfure (S-S). Sur le spectre du complexe, cette bande a disparu ce qui confirme la rupture de la liaison disulfure lors du greffage à la surface des nanoparticules de platine. Les bandes d'absorption localisées à 1100, 1600 et 3500 cm<sup>-1</sup> respectivement associées aux vibrations de valence des liaisons C-S, C=O et N-H d'une amide secondaire, sont présentes sur les deux spectres. L'apparition de ces bandes sur le spectre correspondant aux particules de platine modifiées valide la présence de l'amorceur à leur surface.

L'analyse thermogravimétrique permet de caractériser la présence de l'amorceur et de calculer le taux d'amorceurs à la surface des nanoparticules de platine (Figure 70).



Figure 70 : Nanoparticules de platine modifiées par l'amorceur.

La dégradation du catalyseur de nanoparticules de platine modifiées par l'amorceur s'effectue en deux temps. Comme pour les catalyseurs obtenus par post greffage de l'amorceur (Figure 66), la présence de platine catalyse la réaction de dégradation. La première dégradation débute à 100°C et se termine à 250°C. Elle correspond au solvant (l'hexylamine), encore présent au sein du matériau. A partir de 250°C, c'est la dégradation de l'amorceur qui débute et se poursuit jusqu'à 650°C. Le platine représente donc 65 % de la masse et la couronne organique 35 %. La caractérisation par analyse élémentaire confirme ces résultats avec des pourcentages massiques de 66 % pour le platine et de 34 % pour la couronne organique.

Ces différentes techniques d'analyse (IR, ATG et analyse élémentaire) permettent donc de valider le greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine.

3.2.2 Synthèse et caractérisations du greffage *in situ* de l'amorceur pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » des nanoparticules supportées sur carbone

#### 3.2.2.1 Synthèse

L'objectif de cette méthode est de modifier la synthèse microémulsion « *water in oil* » pour permettre le greffage de l'amorceur au cours de la synthèse des nanoparticules de platine en présence de carbone. La Figure 71 représente la réaction de greffage *in situ* de l'amorceur.


Figure 71 : Greffage in situ de l'amorceur pendant la synthèse microémulsion « water in oil » des nanoparticules de platine.

Les conditions définies pour la synthèse par microémulsion « *water in oil* » entraînent la réduction totale et complète du sel métallique conduisant à la formation de nanoparticules de platine supportées sur carbone. Une fois le sel métallique réduit en nanoparticules de platine, l'ajout de l'amorceur s'effectue sous sa forme disulfure dissoute dans l'eau pour ne pas perturber la solution colloïdale. Le support carboné est ensuite additionné au mélange. Les nanoparticules de platine fonctionnalisées sont nettoyées dans les mêmes conditions que pour la synthèse des nanoparticules de platine avec un lavage abondant à l'acétone qui permet d'éliminer l'amorceur qui ne se serait pas greffé et à l'eau pour éliminer le Brij<sup>®</sup>30 adsorbé à la surface.

Dans cette synthèse, le taux de greffage visé varie de 2 à 20 % massique afin de se situer dans les mêmes conditions que pour le post greffage de l'amorceur. Le taux massique de platine est fixé à 40 % pour garder une bonne activité catalytique. Selon le taux de greffage d'amorceur visé, c'est donc la quantité de support carboné qui sera modifiée.

#### 3.2.2.2 Caractérisations des complexes Vulcan XC72/Pt/Amorceur

La caractérisation du greffage *in situ* de l'amorceur par la méthode de synthèse microémulsion « *water in oil* » est également réalisée par XPS. Le Tableau 7 récapitule les résultats obtenus.

Elément chimique	Energie de liaison (eV)	Environnement chimique	
Pt4f7/2	71,5	Dt	
1011772	74,3		
S2p3/2	161,2	Pt-S	
0- <u>F</u> 0/-	164	S-C <sub>arom</sub>	
N1s	399	N-C <sub>arom</sub>	

Tableau 7 : Energies de liaison pour le greffage *in situ* de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine.

Les énergies de liaison sont identiques à celles obtenues pour les catalyseurs modifiés par post greffage de l'amorceur. L'énergie de liaison du soufre à 161,2 eV confirme le greffage de l'amorceur pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine.

Le suivi du taux de greffage s'opère par ATG et analyse élémentaire. La Figure 72 représente le thermogramme des nanoparticules de platine fonctionnalisées.



Figure 72 : ATG des nanoparticules de platine fonctionnalisées pendant la synthèse microémulsion « water in oil ».

Sur le thermogramme du matériau à base de nanoparticules de platine modifiées pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* », la dérivée par rapport à la masse des catalyseurs carboneplatine est ajoutée afin de voir si la présence de l'amorceur modifie la tenue thermique des complexes catalytiques.

Pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt, la seule perte de masse observée se produit entre 400 et 450°C. Elle correspond à la combustion du support carboné. Pour les complexes du type Vulcan XC72/Pt/Amorceur, à partir de 250°C, une première perte de masse apparaît. Elle correspond au début de la dégradation de l'amorceur. La seconde perte de masse, correspondant à la combustion du support carboné et des noyaux aromatiques présents dans la structure de l'amorceur, a lieu entre 450 et 550°C. La comparaison des thermogrammes permet de confirmer la présence de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine.

Les pourcentages de platine, de carbone et de soufre sont déterminés par un dosage lors de l'analyse élémentaire du matériau. Le pourcentage de soufre présent dans la structure permet de calculer le taux d'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de platine. La Figure 73 met en



évidence le bon contrôle du greffage à la surface des nanoparticules de platine jusqu'à 10%.

Figure 73 : Taux de greffage obtenu en fonction du taux de greffage visé.

Les deux analyses confirment que le greffage est contrôlé jusqu'à 10 %. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer cette limitation. En premier lieu, la présence de Brij<sup>®</sup>30 adsorbé à la surface des nanoparticules de platine est susceptible de diminuer le nombre de sites potentiels pour le greffage. En second lieu, à partir d'un certain taux de greffage, l'encombrement stérique autour des nanoparticules de platine peut limiter l'accessibilité des nanoparticules à l'amorceur.

#### 3.2.3 Conclusion

La surface des nanoparticules de platine a pu être modifiée pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* ». A partir de 10 % de greffage, la présence de Brij<sup>®</sup>30 et l'encombrement stérique autour des nanoparticules de platine limitent le greffage *in situ*.

#### 3.3 Conclusion sur le greffage de l'amorceur

La modification des nanoparticules de platine par l'amorceur a été réalisée selon deux voies de synthèse, soit en une étape par greffage *in situ*, soit en deux étapes par post greffage. Le post greffage a été effectué à partir de nanoparticules de platine synthétisées par la méthode microémulsion *« water in oil »* et la méthode *« instant method »*. Le greffage *in situ*, quant à lui, s'est produit lors de la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine.

Les caractérisations ont mis en évidence que le greffage est assuré par la formation d'une liaison entre le platine et le soufre. Pour les deux méthodes, le greffage de l'amorceur est contrôlé jusqu'à 10 %. Le taux de greffage est alors compris entre 0,15 et 1,20 mmol d'amorceurs par gramme de platine.

# 4 Polymérisation par ATRP du styrène sulfonate de sodium à partir du platine modifié

## 4.1 Principe de l'ATRP

La méthode de polymérisation par ATRP fait partie des procédés radicalaires « pseudo-vivants » ou encore appelés contrôlés. Cette technique de polymérisation est basée sur la formation réversible et rapide d'espèces dites « dormantes » par création d'une liaison covalente avec l'espèce radicalaire réactive<sup>[15]</sup> (Figure 74).





L'équilibre rapide et réversible diminue la concentration instantanée en espèces réactives, empêchant ainsi les réactions de terminaison entre espèces en croissance. De plus, cet équilibre assure l'égale probabilité de croissance pour toutes espèces « dormantes », d'où l'obtention d'une distribution étroite des masses molaires.

Le contrôle de la polymérisation a été défini par Matyjaszewski et coll.<sup>[16]</sup> comme résultant de la conjugaison de 4 points :

- Avant le temps de polymérisation, la durée de l'amorçage doit être courte et la vitesse d'échange entre les chaînes dormantes et les chaînes en croissance doit être au moins aussi rapide que la vitesse de propagation.
- L'évolution de ln([M]<sub>0</sub>/[M]) en fonction du temps doit être linéaire, ce qui implique que la concentration des chaînes en croissance est constante au cours du temps.
- La masse molaire du polymère doit varier linéairement avec la conversion. De plus, cette évolution linéaire doit suivre une courbe théorique définie par :

$$\boldsymbol{M}_{n} = \boldsymbol{D}\boldsymbol{P}_{n} + \boldsymbol{M}_{\textit{mono}} = \frac{\left( \left[ \boldsymbol{M} \right]_{0} - \left[ \boldsymbol{M} \right] \right)}{\left[ \boldsymbol{A} \right]_{0}} + \boldsymbol{M}_{\textit{mono}}$$

Équation 34 : Définition de la masse molaire en fonction de la conversion.

avec  $M_{mono}$ : Masse molaire du monomère, [M]: Concentration en monomère à l'instant t,  $[M]_0$ : Concentration initiale en monomère,  $[A]_0$ : Concentration initiale en amorceur.

L'indice de polymolécularité (I<sub>p</sub>) doit diminuer avec la conversion pour tendre vers une distribution de Poisson.

$$I_p = 1 + \frac{1}{DP_p}$$

Équation 35 : Définition de l'indice de polymolécularité.

#### 4.2 Réaction de polymérisation du SSNA et caractérisations

Durant ces dernières années, le développement du greffage par ATRP sur un support permettant le contrôle de l'épaisseur et de la densité de greffage a connu un essor important dans différents domaines d'applications comme la lubrification, la lithographie, la chromatographie, les membranes pour pile à combustible<sup>[17-20]</sup>.

L'ensemble des travaux réalisés dans le domaine a montré la facilité d'obtenir un greffage dense et un contrôle des chaînes polymères de type styrène.

La polymérisation par ATRP à la surface des nanoparticules de platine via le greffage « *grafting from* » est nettement moins répandue<sup>[4, 21]</sup> que les études réalisées à la surface de silice ou d'or, par exemple.

Les études de polymérisation de monomères ioniques tels que le styrène sulfonate de sodium (SSNa) ont été moins abordées en raison de l'utilisation d'un solvant protique (eau). Les travaux réalisés sur l'ATRP en solution aqueuse<sup>[22]</sup> ont permis la polymérisation contrôlée de chaînes polymères hydrosolubles comme le polyvinylbenzoate de sodium<sup>[23]</sup>, le poly(oligo(éthylène glycol)méthacrylate)<sup>[24]</sup>, le poly(hydroxyéthyl méthacrykate)<sup>[25]</sup> et le polyacide acrylique<sup>[26]</sup>.

Dans le cas de la polymérisation directe du styrène sulfonate de sodium, les travaux de Chen et coll.<sup>[27]</sup> ont montré la possibilité de réaliser un greffage par ATRP du polystyrène sulfonate de sodium à partir de la surface de particules de silice.

La polymérisation à partir de la surface des nanoparticules de platine s'inspire largement de la méthode développée pour l'obtention de membranes hybrides performante basée sur le greffage par *« grafting from »* de polystyrène sulfonate de sodium<sup>[28]</sup>. Ce polymère est relativement simple à travailler et à analyser sous forme sodée. Une étape d'hydrolyse est nécessaire pour qu'il puisse conduire les protons. Il servira donc de modèle de polymère conducteur protonique pour la suite de ces travaux.

#### 4.2.1 Synthèse

Pour réaliser la polymérisation du styrène sulfonate de sodium, les conditions opératoires utilisées s'inspirent de celles décrites dans la littérature <sup>[27, 28]</sup>. La Figure 75 représente la réaction de polymérisation du styrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules de platine.



Figure 75 : Réaction de polymérisation par ATRP du SSNa à partir de la surface de platine.

Dans cette synthèse, les nanoparticules de platine sont dispersées dans un mélange eau/méthanol (3/1). Le chlorure de cuivre, la bipyridine et le styrène sulfonate de sodium sont ajoutés sous flux d'argon. Le mélange réactionnel est agité pendant 20 heures à 45°C. Des lavages par centrifugation successifs sont réalisés. Les deux premiers lavages sont réalisés avec une solution d'EDTA pour extraire les ions Cu<sup>2+</sup> piégés par le polystyrène sulfonate de sodium. Les lavages suivants sont effectués dans l'eau pour éliminer le styrène sulfonate n'ayant pas réagi.

La longueur de la chaîne polymère est un paramètre important à prendre en compte car le platine doit rester accessible aux molécules d'oxygène pour réaliser leur réduction. Le degré de polymérisation (DPn) d'une réaction est défini par l'équation suivante (Équation 36).

$$\overline{DP_n} = \frac{\overline{M_n}}{M_{mono}}$$

Équation 36 : Définition du degré de polymérisation.

avec  $M_n$  : Masse molaire du polymère,  $M_{mono}$  : Masse molaire du monomère.

La polymérisation a été réalisée dans trois conditions différentes pour obtenir trois degrés de polymérisation respectivement égaux à 48, 242, 480. Dans ces conditions, les polymères présentent des masses molaires moyennes en nombre théorique respectivement égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>.

La réaction de polymérisation est conduite dans un premier temps sur des nanoparticules de platine non supportées pour faciliter les caractérisations, puis sur des nanoparticules de platine supportées afin d'obtenir les trois conditions de catalyse à la surface des nanoparticules de platine. 4.2.2 Validation qualitative du greffage du PSSNa par « grafting from »

La validation du greffage est tout d'abord réalisée à partir des nanoparticules de platine non supportées sur carbone.

La Figure 76 représente les spectres infrarouges de nanoparticules de platine non supportées, d'une part modifiées par l'amorceur et d'autre part obtenues après avoir mené la réaction de polymérisation.



Figure 76 : Spectre IR-ATR de nanoparticules de platine non supportées après greffage de polymères, en noir spectre IR des nanoparticules de platine modifiées par le PSSNa, en rouge spectre IR des nanoparticules de platine modifiées par l'amorceur.

Ce greffage est confirmé par spectroscopie infrarouge par les apparitions des bandes de vibration du groupement  $SO_3^{2-}$  à 1210 et 1160 cm<sup>-1</sup> et celles caractéristiques des aromatiques à 1580-1610 et 3000 cm<sup>-1</sup>.

La Figure 77 représente le spectre proton obtenu en RMN <sup>1</sup>H solide.



Figure 77 : RMN solide <sup>1</sup>H du platine modifié, en noir spectre RMN <sup>1</sup>H des nanoparticules de platine modifiées par le PSSNa, en vert spectre RMN <sup>1</sup>H de l'amorceur.

Les pics obtenus en RMN solide sont moins bien définis qu'en RMN liquide. La présence sur les deux spectres des pics localisés à 8 et 4 ppm permet de mettre en avant la présence de polymères à la surface des nanoparticules de platine. Un pic entre 0 et 2 ppm n'apparaît que sur le spectre du platine modifié. La présence de platine perturbe le spectre attendu.

Le greffage du polystyrène sulfonate de sodium par la voie de greffage *« grafting from »* a également été caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure 78)<sup>[29]</sup>.



Figure 78 : Comparaison des thermogrammes du PSSNa seul et greffé à la surface des nanoparticules de platine.

Avant 100°C, c'est l'eau qui s'évapore. En présence de platine, la première dégradation, correspondant à la rupture de la liaison entre le cycle aromatique et le groupement sulfonate, a lieu à partir de 200°C et s'effectue selon le mécanisme suivant (Figure 79)<sup>[29]</sup>.



Figure 79 : Mécanisme de la première dégradation du PSSNa en ATG sous air.

A partir de 350°C, différentes dégradations se succèdent. Entre 450 et 500°C, d'après la littérature<sup>[30-35]</sup>, les produits de dégradation du polystyrène comme du méthane, du benzène, du styrène, apparaissent. La combustion du polystyrène sulfonate de sodium conduit à la formation de gaz. A partir de 350°C, du sulfure de carbonyle se forme et entre 550 et 580°C du monoxyde de carbone est produit. De l'eau et du dioxyde de soufre sont produits tout au long de la dégradation du polymère.

A 800°C, 64 % de l'échantillon demeure non volatil. Une analyse infrarouge du résidu met en évidence la présence de deux pics caractéristiques du groupement  $SO_3Na$  à 1040 et 1200 cm<sup>-1</sup>. Cette analyse complémentaire montre que la rupture de la liaison  $SO_3Na$  avec le cycle aromatique n'a pas lieu sur toute la longueur de chaîne du polymère. La Figure 80 représente le mécanisme de dégradation menant à la formation de résidus inorganiques.



Figure 80 : Réaction de formation de résidus inorganiques.

Pour confirmer que la réaction de polymérisation s'est bien déroulée à la surface des nanoparticules de platine, une analyse XPS est effectuée sur les complexes catalytiques. Le Tableau 8 récapitule les énergies de liaison obtenues après l'étape de polymérisation.

Elément chimique	Energie de liaison (eV)	Environnement chimique
$D_{t}/f_{7}/2$	71,5	Dr
1 (717) 2	74,3	
	161,2	Pt-S
S2p3/2	164	S-C <sub>arom</sub>
	165,9	R-SO <sub>3</sub>
N1s	399	N-C <sub>arom</sub>
O1s	531,5	O-S

Tableau 8 : Energies de liaison après polymérisation.

Après l'étape de polymérisation, de nouvelles valeurs d'énergies de liaison doivent être considérées ; elles sont dues à la présence des nouveaux groupements chimiques. Un pic localisé à

165,9 eV apparaît, correspondant au soufre lié à trois oxygènes. Ce pic marque la présence du polystyrène sulfonate de sodium. Pour l'oxygène, le pic situé à 531,5 eV correspond à un oxygène lié à un soufre. De plus, il est remarquable que le pic caractéristique à la liaison platine-soufre soit toujours présent. Le greffage covalent du polymère à la surface du platine est donc bien établi. Ces analyses (IR, RMN, ATG et XPS) valident la présence du PSSNa obtenu par la méthode de greffage *« grafting from »* à la surface des nanoparticules de platine. Les résultats mettent en avant que la présence du support carboné n'est pas un facteur limitant pour mener la réaction de polymérisation.

## 4.2.3 Etude du taux de greffage et de la conversion

La réaction de polymérisation a été conduite à partir de trois taux d'amorceurs respectivement égaux à 4, 6 et 8 % massique et avec trois degrés de polymérisation visés respectivement égaux à 48, 230 et 480. Les analyses élémentaires et thermogravimétriques se complètent pour déterminer le taux de greffage. Le Tableau 9 récapitule les pourcentages massiques de platine et de polymère obtenus, ce qui permet de calculer la conversion, le degré de polymérisation expérimental et la masse molaire moyenne en nombre du polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine.

0/0 <sub>amorceur</sub>	DPn visé	% <sub>Pt</sub>	% <sub>Polymère</sub>	% <sub>Polymèrethéorique</sub>	Conversion (%)	DPn expérimental	Mn <sub>Polymère greffé</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	40	25	35	59	59	28	5 869
4	230	21	45	87	52	120	24 650
	480	14	64	94	68	326	67 316
	40	19	42	68	61	29	6 072
6	230	17	52	91	57	132	27 245
	480	16	58	95	60	290	59 695
	40	22	41	74	55	26	5 413
8	230	17	54	93	58	133	27 514
	480	14	62	97	64	309	63 695

Tableau 9 : Récapitulatif des pourcentages massiques des éléments après l'étape de polymérisation.

Après l'étape de polymérisation, le pourcentage massique de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine varie entre 35 % et 64 %. La conversion est de l'ordre de 60 % quelque soit le DPn visé. La réaction de polymérisation n'est donc pas totale. Le fait de travailler en phase hétérogène impose un savoir-faire sur la répartition des nanoparticules de platine au sein du support carboné. Ce passage d'une phase solide à un milieu où les nanoparticules de platine modifiées sont complètement disséminées est une étape cruciale avant d'engager la réaction de polymérisation à la surface des nanoparticules de platine.

#### 4.3 Conclusion

La réaction de polymérisation par ATRP a été menée à la surface des nanoparticules de platine modifiées par l'amorceur soit par post greffage soit par greffage *in situ*. La réaction a été effectuée dans différentes conditions afin d'obtenir trois types de catalyseurs. Ils se différencient par la masse molaire moyenne en nombre théorique du polymère respectivement égale à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. La conversion n'est pas totale. Les analyses infrarouge, RMN et ATG ont confirmé la présence du polymère à la surface des nanoparticules de platine. Le taux de greffage du polymère à la surface des nanoparticules de platine varie entre 35 et 64 % et la conversion, quant à elle, est de l'ordre de 60 % quelque soit le degré de polymérisation visé.

#### 5 Conclusion sur la méthode de greffage « grafting from »

Le principe de greffage par « grafting from » est basé sur l'amorçage de la polymérisation du monomère souhaité à partir de la surface des nanoparticules. La polymérisation par transfert d'atome (ATRP) est utilisée pour greffer le polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine préalablement modifiées par un groupement amorceur bromé. La synthèse a été réalisée en trois étapes.

La première étape est la synthèse de l'amorceur à partir de produits commerciaux. La synthèse s'effectue en phase homogène. Une étude des paramètres de synthèse a permis d'améliorer le rendement. Le produit souhaité est obtenu après purification avec un rendement de 92 %.

La seconde étape est la modification de la surface des nanoparticules de platine par l'amorceur. Elle s'opère de deux manières différentes, soit par post greffage, soit par greffage *in situ* de l'amorceur. Pour les deux méthodes, le taux maximum de greffage d'amorceur obtenu est de 11 % massique. Des caractérisations par infrarouge, raman, XPS, ATG et analyse élémentaire permettent de valider cette fonctionnalisation par la formation d'une liaison platine-soufre.

La dernière étape est la réaction de polymérisation du styrène sulfonate par ATRP. La

polymérisation est menée en phase hétérogène à partir de la surface des nanoparticules de platine. Les analyses par RMN solide, Infrarouge, XPS, ATG et analyse élémentaire ont validé cette étape. Le taux de greffage de polymères varie entre 35 et 64 %. A l'issue de la réaction de polymérisation, la conversion est de 60 %.

A ce stade, la méthode de greffage « grafting from » permet d'obtenir des catalyseurs au sein desquels les trois conditions de catalyse sont présentes à la surface du platine.

#### 6 Partie expérimentale

#### 6.1 Réactifs et solvants

Le 4-aminophényle disulfure, la bipyridine, le bromoisobutyrate, les sels de platine  $(H_2PtCl_6.6H_2O$  et  $PtCl_4$ ), le Brij<sup>®</sup>30, le borohydrure de sodium, le carbonate de lithium, le styrène sulfonate de sodium et chlorure de cuivre ont été fournis par Aldrich. Tous les réactifs sont utilisés sans purification préalable.

Le chloroforme, le dichlorométhane, le méthanol, l'heptane, l'acétone, l'hexylamine, sont utilisés sans purification préalable. Une attention particulière a été portée sur l'eau. Seule de l'eau milliQ a été utilisée.

#### 6.2 Réactions

2-bromo-N-{4-[4-(2-bromo-2-méthyl-propionylamino)-phényldisulfanyl]-phényl}-2-méthyl-propionamide



Dans un ballon muni d'un barreau aimanté, le 4-aminophényle disulfure (248 mg, 1 mmol, 1 éq.) et la bipyridine (343,6 mg, 2,2 mmol, 2,2 éq.) sont dissous dans le chloroforme (10 mL). Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain à 0°C. Le bromoisobutyrate (272  $\mu$ L, 2,2, 2,2 éq.) est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 10 h et la température est laissée remonter à l'ambiante. De l'eau (10 mL) est versée dans le ballon et le mélange réactionnel est transféré dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est lavée avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, puis filtrées. Les solvants sont éliminés sous vide à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié avec une colonne chromatographique sur gel de silice, solvant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 100/0 ->90/10), r.f. = 0,8.

#### Rendement : 92 %

**RMN** <sup>1</sup>**H** (200,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8,47 (s, 1H, NH), 7,56-7,42 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 2,04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm ; **RMN** <sup>13</sup>**C** (200,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  170,1 (*C*=O), 137,2 (NH-*C*<sub>arom</sub>), 132,9 (S-*C*<sub>arom</sub>), 130,1 (HN-C<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-S), 120,6 (H<sub>2</sub>N-C<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-CH<sub>arom</sub>-S), 63,1 (Br-*C*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 32,6 (CH<sub>3</sub>) ppm ; **Infrarouge** : 3300 (N-H), 1615 (C=O), 1086 (C-S), 570 (C-Br) cm<sup>-1</sup> ; **Analyse** élémentaire : (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), C 42,5, H 4,2, Br 30, N 4,3, O 7,9, S 11,1 %.

Synthèse des nanoparticules de platine



#### Par la méthode microémulsion « water in oil »

La réaction est menée en parallèle dans deux réacteurs. Dans chaque réacteur verser l'heptane (18,71 g, 186,6 mmol) et le Brij<sup>®</sup>30 (5,30 g, 14,62 mmol). Le sel de platine (275 mg, 0,212 mmol, 1 éq.) est dissout dans 2,5 ml d'eau milliQ. Ajouter dans chaque réacteur 1 mL de la solution de sel métallique puis agiter de façon à former une microémulsion. La solution est laissée au repos pendant 15 à 20 min. Le borohydrure de sodium (116 mg, 3,1 mmol, 15 éq.) est ajouté par moitié dans chaque réacteur. La solution passe de l'orange au noir intense. Bien agiter puis ajouter l'autre partie de la solution de borohydrure. Le mélange réactionnel est agité manuellement puis laissé au repos pendant 30 min. La réaction de réduction est terminée quand il n'y a plus de dégagement gazeux. Les deux réacteurs sont réunis dans un bécher recouvert de papier aluminium puis placé au bain à ultrason pendant 10 min. Le Vulcan XC72 (120 mg) est ajouté. Le mélange réactionnel est remis au bain à ultrason pendant 30 min. Une fois le bécher sorti du bain à ultrason, de l'acétone est ajouté (1 volume de microémulsion = 1 volume d'acétone). La solution est laissée au repos quelques minutes puis elle est filtrée sur une membrane PVDF hydrophile Durapore (0,22 µm, GVWP 04700) sous vide. Le lavage des nanoparticules de platine est réalisé sous filtration par cycles de 3×30 mL d'acétone, 3×30 mL d'acétone/eau (50/50), 3×30 mL d'eau, dans un premier temps, puis par des séries (au moins trois) de 2×30 mL d'acétone, 1×30 mL d'acétone/eau (50/50), 2×30 mL d'eau. Les nanoparticules sont alors placées une nuit à l'étuve à 75°C.

Rendement : 100 %.

Analyse élémentaire : Carbone 60 %, Pt 40 %.

#### Par la méthode « instant method »

Le sel de platine (259 mg, 0,50 mmol, 1 éq.) est dissous dans 10 mL d'eau milliQ. Dans un ballon

de 100 mL muni d'un barreau aimanté, le carbonate de lithium (111 mg, 1,5 mmol, 3 éq.) est dissous dans 30 mL d'eau milliQ. Le carbone est introduit (146 mg). La solution métallique est ajoutée au mélange réactionnel. Pour obtenir une concentration finale de 10 mmol.L<sup>-1</sup> en métal, 10 mL d'eau sont additionnés. Le pH du mélange est ajusté à 9 -10 par ajout de carbonate de lithium. Le mélange réactionnel est agité à 500 tr.min<sup>-1</sup> pendant 6 h à 60°C. Après 6 h de réaction, les particules d'oxyde de platine obtenues sont réduites par une solution froide à 100 mmol.L<sup>-1</sup> de borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) (19 mg, 0,5 mmol, 1 éq.). La réduction est réalisée sous flux contrôlé grâce à une pompe dont le débit est fixé à 0,15 mL.min<sup>-1</sup>. Une fois revenue à température ambiante, la solution est filtrée sous vide puis lavée trois fois à l'eau milliQ. Les nanoparticules sont récupérées puis séchées une nuit à l'étuve à 75°C.

Rendement : 100 %.

Analyse élémentaire : Carbone 60 %, Pt 40 %.

Greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine



> Par post greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine

Dans un ballon muni d'un barreau aimanté, les nanoparticules de platine sont dissoutes dans 10 mL d'hexylamine. Le ballon est placé 30 min au bain à ultrason afin que les nanoparticules de platine soient dispersées. L'amorceur est dissous dans l'eau puis ajouté. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h. Les nanoparticules de platine sont ensuite lavées et récupérées par des cycles de précipitation/centrifugation, puis séchées une nuit à l'étuve à 75°C.

C-Pt (mg)	98	96	94	92	90	88	86	84	82	80
Amorceur (mg)	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40

Tableau 10 : Masses introduites

> Par greffage *in situ* de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine

#### Sur des nanoparticules non supportées sur carbone

Dans un ballon de 20 mL muni d'un barreau aimanté, le sel de platine  $PtCl_4$  (100 mg, 0,3 mmol, 1 éq.) est dissous dans 25 mL d'hexylamine (solution1). Dans un ballon de 50 mL muni d'un barreau aimanté, le borohydrure de sodium NaBH<sub>4</sub> (101 mg, 2,67 mmol, 9 éq.) est dissous dans 14 mL d'un mélange eau/méthanol (50/50). Une fois NaBH<sub>4</sub> dissous, 7 mL d'hexylamine sont ajoutés dans le ballon (solution 2). Dans un ballon de 25 mL muni d'un barreau aimanté, l'amorceur (242,2 mg, 0,445 mmol, 1,5 éq.) est dissous dans 10 mL d'un mélange eau/hexylamine (50/50).

La solution 2 est ajoutée à la solution 1. En quelques secondes, la solution est passée de l'orange intense au noir ce qui est signe de la réduction du sel de platine. La solution a été agitée pendant 5 minutes et la solution 3 a été ajoutée au mélange réactionnel. La solution est ensuite agitée pendant 30 minutes. Avant de transférer la solution dans une ampoule à décanter, 70 mL d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel. Les nanoparticules de platine sont lavées plusieurs fois à l'eau. Les solvants ont été éliminés à l'évaporateur rotatif jusqu'à obtenir un volume réduit à 3-4 mL. Les nanoparticules sont dispersées dans 15 mL d'éthanol et l'amorceur (218 mg, 0,3 mmol, 1 éq.). La réaction est portée sous agitation pendant 12 h. Les nanoparticules sont récupérées par 8 cycles précipitation/centrifugation, puis placées à l'étuve à 75°C pendant une nuit.

#### Par la méthode microémulsion « water in oil »

La réaction est menée en parallèle dans deux réacteurs. Dans chaque réacteur verser l'heptane (18,71 g, 186,6 mmol) et le Brij<sup>®</sup>30 (5,30 g, 14,62 mmol). Le sel de platine (275 mg, 0,212 mmol, 1 éq.) est dissous dans 2,5 ml d'eau milliQ. Ajouter dans chaque réacteur 1 mL de la solution métallique puis agiter de façon à former une microémulsion. La solution est laissée au repos pendant 15 à 20 min. Le borohydrure de sodium (116 mg, 3,1 mmol, 15 éq.) est ajouté par moitié dans chaque réacteur. La solution passe de l'orange au noir intense. Bien agiter et l'autre moitié est additionné. Le mélange réactionnel est agité manuellement puis laissé au repos pendant 30 minutes. La réaction de réduction est terminée quand il n'y a plus de dégagement gazeux. L'amorceur préalablement dissous est ajouté dans chaque réacteur. Les réacteurs sont placés sous agitation pendant 1 h. Les deux réacteurs sont réunis dans un bécher recouvert de papier aluminium puis placé au bain à ultrason pendant 30 min. Une fois le bécher sorti du bain à ultrason de l'acétone est ajouté (1 volume de microémulsion = 1 volume d'acétone). La solution

est laissée au repos quelques minutes puis elle est filtrée sur une membrane PVDF hydrophile Durapore (0,22  $\mu$ m, GVWP 04700) sous vide. La filtration est réalisée par cycle : 3×30 mL d'acétone, 3×30 mL d'acétone/eau (50/50), 3×30 mL d'eau. Puis par des séries (au moins trois) 2×30 mL d'acétone, 1×30 mL d'acétone/eau (50/50), 2×30 mL d'eau. Les nanoparticules sont placées une nuit à l'étuve à 75°C.

XC 72 (mg)	58	56	54	52	50	48	46	44	42	40
Amorceur (mg)	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
			71 11	11 11	• • • •	•				

Tableau 11 : Masses introduites.

Polymérisation du SSNa par ATRP à partir des nanoparticules de platine modifiées



Dans un bicol muni d'un barreau aimanté, les nanoparticules de platine modifiées par l'amorceur (1 éq.) sont dispersées dans un mélange eau/méthanol (3/1) grâce à un bain ultrason (1 h). Le mélange réactionnel est dégazé par des cycles vide/argon. Le chlorure de cuivre (4 éq.) et la 2,2'-bipyridine (8 éq.) sont additionnés au mélange sous un flux d'argon. Le styrène sulfonate de sodium est ajouté à la dispersion colloïdale sous agitation et sous flux d'argon. Après 20 h de polymérisation, la réaction est stoppée par une mise à l'air du milieu réactionnel. Les nanoparticules de platine fonctionnalisée sont récupérées et lavées par plusieurs cycles de centrifugation grâce à une solution EDTA ( $2 \times 10$  g.L<sup>-1</sup>) et de l'eau milliQ (2 fois) afin d'éliminer le Cu<sup>2+</sup> et le monomère restant. L'échantillon obtenu est séché à l'étuve pendant une nuit à 75°C.

masse molaire visée	nbre d'équivalents de
$(g.mol^{-1})$	monomère
10 000	48
50 000	240
100 000	480

Tableau 12 : nombre d'équivalents en fonction de la masse molaire à atteindre.

# **Références bibliographiques :**

- [1] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, (1995) 28, 1721.
- [2] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K., J. Am. Chem. Soc., (1995) 117, 5614.
- [3] Perez, H.; Pradeau, J.-P.; Albouy, P.-A.; Perez-Omil, J., Chem. Mater., (1999) 11, 3460.
- [4] Carrot, G.; Gal, F.; Cremona, C.; Vinas, J.; Perez, H., Langmuir, (2009) 25, 471.
- [5] Zhao, H.; Kang, X.; Liu, L., *Macromolecules*, (2005) **36**, 10619.
- [6] Romines, K. R.; Freeman, G. A.; Schaller, L. T.; Cowan, J. R.; Gonzales, S. S.; Tidwell, J.

H.; Andrews, C. W.; Stammers, D. K.; Hazen, R. J.; Ferris, R. G.; Short, S. A.; Chan, J. H.; Boone, L. R., *J. Med. Chem.*, (2006) **49**, 727.

[7] Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., *Electrochem. Comm.*, (2006) **8**, 189.

[8] Ingelsten, H. H.; Ggwe, R.; Palmqvist, A.; Skoglundh, M.; Sanberg, C.; Hlmberg, K.; Shah, D. O., J. Colloid. Interface Sci., (2001) 241, 104.

[9] Coutanceau, C.; Brimaud, S.; Lamy, C.; Léger, J.-M.; Dubau, L.; Rousseau, S.; Vigier, F., *Electrochimica Acta*, (2008) **53**, 6865.

[10] Grolleau, C., Thèse de doctorat, Université de Poitiers : Etude d'électrocatalyseurs pour PEMFC en couche mince, (2009),

[11] Reetz, M. T.; Lopez, M., Patent Application DE-A 102 11701.2, (2002),

- [12] Reetz, M. T.; Lopez, M.; Grnert, W.; Vogel, W.; Mahlendorf, F., J. Phys. Chem. B, (2003) **107**, 7414.
- [13] Mulvaney, P.; Giersig, M., Langmuir, (1993) 9, 3408.
- [14] Raynal, F.; Etcheberry, A.; Cavaliere, S.; Noël, V.; Perez, H., *Applied Surface Science*, (2006) **252**, 2422.
- [15] Matyjaszewski, K.; Xia, J., Chem. Rev., (2001) 101, 2921.
- [16] Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., Handbook of Radical Polymerization, (2002),
- [17] Kickelbick, G.; Holzinger, D.; Brick, C.; Trimmel, G.; Moons, E., *Chem. Mater.*, (2002) 14, 4382.

[18] Tanke, R. S.; Kauzlarich, M. S.; Pattern, T. E.; Pettigrew, K. A.; Murphy, D. L.; Thompson, M. E.; Lee, H. W. H., *Chem. Mater.*, (2003) **15**, 1682.

- [19] Vestal, C. R.; Zhang, Z. J., J. Am. Chem. Soc., (2002) 124, 14312.
- [20] Werne, T. V.; Pattern, T. E., J. Am. Chem. Soc., (1999) 121, 7409.
- [21] Kim, Y. H.; Ford, W. T.; Mourey, T. H., J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem., (2007) 45, 4623.
- [22] Coca, S.; Jasieczek, B.; Beers, K.; Matyjasweski, K., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (1998) 36, 1417.
- [23] Wang, X. S.; Jackson, R. A.; Armes, S. P., *Macromolecules*, (2000) 33, 255.
- [24] Wang, X. S.; Armes, S. P., *Macromolecules*, (2000) **33**, 6640.
- [25] Robinson, K. L.; Khan, M. A.; Banez, M. V. P.; Wang, X. S.; Armes, S. P., *Macromolecules*, (2001) **34**, 3155.
- [26] Kong, H.; Luo, P.; Gao, C.; Yan, D., *polymer*, (2005) 46, 2472.
- [27] Chen, X.; Randall, D. P.; Perruchot, C.; Watts, J. F.; Patten, T. E.; Werne, T. V.; Armes, S. P., *Journal of Colloid and Interface Science*, (2003) **257**,

[28] Niepceron, F., Thèse de l'Université du Maine: Conception et élaboration de membranes hybrides nanocomposites pour l'application pile à combustible., (2008),

- [29] Jiang, D. D.; Yao, Q.; McKinney, M. A.; Wilkie, C. A., Polym. Degrad. Stab., (1999) 63, 423.
- [30] Audiso, G.; Bertini, F., J. Anal. Appli. Pyrolysis, (1992) 24, 61.
- [31] Chiantiore, O.; Camino, G.; Costa, L.; Grassie, N., Polym. Degrad. Stab., (1981) 3, 209.
- [32] Costa, L.; Camino, G.; Guyot, A.; Bert, M.; Chiotis, A., Polym. Degrad. Stab., (1982) 4, 245.
- [33] Guyot, A., Polym. Degrad. Stab., (1986) 15, 219.
- [34] McNeil, I. C.; Zulfiqar, M.; Kousar, T., Polym. Degrad. Stab., (1990) 28, 131.

[35] Suzuki, M.; Wilkie, C. A., Polym. Degrad. Stab., (1995) 47, 217.

Chapitre 2 : Modification de la surface du platine par greffage du polystyrène sulfonate de sodium par la voie de greffage « grafting onto »

#### 1 Introduction

L'objectif de ce second chapitre est de développer la synthèse et de caractériser de nouveaux catalyseurs par la voie de greffage *« grafting onto »*. Cette méthode consiste à synthétiser le polymère, le polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa), avant de le condenser à la surface des nanoparticules de platine. Pour ce faire, c'est le caractère iono-covalent de la liaison platine-soufre qui est mis en jeu (Figure 81).



Figure 81 : Voie de synthèse par greffage « grafting onto ».

Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux voies distinctes sont envisagées à partir de cette technique du *« grafting onto »*. Elles se différencient l'une de l'autre par le moment où s'effectue l'ajout du polystyrène sulfonate de sodium (Figure 82).

Dans le premier cas, le greffage du polymère intervient après la formation des nanoparticules de platine. Cette méthode est appelée « post greffage » (voie 1). Dans le second cas, il s'effectue pendant la synthèse des nanoparticules de platine. On parle alors de « greffage *in situ* » (voie 2).



Figure 82 : Deux voies de synthèse envisagées : post greffage du polymère (voie 1) et greffage in situ (voie 2).

Dans ce chapitre, l'étape de polymérisation par ATRP du polystyrène sulfonate de sodium est commune aux deux voies de synthèse. Elle fait l'objet du premier paragraphe. Puis les voies de synthèse 1 et 2 seront décrites par ordre de numéro.

## 2 Synthèse et caractérisation du polystyrène sulfonate de sodium

### 2.1 Polymérisation par ATRP du styrène sulfonate de sodium

La polymérisation s'effectue à partir de l'amorceur dont la synthèse est décrite dans le chapitre 1 (cf. Chap.1 : 2.2). La Figure 83 représente la réaction de polymérisation du styrène sulfonate de sodium en phase homogène.



Figure 83 : Polymérisation du styrène sulfonate de sodium par ATRP.

L'utilisation du styrène sulfonate de sodium impose de travailler en milieu aqueux. Dans cette synthèse, le solvant aide à la dissolution du catalyseur et permet d'éliminer plus facilement le bromure d'halogénure formé.

Ces réactions sont favorisées dans des solvants polaires<sup>[1]</sup>. Pour le styrène et ses dérivés comme le styrène sulfonate de sodium, il est montré que la réaction est favorisée à basse température<sup>[1]</sup>. Elle se déroule donc dans un mélange eau/méthanol (3/1) pendant 20 heures à 45°C, en présence de bipyridine et de chlorure de cuivre.

Le polymère est obtenu après purification par précipitation à froid dans un mélange méthanol/acétone, puis séché une nuit à l'étuve à 75°C<sup>[2]</sup>.

La masse molaire théorique ( $Mn_{théorique}$ ) d'un polymère se calcule à partir de la formule suivante (Équation 37).

$$Mn_{th\acute{e}orique} = \left(\frac{[M]}{[A]} \times M_{Monom\grave{e}re} \times \alpha\right) + M_{Amorceur}$$

Équation 37 : Formule pour le calcul de la masse molaire théorique du polymère.

avec  $Mn_{théorique}$ : Masse molaire, [M]: Concentration du monomère, [A]: Concentration de l'amorceur,  $M_{Monomère}$ : Masse molaire du monomère,  $\alpha$ : Avancement de la réaction,  $M_{Amorceur}$ : Masse molaire de l'amorceur.

Cette équation permet de calculer le nombre d'équivalents de monomères à mettre en jeu pour réaliser un polymère de masse molaire définie. Trois polymères ont été synthétisés. Ils possèdent des masses molaires moyennes en nombre théoriques respectivement égales à 10 000, 50 000, 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Le Tableau 13 récapitule les équivalents mis en jeu lors de la réaction de polymérisation.

Masse molaire théorique	Amorceur	Monomère	Chlorure de cuivre	Bipyridine
10 000 (g.mol <sup>-1</sup> )	1	48	4	8
50 000 (g.mol <sup>-1</sup> )	1	240	4	8
100 000 (g.mol <sup>-1</sup> )	1	480	4	8

Tableau 13 : Nombre d'équivalents utilisés.

# 2.2 Caractérisation du polystyrène sulfonate de sodium

L'analyse thermogravimétrique du polystyrène sulfonate de sodium a été décrite dans le chapitre précédent (cf. Chap. 1 : 4.2.2). De cette analyse, il est important de retenir que la dégradation du polystyrène sulfonate de sodium se déroule en trois temps<sup>[3]</sup>. Le polymère est stable jusqu'à 120°C, ce qui rend compatible son utilisation en pile du type PEMFC. Entre 450 et 500°C, la dégradation correspond à la combustion des cycles aromatiques et à la formation de dioxyde de soufre. Cette dégradation est caractéristique des groupements sulfonates<sup>[4-9]</sup>. De plus, à 800°C, des résidus inorganiques correspondant à 60 % de la masse sont présents.

Le polystyrène sulfonate de sodium a été analysé par infrarouge. La Figure 84 présente le spectre infrarouge du polystyrène sulfonate de sodium après un séchage à l'étuve à 75°C pendant une nuit.



Figure 84 : Spectre infrarouge du PSSNa.

Le spectre du polymère est très proche de celui obtenu pour l'amorceur (cf. Chap. 1 : 3.2.1.2). Cependant, les bandes de vibration des liaisons S=O à 1250 cm<sup>-1</sup> et SO<sub>3</sub><sup>-</sup> valident la synthèse du polymère. Après un séchage à l'étuve pendant 72 heures, la bande située à 3500 cm<sup>-1</sup> diminue fortement. Cette observation montre qu'une forte proportion d'eau reste toujours présente dans le polymère même après une nuit de traitement thermique.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du produit purifié s'effectue dans le  $D_2O$  car le polymère n'est soluble que dans l'eau. L'allure du spectre obtenu confirme la formation d'un polymère. La présence de signaux de résonance larges et de fortes intensités est typique d'une analyse RMN <sup>1</sup>H réalisée sur un polymère (Figure 85).



Figure 85 : RMN <sup>1</sup>H du PSSNa dans D<sub>2</sub>O.

Les protons (a et h) portés par le cycle aromatique apparaissent dans la zone comprise entre 8 et 7,2 ppm. Les autres protons aromatiques (b et g) se situent entre 6 et 7 ppm. Le signal situé entre 1 et 2 ppm correspond aux protons (d et e) de la chaîne aliphatique. Le singulet localisé à 2,15 ppm est attribué aux protons de l'eau présente dans le polymère. Le proton (c) de la chaîne aliphatique situé juste avant la terminaison bromée apparaît à 5 ppm. La présence de brome déblinde fortement le signal.

La masse molaire aurait pu être calculée à partir de l'intégration du pic localisé à 5 ppm. Mais le fait que ce pic apparaisse au même endroit que le signal du solvant ( $D_2O$ ) empêche de réaliser une intégration juste. En outre, la largeur des raies allant jusqu'au chevauchement est due à la complexité structurale et à la lenteur des mouvements moléculaires. Ce phénomène rend délicat une détermination du degré de polymérisation (DPn) des chaînes à partir du spectre RMN <sup>1</sup>H du polystyrène sulfonate de sodium.

Ces analyses structurales permettent de mettre en évidence la présence du polystyrène sulfonate de sodium. Elles ont été complétées par des analyses telles que la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et l'analyse élémentaire (A.E) afin de déterminer la conversion, la masse molaire et l'indice de polymolécularité du polymère obtenu.

Un polystyrène sulfonate de sodium commercial, dont la masse molaire moyenne en poids est égale 70 000 g.mol<sup>-1</sup>, a servi de référence en chromatographie pour l'indice de polymolécularité. Le Tableau 14 récapitule les résultats obtenus grâce aux analyses élémentaires et à la chromatographie d'exclusion stérique.

Masse molaire	Mn (SEC)	Mw (SEC)	т	Mn (A.E)	Conversion
visée (g.mol <sup>-1</sup> )	$(g.mol^{-1})$	(g.mol <sup>-1</sup> )	Ip	(g.mol <sup>-1</sup> )	(%)
Réf PSSNa	37 400	70 000	1,9		
10 000	9 989	17 980	1,8	9 831	98
50 000	54 041	96 451	1,8	45 946	92
100 000	114 383	115 407	1,0	97 973	98

Tableau 14 : Masse molaire et conversion du PSSNa.

Le calcul de la conversion s'effectue à partir du taux massique de soufre dosé lors de l'analyse élémentaire. Les résultats mettent en évidence que la réaction de polymérisation est quantitative avec des taux de conversion allant de 92 à 98 %.

Les analyses réalisées par chromatographie d'exclusion stérique montre que le polystyrène sulfonate de sodium est bien obtenu avec trois masses molaires moyennes en nombre respectivement égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Cette analyse confirme le contrôle de la masse molaire lors de la synthèse par ATRP. En particulier, lorsque les fortes masses molaires sont atteintes l'indice de polymolécularité est extrêmement faible. Le contrôle des masses molaires est alors aussi bon que dans le cas de polymérisation anionique.

### 2.3 Conclusion

La réaction de polymérisation du styrène sulfonate de sodium s'opère en phase homogène. La conversion atteinte dépasse largement celle obtenue en phase hétérogène (60 vs 92-98 %). Le greffage du polymère à la surface des nanoparticules de platine peut à présent être engagé.

# 3 Fonctionnalisation chimique de la surface des nanoparticules de platine selon la voie 1

3.1 Post greffage du PSSNa à la surface des nanoparticules de platine (voie 1)

Ce type de réaction a été particulièrement étudié pour le greffage du polybithiophène<sup>[10]</sup> ou du polyoxypropylène-diamine<sup>[11]</sup> à la surface des nanoparticules de platine. Ces études ont permis de mettre en avant la possibilité de greffer des polymères à la surface des nanoparticules de platine. Dans le cas de cette thèse, la réaction de post greffage du polystyrène sulfonate de sodium est envisagée à partir des nanoparticules de platine synthétisées par les deux méthodes microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »*.

La Figure 86 représente la réaction de condensation à la surface des nanoparticules de platine. La réaction se déroule dans l'hexylamine à température ambiante pendant 12 heures. Des lavages à l'eau, par centrifugation, sont réalisés afin d'éliminer les polymères qui ne seraient pas greffés. Les nanoparticules de platine modifiées sont isolées après l'élimination des surnageants et sont séchées à l'étuve à 75°C pendant une nuit.



Figure 86 : Post greffage du polymère à la surface des nanoparticules de platine.

Le greffage s'effectue à partir de particules de Vulcan XC72/Pt ayant un taux de charge en platine de 40 % massique. Le greffage s'opère avec les trois polymères (PSSNa) de masses molaires théoriques moyennes en nombre respectivement égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour chaque masse molaire, le taux de greffage visé varie de 5 à 15 % massique. Le Tableau 15 regroupe les différentes conditions concernant le post greffage du PSSNa réalisé à partir des nanoparticules synthétisées par la méthode microémulsion *« water in oil »*.

Méthode de synthèse	Masse molaire polymère (g.mol <sup>-1</sup> )	Taux de greffage visé (% massique)	Référence
		5	P.G-WO 1
	10 000	10	P.G-WO 2
Microémulsion		15	P.G-WO 3
« <i>water in oil »</i> XC72/Pt Pt 40 %		5	P.G-WO 4
	50 000	10	P.G-WO 5
		15	P.G-WO 6
		5	P.G-WO 7
	100 000	10	P.G-WO 8
		15	P.G-WO 9

Tableau 15 : Récapitulatif des conditions de synthèse.

avec P.G-WO: Post greffage du polymère sur des nanoparticules synthétisés par la méthode microémulsion « water in oil ».

Les mêmes conditions ont été utilisées pour le post greffage du polymère à partir de

nanoparticules de platine synthétisées par la méthode « *instant method* ». Les matériaux sont référencés P.G-IM 1 à P.G-IM 9.

L'ensemble de ces travaux de synthèse a permis, à partir de cette voie de post greffage, de synthétiser une gamme de 18 matériaux. Le mode de synthèse des nanoparticules de platine, la longueur de la chaîne polymère et le taux de greffage sont autant de paramètres susceptibles d'influencer la réponse catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

# 3.2 Caractérisations du post greffage du PSSNa

## 3.2.1 Validation du greffage par XPS

Pour vérifier le greffage du polystyrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules de platine, des analyses XPS sont effectuées. Le Tableau 16 récapitule les résultats obtenus.

Méthodes de	Elément	Energie	Environnement
synthèse	chimique	de liaison (eV)	chimique
A partir de nanoparticules de Pt	Pt4f7/2	71,5	Pt
synthétisées par	,	74,3	
synthetisees par .		161,2	Pt-S
- microémulsion « <i>water in oil</i> »	S2p3/2	164	S-C <sub>arom</sub>
et		165,9	R-SO <sub>3</sub>
- « instant method »	N1s	399	N-C <sub>arom</sub>
	O1s	531,5	O-S

Tableau 16 : Résultats d'analyse XPS sur les matériaux obtenus par post greffage du PSSNa.

L'analyse met en évidence que le greffage du polystyrène sulfonate de sodium à la surface du platine ne dépend pas de la méthode de synthèse des nanoparticules. Le signal dédoublé caractéristique du platine apparaît. Le pic à 161,2 eV correspond au soufre lié au platine. Cette analyse confirme le greffage du polymère à la surface du platine par la formation d'une liaison entre le platine et le soufre. De plus, l'unique énergie de liaison à 399 eV pour l'atome d'azote met en évidence qu'il n'y a pas de phénomène d'oxydation.

# 3.2.2 Validation du greffage par l'analyse thermogravimétrique

La Figure 87 représente le thermogramme des matériaux obtenus après le post greffage du polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine obtenues par la synthèse microémulsion « *water in oil* ».



Figure 87 : Thermogramme du post greffage du PSSNa sur des nanoparticules de platine synthétisées par la méthode microémulsion « *water in oil* », en bleu : perte de masse du complexe, en rouge : dérivée par rapport à la masse du complexe, en rouge pointillé : dérivée par rapport à la masse de catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt.

Les allures des deux dérivées de perte de masse des matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa et de type Vulcan XC72/Pt sont complètement différentes l'une de l'autre. Notamment, trois pics entre 250 et 380°C caractéristiques du polystyrène sulfonate de sodium sont présents sur les thermogrammes relatifs aux catalyseurs à base de nanoparticules de platine modifiées. Ceci valide la présence de polymère à la surface des nanoparticules de platine.

Le mécanisme de dégradation des groupements fonctionnels du polystyrène sulfonate de sodium a été étudié en fonction du taux de greffage. Aucune différence n'est observée entre les thermogrammes obtenus pour les polymères de masses molaires moyennes en nombre (Mn) respectivement égales à 10 000 et 50 000 g.mol<sup>-1</sup>. La Figure 88 représente la dégradation des groupements chimiques pour les polymères de masses molaires moyennes en nombre égales à 10 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>.



Figure 88 : Influence de la masse molaire des polymères sur le mécanisme de dégradation.

Pour les polymères de faibles masses molaires moyennes en nombre (10 000 et 50 000 g.mol<sup>-1</sup>), les trois pics caractéristiques de la dégradation du polymère apparaissent au fur et à mesure que le taux de greffage augmente. Dans le cas des faibles taux de greffage (5 et 10 %), la dégradation du support et des noyaux aromatiques est prédominante par rapport aux autres processus de dégradation. Quelque soit le taux de greffage, ce phénomène est aussi visible pour les fortes masses molaires moyennes en nombre de polymère (100 000 g.mol<sup>-1</sup>).

La Figure 89 représente le thermogramme et le mécanisme de dégradation en fonction du taux de greffage pour les catalyseurs obtenus par post greffage du polymère sur des nanoparticules de platine synthétisées par la voie de synthèse *« instant method »*.



Figure 89 : Tenue thermique, en bleu : perte de masse du complexe, en rouge : dérivée par rapport à la masse du complexe, en rouge pointillé : dérivée par rapport à la masse de catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt et mécanisme de dégradation des matériaux en fonction du taux de greffage.

Le traitement des analyses permet d'aboutir aux mêmes conclusions que précédemment. La

méthode de synthèse des nanoparticules de platine n'a donc pas d'influence sur la stabilité thermique des catalyseurs.

De manière générale, la présence de platine entraîne une baisse des températures de dégradation. Ce phénomène a déjà été observé pour les matériaux obtenus par la voie de greffage « grafting from » (cf. Chap. 1 : 4.2.2).

3.2.3 Calcul du taux de post greffage du PSSNa à la surface des nanoparticules de platine Le taux de polymères greffés se calcule à partir du pourcentage massique de soufre présent dans le complexe catalytique ; ce dernier est déterminé par dosage au cours de l'analyse élémentaire du matériau. De plus, à partir des pourcentages massiques de polymères greffés et de platine, le nombre de moles de polymères par gramme de platine se calcule en utilisant l'équation suivante (Équation 38) :

$$n_{polymer} / g_{platine} = \frac{\frac{\%_{w} polymer}{\%_{w} platine}}{Mn_{polymer}}$$

Équation 38 : Nombre de moles de polymères par gramme de platine.

avec %w<sub>polymère</sub> : Pourcentage massique de polymère, %w<sub>platine</sub> : Pourcentage massique de platine, Mn<sub>polymère</sub> : Masse molaire moyenne en nombre du polymère.

Le Tableau 17 récapitule les résultats obtenus pour les matériaux obtenus par post greffage sur des nanoparticules synthétisées par la méthode microémulsion « *water in oil* ».

	5 % visé	10 % visé	15 % visé
10 000 g.mol <sup>-1</sup>	4 %	10 %	15 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	1,3×10 <sup>-5</sup>	3,3×10 <sup>-5</sup>	6×10 <sup>-5</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,4×10 <sup>-5</sup>	3,3×10 <sup>-5</sup>	6×10 <sup>-5</sup>
50 000 g.mol <sup>-1</sup>	5 %	7 %	12 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	2,9×10 <sup>-6</sup>	4,2×10 <sup>-6</sup>	8,6×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	2,9×10 <sup>-6</sup>	6,7×10-6	1,2×10 <sup>-5</sup>
100 000 g.mol <sup>-1</sup>	4 %	5 %	6 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	1,3×10 <sup>-6</sup>	1,4×10-6	1,8×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,4×10 <sup>-6</sup>	3,3×10 <sup>-6</sup>	6×10 <sup>-6</sup>

 Tableau 17 : Densité de greffage du PSSNa par post greffage à la surface de nanoparticules de platine synthétisées par la méthode microémulsion « water in oil ».

La Figure 90 représente le taux greffage obtenu en fonction du taux de greffage visé, pour chaque polymère.



Figure 90 : Pourcentage de greffage obtenu en fonction du pourcentage de greffage visé.

Ces résultats montrent la très forte influence de la longueur de la chaîne polymère sur le taux de greffage à la surface des nanoparticules de platine. Le contrôle du greffage est assuré pour les faibles masses molaires. L'encombrement stérique et la mobilité des chaînes polymères dépendent de la longueur de la chaîne polymère. Ces caractéristiques physiques limitent le greffage à la surface des nanoparticules de platine. Ainsi, plus la masse molaire est importante, plus il est difficile d'atteindre le greffage visé.

Les mêmes analyses sont effectuées sur les complexes catalytiques obtenus par post greffage du polymère sur des nanoparticules de platine synthétisées par la voie de synthèse *« instant method »* (Tableau 18 et Figure 91).

	5 % visé	10 % visé	15 % visé
10 000 g.mol <sup>-1</sup>	4 %	10 %	15 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	1,3×10 <sup>-5</sup>	3,3×10 <sup>-5</sup>	6×10 <sup>-5</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,4×10 <sup>-5</sup>	3,3×10 <sup>-5</sup>	6×10 <sup>-5</sup>
50 000 g.mol <sup>-1</sup>	4 %	10 %	15 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	2,5×10 <sup>-6</sup>	6,7×10 <sup>-6</sup>	1,2×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	2,9×10 <sup>-6</sup>	6,7×10 <sup>-6</sup>	1,2×10 <sup>-5</sup>
100 000 g.mol <sup>-1</sup>	5,2 %	5,8 %	7,5 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	1,5×10 <sup>-6</sup>	1,7×10-6	2,3×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,4×10 <sup>-6</sup>	3,3×10 <sup>-6</sup>	6×10-6

 Tableau 18 : Densité de greffage du PSSNa par post greffage à la surface de nanoparticules de platine synthétisées par la méthode

 « instant method ».



Figure 91 : Pourcentage de greffage obtenu en fonction du pourcentage de greffage visé.

Dans le cas du greffage sur des nanoparticules obtenues par la synthèse *« instant method »*, la maîtrise du greffage est obtenue jusqu'à des masses molaires moyennes en nombre (Mn) de polymères égales à 50 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour les fortes masses molaires moyennes en nombre (100 000 g.mol<sup>-1</sup>) et à partir de 10 % de greffage, l'encombrement stérique et le manque de mobilité des chaînes limitent le greffage du polymère à la surface des nanoparticules de platine.

Ces résultats montrent également que le greffage du polystyrène sulfonate de sodium est mieux maîtrisé dans le cas où les nanoparticules sont synthétisées par la voie de synthèse *« instant method »*. Lorsque les nanoparticules de platine sont synthétisées par la méthode microémulsion *« mater in oil »*, les traces de Brij<sup>®</sup>30 encore adsorbées à la surface sont susceptibles de bloquer les sites sur lesquels le polymère peut se greffer. A contrario, les nanoparticules de platine obtenues par la méthode *« instant method »* sont particulièrement propres car, lors de la synthèse, aucun tensio-actif n'est utilisé. L'absence d'impuretés adsorbées à la surface du platine facilite ainsi le greffage du polystyrène sulfonate de sodium, ce qui explique les meilleurs taux de greffage.

#### 3.3 Conclusion

Le post greffage du polystyrène sulfonate de sodium est réalisable à la surface des nanoparticules de platine synthétisées par les méthodes microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »*. Le greffage est obtenu avec du polystyrène sulfonate de sodium de différentes masses molaires moyennes en nombre respectivement égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour chaque

polymère, le taux de greffage varie de 5 à 15 %. Les différentes synthèses ont permis d'obtenir une première gamme de 18 matériaux. L'ensemble des caractérisations montre que le polystyrène sulfonate de sodium est présent à la surface des nanoparticules de platine. L'analyse XPS confirme la formation de la liaison platine-soufre. Le contrôle du greffage dépend de la longueur de la chaîne polymère, du taux de greffage visé et surtout de la méthode de synthèse des nanoparticules de platine. Enfin, les matériaux sont stables jusqu'à 120°C ce qui permet d'envisager leur utilisation en pile à combustible du type PEMFC.

# 4 Fonctionnalisation chimique des nanoparticules de platine par le polystyrène sulfonate de sodium via le greffage *in situ* (voie 2)

Le greffage *in situ* consiste à greffer le polymère pendant la synthèse des nanoparticules de platine. Ce greffage a particulièrement été étudié sur des nanoparticules de platine non supportées sur carbone. Les travaux de Zhang et coll.<sup>[12]</sup> ont mis en évidence le greffage du poly('butyl acrylate)-*b*-polystyrène. Kim et coll.<sup>[13]</sup> et Chen et coll.<sup>[14]</sup> ont étudié ce type de greffage lors de la synthèse « polyol » des nanoparticules de platine avec comme polymères utilisés le polystyrène, le poly(*N*-vinylformamide), le poly(*N*-vinylacétamide) ou le poly(*N*-vinylisobutyramide).

Lors de ces travaux de thèse, la faisabilité de la méthode de greffage *in situ* a tout d'abord été étudiée sur le platine seul en s'inspirant des travaux des Perez et coll.<sup>[15]</sup>. Ensuite, le travail a consisté à transposer la méthode sur le système VulcanXC72/Pt au travers des synthèses microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »*.

## 4.1 Etude modèle sur des nanoparticules de platine non supportées

#### 4.1.1 Synthèse

La réaction de greffage du polystyrène sulfonate de sodium s'effectue dans les conditions définies par Perez et coll.<sup>[15]</sup> pour le greffage de la 4*-p*-mercaptoaniline. La Figure 92 représente le greffage *in situ* du polymère lors de la synthèse des nanoparticules de platine non supportées sur carbone.



Figure 92 : Greffage in situ pendant la synthèse de nanoparticules non supportées.

Le polymère, dissous préalablement dans l'eau, est introduit juste après la réduction du sel de platine, ce qui empêche la floculation des nanoparticules de platine. Comme pour les autres méthodes, c'est le caractère iono-covalent de la liaison platine-soufre qui est mis en jeu pour assurer le greffage du polystyrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules de platine.

#### 4.1.2 Validation du greffage à la surface des nanoparticules de platine non supportées

#### 4.1.2.1 Analyse infrarouge et RMN <sup>1</sup>H solide

L'absence de support carboné permet d'utiliser l'infrarouge et la RMN comme techniques de caractérisation. La Figure 93 représente le spectre infrarouge des nanoparticules de platine modifiées par le polystyrène sulfonate de sodium pendant leur synthèse.



Figure 93 : Spectre infrarouge des catalyseurs non supportés obtenus par greffage in situ du polymère.

La présence de platine modifie l'allure des bandes de vibration des liaisons. Les raies apparaissent alors plus intenses et mieux définies. Par exemple, celles situées à 3700 et 3000 cm<sup>-1</sup> sont à présent visibles, indépendamment l'une de l'autre, alors que pour le polymère seul, elles sont réunies en une seule bande. L'apparition des bandes de vibration de liaison caractéristiques du polystyrène sulfonate de sodium valide la présence de polymères à la surface du platine.

La Figure 94 représente les spectres protons en RMN <sup>1</sup>H solide du polymère seul et du polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine.



Figure 94 : Spectre RMN solide <sup>1</sup>H des nanoparticules de platine non supportées sur carbone modifiées par le PSSNa.

La comparaison des deux spectres met en évidence des différences comme la présence d'un pic centré à 1 ppm qui apparaît dès lors que le polymère est greffé à la surface du platine. Le même spectre est obtenu avec les catalyseurs synthétisés par la voie de greffage *« grafting from »*. Les deux voies de greffage *« grafting from »* et *« grafting onto »* conduisent donc au même matériau (cf. Chap.1 : 4.2.2).

#### 4.1.2.2 Analyses thermogravimétrique et élémentaire

Le profil thermique obtenu est identique à celui acquis pour les matériaux synthétisés par la méthode « *grafting from* ». A 800°C, le pourcentage massique de résidus inorganiques et de platine métallique s'élève à 73 %. Dans cette synthèse, le taux de greffage visé est de 25 %. Le pourcentage de soufre présent dans le matériau permet d'évaluer le greffage obtenu à 23 %. Le greffage est donc réalisé avec un rendement de 92 %.

L'ensemble des caractérisations confirme la faisabilité de greffer directement le polystyrène sulfonate de sodium pendant la synthèse des nanoparticules de platine.
# 4.2 Greffage *in situ* du PSSNa pendant la synthèse des nanoparticules de platine supportées sur carbone (voie 2)

Cette seconde voie de greffage par la méthode « *grafting onto* » s'inspire de la synthèse développée pour le greffage *in situ* de l'amorceur (cf. Chap. 1 : 3.2.2). L'objectif est de modifier les synthèses microémulsion « *water in oil* » et « *instant method* » pour assurer le greffage du polystyrène sulfonate de sodium pendant la synthèse des nanoparticules de platine.

#### 4.2.1 Greffage du PSSNa pendant la synthèse microémulsion « water in oil »

La Figure 95 représente le greffage du polystyrène sulfonate de sodium pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » des nanoparticules de platine.



Figure 95 : Greffage in situ du PSSNa pendant la synthèse microémulsion « water in oil » des nanoparticules de platine.

L'ajout du polystyrène sulfonate de sodium s'effectue juste après la réduction du sel de platine par le borohydrure de sodium. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure. Le Vulcan XC72 est ajouté sous une agitation vigoureuse pour obtenir une bonne répartition des nanoparticules de platine sur le support<sup>[16]</sup>. Le catalyseur est tout d'abord lavé abondamment à l'acétone, puis avec un mélange eau/acétone et enfin à l'eau. Le nettoyage à l'eau permet, d'une part, d'éliminer le Brij<sup>®</sup>30 adsorbé à la surface des nanoparticules de platine, et, d'autre part, de dissoudre le polymère qui ne s'est pas greffé à la surface des nanoparticules de platine. Le catalyseur à base de nanoparticules de platine est ensuite récupéré par filtration et séché à l'étuve à 75°C pendant une nuit.

Le greffage du polymère a été effectué dans les mêmes conditions que pour le post greffage, c'est-à-dire à partir des trois polymères de masses molaires moyennes en nombre différentes et avec des taux de greffage visé variant de 5 à 15 % massique. Le Tableau 19 récapitule les masses molaires moyennes en nombre et les taux de greffage du polystyrène sulfonate de sodium utilisés lors de la synthèse.

Méthode de synthèse	Masse molaire polymère (g.mol <sup>-1</sup> )	Taux de greffage visé (% massique)	Référence
		5	G.S-WO 1
	10 000	10	G.S-WO 2
Microsmulsion water in		15	G.S-WO 3
oil	oil C72/Pt	5	G.S-WO 4
XC72/Pt		10	G.S-WO 5
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{1} \frac{1}{1}$		15	G.S-WO 6
		5	G.S-WO 7
	100 000	10	G.S-WO 8
		15	G.S-WO 9

Tableau 19 : Conditions pour le greffage du PSSNa pendant la synthèse microémulsion « water in oil ».

avec G.S-WO: Greffage in situ du polymère pendant la synthèse microémulsion « water in oil » des nanoparticules de platine.

#### 4.2.2 Greffage du PSSNa pendant la synthèse « instant method »

La synthèse des nanoparticules de platine par la méthode « *instant method* » présente l'avantage de ne pas utiliser de tensio-actif, ce qui permet d'obtenir des nano objets particulièrement propres. Cependant, la présence d'un polymère au cours de la synthèse pourrait soit jouer le rôle de tensio-actif soit servir de ligands organiques. L'intérêt ici est qu'il serve de ligand. La Figure 96 représente le greffage du polystyrène sulfonate de sodium lors de la synthèse « *instant method* ».



Figure 96 : Greffage in situ du PSSNa pendant la synthèse « instant method » des nanoparticules de platine.

Lors de cette synthèse, le polymère est introduit dès le début de la réaction. Le mélange réactionnel est agité pendant 6 heures à 60°C en milieu basique (pH 9-10). La réduction du sel en nanoparticule de platine s'effectue avec une solution de borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) refroidie. Le catalyseur est nettoyé abondamment à l'eau afin d'éliminer le polymère qui ne s'est pas greffé à la surface des nanoparticules de platine. Il est ensuite récupéré par filtration puis séché à l'étuve à 75°C pendant une nuit.

La réaction s'effectue dans différentes conditions :

- Trois polymères de masses molaires moyennes en nombre théoriques variables (10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>).
- > Pour chaque polymère, le taux de greffage visé est de 5, 10 et 15 % massique.

# 4.3 Validation du greffage

La caractérisation du greffage s'effectue par une analyse XPS. Le Tableau 20 récapitule les résultats obtenus sur les matériaux pour lesquels le greffage du polymère s'opère pendant la synthèse des nanoparticules de platine.

Méthodes de synthèse	Eléments chimiques	Energie de liaison (eV)	Environnement chimique
- Pendant la synthèse microémulsion « <i>water in</i>	Pt4f7/2	71,5	Pt
ail »		161,2	Pt-S
et	S2p3/2	164	S-C <sub>arom</sub>
- Pendant la synthèse		165,9	R-SO <sub>3</sub>
« instant method »	N1s	399	N-C <sub>arom</sub>
	O1s	531,5	O-S

Tableau 20 : Résultats XPS pour les matériaux obtenus par greffage in situ du PSSNa.

Les résultats mettent en avant que le greffage du polystyrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules de platine s'opère par formation d'une liaison platine-soufre. La méthode de synthèse n'a pas d'influence sur la formation de la liaison. Mais elle peut néanmoins être un paramètre important pour le contrôle du greffage.

Des analyses thermiques sur les matériaux obtenus par le greffage du polystyrène sulfonate de sodium lors de la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine ont été effectuées pour étudier le domaine de stabilité (Figure 97).



Figure 97 : Thermogramme des matériaux obtenus par greffage in situ du PSSNa pendant la synthèse microémulsion « water in oil ».

Sur le thermogramme, la première perte de masse correspond au départ de Brij<sup>®</sup>30. Elle représente 10 % de la masse totale. Le nettoyage à l'eau n'a pas suffit pour éliminer le tensio-actif adsorbé à la surface des nanoparticules de platine. Ce phénomène semble être dû à la présence du polystyrène sulfonate qui piège le Brij<sup>®</sup>30. Un traitement thermique est donc nécessaire pour éliminer le Brij<sup>®</sup>30 adsorbé à la surface des nanoparticules de platine<sup>[17, 18]</sup>.

La Figure 98 représente le thermogramme obtenu après un traitement thermique à 135°C pendant 12 heures. Après ce traitement thermique, la proportion de Brij<sup>®</sup>30 passe de 10 à 1 % massique.



Figure 98 : Thermogramme obtenu après un traitement thermique à 140°C.



La stabilité thermique des matériaux synthétisés par la méthode « *instant method* » a également été évaluée (Figure 99).

Figure 99 : Thermogramme des matériaux obtenus par greffage *in situ* du PSSNa pendant la synthèse *« instant method »*, en bleu : perte de masse du complexe, en rouge : dérivée par rapport à la masse du complexe, en rouge pointillé : dérivée par rapport à la masse de catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt.

La première perte de masse correspond à de l'eau encore présente dans le complexe. Elle est évaluée à 3 % de masse totale. Entre 100 et 200°C, il n'y a aucune dégradation. L'absence de tensio-actif lors de la synthèse permet d'obtenir des nanoparticules particulièrement propres. Un traitement thermique n'est donc pas nécessaire. Si on compare les dérivés des thermogrammes des matériaux du type Vulcan XC72/Pt et du type Vulcan XC72/Pt/Polymère synthétisés pendant la synthèse *« instant method »*, une différence du profil thermique est observée. Pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt, un pic correspondant à la combustion du support apparaît entre 350 et 500°C. Quand le polymère est greffé, ce pic se retrouve au sein d'un ensemble de pics caractéristiques du polystyrène sulfonate de sodium.

Pour les deux méthodes de synthèse, le taux de greffage du polystyrène sulfonate de sodium est déterminé à partir du pourcentage massique de soufre présent dans les matériaux. A partir de ce taux et compte tenu du pourcentage de platine, le nombre de moles de polymères par gramme de platine est déterminé en utilisant l'Équation 38.

Le Tableau 21 et la Figure 100 récapitule les résultats obtenus pour le greffage du polymère lors de la synthèse microémulsion « *water in oil* ».

	5 % visé	10 % visé	15 % visé
10 000 g.mol <sup>-1</sup>	3 %	10 %	15 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	9,7×10 <sup>-6</sup>	2,5×10 <sup>-5</sup>	3,8×10 <sup>-5</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,2×10 <sup>-5</sup>	2,5×10 <sup>-5</sup>	3,8×10 <sup>-5</sup>
50 000 g.mol <sup>-1</sup>	3 %	10 %	12 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	1,6×10 <sup>-6</sup>	5,0×10 <sup>-6</sup>	6,6×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	2,5×10 <sup>-6</sup>	5,0×10 <sup>-6</sup>	7,5×10 <sup>-6</sup>
100 000 g.mol <sup>-1</sup>	3 %	9 %	11 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	6,6×10 <sup>-7</sup>	2,3×10 <sup>-6</sup>	3,2×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,2×10 <sup>-6</sup>	2,5×10 <sup>-6</sup>	3,8×10 <sup>-6</sup>

Tableau 21 : Taux et densité de greffage du PSSNa lors de la synthèse microémulsion « water in oil ».



Figure 100 : Taux de greffage obtenu en fonction du taux de greffage visé lors du greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion *« water in oil ».* 

Le greffage du polystyrène sulfonate de sodium de masse molaire égale à 10 000 g.mol<sup>-1</sup> réalisé pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* est contrôlé. Pour les polymères possédant une masse molaire moyenne en nombre théorique plus élevée (50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>), le contrôle du greffage est relativement bien assuré jusqu'à 10 % massique. D'après cette analyse, le polystyrène sulfonate de sodium se greffe de manière contrôlée à la surface des nanoparticules de platine pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »*, et ce malgré la présence de Brij<sup>®</sup>30. Les rendements de greffage varient entre 60 à 100 %.

	5 % visé	10 % visé	15 % visé
10 000 g.mol <sup>-1</sup>	2 %	3 %	3 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	4,2×10 <sup>-6</sup>	7,2×10 <sup>-6</sup>	6,5×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,2×10 <sup>-5</sup>	2,5×10 <sup>-5</sup>	3,8×10 <sup>-5</sup>
50 000 g.mol <sup>-1</sup>	5 %	10 %	15 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	2,2×10 <sup>-6</sup>	4,8×10 <sup>-6</sup>	7,5×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	2,5×10 <sup>-6</sup>	5,0×10 <sup>-6</sup>	7,5×10 <sup>-6</sup>
100 000 g.mol <sup>-1</sup>	2 %	10 %	13 %
Densité de greffage (mol de poly/gPt)	5,8×10 <sup>-7</sup>	2,5×10-6	3,7×10 <sup>-6</sup>
Densité de greffage max (mol de poly/gPt)	1,2×10 <sup>-6</sup>	2,5×10 <sup>-6</sup>	3,8×10 <sup>-6</sup>

Le Tableau 22 et la Figure 101 récapitulent les résultats obtenus pour le greffage du polymère lors de la synthèse « *instant method »*.

Tableau 22 : Taux et densité de greffage du PSSNa lors de la synthèse « instant method ».



Figure 101 : Taux de greffage obtenu en fonction du taux de greffage visé lors du greffage *in situ* pendant la synthèse *« instant method ».* 

Contrairement aux autres méthodes de greffage, la synthèse « *instant method* » ne favorise pas le greffage de polymères de masse molaire moyenne en nombre théorique égale à 10 000 g.mol<sup>-1</sup>.

# 4.4 Observation microscopique des complexes

La caractérisation des matériaux par microscopie électronique en transmission permet d'avoir une image représentative des matériaux à différentes échelles. Les clichés obtenus mettent en avant, d'une part, la répartition des nanoparticules de platine sur le support carboné, et, d'autre part, la présence de la couronne organique greffée.

La Figure 102 représente les clichés des matériaux obtenus par greffage *in situ* du polystyrène sulfonate de sodium pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »*. Les images sont réalisées après le traitement thermique des matériaux pour s'assurer que ce qui est visible en microscopie soit bien du polymère et non du Brij<sup>®</sup>30.



Figure 102 : Clichés MET du greffage du PSSNa pendant la synthèse microémulsion « water in oil ».

Les clichés obtenus mettent en avant une bonne dissémination des nanoparticules de platine sur le support carboné. La présence de la couronne organique ne limite pas cette étape de formation des nanoparticules de platine au cours de la synthèse microémulsion *« water in oil »*. Des agglomérats de particules de platine sont tout de même présents. Ils compliquent le calcul de la taille des nanoparticules de platine. Plus le grossissement augmente, plus une image précise du greffage du polystyrène sulfonate de sodium peut être obtenue. D'ailleurs, à partir d'un grossissement égal à 600 000, la présence de la couronne organique est visible. Il apparaît nettement que le polymère enrobe les nanoparticules de platine. La Figure 103 représente les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus par greffage du polystyrène sulfonate de sodium pendant la synthèse « *instant method »*.



Figure 103 : Clichés MET du greffage du PSSNa pendant la synthèse « instant method ».

Les images obtenues mettent en évidence une mauvaise dissémination des nanoparticules de platine sur le support carboné. Différents types de région sont visibles, soit seul le carbone est présent soit les nanoparticules de platine se sont agglomérées les unes aux autres. Ceci peut être dû à la présence du polymère dans le milieu réactionnel avant que le sel de platine ne soit réduit en nanoparticules métalliques. Au cours de la réduction, le polymère va alors entraîner la floculation des nanoparticules.

Plusieurs modifications du protocole de synthèse ont été envisagées pour pallier ce phénomène. La première voie envisagée est basée sur l'ajout du polystyrène sulfonate de sodium après la réduction de sel de platine. Mais dans ce cas, lors de l'addition du polymère, les nanoparticules de platine seront déjà déposées sur le support ce qui limite les sites de greffage. La seconde méthode serait dans un premier temps de réduire le sel de platine, puis d'introduire le polymère et enfin d'ajouter le carbone. Cependant, dans ce cas, l'imprégnation en voie liquide du support par les nanoparticules de platine ne semble pas possible. En effet, un changement de morphologie et une dégradation précoce des nanoparticules de platine peuvent être entraînés par le chauffage du mélange réactionnel pendant 6 heures à 60°C.

## 4.5 Conclusion sur le greffage *in situ* du PSSNa (voie 2)

Le greffage *in situ* (voie 2) du polystyrène sulfonate de sodium lors des synthèses microémulsion « *water in oil* » et « *instant method* » a permis d'obtenir une autre gamme de 18 matériaux. Ces deux méthodes se différencient par leurs conditions de synthèse. La méthode microémulsion « *water in oil* » nécessite d'utiliser un tensio-actif et le polymère est introduit après la réduction du sel de platine. La méthode « *instant method »*, quant à elle, ne requiert pas l'utilisation de tensio-actif et le polymère est ajouté dès le début de la réaction.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour caractériser le greffage. L'analyse XPS a confirmé le greffage du polystyrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules par l'intermédiaire d'une liaison platine-soufre.

L'analyse thermogravimétrique des matériaux a mis en évidence qu'il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique pour éliminer le Brij<sup>®</sup>30 adsorbé à la surface lors du greffage du polymère pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »*, tandis que pour la synthèse *« instant method »*, les nanoparticules de platine obtenues sont propres.

De manière générale, dans les deux méthodes développées, le greffage est contrôlé. Les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission mettent en avant que des agglomérats de nanoparticules de platine se forment lors du greffage du polystyrène sulfonate de sodium pendant la synthèse *« instant method »*. Ceci entraîne une mauvaise répartition des nanoparticules de platine sur le support carboné. En revanche pour la synthèse microémulsion *« water in oil »*, les nanoparticules de platine sont relativement bien réparties.

#### 5 Conclusion sur la voie de greffage « grafting onto »

Le principe du greffage « grafting onto » consiste à synthétiser le polystyrène sulfonate de sodium avant de le condenser à la surface des nanoparticules de platine. Deux voies ont été examinées. Elles se différencient par le moment où est ajouté le polystyrène sulfonate de sodium. La première voie, appelée « post greffage », consiste à greffer le polymère après la synthèse de nanoparticules de platine. La seconde méthode voie, appelée « greffage *in situ* », est basée sur le greffage du polymère pendant la synthèse des nanoparticules de platine.

Le polystyrène sulfonate de sodium a été synthétisé par la méthode de polymérisation ATRP en phase homogène. Le polystyrène sulfonate de sodium a été obtenu avec un excellent contrôle de la polymérisation. Il a été synthétisé avec trois masses molaires moyennes en nombre différentes, respectivement égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Les conversions obtenues pour ces polymères varient de 92 à 98 %.

La voie 1, appelée post greffage, consiste à greffer le polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine préalablement synthétisées par les deux méthodes microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »*. Les pourcentages massiques de platine et de particules de carbone sont respectivement égaux à 40 et 60 %. Le greffage est obtenu avec du polystyrène sulfonate de sodium de différentes masses molaires moyenne en nombre théorique (Mn), respectivement

égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour chaque polymère, le taux de greffage varie de 5 à 15 %. Les différentes synthèses ont permis d'obtenir une première gamme de 18 matériaux.

La voie 2, appelée greffage *in situ*, consiste à greffer le polystyrène sulfonate de sodium pendant les synthèses microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »*. Le greffage a été réalisé avec des polymères pour lesquels les masses molaires moyennes en nombre (Mn) sont égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>et le taux de greffage varie de 5 à 15 %. Cette méthode de greffage *« grafting onto »* conduit à synthétiser 36 matériaux.

L'analyse XPS a mis en évidence que, pour les deux voies, le greffage du polymère s'effectue par formation d'une liaison platine-soufre entre les atomes de platine de surface des nanoparticules et le soufre issus du disulfure du polymère.

Le contrôle du greffage a pu être vérifié par le dosage des éléments lors de l'analyse élémentaire des matériaux. Pour le post greffage, cette analyse a mis en évidence que la longueur de la chaîne polymère et la méthode de synthèse des nanoparticules de platine ont une influence sur le greffage du polymère. Le greffage est favorisé et contrôlé à partir de nanoparticules de platine synthétisées par la synthèse *« instant method »* et avec de faibles masses molaires de polymère (10 000 g.mol<sup>-1</sup>). Pour le greffage *in situ*, le greffage est contrôlé lors des deux méthodes de synthèse : microémulsion *« water in oil »* et *« instant method »*. Cependant, le greffage pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* nécessite un traitement thermique afin d'éliminer le Brij<sup>®</sup>30 adsorbé à la surface des particules.

Les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la présence d'agglomérats de nanoparticules de platine formés lors de la modification chimique de la surface pendant la synthèse *« instant method »*. Ces agglomérats pourraient entraîner une perte des performances catalytiques. A contrario, lors du greffage *in situ* du polymère pendant la synthèse microémulsion *« mater in oil »*, les nanoparticules de platine sont bien réparties sur le support carboné. A fort grossissement, la couronne organique est visible autour des nanoparticules de platine.

L'étude par ATG a mis en avant la stabilité thermique des matériaux jusqu'à 120°C. L'utilisation de ces complexes comme catalyseurs pour une application telle que la pile à combustible du type PEMFC est donc tout à fait envisageable.

## 6 Partie expérimentale

Polystyrène sulfonate de sodium



Dans un bicol muni d'un barreau aimanté préalablement séché par des cycles vide/argon, le styrène sulfonate de sodium est dissous (cf. Tableau 23) dans un mélange eau/méthanol (3/1) sous flux d'argon. La bipyridine (115 mg, 0,73 mmol, 8 éq.) et le chlorure de cuivre (36,4 mg, 0,37 mmol, 4 éq.) sont ensuite additionnés. Enfin sous argon l'amorceur (50 mg, 0,1 mmol, 1 éq.) est ajouté au mélange réactionnel. La réaction de polymérisation est conduite pendant 20 h à 45°C sous flux d'argon. La réaction est stoppée par une mise à l'air du ballon. Le solution est tout d'abord filtrée sur silice afin d'éliminer le chlorure de cuivre. Puis le produit est obtenu en éliminant l'eau à l'évaporateur rotatif sous vide. Le polymère est ensuite précipité dans un mélange acétone/méthanol, filtré puis séché à l'étuve. Le Tableau 23 récapitule les quantités de matière et les rendements obtenus en fonction des masses molaires de polymère visées.

masse molaire	masse de	nbre de moles de	nbre d'équivalents de	Conversion
visée (g.mol <sup>-1</sup> )	monomère (g)	monomère (mmol)	monomère	(%)
10 000	0,8	4,2	46	98
50 000	4,3	21	230	92
100 000	8,7	42	460	98

Tableau 23 : Quantité de matière du styrène sulfonate de sodium et conversion.

**RMN** <sup>1</sup>**H** (200,13 MHz,  $D_2O$ )  $\delta$  8-7,2 (m,  $H_{arom}$ ), 7-6 (m,  $H_{arom}$ ), 1-2 (m,  $CH_3$  et  $CH_2$ ) ppm ; Infrarouge : 3300 (N-H), 1650 (C=C<sub>arom</sub>), 1550 (C=O), 1086 (C-S), 570 (C-Br) cm<sup>-1</sup> ; Analyse élémentaire : C 39,4, H 4,3, Br 21, N 3,8, O 10,3, S 15,1, Na 6,1 %. Greffage du polystyrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules de platine



> Par post greffage du PSSNa à la surface des nanoparticules de platine

Dans un ballon muni d'un barreau aimanté le catalyseur à base de nanoparticules de platine est mis en suspension dans 10 mL d'hexylamine. Le ballon est placé 30 min au bain à ultrason afin que la suspension de catalyseurs soit homogène. Le polystyrène sulfonate de sodium est dissous dans l'eau puis ajouté. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h. Le catalyseur à base de nanoparticules de platine modifiées est ensuite lavé et récupéré par des cycles de précipitation/centrifugation, puis séché une nuit à l'étuve à 75°C.

C-Pt (mg)	95	90	85
PSSNa (mg)	10	20	30

Tableau	24	:	Masses	introduites.

> Par greffage *in situ* du PSSNa à la surface des nanoparticules de platine

#### Sur des nanoparticules non supportées sur carbone

Dans un ballon de 20 mL muni d'un barreau aimanté, le sel de platine  $PtCl_4$  (100 mg, 0,3 mmol, 1 éq.) est dissous dans 25 mL d'hexylamine (solution1). Dans un ballon de 50 mL muni d'un barreau aimanté, le borohydrure de sodium NaBH<sub>4</sub> (101 mg, 2,67 mmol, 9 éq.) est dissous dans 14 mL d'un mélange eau/méthanol (50/50). Une fois NaBH<sub>4</sub> dissous, 7 mL d'hexylamine sont ajoutés dans le ballon (solution 2). Dans un ballon de 25 mL muni d'un barreau aimanté, le polystyrène sulfonate de sodium (330 mg) est dissous dans 10 mL d'un mélange eau/hexylamine (50/50).

La solution 2 est ajoutée à la solution 1. En quelques secondes, la solution passe de l'orange intense au noir ce qui est signe de la réduction du sel de platine et de la formation de nanoparticules. La solution est agitée pendant 5 min et la solution 3 est ajoutée au mélange

réactionnel. La solution est ensuite agitée pendant 30 min. Avant de transférer la solution dans une ampoule à décanter, 70 mL d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel. Les nanoparticules de platine sont lavées plusieurs fois à l'eau. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif jusqu'à obtenir un volume réduit à 3-4 mL. Les nanoparticules sont dispersées dans 15 mL d'éthanol et le polymère (330 mg) est ajouté. La réaction est portée sous agitation pendant 12 h. Les nanoparticules sont récupérées par 8 cycles précipitation/centrifugation, puis placées à l'étuve à 75°C pendant une nuit.

#### Par la méthode microémulsion « water in oil »

La réaction est menée en parallèle dans deux réacteurs. Dans chaque réacteur verser l'heptane (18,71 g, 186,6 mmol) et le Brij<sup>®</sup> 30 (5,30 g, 14,62 mmol). Le sel de platine (275 mg, 0,212 mmol, 1 éq.) est dissous dans 2,5 ml d'eau milliQ. Ajouter dans chaque réacteur 1 mL de la solution métallique puis agiter de façon à former une microémulsion. La solution est laissée au repos pendant 15 à 20 min. Le borohydrure de sodium (116 mg, 3,1 mmol, 15 éq.) est ajouté par moitié dans chaque réacteur. La solution passe de l'orange au noir intense. Bien agiter et l'autre moitié est additionnée. Le mélange réactionnel est agité manuellement puis laissé au repos pendant 30 min. La réaction de réduction est terminée quand il n'y a plus de dégagement gazeux. Le polymère préalablement dissous est ajouté dans chaque réacteur. Les réacteurs sont placés sous agitation pendant 1 h. Les deux réacteurs sont réunis dans un bécher recouvert de papier aluminium puis placé au bain à ultrason pendant 10 min. Le carbone Vulcan XC72 est ajouté. Le mélange réactionnel est remis au bain à ultrason pendant 30 min. Une fois le bécher sorti du bain à ultrason de l'acétone est ajouté (1 volume de microémulsion = 1 volume d'acétone). La solution est laissée au repos quelques minutes puis elle est filtrée sur une membrane PVDF hydrophile Durapore (0,22 µm, GVWP 04700) sous vide. La filtration est réalisée par cycle : 3×30 mL d'acétone, 3×30 mL d'acétone/eau (50/50), 3×30 mL d'eau. Puis par des séries (au moins trois) 2×30 mL d'acétone, 1×30 mL d'acétone/eau (50/50), 2×30 mL d'eau. Le catalyseur à base de nanoparticules modifiées est placé une nuit à l'étuve à 75°C.

XC 72 (mg)	110	100	90
PSSNa (mg)	20	40	60
77.1.1. 05	M	1 1	

Tableau 25 : Masses introduites.
----------------------------------

#### Par la méthode « instant method »

Le sel de platine (259 mg, 0,50 mmol, 1 éq.) est dissous dans10 mL d'eau milliQ. Dans un ballon

de 100 mL muni d'un barreau aimanté, le carbonate de lithium (111 mg, 1,5 mmol, 3 éq.) est dissous dans 30 mL d'eau milliQ. Le carbone est introduit (146 mg). La solution métallique et le polystyrène sulfonate de sodium dissous dans l'eau sont ajoutés au mélange réactionnel. Pour obtenir une concentration finale de 10 mmol.L<sup>-1</sup> en métal, 10 mL d'eau sont additionnés. Le pH du mélange est ajusté entre 9 et 10 par ajout de carbonate de lithium. Le mélange réactionnel est agité à 500 tr.min<sup>-1</sup> pendant 6 h à 60°C. Après 6 h de réaction, la réduction est réalisée avec une solution froide à 100 mmol.L<sup>-1</sup> de borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) (19 mg, 0,5 mmol, 1 éq.). La réduction est réalisée sous flux contrôlé grâce à une pompe dont le débit est fixé à 0,15 mL.min<sup>-1</sup>. Une fois revenue à température ambiante, la solution est filtrée sous vide puis lavée trois fois à l'eau milliQ. Le catalyseur à base de nanoparticules modifiées est récupéré puis séché une nuit à l'étuve à 75°C.

PSSNa (mg)	20	40	60
Tableau 26 :	Masses it	ntroduites.	

# **Références bibliographiques :**

- [1] Matyjaszewski, K.; Xia, J., Chem. Rev., (2001) 101, 2921.
- [2] Choi, C. K.; Kim, Y. B., Polymer Bulletin, (2003) 49, 433.
- [3] Jiang, D. D.; Yao, Q.; McKinney, M. A.; Wilkie, C. A., Polym. Degrad. Stab., (1999) 63, 423.
- [4] Audiso, G.; Bertini, F., J. Anal. Appli. Pyrolysis, (1992) 24, 61.
- [5] Chiantiore, O.; Camino, G.; Costa, L.; Grassie, N., Polym. Degrad. Stab., (1981) 3, 209.
- [6] Costa, L.; Camino, G.; Guyot, A.; Bert, M.; Chiotis, A., Polym. Degrad. Stab., (1982) 4, 245.
- [7] Guyot, A., Polym. Degrad. Stab., (1986) 15, 219.
- [8] McNeil, I. C.; Zulfiqar, M.; Kousar, T., Polym. Degrad. Stab., (1990) 28, 131.
- [9] Suzuki, M.; Wilkie, C. A., Polym. Degrad. Stab., (1995) 47, 217.
- [10] Mekhalif, Z.; Lang, P.; Garnier, F., J. Electroanal. Chem., (1995) 399, 61.
- [11] Liang, W.-J.; Lien, C.-H.; Kuo, P.-L., J. Colloid and Interface Science, (2006) 294, 371.
- [12] Zhang, L.; Niu, H.; Chen, Y.; Liu, H.; Gao, M., Journal of Colloid and Interface Science, (2006) **298**, 177.

[13] Kim, D.-W.; Lee, J.-M.; Oh, C.; Kim, D.-S.; Oh, S.-G., *Journal of Colloid and Interface Science*, (2006) **297**, 365.

- [14] Chen, C.-W.; Tano, D.; Akashi, M., Journal of Colloid and Interface Science, (2000) 225, 349.
- [15] Perez, H.; Pradeau, J.-P.; Albouy, P.-A.; Perez-Omil, J., Chem. Mater., (1999) 11, 3460.

[16] Brimaud, S., Thèse de l'université de Poitiers : Caractérisation des propriétés physiques et électrochimiques de nanoparticules de platine, (2008),

[17] Sellin, R., Thèse de l'université de Poitiers : Dégradation de catalyseurs Pt/C sous des conditions mimant celles d'une PEMFC en fonctionnement, (2009),

[18] Brimaud, S.; Coutanceau, C.; Garnier, E.; Leger, J.-M.; Gerard, F.; Pronier, S.; Leoni, M., J. *Electroanal. Chem.*, (2007) **602**, 226.

# Chapitre 3 : Caractérisations électrochimiques

# 1 Introduction

Les propriétés électrochimiques (surface accessible, activité et sélectivité) des catalyseurs sont des facteurs importants dans le choix du matériau à utiliser au sein des couches actives cathodiques des piles à combustible du type PEMFC. La présence de couronne organique à la surface d'un catalyseur comme le platine pourrait modifier de manière importante ses propriétés catalytiques, qui sont, en théorie, fortement liées à l'état de surface du catalyseur (plans et défauts cristallins, coordination des atomes, sites atomiques de surface libres ou occupés...).

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats électrochimiques obtenus pour les différents matériaux synthétisés. Pour cela, l'étude s'effectue dans deux milieux. Le premier, appelé milieu support (milieu aqueux acide dégazé à l'argon pour éliminer toutes traces d'oxygène dissous), permet d'une part d'évaluer la tenue de la couronne organique en fonction du potentiel appliqué à l'électrode, et, d'autre part, de calculer la surface active des matériaux catalytiques. Le second milieu, appelé milieu oxydant (milieu aqueux acide saturé en oxygène dissous), permet d'étudier le comportement électrocatalytique des matériaux vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). L'activité des matériaux vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire est caractérisée par la valeur de la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH (électrode réversible à hydrogène) tandis que la sélectivité est déterminée par le calcul du nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite. La sélectivité du catalyseur est un facteur très important. Non seulement, elle permet de définir le mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène, mais elle permet aussi de déterminer la proportion de peroxyde d'hydrogène formée au cours de la réaction. Or, la formation de ce composé très oxydant doit être évitée au sein des PEMFC; en effet, ce dernier est susceptible de dégrader le support carboné et la membrane polymère.

# 2 Comportement électrochimique des matériaux en milieu support

# 2.1 Etude par voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

La caractérisation de l'électrode Vulcan XC72/Pt/PSSNa a été réalisée en utilisant la voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel en milieu support ( $H_2SO_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> désaéré par un gaz inerte). Cette mesure permet d'observer le comportement du catalyseur lors de l'électrosorption des atomes d'hydrogène et des espèces oxygénées issues de l'eau.

#### 2.1.1 Tenue de la couronne organique en fonction du potentiel

Lors du démarrage de la pile, la tension à circuit ouvert (OCV pour open circuit voltage) est de l'ordre de 1 V. Considérant que le potentiel de l'anode (lieu de l'oxydation de l'hydrogène) est à 0 V vs ERH, celui de la cathode se situe donc autours de 1,0 V vs ERH. Dans cette de gamme de potentiels très élevés, et donc très oxydant, il est alors nécessaire d'évaluer la tenue de la couronne organique greffée à la surface des nanoparticules de platine, ce catalyseur étant susceptible d'être utilisé au sein de couches actives de cathode de PEMFC.

Pour chaque matériau, la caractérisation de la tenue de la couronne organique a été réalisée en milieu support avec une cellule à trois électrodes. La mesure s'effectue par cyclage du potentiel d'électrode entre 0,05 V vs ERH et une limite supérieure de potentiel successivement égale à 0,55 V vs ERH (seuls les phénomènes faradiques d'adsorption/désorption d'hydrogène se produisent sur cette gamme de potentiel, les courants enregistrés entre 0,4 V et 0,55 V vs ERH étant dû au phénomène de capacité de double couche), 0,8 V vs ERH (potentiel situé juste avant le début de la réaction d'oxydation de la surface de platine), 1,0 V vs ERH (potentiel situé après le début de la réaction d'oxydation de la surface de platine, et correspondant au potentiel de la cathode d'une PEMFC à circuit ouvert) et 1,2 V vs ERH (potentiel fortement oxydant). La Figure 104 représente la superposition de quatre voltammogrammes d'une électrode du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa.



Figure 104 : Voltammétries cycliques d'une électrode Vulcan XC 72/Pt/PSSNa, en vert : cyclage entre 0,05 et 0,55 V vs ERH, en bleu : cyclage entre 0,05 et 0,8 V vs ERH, en rouge : cyclage entre 0,05 et 1,0 V vs ERH, en noir : cyclage entre 0,05 et 1,2 V vs ERH, (v = 50 mV.s<sup>-1</sup>; T = 25°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M)

Les zones de faibles potentiels (de 0,05 à 0,3 V vs ERH) correspondant aux phénomènes d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur la surface de platine sont quasi-superposables pour les voltammogrammes enregistrés avec des limites supérieures de potentiel de 0,55, 0,8 et 1,0 V vs ERH. La couronne organique est donc stable jusqu'à un potentiel d'électrode de 1,0 V vs ERH. Ce comportement permet d'envisager l'utilisation de ces matériaux composites comme catalyseurs cathodiques de piles à combustible du type PEMFC.

Pour des potentiels d'électrode supérieurs à 1,0 V vs ERH, les courants observés dans la zone d'adsorption/désorption augmentent jusqu'à obtenir les valeurs de courant enregistrées sur une électrode du type Vulcan XC72/Pt. Cette observation suggère que la couronne organique qui entoure le platine est dégradée lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 1,0 V vs ERH.

2.1.2 Surface active des catalyseurs

#### 2.1.2.1 Catalyseurs de type Vulcan XC72/Pt utilisé comme référence

La Figure 105 représente les voltammogrammes obtenus avec des matériaux du type Vulcan XC72/Pt synthétisés par la synthèse microémulsion « *water in oil* » et la synthèse « *instant method* ».



Figure 105 : Voltammogrammes obtenus avec des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt 40 wt. %, en rouge : catalyseur synthétisé par la méthode « *instant method* », en noir : catalyseur synthétisé par la méthode microémulsion « *water in oil* », (v = 50 mV.s<sup>-1</sup>; T = 25°C;  $H_2SO_4 0,5 M$ ).

Dans la zone des faibles potentiels, l'allure des voltammogrammes est différente. Les pics d'oxydation (désorption des protons, i > 0) permettent d'obtenir des informations sur la surface du catalyseur. En effet, à chaque potentiel est attribuable une énergie de réaction. Le pic

d'oxydation aux alentours de 0,28-0,3 V vs ERH est attribué à des facettes de petites dimensions orientées selon le plan cristallin (100)<sup>[1, 2]</sup>. Le pic situé à 0,21 V vs ERH, visible uniquement sur le voltammogramme du platine synthétisé par la voie *« instant method »*, est dû à un phénomène de désordre des atomes en surface<sup>[3]</sup>. Quant au pic à 0,12 V vs ERH, il correspond aux sites de symétrie (110)<sup>[3]</sup>. Les intensités relatives des pics localisés à 0,12 et 0,28 V vs ERH traduisent les fractions des différents types de sites présents dans la structure de ces nanomatériaux. Des analyses structurales réalisées sur des catalyseurs de type Vulcan XC72/Pt préparés par différentes méthodes ont montré que la structure et la morphologie d'un catalyseur dépendent de la voie de synthèse utilisée<sup>[4, 5]</sup>. La cinétique de réduction des sels métalliques, l'utilisation de tensio-actif et le mode d'arrêt de la croissance sont des différences majeures entre la synthèse microémulsion *« water in oil »* et la synthèse *« instant method »*.

L'intégration des courants de désorption d'hydrogène entre 0,05 V et 0,45 V vs ERH permet après correction de la contribution capacitive de la double couche d'estimer la surface active des catalyseurs<sup>[6, 7]</sup>. Le Tableau 27 récapitule les valeurs de la surface active des catalyseurs obtenus par les deux méthodes de synthèse.

	microémulsion water in oil	instant method
Surface active $(m^2.g^{-1})$	31	42

Tableau 27 : Surfaces actives obtenues
--

Préalablement à l'enregistrement des voltammogrammes servant à évaluer la surface active, vingt cycles voltammétriques sont effectués afin de nettoyer la surface des nanoparticules de platine des résidus de synthèse et des alcools provenant de la solution de Nafion<sup>®</sup> ajoutée à l'encre catalytique<sup>[8, 9]</sup>. Puis, cinq autres voltammogrammes sont enregistrés successivement pour vérifier la stabilité du signal enregistré. La surface active est calculée à partir des données du vingt troisième voltammogrammes. Les catalyseurs obtenus par la voie de synthèse *« instant method »* présentent une plus grande surface active que ceux synthétisés par la synthèse microémulsion *« water in oil »*. Cette différence est probablement due à la présence de traces de Brij<sup>®</sup>30 adsorbées à la surface des nanoparticules de platine.

## 2.1.3 Catalyseurs de type Vulcan XC72/Pt/PSSNa

Les matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa ont été obtenus par deux voies de greffage du polymère : « *grafting from* » et « *grafting onto* ». Dans le cas de la méthode de greffage « *grafting onto* », deux synthèses ont été développées : le post greffage et le greffage *in situ*. La caractérisation

électrochimique des matériaux pourra mettre en évidence l'éventuelle influence des méthodes de greffage et de synthèse sur les surfaces actives des catalyseurs.

### 2.1.3.1 Vulcan XC72/Pt/PSSNa obtenu par la méthode de greffage « grafting from »

La Figure 106 rappelle la méthode développée pour le greffage du polystyrène sulfonate de sodium par la méthode de greffage « *grafting from »*.



Figure 106 : Greffage du PSSNa par la méthode « grafting from ».

Les matériaux obtenus à l'issue de chaque étape sont caractérisés électrochimiquement afin d'étudier l'influence de la modification chimique à la surface des nanoparticules de platine sur les propriétés électrochimiques.

La première étape est le greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine. La Figure 107 illustre les voltammogrammes obtenus à partir de catalyseurs pour lesquels la modification chimique a été réalisée par post greffage (4.a) et par greffage *in situ* (4.b).





Figure 107 : Voltammétries cycliques d'électrodes Vulcan XC72/Pt/Amorceur, a) post greffage de l'amorceur et b) greffage *in situ* de l'amorceur, (v = 100 mV.s<sup>-1</sup>; T = 25°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

Lorsque la limite supérieure de potentiel est fixée à 0,55 V vs ERH, les deux pics localisés à 0,12 et 0,28 V vs ERH caractéristiques de la désorption d'hydrogène sur certains sites de surface du platine sont absents. La suppression de ces pics de courant met en évidence que les nanoparticules de platine ont été modifiées en surface ; elle suggère que le greffage de l'amorceur s'effectue sur tous les sites présents en surface des nanoparticules de platine.

Dans le cas du greffage *in situ*, d'après le voltammogramme de la Figure 107.b, la dégradation de l'amorceur ne se fait pas en même temps sur tous les plans cristallins de la surface. Le pic attribué aux domaines orientés de surface (100) réapparaît ainsi plus rapidement que celui attribué aux sites de symétrie (110). Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer cette différence :

- Soit le greffage n'est pas favorisé sur le plan (100).
- Soit la dégradation débute sur les domaines orientés de surface (100) et se poursuit ensuite sur les sites (110).

Le mode de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine n'a pas d'influence sur la stabilité électrochimique. L'amorceur greffé est stable jusqu'à 1,0 V vs ERH. Le Tableau 28 récapitule les valeurs des surfaces actives calculées pour les différents matériaux. Dans ce tableau, le mode de greffage de l'amorceur, greffé *in situ* ou post greffé, sont différenciés.

	Surface active (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )								
Taux	Cyclag	e entre	Cyclage entre		Cyclage entre		Cyclage entre		
d'amorceurs	Е 0,0	5-0,55	Е 0,0	05-0,8	Е 0,0	5-1,0	Е 0,0	5-1,2	
greffés	(V vs ERH)		(V vs ERH)		(V vs ERH)		(V vs ERH)		
	P.G	G.S	P.G	G.S	P.G	G.S	P.G	G.S	
2	3	7	4	7	4	7	25	16	
4	6	10	6	10	6	10	22	15	
6	4	11	4	11	4	11	26	25	
8	4	10	4	10	4	10	31	25	
10	3	10	3	10	3	10	21	19	
12	5	12	5	12	5	12	27	25	

Tableau 28 : Surfaces actives des catalyseurs modifiés par l'amorceur.

Avec P.G : Post greffage et G.S : Greffage *in situ* de l'amorceur.

Sur la plage de stabilité électrochimique de l'amorceur (jusqu'à 1,0 V vs ERH), la surface active du platine est de l'ordre de 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Puis, après cyclage jusqu'à une limite supérieure de potentiel de 1,2 V vs ERH, la valeur de la surface active du platine atteint presque celle obtenue pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Au-delà d'un potentiel de 1,0 V vs ERH, l'amorceur se dégrade à la surface des nanoparticules de platine.

La seconde étape de la méthode de greffage « grafting from » est la réaction de polymérisation (Figure 106). Pour assurer la conduction protonique au sein de la couche catalytique, le polymère doit se trouver sous forme acide. Un traitement acide du matériau catalytique composite est donc nécessaire pour créer à la surface des nanoparticules de platine la troisième des trois propriétés nécessaires à la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène : l'accessibilité du réactif, la conduction électronique et la conduction protonique (le point de triple contact). La transformation des matériaux sous leur forme acide peut se réaliser de deux manières. La première méthode consiste à réaliser une encre catalytique à partir de la forme sodée du polymère et à préparer l'électrode à partir de cette encre. L'échange ionique entre les ions sodium neutralisant les fonctions sulfonates présentes sur la chaîne polymère et les protons s'effectue lorsque l'électrode est plongée dans l'électrolyte ( $H_2SO_4$ , 0,5 M). La seconde méthode consiste à

traiter les matériaux catalytiques dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M pendant 4 heures avant le dépôt sur l'électrode de travail<sup>[10]</sup>. La Figure 108 illustre l'évolution de la surface active du platine en fonction du pourcentage de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine lors de cyclages jusqu'à 1,0 V vs ERH (potentiel pour lequel la couronne organique n'est pas dégradée) et jusqu'à 1,2 V vs ERH (potentiel pour lequel la couronne organique est dégradée). Les matériaux caractérisés présentent des pourcentages massiques de polymères de 42, 52 et 58 %, ce qui correspond à des masses molaires moyennes en nombre respectivement égales à 6 072, 27 244 et 59 695 g.mol<sup>-1</sup>.



Figure 108 : Surfaces actives des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSS en fonction du pourcentage de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine.

En présence de l'acide polystyrène sulfonique, la surface active du platine est supérieure à celle obtenue pour les matériaux du type Vulcan XC72/Pt/Amorceur. Les mesures effectuées lors de cyclages sur la plage des potentiels de stabilité de la couronne organique conduisent à une évaluation de la surface active du platine à 22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> en moyenne, alors que les mesures effectuées sur les catalyseurs à base de nanoparticules de platine modifiées par l'amorceur seul, la surface active met en évidence le phénomène de conduction protonique qui est assuré par le polymère. Le transport des protons s'effectue le long de la chaîne polymère jusqu'aux nanoparticules de platine,

permettant une meilleure accessibilité des particules de platine aux protons et favorisant quantitativement leur adsorption.

Le protocole d'échange ionique pour acidifier le polymère et la longueur de la chaîne polymère sont susceptibles de modifier la valeur de la surface active des catalyseurs modifiés. La Figure 108 met en évidence que le traitement en milieu acide sulfurique des matériaux réalisé préalablement à la fabrication de l'électrode et à l'enregistrement des voltammogrammes permet d'obtenir des valeurs de surface active de 2 à 3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> supérieures à celles obtenues pour les matériaux pour lesquels l'échange est effectué dans l'électrolyte. Lors de ce traitement, l'échange entre le sodium et les protons est plus efficace. Ce résultat a pu être confirmé par l'analyse élémentaire des matériaux après le traitement acide. De plus, plus la chaîne polymère est longue, plus la valeur de la surface active du platine est importante. L'encombrement autour des nanoparticules de platine modifie l'accessibilité, l'adsorption et la désorption des protons. La densité de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine est une grandeur qui renseigne sur l'environnement autour des nanoparticules de platine. Elle est définie par l'Équation 39.

$$n_{polymère} / g_{platine} = \frac{\frac{\%_{w} polymère}{\%_{w} platine}}{Mn_{polymère}}$$

 $\acute{\mathrm{E}}$ quation 39 : Densité de greffage du polymère à la surface des nanoparticules de platine.

т	TT 1 1 00	/ 11	1 . / 1	1 CC	1		
Le	Lableau 29	recapitule les	densifes d	le greffage c	les frois	materiaux	caracterises.
	10010000 =>	reeupreure ree	activited e	e greringe e	100 01010	1110001100011	ournecericeo

Pourcentage de polymères	Masse molaire moyenne en nombre	Densité de greffage
(%)	$(mol.g^{-1})$	$(mol_{poly}/g_{Pt})$
42	6 072	3,12×10 <sup>-4</sup>
52	27 245	1,07×10 <sup>-4</sup>
58	59 695	6,03×10 <sup>-5</sup>

Tableau 29 : Densité de greffage de polymères à la surface des nanoparticules de platine.

Le Tableau 29 et la Figure 108 montrent que plus la densité de greffage est faible, plus la surface active du platine est importante. La surface du platine est alors moins encombrée par la couronne organique et donc plus accessible aux protons. Pour un pourcentage équivalent de polymères, plus la longueur de la chaîne polymère sera longue, meilleure sera la surface active du platine.

2.1.3.2 Vulcan XC72/Pt/PSSNa obtenu par la méthode de greffage « grafting onto »

La seconde méthode de greffage du polystyrène sulfonate de sodium est la méthode de greffage *« grafting onto ».* Le polymère a été greffé selon deux voies de synthèse par post greffage et par greffage *in situ.* Le greffage est réalisé à partir de trois polymères de masses molaires moyenne en nombre égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour chaque polymère, le taux de greffage varie de 5 à 15 % massique. La Figure 109 rappelle la méthode développée pour le greffage du polystyrène sulfonate de sodium par la méthode de greffage *« grafting onto ».* 



Figure 109 : Greffage du PSSNa par la méthode de greffage « grafting onto ».

Les matériaux obtenus sont caractérisés par voltammétrie cyclique en milieu support pour déterminer si la voie de synthèse influe sur leurs propriétés électrochimiques.

La Figure 110 illustre les matériaux pour lesquels le polystyrène sulfonate de sodium a été post greffé à la surface des nanoparticules de platine.



Figure 110 : Voltammétries cycliques des catalyseurs obtenus lors du greffage par « grafting onto » du PSSNa (v = 100 mV.s<sup>-1</sup>; T =  $25^{\circ}$ C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

La couronne organique est stable jusqu'à 1,0 V vs ERH. Au delà de cette limite supérieure de potentiel, les voltammogrammes enregistrés montrent que la valeur de la surface active du platine augmentent jusqu'à retrouver celles obtenues pour des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Le Tableau 30 récapitule les valeurs de la surface active du platine estimées pour les matériaux obtenus par post greffage du polystyrène sulfonate de sodium à la surface de nanoparticules de platine synthétisées par les méthodes microémulsion *« mater in oil »* et *« instant method »*.

Mn <sub>polymère</sub> (mol/g)		10 000			50 000			100 000			
	T.G (%)	4	10	15	5	7	12	4	5	6	
	D.G	1,3×10-5	3,3×10-5	6×10-5	2,9×10-6	4,2×10-6	8,6×10-6	1,3×10-6	1,5×10-6	1.8×10-6	
WILO	$(mol_{poly}/g_{Pt})$	,	,		,	,	,	,		,	
W/O	S.A	13	12	12	17	14	13	27	27	25	
	1,0 V vs ERH										
	S.A	28	27	29	30	31	29	32	30	30	
	1,2 V vs ERH										
	T.G (%)	4	10	15	4	10	15	5	6	8	
	D.G	1,3×10-5	3,3×10-5	6×10-5	2,5×10-6	6,7×10-6	1,2×10-6	1,5×10-6	1,8×10-6	2,3×10-6	
IM	$(mol_{poly}/g_{Pt})$				,	, 	,	-		_,. 10	
	S.A	13	12	12	18	13	27	27	25	22	
	1,0 V vs ERH										
	S.A	38	40	41	38	40	42	39	40	41	
	1,2 V vs ERH										

Tableau 30 : Surfaces actives des matériaux en fonction du taux de greffage de polymères et de la densité de greffage.

avec W/O: Nanoparticules synthétisées par la méthode microémulsion « *water in oil* », IM: Nanoparticules synthétisées par la méthode « *instant method* », T.G : Taux de greffage de polymères, D.G : Densité de greffage de polymères, S.A : Surface active.

Pour des limites de potentiels supérieures à 1,0 V vs ERH, la couronne organique greffée à la surface des nanoparticules de platine se dégrade. La valeur de la surface active du platine augmente. Elle atteint 30 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les nanoparticules de platine préparées par la synthèse microémulsion *« water in oil »* et 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour celles synthétisées par la méthode *« instant method »*. Le Tableau 30 met en évidence que le taux de greffage dépend de deux paramètres : le nombre de chaîne et la longueur de la chaîne polymère. La courbe de la surface active en fonction du taux de greffage de polymères n'est donc pas représentative. Il est alors plus intéressant d'étudier la surface active en fonction de la densité de greffage. De plus, la densité de greffage reflète mieux l'encombrement autour des nanoparticules de platine. Sur la plage de la stabilité de la couronne organique, la Figure 111 présente les valeurs de la surface active du platine en fonction de la densité de greffage de polymère.



Figure 111 : Surfaces actives des catalyseurs Vulcan XC72/Pt/PSS obtenu par post greffage du PSSNa

La Figure 111 met en avant que le platine possède une plus grande surface active lorsque le traitement acide est réalisé avant le dépôt de l'encre catalytique sur l'embout de carbone vitreux. Les polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine jouent leur rôle de conducteur protonique. Ils conduisent les protons présents dans l'électrolyte jusqu'à la surface du platine.

La densité de greffage de polymères influence aussi la valeur de la surface active du platine. Plus elle est faible, plus la valeur de la surface active du platine est importante. Pour un même taux de greffage, il est donc préférable d'avoir des chaînes de polymères plus longues.

Le greffage in situ du polystyrène sulfonate de sodium est l'autre méthode de modification de la

surface du platine. Il est réalisé pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » et pendant la synthèse « *instant method* » des nanoparticules de platine. De la même manière, la surface active est déterminée après le traitement acide des matériaux selon les deux méthodes. La Figure 112 représente la valeur de la surface active du platine en fonction de la densité de l'acide polystyrène sulfonique greffé, mesurée sur des voltammogrammes dont la limite supérieure de potentiel assurait la stabilité de la couronne organique (1,0 V vs ERH).



Figure 112 : Surfaces actives catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSS obtenu par greffage in situ du PSSNa.

Comme observé précédemment, la surface active du platine est supérieure lorsque le traitement acide est effectué avant le dépôt de l'encre catalytique et pour les faibles densités de greffage.

La Figure 112 révèle que la surface active du platine dépend de la méthode de synthèse pendant laquelle le greffage *in situ* du polymère a lieu.

Pour les fortes densités de greffage de polymères, la surface active du platine est plus importante lorsque le greffage du polymère s'effectue pendant la synthèse *« instant method »*. Ce résultat est inattendu car d'après les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission, une forte proportion d'agglomérats de platine est présente à la surface du support carboné. Or, normalement, la présence d'agglomérats de nanoparticules diminue la surface active du platine. C'est donc la présence de la couronne organique qui permet le transport des protons jusqu'aux nanoparticules de platine. A partir d'une densité de greffage égale à  $7,5 \times 10^{-6}$  mol<sub>poly</sub> / g<sub>P</sub>, c'est le greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* qui permet d'obtenir des surfaces actives du platine plus élevées.

# 2.2 Conclusion

L'étude en milieu support des matériaux a permis de mettre en évidence la stabilité de la couronne organique jusqu'à un potentiel de 1,0 V vs ERH. Ces matériaux sont donc compatibles avec une utilisation comme catalyseurs à la cathode d'une pile à combustible du type PEMFC. La caractérisation électrochimique a été réalisée sur les matériaux obtenus par *« grafting from »* et *« grafting onto »*. Pour les deux méthodes de greffage, il a été mis en évidence que la densité de greffage et, dans une moindre mesure, le protocole d'acidification du polymère ont une importance sur la surface active du platine, laquelle augmente :

- Pour les faibles densités de greffage.
- Lorsque le traitement acide a lieu avant l'analyse ce qui permet d'assurer une meilleure protonation et ainsi une plus forte conduction protonique du polymère greffé.

Le Tableau 31 récapitule les valeurs de la surface active du platine enregistrées après traitement avant la mesure électrochimique, sur la plage des potentiels de stabilité de la couronne organique, pour les différentes méthodes de greffage et à différentes densités de greffage du polymère.

	Surface active (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )							
Densité de greffage du polymère (mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub> )	Grafting from		Grafting onto					
		P.G	G.S-WO	G.S-IM				
3,12×10 <sup>-4</sup>	22							
1,07×10 <sup>-4</sup>	25							
6×10 <sup>-5</sup>	28	12	< 6					
3×10 <sup>-5</sup>		18	7	< 5				
2,3×10 <sup>-6</sup>		24	17	26				
1,5×10 <sup>-6</sup>		27	24	37				

Tableau 31 : Surfaces actives sur la plage de stabilité de la couronne organique.

avec P.G : Post greffage du polymère, G.S-WO : Greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » et G.S-IM : Greffage *in situ* pendant la synthèse « *instant method* ».

Deux informations ressortent de ce tableau. Tout d'abord, pour un taux de greffage équivalent, la

valeur de la surface active du platine est nettement supérieure dans le cas où les matériaux ont été synthétisés par la méthode de greffage « *grafting from* ». Ensuite, pour une même valeur de la surface active, par exemple égale à 27 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, la densité de greffage nécessaire sera moins importante si le polystyrène sulfonate de sodium est greffé par la méthode « *grafting onto* ».

La voie de greffage du polymère modifie sensiblement la morphologie du matériau, ce qui se répercute sur les propriétés électrochimiques des catalyseurs.

## 2.3 Etude par nano-balance à quartz électrochimique

#### 2.3.1 Etude de la perte de masse de la couronne organique

L'étude des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa en milieu support par voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel a permis d'effectuer une première approche de la stabilité de la couronne organique en fonction du potentiel d'électrode. Pour affiner la compréhension des processus de dégradation des matériaux composites, une étude par mesure électrochimique couplée à une nano-balance à quartz a été effectuée. Cette technique permet de suivre les variations de masse de l'électrode en fonction du potentiel appliqué.

La mesure s'effectue sur une électrode de nanoparticules de platine modifiées par le polystyrène sulfonate de sodium non supportées. Deux types d'expérience sont réalisés.

La première méthode de caractérisation consiste à augmenter les limites supérieures de potentiel et à déterminer la perte de masse au cours des variations linéaires cycliques de potentiel. La valeur limite supérieure est fixée à différents potentiels allant de 550 mV vs ERH à 1300 mV vs ERH. Afin de corriger l'erreur systématique de mesure de masse par le système, un étalonnage a été réalisé. La correction apportée suit la relation suivante (Équation 40) :

 $\Delta m_{r\acute{e}elle} = 0,85 \times \Delta m_{mesur\acute{e}e}$ Équation 40 : Correction de la masse mesurée.

La Figure 113 représente les voltammogrammes obtenus pour les valeurs limites supérieures de potentiel respectivement égales à 750, 1200 et 1300 mV vs ERH.



Figure 113 : Voltammogrammes de catalyseurs de type Pt/PSSNa déposé sur le substrat Au du quartz et variation de masse correspondante en fonction de la limite supérieure de potentiel : 750 mV vs ERH (a), 1200 mV vs ERH (b) et 1300 mV vs ERH (c), (v = 4 mV.s<sup>-1</sup>; T = 25°C ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

Le Tableau 32 récapitule les variations de masse associées à chaque valeur limite de potentiel.

Valeur limite de potentiel (mV vs ERH)	750	850	900	1000	1100	1200	1300
$\Delta m (ng)$	0	2	8	14	15	18	1300

Tableau 32 : Variation de masse en fonction des valeurs limites de potentiel.

Une augmentation de la masse se produit lors de la formation d'oxyde de platine. La désorption associée est réalisée au cours de la formation du pic de réduction. D'après cette analyse, la dégradation de la couronne organique est très faible jusqu'à 1200 mV vs ERH. Le polymère se dégrade significativement à partir de 1200 mV vs ERH. La couronne organique est donc stable jusqu'à au moins 1,0 V vs ERH. Ces résultats confirment que les matériaux sont compatibles

avec une utilisation comme catalyseurs cathodiques dans l'optique d'une application en pile à combustible du type PEMFC.

La seconde méthode d'étude mise en œuvre consiste à fixer la valeur limite à un potentiel élevé et à enregistrer les voltammogrammes et les variations de fréquence du quartz afin de déterminer les pertes de masses en fonction du nombre de cycles voltammétriques et de mieux comprendre le processus de dégradation de la couronne organique. La limite supérieure de potentiel est fixée à 1400 mV vs ERH. En se positionnant à un tel potentiel, la dégradation du polymère est assurée. La Figure 114 présente les voltammogrammes obtenus après 5 et 40 cycles.



Figure 114 : Voltammogrammes de catalyseurs de type Pt/PSSNa déposé sur le substrat Au du quartz et variation de masse correspondante après 5 cycles (a) et après 40 cycles (b), (v = 4 mV.s<sup>-1</sup>; T = 25°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

Le voltammogramme présenté sur la Figure 114.a est celui obtenu après cinq cycles. De plus, il y

est superposé la perte de masse obtenue au cours des cinq premiers cycles. Le voltammogramme de la Figure 114.b, quant à lui, illustre le quarante cinquième cycle et la perte de masse obtenue entre le quarante et unième et le quarante cinquième cycles.

Après 40 cycles, les processus d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les sites (100) et (110) présents à la surface des nanoparticules de platine sont bien définis sur le voltammogramme. Celui-ci correspond à un voltammogramme typique enregistré sur un catalyseur du type Vulcan XC72/Pt. Le Tableau 33 et la Figure 115 récapitulent la perte de masse après chaque séquence de 5 cycles.

Nbre de cycles	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Δm (µg)	0,515	0,701	0,402	0,261	0,257	0,236	0,202	0,175	0,135



Tableau 33 : Perte de masse en fonction du nombre de cycles.

Figure 115 : Masse de la couronne organique restante après des séquences de 5 cycles.

La dégradation de la couronne organique s'opère majoritairement au cours des premiers cycles voltammétriques. Après 15 cycles, la masse de la couronne organique encore greffée à la surface des nanoparticules de platine ne représente plus que 44 % de la masse totale. Au cours des cycles suivants, la détérioration de la couronne organique se poursuit jusqu'à obtenir une dégradation totale de celle-ci après 45 cycles voltammétriques.

La surface active du platine varie en fonction du nombre de cycles effectué. En raison de la

diminution du recouvrement des nanoparticules de platine par la couronne organique au fur et à mesure de la dégradation, une augmentation de la surface active est attendue. Cependant, les parties de voltammogrammes correspondant à la zone de désorption de l'hydrogène présentées sur la Figure 116 et les résultats du calcul des surfaces actives montrent une diminution de la surface active du platine au cours des cycles successifs.



Figure 116 : Evolution de la réponse électrochimique en fonction du nombre de cycles.

Nombre de cycles	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Surface active (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	31	22	18	16	14	13	12	11	11

Tableau 34 : Surface active en fonction du nombre de cycles.

Plusieurs interprétations à ce résultat peuvent être apportées. Il peut être proposé que la diminution du recouvrement par la couronne organique diminue aussi le nombre de groupement sulfonique et donc l'accessibilité des protons à la surface de platine. Ce résultat pourrait être proposé comme une confirmation de l'effet bénéfique de la modification des nanoparticules de platine. Cependant, il faut remarquer que l'expérience a été réalisée sur une même électrode, sans nettoyage de la cellule après chaque cycle voltammétrique. Les résidus de dégradation de la couronne organique produit lors des premiers cycles se retrouvent au sein de l'électrolyte. Ils peuvent alors s'adsorber à la surface des nanoparticules de platine, ce qui encombrent les nanoparticules de platine et limitent donc l'accessibilité des protons jusqu'aux sites d'adsorption de l'hydrogène. Ceci entraîne alors une baisse de la surface active du platine due à la présence d'impuretés adsorbées au cours des différents cycles.

## 2.3.2 Conclusion

La caractérisation par nano-balance à quartz confirme la stabilité de la couronne organique jusqu'à un potentiel de l'ordre de 1,0 V vs ERH. La dégradation du polystyrène sulfonate de sodium greffé à la surface des nanoparticules de platine débute significativement à partir de 1,2 V vs ERH. La dégradation s'effectue majoritairement au cours des premiers cycles. Après 15 cycles, la perte de masse représente 56 % de la masse totale greffée à la surface des nanoparticules de platine.

# 2.4 Conclusion sur la caractérisation électrochimique en milieu support

L'étude en milieu support a été réalisée dans deux types de cellule électrochimique à trois électrodes, une utilisant une électrode classique consistant en un disque de carbone vitreux et une autre couplée à une nano-balance dont l'électrode consiste en un cristal de quartz doré, sur lesquelles sont déposées les nanoparticules de platine. Ces caractérisations ont mis en évidence la possibilité de l'hydrogène à s'adsorber à la surface et à se désorber de la surface des nanoparticules de platine. Il a été montré que la couronne organique est stable jusqu'à 1,0 V vs ERH. Les matériaux composites sont donc utilisables comme catalyseurs de cathode d'une pile à combustible du type PEMFC. Au delà de 1,0 V vs ERH, la dégradation de la couronne organique se produit. L'étude menée sur 45 cycles voltammétriques successifs jusqu'à une limite supérieure de potentiel de 1,3 V vs ERH a montré que la dégradation de la couronne organique se produisait majoritairement au cours des 15 premiers cycles avec 56 % de la masse totale dégradée.

La valeur de la surface active dépend de la densité de greffage de polymères présents à la surface des nanoparticules de platine et du mode de greffage du polystyrène sulfonate de sodium. Le Tableau 35 récapitule les valeurs de la surface active du platine à différentes densités de greffage pour les deux modes de greffage *« grafting from »* et *« grafting onto »*.

	Surface active (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )					
Densité de greffage du polymère (mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub> )	Grafting from	Grafting onto				
		P.G	G.S-WO	G.S-IM		
6,03×10 <sup>-5</sup>	28	12				
2,3×10 <sup>-6</sup>		24	17	26		

Tableau 35 : Surfaces actives du platine.

avec P.G : Post greffage du polymère, G.S-WO : Greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » et G.S-IM : Greffage *in situ* pendant la synthèse « *instant method* ».
Les catalyseurs pour lesquels le polystyrène sulfonate de sodium a été greffé par la méthode *« grafting from »* conduisent à des valeurs de la surface active supérieures à celles évaluées pour les matériaux synthétisés par *« grafting onto »*. Pour une densité de greffage de polymères équivalente, le mode de greffage du polymère peut induire une augmentation de la valeur de la surface active du platine d'un facteur 2. Le mode de greffage du polymère modifie la morphologie finale du matériau. Par exemple, pour obtenir une surface active identique, selon le mode de greffage, la densité de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine sera différente. La relation entre la structure et les propriétés des matériaux est donc très importante pour obtenir les performances optimales de ces catalyseurs.

# 3 Comportement électrocatalytique des complexes pour la réaction de réduction de l'oxygène

L'étude des matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa en milieu support a permis, d'une part de confirmer la possibilité de les utiliser comme catalyseurs cathodiques pour une pile à combustible du type PEMFC, et, d'autre part, de révéler leur capacité à adsorber et désorber l'hydrogène à la surface des nanoparticules de platine. Les travaux présentés ci-après consistent à mesurer plus précisément leur activité pour la réduction de l'oxygène, ainsi que leur sélectivité vis-à-vis des produits de réaction possibles : l'eau et le peroxyde d'hydrogène.

# 3.1 Activité des matériaux vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène

La quantification de l'activité catalytique du catalyseur Vulcan XC72/Pt/PSSNa est réalisée par l'utilisation de l'équation de Koutecky-Levich appliquée aux mesures des courbes de polarisation effectuées à l'aide une électrode à disque tournant (EDT). Le disque tournant permet d'enregistrer la réduction de l'oxygène dans l'électrolyte à différentes vitesses de rotation de l'électrode. Quatre vitesses de rotation de l'électrode ont été choisies : 2500, 1600, 900 et 400 tr.min<sup>-1</sup>. La vitesse de variation linéaire de potentiel est fixée à 1 mV.s<sup>-1</sup>. L'étude de l'activité catalytique de Vulcan XC72/Pt/PSSNa est effectuée en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M saturé en oxygène. L'utilisation de cet électrolyte est liée à l'application envisagée pour les catalyseurs. En effet, la PEMFC, utilise un électrolyte polymère conducteur de protons, donc acide.

# 3.1.1 Platine catalyseur de référence

Le platine est le catalyseur de référence à la cathode d'une pile à combustible du type PEMFC. L'activité des catalyseurs synthétisés par la synthèse microémulsion « *water in oil* » et la synthèse *« instant method »* est mesurée par la méthode de l'électrode tournante. Le Tableau 36 récapitule la valeur de la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH et le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène sur la gamme de potentiel entre 1 et 0,7 V vs ERH.

	microémulsion <i>water</i> <i>in oil</i>	instant method	Référence commerciale e-tek <sup>®</sup>
j <sub>k</sub> à 0,95 V /ERH (mA.cm <sup>-2</sup> )	0,17	0,816	0,014
Nombre total d'électrons échangés	4	4	4

Tableau 36 : Comparaison de la densité de courant à 0,95 V vs ERH et du nombre total d'électrons échangés entre 1 et 0,7 V vs ERH.

A travers ces résultats, il est important de noter que l'ensemble des catalyseurs synthétisés exhibent une densité de courant cinétique de réduction de l'oxygène à 0,95 V vs ERH bien supérieure à celle obtenue avec la référence commerciale : le catalyseur Pt (40 %wt) / XC72 e-tek<sup>®</sup>. Le catalyseur le plus actif à 0,95 V vs ERH est celui synthétisé par la voie *« instant method »*. En revanche, lors de la réaction de réduction de l'oxygène, tous les catalyseurs conduisent, sur la gamme de potentiel entre 1 et 0,7 V vs ERH, à un nombre total d'électrons échangés de 4. Le produit de réaction principal est donc l'eau.

# 3.1.2 Activité des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa

Les catalyseurs de type Vulcan XC72/Pt/PSSNa ont été synthétisés soit par la voie de greffage du polystyrène sulfonate de sodium *« grafting from »* soit par la méthode *« grafting onto »*. L'activité catalytique de ces matériaux est étudiée afin de déterminer si la méthode de synthèse a une influence sur le comportement catalytique.

Les résultats de mesure de l'activité des matériaux pour lesquels le polystyrène sulfonate de sodium a été greffé par la méthode « grafting from » sont présentés dans un premier temps. Les matériaux obtenus à l'issue de chaque étape de modification des nanoparticules de platine sont caractérisés vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. La première étape de la méthode de greffage « grafting from » consiste en la modification de la surface des nanoparticules de platine par l'amorceur. Cette étape s'opère soit par post greffage soit par greffage *in situ* de l'amorceur. Les catalyseurs Vulcan XC72/Pt/Amorceur sont caractérisés en milieu acide saturé en oxygène afin

de déterminer leur comportement vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. La Figure 117 présente les courbes de réduction de l'oxygène enregistrées sur un catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/Amorceur pour différentes vitesses de rotation de l'électrode.



Figure 117 : Voltammogrammes de catalyseur de type Vulcan XC72/Pt/Amorceur, avec 1 le sens croissant des potentiels (sens aller) et 2 le sens décroissant des potentiels (sens retour), (v = 1 mV.s<sup>-1</sup>; T =  $25^{\circ}$ C ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

Les mêmes courbes de polarisation sont obtenues, que l'amorceur soit post greffé ou greffé *in situ* à la surface des nanoparticules de platine. La présence de l'amorceur à la surface des nanoparticules de platine n'empêche pas la réaction de réduction de l'oxygène. La borne supérieure de potentiel est fixée à 1,1 V vs ERH. A ce potentiel, la dégradation de l'amorceur a commencé et la surface de platine est oxydée, ce qui implique d'une part de réaliser un dépôt d'encre catalytique pour chaque vitesse de rotation de l'électrode, et, d'autre part de différencier, pour le calcul des paramètres cinétiques et du nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite, le sens aller et le sens retour. La Figure 118 représente les droites de Koutecky-Levich tracées à partir des courbes de la Figure 117 pour différents potentiels et pour chacun des sens de variation de potentiel.



Figure 118 : Droites de Koutecky-Levich dans les sens aller (a) et retour (b) des courbes de la Figure 117 pour différents potentiels.

Les paramètres cinétiques et le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite sont déterminés à partir des droites de Koutecky-Levich. La densité de courant cinétique  $j_k$  et le nombre total d'électrons échangés sont calculés à partir des Équation 41et 42.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l^{diff}}$$

## Équation 41 : Equation de Koutecky-Levich.

avec  $\,j_k\,$  : Densité de courant cinétique et  $\,j_l^{\it diff}\,$  : Densité de courant limite de diffusion.

La valeur de la densité de courant limite de diffusion est fonction de la vitesse de rotation de l'électrode et suit la loi de Levich avec comme paramètres<sup>[11]</sup>: coefficient de diffusion de

l'oxygène ( $D_{O_2} = 2,1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{.s}^{-1}$ ), concentration de l'oxygène ( $C_{O_2} = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et la viscosité cinétique ( $v = 1,07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{.s}^{-1}$ ).

$$j_{l}^{diff} = 0.2FnD_{O_{2}}^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}C_{O_{2}}\sqrt{\Omega}$$

Équation 42 : Loi de Levich.

avec F : Constante de Faraday, n : Nombre total d'électrons échangés,  $D_{02}$ : Coefficient de diffusion de l'oxygène, v : Viscosité cinétique,  $C_{02}$ : Concentration de l'oxygène,  $\Omega$  : Vitesse de rotation de l'électrode.

Dans le sens aller E > 0,7 V vs ERH, le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite est de 3,8. Dans les sens retour E < 0,7 V vs ERH, c'est-à-dire une fois que l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de platine est dégradé, le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite est de 4. Si la méthode de greffage de l'amorceur n'a pas d'influence sur l'activité catalytique du platine, il n'en est pas de même pour le taux de greffage d'amorceurs à la surface des nanoparticules. Le Tableau 37 récapitule les valeurs de la densité de courant cinétique corrigée de la diffusion déterminée à 0,95 V vs ERH en fonction du taux de greffage d'amorceurs présents à la surface des nanoparticules de platine.

Taux de greffage (%)	2	4	6	8	10
j <sub>k</sub> à 0,95 V vs ERH sens aller (mA.cm <sup>-2</sup> )	0,965	0,820	0,754	0,673	0,554
$j_k$ à 0,95 V vs ERH sens retour (mA.cm <sup>-2</sup> )	1,02	0,934	0,924	0,873	0,872

Tableau 37 : Densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH en fonction du pourcentage d'amorceurs greffés à la surface des nanoparticules de platine.

Dans le sens décroissant des potentiel c'est-à-dire de 1,1 à 0,3 V vs ERH, les valeurs de la densité de courant cinétique sont plus élevées. Ceci est dû à la dégradation de l'amorceur qui débute à partir de 1,0 vs ERH. Les nanoparticules de platine sont moins encombrées, ce qui facilite la vitesse de réaction de réduction de l'oxygène. Dans le sens aller c'est-à-dire de 0,3 à 1,1 V vs ERH, les résultats mettent en avant que plus la surface des nanoparticules de platine est encombrée, plus la densité de courant cinétique est faible. En présence de l'amorceur, jusqu'à 6 % d'amorceurs greffés à la surface des nanoparticules de platine, la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les nanoparticules de

platine préparées par la méthode « *instant method* ». Ces résultats restent tout de même supérieurs à ceux obtenus avec une électrode commerciale e-tek<sup>®</sup>. Le greffage de l'amorceur n'est qu'un intermédiaire au matériau final. C'est la seconde étape du greffage par « *grafting from* » qui est déterminante pour les performances des matériaux visés.

La seconde étape du greffage par la méthode « grafting from » est la réaction de polymérisation à partir de la surface des nanoparticules de platine. Elle conduit à des matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa. Les matériaux caractérisés vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène sont ceux pour lesquels la masse molaire moyenne en nombre est respectivement égale à 6 072, 27 245 et 59 695 g.mol<sup>-1</sup>. Après un traitement acide, les matériaux sont caractérisés électrochimiquement vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. La limite supérieure de potentiel est toujours fixée à 1,1 V vs ERH. A ce potentiel, la dégradation de la couronne organique a débuté. Sur le voltammogramme, le sens croissant de la valeur des potentiels (0,3 à 1,1 V vs ERH, sens aller) est donc à différencier du sens décroissant de la valeur des potentiels (1,1 à 0,3 V vs ERH, sens retour) car à ce potentiel la dégradation de la couronne organique a débuté. La Figure 119 montre les voltammogrammes obtenus.



Figure 119 : Voltammogrammes de catalyseur de type Vulcan XC72/Pt/PSS, avec 1 le sens croissant des potentiels (sens aller) et 2 le sens décroissant des potentiels (sens retour), (v = 1 mV.s<sup>-1</sup>; T = 25°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

Les voltammogrammes présentent un palier de réduction pour des potentiels inférieurs à 0,5 V vs ERH. De la même manière que précédemment, les sens aller et retour du cycle voltammétrique sont différenciés afin de définir l'influence de la couronne organique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Le traitement mathématique des données a permis de tracé les droites de Koutecky-Levich à différents potentiels pour le sens aller et le sens retour du cycle (Figure 120).



Figure 120 : Droites de Koutecky-Levich dans les sens aller (a) et retour (b) des courbes de la Figure 119 pour différents potentiels.

Dans le sens aller E > 0,7 V vs ERH et en présence du polymère à la surface des nanoparticules de platine, le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite est de 4. Le Tableau 38 récapitule les valeurs de la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH en fonction du taux de greffage de polymères présents à la surface des nanoparticules de platine.

Masse molaire de la chaîne polymère (g.mol <sup>-1</sup> )	6 072	27 245	59 695
Densité de greffage ( $mol_{poly}/g_{Pt}$ )	3,12×10 <sup>-4</sup>	1,07×10 <sup>-4</sup>	6,03×10 <sup>-5</sup>
$j_k$ à 0,95 V vs ERH sens aller (mA.cm <sup>-2</sup> )	0,704	2,19	2,37
$j_k$ à 0,95 V vs ERH sens retour (mA.cm <sup>-2</sup> )	1	2,55	2,86

Tableau 38 : Densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH en fonction de la densité de polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine.

Les résultats mettent en avant que la présence de la couronne organique à la surface des nanoparticules de platine favorise la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène. Le polymère

joue son rôle de conducteur protonique. La densité de greffage a une influence sur la densité de courant A 0,95 V vs ERH. Pour une densité de greffage égale à  $3,12 \times 10^{-4} \text{ mol}_{poly}/\text{g}_{Pb}$  la densité de courant est équivalente à celle obtenue pour des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Cependant, à partir d'une densité de greffage égale à  $1,07 \times 10^{-4} \text{ mol}_{poly}/\text{g}_{Pb}$  la densité de courant augmente considérablement passant de 0,71 à 2,19 mA.cm<sup>-2</sup>. Il est donc plus efficace pour un même taux de greffage d'avoir des chaînes de polymères plus longues. La conduction protonique est mieux assurée tout au long de la chaîne polymère.

Dans le sens retour, c'est-à-dire après avoir atteint la limite supérieure de potentiel, qui est de 1,1 V vs ERH, la densité de courant est plus importante. A ce potentiel, la dégradation de la couronne organique a commencé, même si l'intensité du processus est encore faible, ce qui rend la surface du platine plus accessible aux molécules d'oxygène. Un autre phénomène peut expliquer la différence de densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH. La présence d'un hystérésis à haut potentiel entre la courbe de réduction enregistrée dans le sens de la variation positive de potentiel et celle enregistrée dans le sens négatif de potentiel. La première étant décalée vers les potentiels plus faibles.

La même étude a été réalisée à partir des matériaux pour lesquels le polystyrène sulfonate de sodium a été greffé par la méthode *« grafting onto »*. Le greffage du polystyrène sulfonate de sodium a été réalisé de deux manières : par post greffage sur des nanoparticules de platine synthétisées au préalable et par greffage *in situ* pendant la synthèse des nanoparticules de platine. Les matériaux obtenus par ces deux méthodes ont été caractérisés électrochimiquement vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène afin de déterminer l'influence du mode de greffage sur l'activité catalytique du platine. Pour les deux modes de greffage, les voltammogrammes obtenus sont équivalents à ceux obtenus précédemment. La densité de greffage, quant à elle, a une influence sur l'activité catalytique du platine. Comme l'illustre la Figure 121, la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH a été étudiée en fonction du taux de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine.



Figure 121 : Densité de courant en fonction de la densité de courant des catalyseurs obtenus par « grafting onto ».

Les catalyseurs pour lesquels le polystyrène sulfonate de sodium a été greffé par « grafting onto » présentent une activité catalytique jusqu'à 3 fois supérieures à celle mesurée sur des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt préparés par la méthode « instant method ». Plus la densité de greffage est faible, meilleures sont les performances catalytiques. Si la densité de greffage du polymère est trop importante, la surface des nanoparticules de platine est piégée par le polymère. Ceci entraîne un manque d'accessibilité des molécules d'oxygène aux sites de platine.

Dans le cas du post greffage, le mode de synthèse des nanoparticules de platine n'a pas d'influence sur l'activité catalytique du platine. Cependant, les catalyseurs pour lesquels le polystyrène sulfonate de sodium a été greffé pendant la synthèse des nanoparticules de platine par la voie « *instant method* » conduisent à des densités de courant cinétique moins élevées que celles mesurées pour les autres matériaux. Elles s'approchent des valeurs obtenues pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Cette diminution peut être due à la présence d'agglomérats de nanoparticules de platine sur le support carboné. Le polymère n'est donc pas réparti sur chaque nanoparticule de platine, ce qui entraîne une baisse de la densité de points triples potentiels.

# 3.2 Conclusion sur l'activité catalytique des matériaux

La caractérisation des matériaux en milieu acide saturé en oxygène a permis d'étudier leur comportement catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. L'allure des voltammogrammes est équivalente à celle obtenue pour des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Pour tous les matériaux caractérisés, le nombre total d'électrons échangés est égal à 4 entre 0,7 et 0,4 V vs ERH. La réduction de l'oxygène est donc complète pour former de l'eau.

A partir des voltammogrammes obtenus, un traitement mathématique des données a permis de tracer les droites de Koutecky-Levich et de déterminer la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH pour chaque matériau. Les densités de courant cinétique obtenues sont récapitulées dans le Tableau 39 pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt et dans le Tableau 40 pour matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa.

	water in oil	instant method	Référence commerciale e-tek <sup>®</sup>
j <sub>k</sub> à 0,95 V vs ERH (mA.cm <sup>-2</sup> )	0,17	0,816	0,014
Nombre total d'électrons échangés	4	4	4

Tableau 39 : Densité de courant cinétique des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt.

Densité de greffage du polymère (mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub> )	Densité de courant cinétique (mA.cm <sup>-2</sup> )				
	Grafting from		Graftin	ng onto	
		P.G-WO	P.G-IM	G.S-WO	G.S-IM
1,07×10 <sup>-4</sup>	2,2				
6×10 <sup>-5</sup>	2,4	2	2,2		1,3
3×10 <sup>-5</sup>		2,2	2,2	2,2	1,4
1,2×10 <sup>-5</sup>		2,3	2,5	2,4	1,5

Tableau 40 : Densités de courant cinétique à 0,95 V vs ERH pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa.

La méthode de greffage « grafting from » conduit à modifier la surface des nanoparticules de platine en deux étapes pour obtenir des matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa. La caractérisation électrochimique de chaque étape en milieu acide saturé en oxygène a mis en évidence que la

avec P.G-WO: Post greffage sur des nanoparticules préparées par la synthèse microémulsion « *water in oil* », P.G-IM: Post greffage sur des nanoparticules préparées par la synthèse « *instant method* », G.S-WO: Greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » et G.S-IM: Greffage *in situ* pendant la synthèse « *instant method* ».

modification de la surface des nanoparticules de platine améliore la densité de courant cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène.

Dans le cas de l'amorceur, la densité de courant cinétique est de l'ordre de celle obtenue pour les matériaux du type Vulcan XC72/Pt préparés par la méthode *« instant method »*. Cependant, elle reste supérieure à celle obtenue avec le catalyseur commercial e-tek<sup>®</sup>.

L'étape de polymérisation est suivie d'un traitement acide. Les trois conditions permettant la réalisation de la réaction de réduction de l'oxygène sur le site catalytique (soit la présence du réactif, du conducteur électronique et du conducteur protonique au même endroit, appelée point triple) sont réunies au sein du matériau. La densité de courant cinétique de ces catalyseurs peut être jusqu'à 3 fois supérieures à celle mesurée sur un catalyseur du type Vulcan XC72/Pt. Pour un même taux de greffage, la densité de greffage est plus élevée quand la longueur de la chaîne polymère est plus longue. La conduction protonique est mieux assurée tout au long de la chaîne polymère.

La méthode de greffage «grafting onto» présente l'avantage de modifier la surface des nanoparticules de platine en une étape. Avec ces matériaux, la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH peut être jusqu'à 3 fois supérieures à celle obtenue avec les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. L'acide polystyrène sulfonique joue son rôle de conducteur protonique à la surface des nanoparticules de platine. Les trois conditions permettant la réalisation de la réaction de réduction de l'oxygène sont donc présentes à la surface des nanoparticules de platine. Cependant, l'activité catalytique des catalyseurs obtenus par greffage *in situ* du polymère pendant la synthèse « *instant method* » est plus faible. Cette observation est cohérente avec les images microscopiques de ces matériaux qui avaient mis en évidence la présence d'agglomérats de particules au sein du matériau. La morphologie des matériaux est donc un paramètre important vis-à-vis de la vitesse de la réaction de l'oxygène.

Pour atteindre les meilleures performances avec ces matériaux, un compromis entre densité de greffage et accessibilité de la surface du platine aux molécules d'oxygène doit être réalisé.

L'analyse à l'aide d'électrodes à disque et à anneau tournant permet d'étudier la sélectivité des catalyseurs, à savoir déterminer si la réaction de réduction est complète en eau ou si il y a aussi formation de peroxyde d'hydrogène. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

# 3.3 Sélectivité des matériaux vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène

En plus du fait d'être actif, un catalyseur doit être sélectif. La sélectivité définie la capacité d'un catalyseur à transformer des réactifs précis en un produit donné. Dans le cas de la réaction de

réduction de l'oxygène, deux produits peuvent être formés : l'eau et le peroxyde d'hydrogène (Équation 43).

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$$
$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O$$

La réaction de réduction conduisant à la formation d'eau implique l'échange de quatre électrons par molécule d'oxygène, tandis que celle conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène implique l'échange de deux électrons par molécule d'oxygène. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant qui peut former en milieu acide des radicaux OH° très réactifs.

Or, dans la mesure où l'application visée pour les catalyseurs étudiés est leur incorporation à une cathode de pile à combustible pour des applications « transports » ou des « systèmes portables », donc nécessitant une durée de vie longue (environ 40 000 heures pour l'application « transport ») ou fonctionnant à proximité d'êtres humains, la sélectivité apparaît comme un facteur déterminant pour des raisons de durabilité des systèmes et de sécurité. En effet, l'eau oxygénée est un produit oxydant qui pourrait à terme provoquer des irritations de la peau ou des yeux.

De plus, comme la production de peroxyde d'hydrogène à partir de l'oxygène est réalisée par l'échange de deux électrons contre quatre électrons échangés pour produire de l'eau. Ainsi la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène conduit à la consommation d'une quantité deux fois plus importante d'oxygène par rapport à la réaction de réduction de l'oxygène en eau pour une puissance de fonctionnement de pile donnée. Si la pile est alimentée par l'air ambiant, la diffusion de l'oxygène depuis le milieu ambiant jusqu'à la couche catalytique peut devenir un facteur limitant pour le fonctionnement de la pile. Il convient donc de le consommer par une réaction impliquant le plus grand nombre d'électrons échangés.

Pour l'élaboration d'une pile à combustible, la sélectivité du catalyseur cathodique utilisé doit donc être déterminée avec précision. Les pourcentages d'eau et de peroxyde d'hydrogène dans les produits de réaction peuvent être exprimés en fonction des courants du disque et de l'anneau selon la relation établie par Jakobs et coll.<sup>[12]</sup>.

$$x_{H_{2}O} = \frac{(N \times I_D) + I_A}{(N \times I_D) - I_A} \text{ et } x_{H_{2}O_2} = \frac{2 \times I_A}{I_A - (N \times I_D)}$$

Équation 44 : Relation de Jakobs<sup>[12]</sup>.

Avec N : Taux de collection, ID : Courant sur le disque, IA : Courant sur l'anneau.

Équation 43 : Produits de réaction de la réduction de l'oxygène.

Pour caractériser la sélectivité des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa dans le domaine de fonctionnement d'une cathode de pile à combustible (entre 0,5 et 1 V vs ERH), l'analyse est réalisée à l'aide d'une électrode à disque et à anneau tournants (EDAT) dont le principe est exposé dans la partie III-2.4. Cette analyse est aussi plus directe pour déterminer le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite (n<sub>v</sub>). Il peut être calculé à partir de l'enregistrement d'un seul cycle voltammétrique à une vitesse de rotation de l'électrode fixée, contrairement à l'utilisation d'une électrode à disque tournant associée à loi de Koutecky-Levich où les courbes de polarisation devaient être enregistrées à plusieurs vitesses de rotation de l'électrode l'électrode de polarisée. Le nombre total d'électrons échangés est déterminé par l'Équation 45.

 $n_t = 4 \times x_{H_2O} + 2 \times (1 - x_{H_2O})$ Équation 45 : Nombre total d'électrons échangés.

Le potentiel du disque de l'électrode varie linéairement de 0,3 à 1,1 V vs ERH avec une vitesse de variation de potentiel fixée à 3 mV.s<sup>-1</sup>. La vitesse de rotation de l'électrode est maintenue à 1600 tr.min<sup>-1</sup> tout au long de l'expérience. L'anneau de platine est maintenu à un potentiel de 1,2 V vs ERH, potentiel auquel le peroxyde d'hydrogène éventuellement formé sur le disque durant la réduction de l'oxygène est oxydé. L'étalonnage du dispositif a été réalisé préalablement à 1600 tr.min<sup>-1</sup> en enregistrant simultanément (qui implique l'échange d'un seul électron) les courants d'oxydation et de réduction du couple ferry/ferrocyanure de potassium afin de déterminer la valeur du coefficient de collection N. Une valeur du taux de collection N de 25 % a été obtenue (Cf. partie III-2.4.2).

L'étude de la réduction de l'oxygène sur l'EDAT a été effectuée dans le même milieu que celui de l'étude sur l'électrode tournante à disque, à savoir un électrolyte  $H_2SO_4$  à 0,5 M saturé en oxygène.

3.3.1 Sélectivité des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt

L'étude de la réduction de l'oxygène sur l'électrode tournante à disque et à anneau (EDAT) a été effectuée dans un premier temps sur des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt afin d'obtenir une référence. La Figure 122 représente la vague de réduction de l'oxygène sur des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt accompagnée du courant observé simultanément sur l'anneau de platine.



Figure 122 : Courant de réduction de l'oxygène sur le disque (I<sub>D</sub>) et d'oxydation du peroxyde d'hydrogène sur l'anneau (I<sub>A</sub>) en fonction du potentiel du disque.

L'absence de courant d'oxydation sur l'anneau traduit une réduction de l'oxygène sur le disque avec quatre électrons échangés produisant uniquement de l'eau.

A partir des Équation 44 et Équation 45, le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite et les proportions d'eau et de peroxyde d'hydrogène sont calculés. La Figure 123 présente le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène et les proportions d'eau et de peroxyde d'hydrogène produits en fonction du potentiel.



Figure 123 : Nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène et proportions H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction du potentiel.

La courbe  $n_t = f(E)$  obtenue met en avant que la réaction de réduction de l'oxygène s'effectue principalement par l'échange de quatre électrons sur toute la gamme de potentiel étudiée puisque la proportion d'eau formée varie de 100 % à haut potentiel d'électrode (1 V à 0,8 V vs ERH) à 90 % pour un potentiel de 0,1 V vs ERH. Le calcul des proportions d'eau et de peroxyde d'hydrogène produits lors de la réaction permet de déterminer le mécanisme. Sur la Figure 122, la vague de réduction débute à 1,1 V vs ERH. Or, le peroxyde d'hydrogène n'est produit qu'à partir de 0,8 V vs ERH. Cela implique une réduction directe de l'oxygène en eau dans la gamme de potentiel allant de 1,1 à 0,8 V vs ERH. Pour des potentiels inférieurs, il est probable que le chemin direct de réduction de l'oxygène en eau et le chemin indirect avec production de peroxyde d'hydrogène comme intermédiaire coexiste. Une partie du peroxyde d'hydrogène formé est réduit à nouveau à quatre électrons en eau, tandis qu'une autre est relâché en solution.

## 3.3.2 Sélectivité des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa

L'étude de la sélectivité a été réalisée à partir des matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa afin de déterminer si la couronne organique et le mode de greffage du polystyrène sulfonate de sodium ont une influence sur le mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène.

Sur toute la gamme de potentiel étudiée et pour tous les catalyseurs caractérisés, le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène reste supérieur à 3,9 électrons, ce qui, comparé aux 4 électrons échangés sur un catalyseur Vulcan XC 72/Pt, traduit une bonne sélectivité pour la production d'eau à partir de l'oxygène (Figure 124). La présence couronne organique à la surface des nanoparticules de platine ne limite pas l'échange des électrons pour réaliser la réduction complète de l'oxygène.



Figure 124 : Nombre total d'électrons échangés pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt/PSSNa en fonction du potentiel.

Le mécanisme de la réaction, quant à lui, dépend du mode de synthèse des matériaux. La Figure 125 présente la proportion de peroxyde d'hydrogène produit à 0,4 V vs ERH par les différents matériaux au cours de la réaction de réduction de l'oxygène en fonction du mode de synthèse des nanoparticules de Pt, du type de greffage et de la densité de greffage.



Figure 125 : Pourcentage de peroxyde d'hydrogène produit à 0,4 V vs ERH en fonction de la densité de greffage de polymère.

Le mode de greffage et la densité de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine influencent le chemin réactionnel pour la réduction de l'oxygène. Pour les faibles taux de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine, la proportion de peroxyde d'hydrogène produite est de l'ordre de 5 %. Ce résultat est équivalent à celui obtenu pour les catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Cependant, pour les forts taux de greffage de polymères, la méthode influence le mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène. Les catalyseurs obtenus par post greffage du polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine préparées par la synthèse microémulsion *« water in oil »* produisent jusqu'à 25 % de peroxyde d'hydrogène. Or, le nombre d'électrons échangés par molécule d'oxygène avait été estimé à 4 lors de l'étude à l'aide de l'électrode tournante à disque, ce qui montre la limitation de cette méthode (développée pour des électrodes planes) pour une application aux films catalytiques poreux et la meilleure sensibilité de la méthode de l'électrode tournante à disque et à anneau. Les méthodes de greffage du polymère par *« grafting from »* ou par greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine ne produisent que très peu de peroxyde d'hydrogène (environ 5 %) lors de la réduction de l'oxygène, même pour les forts taux de greffage. Ces voies de synthèse pour les catalyseurs sont donc à privilégier.

## 3.3.3 Conclusion

L'étude de la sélectivité des catalyseurs a permis de déterminer le mécanisme réactionnel pour la réaction de l'oxygène. Dans certain cas, bien que le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite ait été évalué à quatre par la méthode de l'électrode tournante à disque, du peroxyde d'hydrogène en quantité important a été détecté par la méthode de l'électrode tournante à disque et à anneau. Ceci montre la limitation de la première méthode, développée pour des électrodes massives planes (de faible rugosité de surface), lorsqu'elle est utilisée dans le cas de film catalytique poreux ayant une certaine épaisseur. Des contributions de diffusion des réactifs dans le film catalytique et des limitations d'adsorption sur les sites catalyseurs a une influence sur la sélectivité des matériaux vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Pour les forts taux de greffage, les catalyseurs pour lesquels le polystyrène sulfonate de sodium a été post greffé produisent jusqu'à 5 fois plus de peroxyde d'hydrogène que ceux qui sont obtenus par *« grafting from »* ou par greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine.

# 4 Conclusion

La caractérisation électrochimique des matériaux a permis d'évaluer le comportement des catalyseurs dans deux milieux réactionnels, en milieu support (sous argon) et en milieu saturé en oxygène.

Pour obtenir les trois conditions permettant la réalisation de la réaction de réduction de l'oxygène sur le site catalytique (soit la présence du réactif, du conducteur électronique et du conducteur protonique au même endroit, appelée point triple), un traitement acide des matériaux est nécessaire. Les propriétés électrochimiques des matériaux sont meilleures quand l'échange des cations Na<sup>+</sup> par des ions hydronium H<sup>+</sup> est réalisé dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M pendant 4 heures avant la l'analyse électrochimique.

Le premier milieu d'étude est un milieu électrolyte support, consistant en une solution d'acide sulfurique à 0,5 M dégazée par bullage d'argon. L'étude a été réalisée dans deux cellules électrochimiques, la première est un montage classique à trois électrodes (électrode de travail, de référence et contre électrode) pour la caractérisation électrochimique de matériaux et la seconde comprend comme électrode de travail un cristal de quartz doré relié à une nano-balance, ce qui permet de suivre les variations de masse de l'électrode en fonction du potentiel appliqué.

La caractérisation des catalyseurs en milieu support a permis de déterminer que la couronne organique est stable électrochimiquement jusqu'à 1,0 V vs ERH. Ces matériaux sont donc utilisables comme catalyseurs à la cathode d'une pile à combustible de type PEMFC. L'étude sous argon a pour but de mettre en évidence l'adsorption et la désorption des protons à la surface des nanoparticules de platine. A partir des courants obtenus dans la zone des faibles potentiels (0,05 à 0,4 V vs ERH), la surface active du platine peut être calculée. Les valeurs de la surface active dépendent du mode de greffage du polymère et de la densité de greffage de la couronne organique présente à la surface des nanoparticules de platine. Sur la plage de potentiel de stabilité de la couronne organique et pour une densité de greffage de polymère égale à  $6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{poly}}/\text{g}_{PP}$ la surface active du platine est égale à 28 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour des matériaux préparés par la méthode « grafting from ». Lorsque le polymère est greffé par la méthode « grafting onto », pour la même densité de greffage, la surface active du platine devient égale à 12 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> quand le polymère est post greffé à la surface des nanoparticules de platine. De plus, les résultats ont mis en évidence que pour une surface active identique, la densité de greffage de polymères est différente selon le mode de greffage du polymère. Par exemple, pour une surface active égale à 27 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, la densité de greffage est égale  $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$  lorsque le polymère est greffé par la méthode « grafting onto » et de  $6 \times 10^{-5}$  mol<sub>poly</sub>/g<sub>Pt</sub> quand le polymère est greffé par la méthode « grafting from ». La surface active du platine dépend donc de la structure des matériaux.

Le second milieu d'étude reprend le milieu électrolyte support, mais ce dernier est saturé en oxygène. L'étude a été réalisée avec deux types d'électrodes de travail. La première est une électrode tournante classique où l'encre catalytique est déposée sur un embout de carbone vitreux (EDT). Ce montage permet d'étudier la réaction de réduction de l'oxygène. L'activité du

catalyseur est alors déterminée. Pour une même densité de greffage, seul les matériaux pour lesquels le polymère est greffé pendant la synthèse des nanoparticules de platine par la voie *« instant method »* conduisent à une densité de courant cinétique plus faible par rapport aux autres matériaux synthétisés (Tableau 41). Ceci est dû à la présence d'agglomérats de nanoparticules de platine sur le support.

Densité de greffage du polymère (mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub> )	Densité de courant cinétique (mA.cm <sup>-2</sup> )				
	Grafting from		Graftin	ng onto	
		P.G-WO	P.G-IM	G.S-WO	G.S-IM
1,07×10 <sup>-4</sup>	2,2				
6×10 <sup>-5</sup>	2,4	2	2,2		1,3
3×10 <sup>-5</sup>		2,2	2,2	2,2	1,4
1,2×10 <sup>-5</sup>		2,3	2,5	2,4	1,5

Tableau 41 : Densités de courant cinétique à 0,95 V vs ERH.

avec P.G-WO: Post greffage sur des nanoparticules préparées par la synthèse microémulsion « *water in oil* », P.G-IM: Post greffage sur des nanoparticules préparées par la synthèse « *instant method* », G.S-WO: Greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » et G.S-IM: Greffage *in situ* pendant la synthèse « *instant method* ».

Le second type d'électrode utilisée est constitué d'un anneau en platine entourant le disque de carbone vitreux (EDAT). Avec ce type d'électrode, la réaction de l'oxygène est suivie en fonction du potentiel sur le disque et les produits de réaction, peroxyde d'hydrogène et eau, peuvent être caractérisés simultanément en comparant les courants enregistrés sur le disque au cours de la variation de potentiel et sur l'anneau maintenu à un potentiel suffisamment élevé pour oxyder le peroxyde d'hydrogène formé sur le disque. C'est la sélectivité du catalyseur qui est alors définie. Pour tous les matériaux caractérisés, le nombre total d'électrons échangés par molécule d'oxygène réduite est proche de quatre. La réaction de réduction de l'oxygène est donc quasi complète, même si une faible proportion de peroxyde d'hydrogène est formée à faible potentiel (inférieures à 0,8 V vs ERH).

Avec l'électrode utilisée, les produits formés sont oxydés sur l'anneau de platine. Cela permet de calculer la proportion de peroxyde d'hydrogène produit lors de la réaction de réduction de l'oxygène. Le Tableau 42 récapitule la proportion de peroxyde d'hydrogène produit à 0,4 V vs ERH, lors de la réaction de réduction de l'oxygène pour les différents matériaux. Les matériaux,

pour lesquels le greffage du polymère a lieu pendant la synthèse « *instant method* », présentent une faible densité de greffage de polymères à leur surface. La proportion de peroxyde d'hydrogène formé au cours de la réduction de l'oxygène n'a donc pas pu être comparée à celles qui sont obtenues avec les autres méthodes de greffage.

Densité de greffage du polymère (mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub> )	$x_{H_2O_2}$ (%)				
	Grafting from	Grafting onto			
		P.G-WO	P.G-IM	G.S-WO	G.S-IM
3,2×10 <sup>-4</sup>	6				
1×10 <sup>-5</sup>	5				
6×10 <sup>-5</sup>	5	25	10	5	
3×10 <sup>-5</sup>		20	10	5	
1,5×10 <sup>-5</sup>		5	2	2	3

Tableau 42 : Proportion de peroxyde d'hydrogène produit.

avec P.G-WO: Post greffage sur des nanoparticules préparées par la synthèse microémulsion « *water in oil* », P.G-IM: Post greffage sur des nanoparticules préparées par la synthèse « *instant method* », G.S-WO: Greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » et G.S-IM: Greffage *in situ* pendant la synthèse « *instant method* ».

La réduction de l'oxygène se produit à la surface des nanoparticules de platine. La structure et l'état de surface du matériau sont donc des paramètres importants. A 0,4 V vs ERH, les matériaux, pour lesquels le greffage du polymère a été réalisé par *« grafting from »* et pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine produisent environ 5 % de peroxyde d'hydrogène. La production de peroxyde intervient à bas potentiel, inférieur à 0,8 V et elle augmente lorsque le potentiel de la cathode décroît. Or, une cathode de PEMFC doit fonctionner au dessus de 0,6 V, donc la proportion de peroxyde d'hydrogène est plus faible. Les matériaux obtenus par *« grafting from »* et pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* sont donc les plus favorables pour une utilisation comme catalyseurs cathodiques pour une pile à combustible du type PEMFC.

Les analyses électrochimiques en milieu support et oxydant permettent d'établir une relation entre la structure et les propriétés des matériaux. Tous les catalyseurs ne peuvent pas être testés en demi-pile et en pile. Le choix des matériaux s'appuie donc sur les propriétés électrochimiques obtenues. De manière générale, les performances électrochimiques des matériaux sont meilleures lorsque la densité de greffage du polymère est faible. Pour un même taux de greffage, les longues chaînes de polymères améliorent les caractéristiques électrocatalytiques. Le Tableau 43 récapitule les performances des matériaux.

	Vulcan XC72/Pt	Vulcan XC72/Pt/PSSNa			
		Grafting from		Grafting onto	
			P.G-WO	G.S-WO	G.S-IM
Surface active		$\checkmark$	$\checkmark$	-	-
Activité			$\checkmark$		-
Sélectivité			-	V	-

Tableau 43 : Récapitulatif des propriétés des matériaux.

Le choix des matériaux s'est donc orienté vers les complexes catalytiques pour lesquels le polymère est greffé par la méthode « *grafting from* » car ils présentent de bonnes propriétés électrochimiques. Les propriétés électrochimiques des matériaux obtenus par « *grafting onto* » se complètent. Donc, les matériaux pour lesquels le polymère est greffé par post greffage et par greffage *in situ* pendant la synthèse microémulsion « *water in oil* » seront caractérisés en demi-pile et en pile. La présentation des résultats de ces tests fait l'objet du dernier chapitre de ce document.

# **Références bibliographiques :**

- [1] Markovic, N. N.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N., J. Phys. Chem., (1995) 99, 3411.
- [2] Paulus, U. A., Thèse de l'université technologique de Zurich, (2002),
- [3] Brimaud, S., Thèse de l'université de Poitiers, (2008),
- [4] Grolleau, C., (2009),

[5] Coutanceau, C.; Baranton, S.; Napporn, T. W., *Platinum Fuel cell nanoparticle synthesis: effect on morphology, structure and electrocatalytic behavior, in Nanoparticles / Book 2, Intech Open access Publisher,* (2011),

[6] Coutanceau, C.; Croissant, M. J.; Napporn, T. W.; Lamy, C., *Electrochim. Acta*, (2000) **46**, 579.

- [7] Grolleau, C.; Coutanceau, C.; Pierre, F.; Léger, J. M., *Electrochim. Acta*, (2008) 53, 7157.
- [8] Maillard, F.; Savinova, E. R.; Stimming, U., J. Electroanal. Chem., (2007) 599, 221.
- [9] Koffi, R. C.; Coutanceau, C.; Garnier, E.; Léger, J. M.; Lamy, C., *Electrochim. Acta*, (2005) **50**, 4117.

[10] Niepceron, F., Thèse de l'Université du Maine : Conception et élaboration de membranes hybrides nanocomposites pour l'application pile à combustible. , (2008),

- [11] Jakobs, R. C. M.; Janssen, L. J. J.; Barendrecht, E., *Electrochim. Acta*, (1985) **30**, 1433.
- [12] Jakobs, R. C. M.; Janssen, L. J. J.; Barendrecht, E., *Electrochim. Acta*, (1985) **30**, 1085.

Chapitre 4 : Etude du comportement des catalyseurs dans une pile à combustible du type PEMFC

## 1 Introduction

Ce chapitre présente le comportement catalytique des matériaux composites intégrés au sein de la cathode d'assemblage membrane-électrodes de pile à combustible du type PEMFC. Le comportement de la couche catalytique dans un système réel en pile à combustible est certainement complètement différent de celui obtenu en cellule électrochimique. En effet, les interactions entre le catalyseur, le procédé d'assemblage (température, pression), les éléments et les conditions de fonctionnement de la pile (électrolyte solide, couche de diffusion, température, pression, réactifs gazeux, eau à l'état liquide et gazeux, etc.) sont susceptibles de modifier les performances des catalyseurs pour l'activité vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Une première étude des matériaux est réalisée en demi-pile qui est un système intermédiaire entre les caractérisations réalisées en cellule électrochimique classique et celles effectuées en pile.

La Figure 126 montre le schéma du principe de pile et de demi-pile. Chacun des systèmes consiste en un assemblage membrane-électrodes pressé à chaud. Dans le cas de la demi-pile, l'électrode contenant le matériau catalytique à étudier est en contact avec un électrolyte liquide acide saturé, avec le réactif considéré et la seconde électrode est alimentée en gaz azote hydraté, tandis que dans le cas de la pile chacune des électrodes est alimentée en réactifs gazeux (hydrogène à l'anode et oxygène à la cathode) hydratés. Dans chacun des cas, la membrane Nafion<sup>®</sup> séparant les électrodes sert d'électrolyte solide transportant les protons.



Figure 126 : Schéma de demi-pile et de pile.

# 2 Test en demi-pile

Les conditions d'analyse des matériaux en demi-pile se rapprochent de celles utilisées en pile. La couche catalytique n'est plus en contact direct avec l'électrolyte liquide. L'encre catalytique est déposée sur une couche de diffusion, puis séchée à l'étuve à 75°C. L'ensemble est ensuite mis en contact avec la membrane par un pressage à chaud.

La caractérisation des matériaux s'est déroulée dans deux milieux. L'analyse a tout d'abord été effectuée dans un milieu oxydant (milieu aqueux acide saturé en oxygène dissous), ce qui a permis d'étudier le comportement catalytique des matériaux vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Le second milieu d'étude utilisé est un milieu aqueux acide saturé en monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone possède une grande affinité pour les surfaces de platine. Il s'adsorbe très facilement sur les sites actifs présents à la surface des nanoparticules de platine. Dans ce milieu, c'est l'électrooxydation du monoxyde de carbone qui est étudiée, cela permet de mettre en évidence le pourcentage de sites d'adsorption occupés par le monoxyde de carbone en fonction du temps.

Les tests en demi-pile ont été réalisés à partir de différentes formulations d'encres :

- > 3 valeurs de taux de platine respectivement égales à 0,1, 0,2 et 0,4 mg<sub>pt</sub>.cm<sup>-2</sup>.
- $\blacktriangleright$  2 taux de Nafion<sup>®</sup> au sein de la couche active : 0 et 25 %.

Pour chaque matériau, cela implique 6 configurations expérimentales à tester. Une sélection de catalyseurs a du être réalisée. Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que l'activité catalytique des matériaux ne dépendait pas de la méthode de greffage lorsque les nanoparticules de platine étaient relativement bien réparties sur le support. Le choix s'est porté sur les matériaux lesquels le polymère a été greffé pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine car les quantités de matière disponibles sont plus importantes.

# 2.1 Etude en milieu oxydant

2.1.1 Influences du chargement en ionomère et de la couronne organique greffée sur la réaction de réduction de l'oxygène

La présence de la couronne organique à la surface des nanoparticules de platine est un paramètre essentiel à caractériser vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Pour cette étude, le taux de charge en platine est fixé à 0,4 mg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup>. Le taux de Nafion<sup>®</sup>, quant à lui, est égal soit à 0 % afin d'évaluer l'éventuelle efficacité de la couronne organique, soit à 25 % qui est le taux d'ionomère classiquement utilisé dans les encres catalytiques. La Figure 127 représente les

courbes de polarisation enregistrées en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M saturé en oxygène sur les matériaux pour lesquels les densités de greffage sont respectivement égales à  $2,3 \times 10^{-6}$  et  $2,5 \times 10^{-5}$  mol<sub>poly</sub>/g<sub>Pt</sub>.



Figure 127 : Courbes de polarisation de catalyseurs du type PSS, en noir et bleue : avant la dégradation de la couronne organique, en rouge et vert : après la dégradation de la couronne organique, (v = 5 mV.s<sup>-1</sup>; T =  $25^{\circ}$ C ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

La Figure 127 met en évidence que pour les potentiels entre 1,0 et 0,85 V vs ERH, la densité de courant ne dépend pas du taux d'ionomère présent dans l'encre catalytique. Au delà de 0,8 V vs ERH, les densités de courant sont plus élevées lorsque le taux d'ionomère est égal à 25 %.

2.1.2 Influences du taux de charge en platine et du taux de Nafion<sup>®</sup> sur la réaction de réduction de l'oxygène

La réaction de réduction de l'oxygène a été réalisée sous différentes conditions. Pour chaque matériau, six encres catalytiques ont été préparées en modifiant le taux de platine et le taux de Nafion<sup>®</sup>. Pour étudier l'effet du taux de platine vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène, trois taux de platine, 0,1, 0,2 et 0,4 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, ont été utilisés. La Figure 128 montre les courbes de polarisation enregistrées sur les matériaux pour lesquels la densité de greffage de la couronne organique est égale à  $2,5 \times 10^{-5}$  mol<sub>poly</sub>/g<sub>Pt</sub>. Les courbes de polarisations montrent clairement un effet du chargement de platine sur les performances électrochimiques du matériau. Une augmentation du taux de charge de 0,1 à 0,2 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> s'accompagne d'une augmentation des valeurs de densité de courant atteinte.



 $\label{eq:Figure 128: Courbes de polarisation de catalyseurs du type PSS-10k-10 \%, taux de platine : en noir, 0,1 mg_{Pt}.cm^{-2}, en rouge, 0,2 mg_{Pt}.cm^{-2}, en bleu, 0,4 mg_{Pt}.cm^{-2}, (v = 5 mV.s^{-1}; T = 25^{\circ}C ; H_2SO_4 0,5 M).$ 

Les premières mesures sur la figure 3a ont été réalisées sur des assemblages membrane-électrodes possédant une cathode fabriquée à partir d'une encre catalytique sans Nafion<sup>®</sup>; dans ces conditions, la conduction protonique est quasi exclusivement assurée par le polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine. La capacité d'échange ionique (CEI) est déterminée à partir du pourcentage de soufre présent, ce qui a conduit à une valeur élevée de 5,9 méq.g<sup>-1</sup>.

Les courbes de polarisation mettent en évidence qu'au delà de 0,2  $mg_{Pr}$ .cm<sup>-2</sup>, l'effet de la charge en platine n'a plus d'influence sur les performances catalytiques obtenues. Dans ces conditions de mesure, il ressort que les architectures catalytiques obtenues permettent de diminuer la charge de platine au sein de la cathode tout en conservant le niveau de performance électrique de la pile.

Les résultats obtenus sur des assemblages avec une cathode fabriquée à partir d'une encre catalytique contenant 25 % en masse de Nafion<sup>®</sup> indiquent une constante amélioration des performances, en termes de valeur de densités de courant atteintes, avec le taux de charge en platine.

Pour les deux taux de charge étudiés 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> et 0,2 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, les performances sont identiques. Pour un taux de charge supérieur, les mêmes performances sont obtenues avec 0 % Nafion<sup>®</sup> pour 0,2 et 0,4 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, il semble que le platine ajouté n'est pas utilisé. Cependant, dans le cas des cathodes avec 25 % de Nafion<sup>®</sup>, les performances augmentent en fonction du taux de platine. Avec cette configuration d'encre catalytique, le platine semble moins partiellement utilisé.

Ces différences peuvent être dues à la percolation des chemins de conduction protonique. Dans le premier cas, lorsque l'épaisseur de la couche active augmente trop, le platine supplémentaire n'est que peu utilisé, tandis que dans le second cas, le Nafion<sup>®</sup> ajouté permet de réaliser ce chemin de percolation.

Le Tableau 44 récapitule les densités de courant obtenues à 0,05 V vs ERH pour différents taux de Nafion<sup>®</sup> obtenues avec des électrodes à base de catalyseurs modifiés pour lesquels la densité de greffage est égale à  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$ .

Taux de platine (mg <sub>Pt</sub> .cm <sup>-2</sup> )	Densité de courant  j  à 0,05 V vs ERH 0 % Nafion <sup>®</sup> (mA.cm <sup>-2</sup> ) CEI = 5,9 méq/g	Densité de courant  j  à 0,05 V vs ERH 25 % Nafion <sup>®</sup> (mA.cm <sup>-2</sup> )
0,1	70	65
0,2	80	85
0,4	95	130

Tableau 44 : Densités de courant à 0,05 V vs ERH.

L'effet du Nafion<sup>®</sup> n'est visible qu'à partir d'un taux de charge de platine égale à 0,4 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>. La présence de polymère et de Nafion<sup>®</sup> dans les encres catalytiques entraîne une modification de l'environnement autour des nanoparticules de platine, ce qui va favoriser ou non l'effet de charge. Cette analyse met en évidence l'importance de la formulation de l'encre catalytique pour obtenir le point optimal des catalyseurs.

La même étude a été réalisée à partir de matériaux pour lesquels la densité de greffage est égale à  $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$ . Pour ces matériaux la capacité d'échange ionique est égale à  $4,3 \text{ méq}.g^{-1}$ . De plus, cette analyse permet d'évaluer l'influence de la densité de greffage de polymères à la surface des nanoparticules de platine (Figure 129).



Figure 129 : Courbes de polarisation de catalyseurs du type PSS-10k-10 %, taux de platine : en noir, 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, en rouge, 0,2 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, en bleu, 0,4 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, (v = 5 mV.s<sup>-1</sup>; T = 25°C ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

Comme précédemment, l'effet de chargement en platine est visible pour les encres préparées avec 25 % de Nafion<sup>®</sup>. L'environnement chimique autour du platine et la formulation de l'encre catalytiques sont donc des points clés pour obtenir de bonnes performances.

Le Tableau 45 récapitule, dans la zone des faibles potentiels, la densité de courant des catalyseurs pour lesquels le taux de chargement en platine est égal à  $0,2 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Densité de greffage	Taux de Nafion <sup>®</sup>	Densité de courant  j
$(mol_{poly}/g_{Pt})$	(0/0)	à 0,05 V vs ERH (mA.cm <sup>-2</sup> )
2.5×10 <sup>-5</sup>	0	80
2,000	25	85
2.3×10 <sup>-6</sup>	0	85
_,~ 10	25	130

Tableau 45 : Densités de courant dans la zone des faibles potentiels en fonction du pourcentage de Nafion®.

Les résultats de ce tableau montrent que pour une densité de greffage de polymères suffisamment élevée, l'ajout de Nafion<sup>®</sup> dans les encres catalytiques ne conduit pas à une amélioration des performances catalytiques de l'électrode. La comparaison des résultats obtenus avec des électrodes préparées sans addition de Nafion<sup>®</sup> dans les encres catalytiques montre que les performances catalytiques dans la zone des faibles potentiels ne sont pas affectées même après réduction du taux de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine par un facteur dix. Cependant, pour les faibles densités de greffage, la valeur de la densité de courant à 0,05 V vs ERH augmente jusqu'à 130 mA.cm<sup>-2</sup> lorsque le taux de Nafion<sup>®</sup> atteint 25 %.

La Figure 130 représente la densité de courant à 0,95 V vs ERH en fonction du taux de platine introduit dans les encres catalytiques.



Figure 130 : Densités de courant à 0,95 V vs ERH, en trait plein catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/PSS-10k-10% et trait en pointillé catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/PSS-10k-10%.

Sur la Figure 130, les courbes en rouge représentent la densité de courant à 0,95 V vs ERH avec 25 % Nafion<sup>®</sup> dans l'encre catalytique et celles en bleues illustrent la densité de courant à 0,95 V vs ERH avec 0 % de Nafion<sup>®</sup>.

A 0,95 V vs ERH, la densité de courant est plus élevée, d'une part quand la teneur de platine est égal à 0,4 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, et, d'autre part lorsque la densité de greffage est égale à 2,5×10<sup>-5</sup> mol<sub>poly</sub>/ $g_{Pt}$  (10k-10%). Pour les faibles teneurs en platine, le taux de Nafion<sup>®</sup> présent dans l'encre catalytique n'a pas de nette influence sur la densité de courant. Son effet est surtout visible sur la valeur de la densité de courant enregistrée sur les matériaux catalytiques composites avec une forte densité de greffage de polymères à la surface des nanoparticules et pour un taux de platine égal à 0,4 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>.

## 2.1.3 Conclusion

En demi-pile, l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène à la surface des complexes catalytiques a été réalisée avec plusieurs formulations d'encre catalytique. Plusieurs paramètres tels que le taux de Nafion<sup>®</sup>, le taux de charge de platine et la densité de greffage de polymères ont été étudiés.

Le Tableau 46 récapitule les densités de courant obtenues en fonction du taux de platine, de la

Taux de platine (mg <sub>Pt</sub> .cm <sup>-2</sup> )	Densité de courant  j  à 0,05 V vs ERH 0 % Nafion <sup>®</sup> (mA.cm		Densité d à 0,05 V x Nafion <sup>®</sup>	e courant  j  vs ERH 25 % (mA.cm <sup>-2</sup> )
	2,5×10 <sup>-5</sup> mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub> CEI 5,9 méq.g <sup>-1</sup>	2,3×10 <sup>-6</sup> mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub> CEI 4,3 méq.g <sup>-1</sup>	$2,5 \times 10^{-5}$ $mol_{poly}/g_{Pt}$	$2,3 \times 10^{-6}$ mol <sub>poly</sub> /g <sub>Pt</sub>
0,1	70	85	65	100
0,2	80	85	85	130
0,4	95	85	130	145

densité de greffage de polymères et du pourcentage de Nafion<sup>®</sup> présent dans les encres catalytiques.

Tableau 46 : Densités de courant à 0,05 V vs ERH en fonction des différents paramètres constituant l'encre catalytique.

A faible potentiel (0,05 V vs ERH), en l'absence de Nafion<sup>®</sup>, la densité de greffage et le taux de platine ont une très faible influence sur la densité de courant. Cependant, pour les couches catalytiques préparées avec 25 % de Nafion<sup>®</sup>, la densité de greffage de polymères influence la densité de courant.

A 0,95 V vs ERH, le Nafion<sup>®</sup> n'a pas de nette influence sur les performances catalytiques des matériaux. A ce potentiel, la densité de courant dépend de deux paramètres : le taux de platine et la densité de greffage de polymères.

Compte tenu de ces résultats, il apparaît que la modification chimique de la surface des nanoparticules de platine implique une étude approfondie de la formulation des encres catalytiques pour atteindre un point de fonctionnement optimal des catalyseurs.

# 2.2 Electrooxydation du monoxyde de carbone

Lors du fonctionnement d'une pile, alimentée par de l'hydrogène de reformage, même après purification du gaz, quelque dizaine de ppm de monoxyde de carbone sont présents, ce qui peut suffire à bloquer la surface catalytique. En effet, le monoxyde de carbone se comporte comme un poison pour le platine. De part son affinité pour ce matériau, il peut être utilisé soit pour caractériser l'électroactivité des nanoparticules de platine, soit comme une sonde moléculaire pour la caractérisation de la surface active. La réaction d'électrooxydation du monoxyde de carbone est connue pour être sensible à la symétrie de structure superficielle d'électrode

monocristalline<sup>[1]</sup> et à la présence de défauts<sup>[2]</sup>.

Depuis les travaux de Gilman<sup>[3]</sup>, l'électrooxydation du monoxyde de carbone est décrite par un mécanisme de type Langmuir-Hinschelwood faisant intervenir l'adsorption dissociative de l'eau (Équation 46) :

$$H_2O \longrightarrow OH_{ads} + H^+ + e^-$$

 $CO + OH_{adds} \longrightarrow CO_2 + H^+ + e^-$ 

Équation 46 : Mécanisme de l'électrooxydation du monoxyde de carbone.

Ce mécanisme fait intervenir deux étapes avec un transfert électronique. La première est réversible et la seconde est irréversible.

Les mesures réalisées en présence de monoxyde de carbone permettent de suivre l'adsorption de ce composé à la surface des nanoparticules de platine en fonction du temps afin d'évaluer si la couronne organique se greffe sur des sites d'adsorption. L'étude a été réalisée sous flux continu de monoxyde de carbone à partir de matériaux pour lesquels la densité de greffage de polymères est égale à  $2,3 \times 10^{-6}$  mol<sub>poly</sub>/g<sub>Pt</sub>. Les encres catalytiques testées ont un taux de platine égal à 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> et un pourcentage de Nafion<sup>®</sup> égal soit à 0 soit à 25 %.

La Figure 131 représente le pourcentage de densité de courant à 0,25 V en fonction du temps.



Figure 131 : Pourcentage de la densité de courant à 0,25 V vs ERH en fonction du temps, en bleu : cinétique d'oxydation du monoxyde de carbone après la dégradation de la couronne organique, en noir : cinétique d'oxydation du monoxyde de carbone avant la dégradation de la couronne organique-0% de Nafion<sup>®</sup>, en orange : cinétique d'oxydation du monoxyde de carbone après la dégradation de la couronne organique-0% de Nafion<sup>®</sup>.

Selon les différentes conditions testées, un changement de la cinétique d'oxydation du monoxyde de carbone est apparu. Après la dégradation de la couronne organique, le pourcentage de sites actifs augmente. La cinétique d'oxydation du monoxyde de carbone devient donc plus lente. Ceci met en évidence que la couronne organique est greffée sur des sites actifs. Pour un même matériau, lorsque le taux de Nafion<sup>®</sup> est égal à 25 %, la cinétique de pollution est beaucoup plus rapide.

# 2.3 Conclusion

La caractérisation des matériaux en demi-pile a mis en évidence l'importance de la formulation de l'encre catalytique pour obtenir les performances optimales des catalyseurs.

L'étude en milieu oxydant a mis en avant qu'à 0,95 V vs ERH, la densité de polymères greffés à la surface des nanoparticules de platine influence les propriétés catalytiques du matériau. Plus le greffage de polymères est important, plus la densité de courant obtenue est importante. Le taux de Nafion<sup>®</sup>, quant à lui, n'a pas de nette influence sur la densité de courant. L'étude cinétique de l'électrooxydation du monoxyde de carbone a mis en avant que la présence de Nafion<sup>®</sup> diminue le nombre de sites actifs sur lesquels l'oxygène pourrait potentiellement s'adsorber.

# 3 Test en pile

Le comportement de la couche catalytique obtenu lors des tests en cellule électrochimique nécessite d'être confirmées par des tests dans un système réel en pile à combustible. Le comportement de la couche catalytique est certainement complètement différent de celui obtenu en cellule. En effet, les interactions entre le catalyseur, le procédé d'assemblage (température, pression), les éléments et les conditions de fonctionnement de la pile (électrolyte solide, couche de diffusion, température, pression, réactifs gazeux, eau à l'état liquide et gazeux, etc.) sont susceptibles de modifier les performances des catalyseurs pour l'activité vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.

## 3.1 Procédure du test

Le test en pile s'effectue en relevant les valeurs de la force électromotrice, une fois la membrane suffisamment hydratée, en fonction de différentes valeurs de l'intensité du courant. L'intensité du courant est ensuite transformée en densité de courant en normalisant à la surface géométrique de l'électrode pour exprimer les courbes de polarisation j(U) et les courbes de densité de puissance P(U).

Les premiers tests ont été réalisés à partir de matériaux pour lesquels le polymère a été greffé pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine avec une densité de greffage est égale à  $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol}_{poly}/g_{Pl}$ . Plusieurs formulations d'encres catalytiques ont été testées. Le Tableau 47 récapitule les différentes conditions.

Matériaux	Taux de platine mg <sub>Pt</sub> .cm <sup>-2</sup>	Taux de Nafion <sup>®</sup> %	Conditions
Vulcan XC72/Pt	0,1	25	Condition 1
Vulcan XC72/Pt/PSS		0	Condition 2
	0,1	5	Condition 3
		10	Condition 4
		25	Condition 5

Tableau 47 :	Récapitulat	tif des	conditions	testées.

Les tests en pile sont réalisés dans des conditions précises de températures et de pression. La température de la cellule est fixée à 80°C. La température d'humification des gaz, quant à elle, s'élève à 80°C à l'anode et à 60°C à la cathode. La pression des gaz est fixée à 3 bars absolus. Après positionnement de la pile et remplissage de la chambre anodique par du dihydrogène et avant de procéder aux mesures de performances électriques, une procédure d'activation est appliquée afin d'obtenir des résultats optimaux. Lors de cette étape d'activation, différents phénomènes sont susceptibles de se produire simultanément :

- Humidification de la membrane.
- Formation de chemins de percolation pour l'établissement de la conduction protonique.
- Nettoyage des sites catalytiques.

La procédure d'activation de la pile est aussi supposée être une étape de nettoyage. Pour ne pas modifier la surface active des catalyseurs, elle fait intervenir des cycles entre 0 et 0,5 V. Suite à la procédure d'activation, le test consiste à appliquer une tension puis à relever le courant associé.

# 3.2 Résultats

Les performances obtenues lors des tests de piles fabriquées avec ce nouveau catalyseur

cathodique sont représentées sur la Figure 132.



Figure 132 : Courbes de polarisation des 5 piles, en violet catalyseur du type Vulcan XC72/Pt, 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, en rouge catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/PSS, 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, 10 % Nafion<sup>®</sup>, en bleu catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/PSS, 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, 25% Nafion<sup>®</sup>, en vert catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/PSS, 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, 0 % Nafion<sup>®</sup>, en rose catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/PSS, 0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, 5 % Nafion<sup>®</sup>.

Bien que les performances catalytiques des matériaux du type Vulcan XC72/Pt/PSS soient inférieures à celles des catalyseurs classiques Vulcan XC72/Pt, plusieurs conclusions intéressantes ressortent de ces expériences en comparant les résultats obtenus avec les cathodes Vulcan XC72/Pt/PSS.

Tout d'abord, même avec 0 % de Nafion<sup>®</sup> à la cathode, une densité de courant de 0,2 A cm<sup>-2</sup> a pu être obtenue ; ce simple fait indique que le polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine permet bien la conduction protonique nécessaire à l'établissement de la réaction de réduction de l'oxygène. Le concept de transposition de la problématique du point triple au niveau moléculaire est donc validé en condition de fonctionnement de piles de type PEMFC.

Les performances de la pile augmentent avec le taux de Nafion<sup>®</sup> ajouté à la couche active, lorsque ce dernier augmente de 0 à 10%. Au-delà, les performances restent les mêmes, voire diminuent à forte densité de courant. La présence du polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine permet de diminuer les quantités de Nafion<sup>®</sup> à introduire dans la formulation de l'encre

catalytique pour optimiser les performances.

Cependant, il est possible que le type de polymère introduit ne soit optimale pour l'application visée ; il serait intéressant de limiter le taux de greffage afin de conserver une surface de platine accessible au réactifs plus élevées, et augmenter la longueur des chaînes de polymères afin de créer un véritable réseau de percolation pour le transport protonique ; il se pourrait que ces deux phénomènes soient à l'origine des limitations de performances des piles utilisant une cathode de type Vulcan XC72/Pt/PSS.

Le protocole de mesures utilisé au cours de cette étude est un protocole standard appliqué et adapté pour l'étude de couche active classique de type Pt/C-Nafion<sup>®</sup>. Or, la nouvelle architecture de la couche active, et notamment la transposition du processus de point-triple au niveau moléculaire, nécessite bien évidemment une étude complète de la formulation complètes de l'électrode (couche de diffusion, CCM–catalyst coated membrane ou CCB–catalyst coated backing) et des conditions optimales de mesures en pile (température de pile, pression et débits des réactifs, température d'hydratation des gaz, humidité relative, etc.).

Par exemple, la couche de diffusion de chez e-tek<sup>®</sup> utilisée ici est un tissu de carbone recouvert d'une couche de carbone et de 40 % de Téflon en masse. Le pourcentage de Téflon est très important et peut conduire au noyage de la cathode en évitant l'évacuation de l'eau formée au sein de la couche active : l'eau reste donc bloquée entre la couche de diffusion et la membrane et la couche active est noyée. Ce dernier effet peut être exacerbé par la présence des fonctions sulfoniques très hydrophiles sur le polymère greffé ; dans ce cas, le contrôle de l'apport d'eau par le flux d'oxygène ou d'air peut permettre une meilleure gestion de l'eau au sein de la couche active.

D'autres tests ont été réalisés avec un tissu de carbone recouvert d'une couche de carbone et de 20 % de Téflon en masse afin d'observer l'influence de la teneur de Téflon dans la couche active sur les performances catalytiques des matériaux. Le test a été effectué avec le même matériau que précédemment et avec un teneur d'ionomère égale à 10 % (Figure 133).


Figure 133 : Tests en pile avec un catalyseur Vulcan XC72/Pt/PSSN-0,1 mgPt.cm<sup>-2</sup>-10% Nafion<sup>®</sup> en rouge : couche de diffusion e-tek<sup>®</sup> avec 40 % de Téflon et en noir : couche de diffusion e-tek<sup>®</sup> avec 20 % de Téflon.

La comparaison des performances catalytiques obtenues met en évidence l'importance de la teneur en Téflon dans la couche de diffusion pour améliorer le comportement catalytique du complexe étudié. Par exemple à 0,4 A.cm<sup>-2</sup>, en présence de 40 % de Téflon dans la couche de diffusion, la tension de cellule obtenue est égale à 0,4 V, alors qu'avec seulement 20 % de Téflon dans la couche de diffusion, la tension s'élève à 0,66 V.

A la vue de ce résultat, d'autres tests en pile ont été réalisés à partir du même matériau mais sans ajout d'ionomère afin d'étudier l'influence de la conduction protonique du polymère (Figure 134).



Figure 134 : Tests en pile avec un catalyseur du type Vulcan XC72/Pt/PSSN-0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, en noir 10 % Nafion®, en bleu 0 % Nafion®, et du type Vulcan XC72/Pt-0,1 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> en rouge : 25 % de Nafion®.

Les courbes de polarisation obtenues mettent en évidence que pour les faibles densités de courant, la présence du polymère à la surface des nanoparticules de platine améliore les performances catalytiques du matériau. Par exemple à 0,2 A.cm<sup>-2</sup>, la tension obtenue pour les matériaux catalytiques du type PSSN est égale à 0,77 V dans le cas où il y a 10 % de Nafion<sup>®</sup> dans l'encre catalytique et égale à 0,75 V dans le cas où il n'y a pas de Nafion<sup>®</sup>. Pour un catalyseur de type Vulcan XC72/Pt synthétisé par la méthode microémulsion *« water in oil »*, à cette densité de courant la tension est 0,73 V.

Les résultats obtenus avec une couche de diffusion chargée à 20 % en Téflon sont meilleurs que ceux obtenus avec celle chargée à 40 % de Téflon, mais confirment les conclusions proposées auparavant. Lorsque la cathode ne contient pas de Nafion<sup>®</sup>, des valeurs de densité de courant supérieures à 0,8 A cm<sup>-2</sup> ont pu être appliquées au système pile; ceci confirme que la conduction protonique apporté par le polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine et la validité de la transposition de la problématique du point triple au niveau moléculaire. De la même manière, les performances de la pile augmentent avec le taux de Nafion<sup>®</sup> jusqu'à 10%, puis diminuent pour des teneurs plus élevées. La présence du polymère greffé à la surface des nanoparticules de platine permet de diminuer les quantités de Nafion<sup>®</sup> à introduire dans la formulation de l'encre catalytique pour optimiser les performances.

Lors des tests, il a été observé que l'architecture catalytique à l'échelle moléculaire était très sensible à la température, la pression et le débit des gaz. Une étude paramétrique approfondie est indispensable pour obtenir le point optimal de fonctionnement de ce nouveau type de catalyseur.

# 3.3 Conclusion

Les tests en pile réalisés à partir des matériaux pour lesquels le polymère est greffé pendant la synthèse microémulsion *« mater in oil »*, mettent en évidence que les performances de ces catalyseurs sont inférieures à celles des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Plusieurs formulations d'encres catalytiques ont été testées afin d'étudier l'influence du Nafion<sup>®</sup> sur les propriétés catalytiques du matériau. L'effet du Nafion<sup>®</sup> n'est visible que jusqu'à un certain taux introduit. Les courbes de polymérisation obtenues en présence de 10 et 25 % de Nafion<sup>®</sup> se superposent. Ces premiers tests en pile confirment que la modification chimique de la surface des nanoparticules de platine implique de réaliser un travail précis sur les formulations d'encres catalytiques, la préparation d'électrodes et les protocoles de mesures en pile. Par exemple le changement de couche de diffusion a permis de nettement améliorer les performances catalytiques des matériaux et surtout d'observer le potentiel du greffage de polymères à la surface des nanoparticules de platine.

## 4 Conclusion

Les caractérisations en demi-pile et en pile ont mis en évidence l'importance de la formulation de l'encre catalytique pour obtenir les performances optimales des catalyseurs. Les complexes synthétisés ont un comportement catalytique complètement différent des catalyseurs classiques du type Vulcan XC72/Pt.

A 0,95 V vs ERH, les résultats en demi-pile ont mis en évidence que plus le greffage de polymères est important, plus la densité de courant obtenue est importante. Le taux de Nafion<sup>®</sup>, quant à lui, n'a pas de nette influence sur les performances.

Le comportement électrochimique des catalyseurs est différent en pile. Les interactions avec les autres éléments de la pile sont à prendre en compte. Les performances de ces catalyseurs sont inférieures à celles des catalyseurs classiques. Plusieurs facteurs peuvent être invoqués pour expliqués cela : le type de polymère greffé, la formulation de l'encre catalytique, la préparation des électrodes, le protocole de mesure, etc.

Cependant, cette étude a permis de valider le concept de transposition de la problématique du point triple au niveau moléculaire en condition de fonctionnement de piles de type PEMFC. Pour

obtenir de meilleures performances avec ce type de catalyseurs, une étude complète doit être réalisée sur l'ensemble des conditions de mise en œuvre du catalyseur au sein de la pile.

# **Références bibliographiques :**

- [1] Léger, J.-M.; Beden, B.; Lamy, C.; Bilmes, S., J. Electroanal. Chem., (1984) 170, 305.
- [2] Lebedeva, N., Thèse de l'université d'Eindhoven: Role of crystalline defects in electrocatalysis, (2002),
- [3] Gilman, S., J. Phys. Chem., (1964) 68, 70.

# Partie V : Conclusions générales et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit devaient essentiellement répondre à une problématique visant à diminuer les quantités de platine utilisées à la cathode par la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes catalytiques basés sur la transposition de la phénoménologie du point triple. C'est donc une approche moléculaire qui a été choisie pour réunir à la surface des nanoparticules de platine les trois conditions de catalyse nécessaire pour réaliser la réaction de réduction de l'oxygène.

La synthèse des nouvelles couches catalytique s'est orientée vers la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de platine. Pour cela deux méthodes ont été développée : le greffage par « grafting from » et par « grafting onto ».

Le principe de greffage par « grafting from » est basé sur l'amorçage de la polymérisation du monomère souhaité à partir de la surface des nanoparticules. La polymérisation par transfert d'atome (ATRP) est utilisée pour greffer le polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine préalablement modifiées par un groupement amorceur bromé. La synthèse a été réalisée en trois étapes.

La première étape correspondant à la synthèse de l'amorceur a été effectuée en phase homogène. Une étude des paramètres de synthèse a permis d'améliorer le rendement. Le produit souhaité est obtenu après purification avec une conversion de 92 %. La seconde étape est la modification de la surface des nanoparticules de platine par l'amorceur. Elle s'opère de deux manières différentes, soit par post greffage, soit par greffage *in situ* de l'amorceur pendant la synthèse microémulsion *« water in oil »* des nanoparticules de platine. Pour les deux méthodes, le taux maximum de greffage d'amorceur obtenu est de 11 % massique. Des caractérisations par infrarouge, raman, XPS, ATG et analyse élémentaire permettent de valider cette fonctionnalisation par la formation d'une liaison platine-soufre. La dernière étape est la réaction de polymérisation du styrène sulfonate de sodium par ATRP. La polymérisation est menée en phase hétérogène à partir de la surface des nanoparticules de platine avec une conversion de 60 %. Les analyses par RMN solide, infrarouge, XPS, ATG et analyse élémentaire ont validé cette étape.

Le principe du greffage « *grafting onto* » consiste à synthétiser le polystyrène sulfonate de sodium avant de le condenser à la surface des nanoparticules de platine. Deux voies ont été développées, ce qui a conduit à la synthèse de 36 matériaux. Elles se différencient par le moment où est ajouté le polystyrène sulfonate de sodium.

Le polystyrène sulfonate de sodium est synthétisé par la méthode de polymérisation ATRP en phase homogène. Le polystyrène sulfonate de sodium a été synthétisé avec trois masses molaires différentes respectivement égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Les rendements obtenus pour ces polymères varient de 92 à 98 %.

La voie 1, appelée post greffage, consiste à greffer le polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine préalablement synthétisées par les deux méthodes microémulsion « water in oil » et « instant method ». Les pourcentages massiques de platine et de particules de carbone sont respectivement égaux à 40 et 60 %. Le greffage est réalisé avec du polystyrène sulfonate de sodium de différentes masses molaires moyennes en nombre respectivement égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour chaque polymère, le taux de greffage a varié de 5 à 15 %. La voie 2, appelée greffage in situ, consiste à greffer le polystyrène sulfonate de sodium pendant les synthèses microémulsion « water in oil » et « instant method ». Le greffage a été mené avec des polymères pour lesquels les masses molaires sont égales à 10 000, 50 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>et le taux de greffage a varié de 5 à 15 %. Le greffage s'effectue par la formation d'une liaison entre les atomes de platine présents à la surface des nanoparticules et le soufre issus du disulfure du polymère. Le contrôle du greffage du polystyrène sulfonate de sodium a été réalisé par le dosage des éléments lors de l'analyse élémentaire des matériaux. Lorsque le greffage est réalisé par la méthode in situ, son contrôle intervient au cours des synthèses par microémulsion « water in oil » et « instant method » des nanoparticules de platine. Lorsque le greffage est réalisé par la méthode post greffage, son contrôle va dépendre de la méthode de synthèse des nanoparticules de platine et de la longueur de la chaîne polymère.

La tenue thermique jusqu'à 120°C des matériaux composites obtenus permet d'envisager leur utilisation comme catalyseurs cathodiques de pile à combustible du type PEMFC.

Les clichés par microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus lors du greffage *in situ* du polystyrène sulfonate de sodium pendant la synthèse *« instant method »* mettent en évidence une mauvaise répartition des nanoparticules sur le support carboné (présence d'agglomérats). Il serait intéressant de modifier le protocole de synthèse pour pallier à ce phénomène. Il semble que l'ordre d'introduction des réactifs soit très important pour assurer le greffage *in situ* du polystyrène sulfonate de sodium à la surface des nanoparticules de platine. La voie envisagée est basée sur l'ajout du polystyrène sulfonate de sodium après la réduction de sel de platine afin de voir si la présence du polymère avant la réduction favorise la formation d'agglomérats de nanoparticules de platine. De manière générale, il serait aussi intéressant d'étudier la modification des nanoparticules de platine avec des polymères de faibles masses molaires afin de mettre en évidence si une très faible quantité de polymères suffit pour modifier les propriétés électrochimiques des matériaux.

La suite de la démarche a consisté à caractériser électrochimiquement la surface des nanoparticules de platine après chacune des étapes de la modification chimique.

La caractérisation électrochimique des catalyseurs en milieu support a permis de déterminer la

stabilité de la couronne organique jusqu'à 1,0 V vs ERH. Ces matériaux sont donc utilisables comme catalyseurs pour la cathode d'une pile à combustible de type PEMFC.

A partir des courants obtenus dans la zone des faibles potentiels (0,05 à 0,4 V vs ERH), la surface active du platine peut être calculée. Les valeurs de la surface active dépendent du mode de greffage du polymère et de la densité de greffage de la couronne organique présente à la surface des nanoparticules de platine. Sur la plage de potentiel de stabilité de la couronne organique et pour une densité de greffage de polymères égale à  $6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$ , la surface active du platine est égale à 28 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour des matériaux préparés par la méthode de greffage *« grafting from »*. Lorsque le polymère est greffé par la méthode de greffage *« grafting onto »*, pour la même densité de greffage, la surface active du platine devient égale à  $12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  quand le polymère est post greffé à la surface des nanoparticules de platine. De même, pour une surface active égale à  $27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , la densité de greffage est égale  $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$  lorsque le polymère est greffé par la méthode *« grafting onto »* et de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$  quand le polymère est greffé par la méthode *« grafting onto »* et de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$  quand le polymère est greffé par la méthode *« grafting onto »* et de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$  quand le polymère est greffé par la méthode *« grafting onto »* et de  $6 \times 10^{-5} \text{ mol}_{poly}/g_{Pt}$  quand le polymère est greffé par la méthode *« grafting from »*. La surface active du platine dépend donc de la structure des matériaux.

Des études ont été réalisées en milieu électrolyte support saturé en oxygène à l'aide de l'électrode tournante à disque et l'électrode tournante à disque et à anneau afin de déterminer l'activité et la sélectivité des catalyseurs. La densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH, déterminés sur les différents matériaux à partir des expériences à laide de l'électrode tournante à disque, est comparée à celle des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt. Pour une même densité de greffage, seul les matériaux pour lesquels le polymère est greffé pendant la synthèse des nanoparticules de platine par la voie « instant method » conduisent à une densité de courant cinétique plus faible que celle enregistrée sur un catalyseur Vulcan XC72/Pt. Ceci est dû à la présence d'agglomérats de nanoparticules de platine sur le support. Pour les autres méthodes de greffage, la densité de courant cinétique à 0,95 V vs ERH peut être jusqu'à 3 fois supérieures à celle des catalyseurs carbone-platine. L'électrode tournante à disque et à anneau permet simultanément de suivre la réaction de réduction de l'oxygène en fonction du potentiel sur le disque et la production de peroxyde d'hydrogène formé sur l'anneau. A 0,4 V vs ERH, les matériaux, pour lesquels le greffage du polymère a été réalisé par « grafting from » et pendant la synthèse microémulsion « water in oil » des nanoparticules de platine produisent environ 5 % de peroxyde d'hydrogène. La production de peroxyde intervient à bas potentiel, inférieur à 0,8 V et elle augmente lorsque le potentiel de la cathode décroît. Or, une cathode de PEMFC doit fonctionner au dessus de 0,6 V, à un potentiel où la proportion de peroxyde d'hydrogène formé sera plus faible. Les matériaux obtenus par « grafting from » et pendant la synthèse microémulsion « water in oil » sont donc les plus favorables pour une utilisation comme catalyseurs cathodiques pour une pile à combustible du

type PEMFC.

Les analyses électrochimiques en milieux support et oxydant ont permis d'établir une relation entre la structure et les propriétés catalytiques des matériaux.

Les premiers résultats des tests en demi-pile et en pile ont mis en évidence l'importance de la formulation de l'encre catalytique, du mode de dépôt et des conditions de test qui doivent être différentes de celles utilisées classiquement pour des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt.

A 0,95 V vs ERH, les résultats en demi-pile ont mis en évidence que plus le greffage de polymères est important, plus la densité de courant obtenue est importante. Le taux de Nafion<sup>®</sup>, quant à lui, n'a pas de nette influence sur les performances.

Le comportement électrochimique des catalyseurs est différent en pile. Les interactions avec les autres éléments de la pile sont à prendre en compte. Une première étude réalisée avec une couche de diffusion contenant 40 % de Téflon a permis d'une part de mettre en évidence le principe de la conduction protonique à la surface des nanoparticules de platine, et, d'autre part de diminuer le taux d'ionomère utilisé de 25 % à 10 % tout en améliorant les performances. La seconde étude a été effectuée à partir d'une couche de diffusion contenant 20 % de Téflon au lieu de 40 %, ce qui a permis de nettement améliorer les performances catalytiques. Dans certaines conditions, elles ont même dépassé celles obtenues avec des catalyseurs du type Vulcan XC72/Pt pour les faibles densités de courant. Ces matériaux catalytiques sont très sensibles aux conditions opératoires. Pour obtenir de meilleures performances avec ce type de catalyseurs, une étude doit être réalisée sur l'ensemble des conditions de mise en œuvre du catalyseur au sein de la pile.

Dans ce travail de thèse, les propriétés électrochimiques du platine modifié ont été caractérisées. Les performances de ces catalyseurs sont encourageantes. Pour les optimiser, plusieurs paramètres peuvent être étudiés.

- Le type de polymère greffé : augmenter la longueur des chaînes de polymères afin de créer un véritable réseau de percolation pour le transport protonique.
- Le taux de greffage : limiter le taux de greffage afin de conserver une surface de platine accessible aux réactifs plus élevées.
- ➢ La formulation de l'encre catalytique.
- La préparation des électrodes.
- Le protocole de mesure.

La durabilité de ces catalyseurs n'a pas été abordée dans ce travail. Elle pourrait être étudiée en couplant la cellule électrochimique avec un spectromètre infrarouge. Dans ces conditions, les

fonctions chimiques dégradées à la surface des nanoparticules de platine pourraient être précisément déterminées, ce qui permettrait d'identifier un mécanisme de dégradation. La cellule électrochimique pourrait aussi être couplée avec un microscope de type IL-TEM, ce qui permettrait d'observer le matériau avant et après un traitement électrochimique.

Ainsi, cette thèse pluridisciplinaire s'est articulée autour de la thématique des catalyseurs et de leur caractérisation électrochimique en y ajoutant une vision macromoléculaire. Cette étude a permis de valider le concept de transposition de la problématique du point triple au niveau moléculaire en condition de fonctionnement de piles de type PEMFC. Pour obtenir de meilleures performances avec ce type de catalyseurs, une étude complète doit être réalisée sur l'ensemble des conditions de mise en œuvre du catalyseur (interaction avec les autres éléments de la pile) ce qui ferait le sujet d'une thèse complète.

#### RESUME

Cette thèse s'inscrit dans le contexte de développement de nouvelles couches catalytiques pour les piles à combustible du type PEMFC, basée sur la transposition de la phénoménologie du point triple à l'échelle moléculaire. Les travaux portent sur le greffage de polymères conducteurs protoniques à la surface de nanoparticules de platine afin d'obtenir des complexes catalytiques hybrides (organique/inorganique). Les matériaux ont été obtenus par deux méthodes de greffage du polystyrène sulfonate de sodium. La première méthode est la voie dite « grafting from ». Elle consiste à polymériser le styrène sulfonate de sodium à partir de l'amorceur présent à la surface des nanoparticules de platine qui est greffé soit par « post greffage », soit par « greffage in situ ». La seconde méthode appelée « grafting onto », quant à elle, consiste à synthétiser le polystyrène sulfonate de sodium en phase homogène puis de le condenser à la surface des nanoparticules de platine soit par « post greffage », soit par « greffage in situ » pendant les synthèses microémulsion « water in oil » et « instant method ». La variation des paramètres de synthèse a permis de constituer une gamme de matériaux présentant une variété de densité de greffage à la surface des nanoparticules de platine. C'est sous la forme acide du polymère que s'opère la conduction protonique. Un traitement acide des matériaux a permis d'obtenir le polystyrène sulfonique (SO<sub>3</sub>H) à la surface des nanoparticules de platine. Les caractérisations électrochimiques réalisées dans deux milieux (support et oxydant) avec différentes électrodes de travail ont permis d'apporter de nombreuses informations sur la structure, l'activité et la sélectivité des complexes catalytiques hybrides.

# MOTS-CLES

Pile à combustible, électrocatalyse, nanoparticules de platine, polymérisation par ATRP, « grafting from », « grafting onto », polystyrène sulfonate de sodium.

## Synthesis and characterization of new catalyst design for Proton Exchange Membrane Fuel

#### Cell

#### ABSTRACT

This thesis is within the scope of new catalytic layers development for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) based on the transposition of the phenomenology of the three-phase boundary at the molecular scale. The fieldwork concerns the working out of hybrid organic/inorganic catalyst by grafting proton conducting polymers (PSS). Both methods have been developed to introduce the polymer on the platinum nanoparticles. The first method consists of using the "grafting from" technique and controlled radical polymerization (Atom Transfer Radical Polymerization). The second grafting method used is the "grafting onto" technique. It consists first in synthesizing the polymer and second in grafting by reaction of the functions of the latter with platinum nanoparticles. Modifications of synthesis parameters allowed constituting a collection of objects showing a wide range of grafting density. Electrochemical characterizations have brought numerous information on the structure, activity and selectivity of hybrid catalytic complex.

#### KEYWORDS

Fuel cell, electrocatalysis, platinum nanoparticles, ATRP polymerization, grafting from, grafting onto, Poly(styrenesulfonic acid).

DISCIPLINE

Polymère, Electrochimie, Catalyse

## INTITULE ET ADRESSE DE L'UFR OU LABORATOIRE

Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères, CEA Le Ripault, 37260 Monts Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR 6503 CNRS, Université de Poitiers, 40

avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex