

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme

d'Habilitation à Diriger des Recherches

Comité *Matériaux et Génie des Procédés (MGP)*

Préparé au

Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces

Marian Chatenet

Maître de conférences ENSEEG-INPG, 31^{ème} section CNU

**L'électrocatalyse au cœur des générateurs électrochimiques :
de l'électrode technologique à l'électrode modèle.
Application à la pile à combustible à oxydation directe de
borohydrure**

Lundi 30 Octobre 2006

JURY

M^{lle} Elena R. Savinova
M. Jean-Paul Diard
M. Jean-Michel Léger
M. Robert Durand
M. Pierre Millet
M. Renaut Mosdale

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Avant propos

L'objectif de ce mémoire est de présenter les éléments qui motivent ma candidature pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherches.

Sa première partie consiste en une présentation générale de mon profil de candidature, incluant un curriculum vitae, la liste des enseignements dispensés et des travaux encadrés depuis ma nomination à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, un bilan des collaborations avec des laboratoires extérieurs (nationaux ou internationaux) ou des partenaires industriels, le résumé de mes recherches antérieures à 2002, ainsi qu'un récapitulatif de la production scientifique liée à cette activité.

Dans un second temps, ce mémoire résume les recherches menées depuis ma prise de fonction en tant que maître de conférence dans l'équipe ESME du LEPMI en septembre 2002. Ces recherches s'inscrivent dans le domaine de l'électrocatalyse appliquée aux générateurs électrochimiques et en particulier aux piles à combustible. Trois sous parties y sont développées.

La première est consacrée aux piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et plus particulièrement à leurs limitations, tant du point de vue du combustible que des électrocatalyseurs, ou encore de leur durabilité.

La seconde présente les travaux menés dans l'équipe sur la pile à combustible alcaline, alternative intéressante aux PEMFC, notamment par le fait que des électrocatalyseurs non nobles y sont facilement utilisables et qu'elles peuvent être alimentées directement avec des combustibles liquides alternatifs au dihydrogène, comme le borohydrure de sodium.

Enfin, la dernière partie donne un aperçu des perspectives de ces recherches dans le domaine de l'électrocatalyse appliquée aux générateurs électrochimiques, avec une mention particulière pour le projet que je souhaite développer : l'étude de la réaction d'électrooxydation de l'anion borohydrure sur surfaces monocristallines orientées.

Sommaire général

Partie I : Notice des titres et travaux	4
1. Curriculum vitae	5
2. Activités d'enseignement et de formation (depuis septembre 2002)	6
3. Activités d'encadrement	7
4. Participation à des jurys ; responsabilités administratives	8
5. Collaborations et recherches contractuelles	9
6. Résumé des recherches antérieures à 2002	10
7. Production scientifique.....	13
Partie II : Projet de recherche	19
1. Contexte	21
2. Les PEMFC et leurs limitations	25
3. Les piles à combustible alcalines	42
4. Conclusion générale et perspectives de recherche	55
5. Bibliographie	71

Partie I :

Notice des titres et travaux

1. Curriculum vitae

Etat civil

Marian Chatenet

né le 10 janvier 1975 à Lyon (31 ans)

marié, 1 enfant

LEPMI-ENSEEG

BP75, 1130 rue de la piscine

38402 Saint Martin d'Hères Cedex

Tel. : +33 476 82 65 88

Fax : +33 476 82 67 77

Marian.Chatenet@lepmi.inpg.fr

Fonctions universitaires

- 2002-...** **Maître de conférences** à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG)
Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces
(LEPMI) UMR 5631 CNRS-INPG-UJF ; équipe *Electrochimie des Systèmes
Métalliques – Electrocatalyse (ESME)*
- 1997-2000** **Doctorant INPG et moniteur** à l'université de Savoie

Diplômes universitaires

- 2000** **Doctorat** INPG spécialité électrochimie : *Cathode à air pour l'électrolyse chloro-soude* (mention très honorable avec félicitations du jury) sous la direction de R. Durand (DR CNRS) et M. Aurousseau (MC INPG) au LEPMI-ENSEEG
- 1997** **DEA** spécialité électrochimie : *Mise au point d'un capteur électrochimique pour la détection de traces de cuivre I en milieu chlorure* (mention bien) sous la direction de M. Billon (MC UJF) et B. Blohorn (MC USavoie) au CEA Grenoble (DRFMC)
- 1997** **Diplôme d'ingénieur** ENSEEG (INPG) spécialité matériaux

Expérience professionnelle

- 2000-2002** Post-doctorat : *Membrane composite sélective pour pile à combustible directe au méthanol*, réalisé à l'Université du Minnesota sous la direction du Prof. E. L. Cussler, en collaboration avec ATOFINA (centre de recherche de King of Prussia, PA, USA)

2. Activités d'enseignement et de formation (depuis septembre 2002) ¹

- **ENSEEG**

- Electrochimie (travaux pratiques 1^{ère} année)
- Chimie minérale (projets 1^{ère} année)
- Electrochimie expérimentale ² (projets/travaux pratiques 2^{ème} année)
- Méthodes électrochimiques ² (projets/travaux pratiques 2^{ème} année)
- Cinétique électrochimique (travaux dirigés 2^{ème} année)
- Générateurs électrochimiques ³ (cours – travaux dirigés 2^{ème} année)

- **Option PDSE (3^{ème} année jointe ENSEEG-ENSIEG)**

- Cinétique appliquée aux générateurs électrochimiques ²⁻⁴ (cours – travaux dirigés)
- Phénomènes physico-chimiques dans les générateurs électrochimiques ^{3,4} (cours – travaux dirigés)
- Technologie des piles à combustible et supercapacités ³ (cours)

- **Master professionnel CSEE (M2 Pro) ENSIEG -UJF**

- Générateurs électrochimiques ²⁻⁴ (cours – travaux dirigés)

- **Master recherche électrochimie (M2R) INPG-UJF**

- Electrochimie interfaciale ³

- **Formations internationales**

- Programme doctoral franco-italien VINCI : interfacial electrochemistry ^{3,4} (2005, 2006)
- Ecole d'été INPG : low-temperature fuel cells; technology & electrocatalysis ²⁻⁴ (2005, 2006)

- **Formations continues**

- INPG : phénomènes physico-chimiques et applications de l'électrochimie (26-29 septembre 2005)
- INPG : les énergies portables et leurs applications ²⁻⁴ (prévue les 11-13 juin 2007)

¹ Le monitorat effectué à l'Université de Savoie (1997-2000) n'est pas pris en compte dans ce récapitulatif.

² Responsable du module.

³ Rédaction de nouveaux documents de cours : polycopié et/ou diaporama.

⁴ Création du module (ou de la formation).

3. Activités d'encadrement

➤ **3 thèses (1 soutenue, 2 en cours)**

- *Etude de la pile aluminium-air*, soutenue le 7 octobre 2005 par Julien Bernard (50 % de la direction) – mention très honorable
- *Electrocatalyseur supportés sur aérogels de carbone pour la PEMFC*, par Julien Marie (30 % de la direction) – soutenance prévue en novembre 2006
- *Matériaux d'électrode non nobles pour la pile à combustible alcaline à membrane*, par Ivan Roche (50 % de la direction) – soutenance prévue en décembre 2006

➤ **2 post-doctorants**

- *Aérogels de cellulose pour applications électrochimiques* par Elodie Guilminot (100 % de la direction) dans le cadre du projet AEROCELL (octobre 2004 – septembre 2005)
- *Etude du vieillissement des cœurs de PEMFC* par Elodie Guilminot (100 % de la direction) dans le cadre du projet MEA8000 (octobre 2005 – octobre 2006)

➤ **3 stagiaires de DEA/MASTER recherche 2A**

- *Elaboration et caractérisation d'électrodes volumiques pour piles à combustible à membrane échangeuse de protons*, par Ivan Roche (50 % de la direction) (2003) – mention assez bien
- *Dépôt en sous-potentiel de palladium sur monocristaux de Pt(111)*, par Chrystelle Lebouin (33 % de la direction) (2004) – mention bien
- *Développement et caractérisation de nouvelles cathodes à air pour PAC*, par Elias Rémita (50 % de la direction) dans le cadre du contrat SAGEM-SA (2004) – mention bien

➤ **1 mémoire CNAM**

- *Etude du vieillissement des cœurs de PEMFC*, soutenu le 25 juillet 2006 par Audrey Corcella (100 % de la direction) dans le cadre du projet MEA8000 – mention très bien

➤ **7 stagiaires élèves ingénieurs (2^{ème} et 3^{ème} année ENSEEG)**

4. Participation à des jurys ; responsabilités administratives

Participation à des jurys de thèse, DRT et MASTER recherche

- *Etude de la pile aluminium-air*
Thèse INPG (Julien Bernard), 7 octobre 2005, Grenoble Examineur
- *Etude du vieillissement des cœurs de PEMFC*
Mémoire CNAM (Audrey Corcella), 25 juillet 2006, Grenoble Examineur
- Jury de MASTER recherche en électrochimie
Session de juillet 2006 Examineur
- Jury de MASTER recherche en électrochimie
Sessions de septembre 2004, 2005 et 2006 Rapporteur
- Jury de probatoire CNAM
Sessions de 2005 et 2006 Examineur

Responsabilités administratives

- Correspondant du LEPMI auprès du Master recherche en électrochimie
- Membre élu titulaire de la CSE 31-33 de l'INPG
- Responsable INPG du projet MEA8000 (réseau PACo/ANR avec AXANE pour partenaire principal)

5. Collaborations et recherches contractuelles

Collaborations avec des laboratoires français et étrangers

- Centre Energétique et Procédés - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Sandrine Berthon, Patrick Achard, Arnaud Rigacci) : *aérogels de carbone comme substrats d'électrocatalyseurs de PEMFC*
- Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique - Université de Poitiers (Eric Sibert) : *diffraction X in situ en rayonnement synchrotron sur électrodes monocristallines*
- Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide - Université Louis Pasteur, Strasbourg (Antoine Bonnefont) : *couplage de la spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à l'électrochimie pour l'étude de l'électrooxydation de CO sur nanoparticules d'alliage PtRu/C*
- Technische Universität München (Katharina Krisher) : *couplage de la spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à l'électrochimie pour l'étude des UPD de nickel sur Pt(110) et de l'électrooxydation de CO sur nanoparticules d'alliage PtRu/C*
- Académie des Sciences de République Tchèque (Jiri Vondrak) : *oxydes de manganèse supportés sur carbone pour l'électroréduction du dioxygène en milieu alcalin*

Recherches contractuelles

- Contrat SAGEM SA (octobre 2002 – octobre 2005) : *pile aluminium-air* (thèse CIFRE Julien Bernard)
- Projet PALCAM (janvier 2004 – décembre 2006) : *pile à combustible alcaline à membrane* (projet réseau PACo, CEE3 SRV 1558 5-04-07, 03 S 660)
- Projet AEROCELL (mars 2004 – février 2007) : *aérogels de cellulose comme substrats d'électrocatalyseurs de PEMFC et matériaux de supercondensateurs* (projet européen STREP, CEE9 SRV 1538 5-04-03, NMP3-CT-2003-505888)
- Projet MEA8000 (avril 2005 – décembre 2006) : *vieillessement de cœurs de PEMFC* (projet réseau PACo - ANR, ECH2 05F29)
- Projet ECRIN (septembre 2006 – septembre 2009) : *électrocatalyse et diffraction de rayons X in situ sur surfaces bien définies* (projet ANR, JCJ06-139041)

6. Résumé des recherches antérieures à 2002

Travail de recherche de DEA (mars – août 1997)

Conception d'un capteur à film polyrotaxane pour la détection du cuivre I en milieu chlorure

Mon travail de DEA a contribué à la mise au point d'un capteur capable de détecter et quantifier la présence de traces de cuivre I en milieu chlorure. Réalisé sous la direction B. Blohorn (MC U-Savoie) et M. Billon (MC UJF-Grenoble) au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire du CEA Grenoble (DSM, DRFMC, SI3M, LEM), il comporte trois parties.

La première concerne la synthèse organique du monomère possédant l'entité électropolymérisable (pyrrole) et le macrocycle complexant (à base de phénanthroline) d'ions de métaux de transition (cobalt II, cuivre I). Cette synthèse avait été réalisée préalablement à mon travail de DEA.

La seconde consiste en l'électropolymérisation de ce monomère sur un feutre de carbone par voltampérométrie cyclique. L'électrode ainsi modifiée par le polymère conducteur fonctionnalisé par le greffage covalent de complexe d'ions de métaux de transition laisse apparaître l'additivité des électroactivités de la matrice pyrrolique et des sites métalliques complexés.

Enfin, dans une troisième phase, l'étude de l'exclusion réversible du centre métallique par un agent complexant a été mise en œuvre et contrôlée par voltampérométrie cyclique. La sensibilité au cuivre I est de l'ordre de 10^{-7} mol L⁻¹. La re-métallation sélective est possible en milieu chlorure.

Travail de recherche de Doctorat (octobre 1997 – octobre 2000)

Cathode à air pour l'électrolyse chlore-soude

La thèse, réalisé au LEPMI (Direction R. Durand, DR CNRS ; co-direction M. Aurousseau, MC-INPG) et financée par la société ATOFINA (Centre de Recherches Rhône-Alpes : CRRA) et par l'ADEME, a concerné l'étude de l'emploi d'une cathode à air dans le procédé d'électrolyse chlore-soude à membrane. Cette étude a été motivée par les substantielles économies d'énergie (environ 40 % sur la tension de cellule par rapport au procédé classique de dégagement d'hydrogène) que ce type de cathodes permettrait. Le problème principal est la faible solubilité du dioxygène dans les solutions industrielles, problème qui implique la recherche d'électrocatalyseurs adéquats et d'électrodes à gaz de structure spécifique.

Dans une première phase, les paramètres de transport de l'oxygène (C_{O_2} , D_{O_2}) en solution *industrielle* d'électrolyse chlore-soude (NaOH 33 % en masse à 80 °C) ont été mesurés par couplage entre deux méthodes électrochimiques : mesure directe du coefficient de diffusion sur Electrode à Disque et Anneau Tournant (EDAT) et voltampérométrie quasi-stationnaire de

réduction du dioxygène sur Electrode à Disque Tournant (EDT). Le cadrage de ces mesures, rendu indispensable par l'absence de données bibliographiques de référence, a été fait par des estimations numériques de C_{O_2} et D_{O_2} au moyen de corrélations classiques [P-1, P-2].

Dans une seconde phase, nous avons caractérisé les électrocatalyseurs nanodispersés sur carbone étudiés (Pt/C, Ag/C, Pt-Ag/C) par Microscopies Electroniques, à Balayage (MEB) ou en Transmission (MET), couplées à la microanalyse X, ou encore par Diffraction des Rayons X (DRX).

Nous avons ensuite déterminé les paramètres cinétiques de réduction du dioxygène en solution *industrielle* d'électrolyse chlore-soude. La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'oxygène et la température a un effet positif sur la cinétique. D'autre part, une concentration en soude élevée est favorable à l'argent et défavorable au platine. En conséquence, après correction de la solubilité de l'oxygène (divisée par 70 environ en soude concentrée à 80 °C), l'activité de l'argent, inférieure d'un facteur 20 en soude 1 M à 25 °C, devient ainsi presque équivalente à celle du platine en solution *industrielle*. Une augmentation significative de la couverture d'oxydes sur le platine, inhibant la réaction d'électroréduction du dioxygène, est à l'origine de ce résultat [P-3].

L'analyse du comportement en vieillissement des électrocatalyseurs, fondée sur des observations MET et MEB, montre une altération de la morphologie des nanoparticules métalliques après contact avec la solution *industrielle* d'électrolyse chlore-soude. Elles subissent une agrégation plus importante en circuit ouvert que sous courant. L'effet est plus marqué sur le platine que sur les électrocatalyseurs bimétalliques Ag-Pt et se traduit par une diminution préjudiciable de l'aire active [P-4]. La stabilité des électrocatalyseurs Ag-Pt couplée à leurs bonnes propriétés électrocatalytiques les rend très intéressants du point de vue industriel.

Enfin, l'étude d'électrodes à gaz de structure innovante sur une cellule filtre-presse pilote mise au point au laboratoire a permis d'approcher les paramètres structuraux optimaux de ces électrodes par la méthode des plans d'expériences, tandis qu'une modélisation a contribué à mieux comprendre leur fonctionnement.

Travail de recherche de Post-Doctorat (décembre 2000 - avril 2002)

Membrane composite sélective pour pile à combustible directe au méthanol

Ce travail, effectué dans le laboratoire Génie Chimique (Chemical Engineering and Materials Science) de l'université du Minnesota, sous la Direction du Professeur E. L. Cussler, en collaboration avec la société ATOFINA (Centre de Recherches de King of Prussia, PE, USA), concerne les membranes pour piles à combustibles directes au méthanol (DMFC).

Les DMFC sont limitées actuellement par le faible rendement des électrocatalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du méthanol, mais aussi par la piètre sélectivité des membranes de type Nafion[®] : elles sont certes conductrices des protons, mais également perméables au méthanol. Ce phénomène néfaste induit des pertes en carburant, qui diffuse à travers la membrane avant d'être oxydé à l'anode, mais aussi en tension de cellule, le méthanol ainsi perdu étant oxydé à la cathode, y induisant un potentiel mixte inférieur au potentiel de réduction du dioxygène.

L'objet de ce travail de recherche était donc d'élaborer des membranes sélectives, conductrices des protons mais imperméables au méthanol. La stratégie adoptée a été de noyer des particules sélectives dans une matrice polymère apportant des propriétés mécaniques suffisantes. Deux approches ont été considérées.

Dans la première, les particules ont été dispersées de manière aléatoire dans la matrice, ce qui permet un gain de sélectivité d'un facteur 20 sur les membranes Nafion[®] mais induit des problèmes de stabilité mécanique. En effet, le chargement en particules doit être supérieur à 30 vol% pour obtenir un gain appréciable de sélectivité.

La seconde consiste à organiser les particules en tunnels conducteurs de protons, par application d'un fort champ électrique alternatif. Dans ce cas, un chargement plus faible et une matrice polymère totalement non-conductrice peuvent être choisis, mais la fabrication des membranes est plus compliquée. Les résultats intéressants obtenus grâce à cette technique sont confidentiels (ATOFINA).

7. Production scientifique

- **15 publications** dans des **journaux internationaux à comité de lecture** (+ 6 soumises)
- **7 actes étendus** de conférence
- **29 communications** dans des **congrès internationaux avec actes publiés** (6 posters, 23 communications orales dont **2 conférences invitées**) et **2 séminaires invités**
- **1 brevet**

Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

[P-1] **Marian Chatenet**, Marc Aurousseau, Robert Durand, Electrochemical measurement of the oxygen diffusivity and solubility in concentrated alkaline media on rotating ring-disk and disk electrodes - application to industrial chlorine-soda electrolyte, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2823

[P-2] **Marian Chatenet**, Marc Aurousseau, Robert Durand, Comparative methods for gas diffusivity and solubility determination in extreme media - Application to molecular oxygen in industrial chlorine-soda electrolyte, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3083

[P-3] **Marian Chatenet**, Laurence Geniès-Bultel, Marc Aurousseau, Robert Durand, Françoise Andolfatto, Reduction of oxygen on silver in various soda solutions – comparison with platinum activity, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 1131

[P-4] **Marian Chatenet**, Marc Aurousseau, Robert Durand, Françoise Andolfatto, Silver-platinum bimetallic catalysts for oxygen cathodes in chlor-alkali electrolysis – comparison with pure platinum, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) D47

[P-5] Julien Marie, Sandrine Berthon, Patrick Achard, **Marian Chatenet**, Aurélie Pradourat, Eric Chainet, Highly dispersed platinum on carbon-aerogels as electrocatalysts for PEM fuel cell electrodes: comparison of two different synthesis paths, *J. Non-Crystalline Solids* **350C** (2004) 88

[P-6] **Marian Chatenet**, René Faure, Yvonne Soldo-Olivier, Nickel-underpotential deposition on Pt(110) in sulfate-containing media, *J. Electroanal. Chem.* **580** (2005) 275

[P-7] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, J. Reiter, I. Roche, E. Chainet, J. F. Fauvarque, **M. Chatenet**, Electrochemical activity of manganese oxide/carbon based electrocatalyst – comparison with platinum/carbon electrocatalysts, *J. New Mat. Electrochem. Sys.* **8** (2005) 209

[P-8] J. Bernard, M. Boinet, **M. Chatenet**, F. Dalard, Contribution of the acoustic emission technique to study aluminium behaviour in aqueous alkaline solution, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) E53

[P-9] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, **M. Chatenet**, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, Synthesis of Highly Porous Catalytic Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Based on Carbon Aerogels, *ECS Transaction* **1** (2006) 509

- [P-10] Julien Marie, Sandrine Berthon-Fabry, Patrick Achard, **Marian Chatenet**, Eric Chainet, Nathalie Cornet, Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: influence of the carbon support on electrocatalytic properties, acceptée dans *J. Appl. Electrochem.* (2006)
- [P-11] **Marian Chatenet**, Fabrice Micoud, Ivan Roche, Eric Chainet, Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte – Part I: BH_4^- electro-oxidation on Au and Ag electrocatalysts, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5459
- [P-12] **Marian Chatenet**, Fabrice Micoud, Ivan Roche, Eric Chainet, Jiri Vondrak, Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte – Part II: O_2 reduction, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5452
- [P-13] J. Bernard, **M. Chatenet**, F. Dalard, Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques – Part I: rotating ring-disk study, *Electrochim. Acta* (2006) sous presse
- [P-14] J. Bernard, M. Boinet, **M. Chatenet**, F. Dalard, S. Maximovitch, Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques – Part II: acoustic emission study, soumise à *Electrochim. Acta* (2006)
- [P-15] **Marian Chatenet**, Yvonne Soldo-Olivier, Eric Chainet, René Faure, Electrochemical quartz crystal microbalance study of nickel-underpotential deposition on polycrystalline platinum in sulphate media, soumise à *J. Electroanal. Chem.* (2006)
- [P-16] Elodie Guilminot, Audrey Corcella, **Marian Chatenet**, Frédéric Maillard, Comparing the thin-film rotating disk electrode and the cavity microelectrode techniques to study carbon-supported platinum for PEMFC applications, soumise à *J. Electroanal. Chem.* (2006)
- [P-17] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, **M. Chatenet**, E. Chaînet, R. Faure, Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material ?, *Electrochim. Acta* (2006) sous presse
- [P-18] Elodie Guilminot, Florent Fisher, **Marian Chatenet**, Arnaud Rigacci, Sandrine Berthon-Fabry, Eric Chainet, Use of carbon aerogels from cellulose as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical Characterization, soumise à *J. Power sources* (2006)
- [P-19] I. Roche, E. Chainet, **M. Chatenet**, J. Vondrák, Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism, soumise à *J. Phys. Chem. B* (2006)
- [P-20] E. Guillemintot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, **M. Chatenet**, Detection of Pt^{Z+} ions and Pt nanoparticles into the membrane of a PEM fuel cell, acceptée dans *J. Electrochem. Soc.* (2006)
- [P-21] I. Roche, E. Chainet, **M. Chatenet**, J. Vondrák, Evaluation of the durability of carbon-supported manganese oxide nanoparticles for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium, soumise à *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2006)

Actes étendus et référés de congrès internationaux

[A-1] **Marian Chatenet**, Marc Aurousseau, Robert Durand, Françoise Andolfatto, New bimetallic catalysts for oxygen diffusion cathode in the brine electrolysis process, *ECS Proceedings of the International Society of Electrochemistry & the Electrochemical Society joint meeting*, **San Francisco** (2001) 371

[A-2] **Marian Chatenet**, René Faure, Yvonne Soldo-Oivier, Nickel underpotential deposition on well-defined platinum (110) surface, *ECS Proceeding of the Electrochemical Society meeting – Seventh international symposium on electrode processes*, abstract n° 2282, **Honolulu** (2004) 25

[A-3] Julien Bernard, Mickaël Boinet, **Marian Chatenet**, Francis Dalard, Acoustic emission coupled to RRDE measurements to characterize aluminum behaviour in aqueous alkaline solutions, *Proceedings of the european corrosion congress – EUROCORR*, abstract n° O-312-F, **Lisbonne** (2005)

[A-4] Julien Marie, Sandrine Berthon-Fabry, Patrick Achard, **Marian Chatenet**, Eric Chainet, Nathalie Cornet, Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: influence of the carbon support on electrocatalytic properties, *Proceedings of the 7th European Symposium on Electrochemical Engineering – ESEE*, **Toulouse** (2005) pp. 213-218

[A-5] Florent Fischer, Elodie Guilminot, **Marian Chatenet**, Arnaud Rigacci, Sandrine Berthon-Fabry, Eric Chainet, Patrick Achard, Nanostructured carbons from cellulose aerogels for PEM-FC electrodes: elaboration and electrochemical characterization, *Proceedings of the 7th European Symposium on Electrochemical Engineering – ESEE*, **Toulouse** (2005) pp. 333-338

[A-6] Elodie Guilminot, Audrey Corcella, Frédéric Maillard, Marian Chatenet, L'ultramicroélectrode à cavité : un outil performant pour la caractérisation d'électrocatalyseur de nanoparticules en Pt/C de piles à combustible basse température, *Actes du colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie*, **Paris** (2006) A14

[A-7] Chrystelle Lebouin, Yvonne Soldo Olivier, Pierre Millet, Marian Chatenet, René Faure, Dépôt en sous potentiel de palladium sur monocristaux de platine: étude du système Pd-H en basse dimensionnalité, *Actes du colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie*, **Paris** (2006) CO18

Communications dans des congrès internationaux et communications invitées

[C-1] **Marian Chatenet**, Marc Aurousseau, Robert Durand, Deux utilisations non classiques de l'électrode disque-anneau (EDAT) : mesure de coefficient de diffusion et étude de réaction sur nanoparticules, *poster*, *Société Française de Chimie*, **Grenoble** (1999)

- [C-2] **Marian Chatenet**, Laurence Geniès, Marc Aurousseau, Françoise Andolfatto, Cathode à air en milieu alcalin – application à l'électrolyse chlore-soude, **poster**, *Journées d'Electrochimie, Toulouse* (1999)
- [C-3] **Marian Chatenet**, Laurence Geniès, Robert Durand, Marc Aurousseau, Catalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR) in alkaline media, **communication orale**, *International Society of Electrochemistry, Varsovie* (2000)
- [C-4] **Marian Chatenet**, Marc Aurousseau, Robert Durand, Françoise Andolfatto, New bimetallic catalysts for oxygen diffusion cathode in the brine electrolysis process, **communication orale**, *International Society of Electrochemistry & the Electrochemical Society joint meeting, San Francisco* (2001)
- [C-5] **Marian Chatenet**, Brett Libby, Edward L. Cussler, Composite multi-layered membranes for direct methanol fuel cells, **communication orale**, *International Society of Electrochemistry & the Electrochemical Society joint meeting, San Francisco* (2001)
- [C-6] **Marian Chatenet**, Electrocatalysis applied to fuel cells, **séminaire invité**, *University of Minnesota, Minneapolis* (2003)
- [C-7] **Julien Marie**, Sandrine Berton-Fabry, Patrick Achard, **Marian Chatenet**, Aurélie Pradourat, Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths, *7th International symposium on aerogels, Alexandria, Virginia-USA* (2003)
- [C-8] Laurent Akrou, Eric Chainet, **Marian Chatenet**, Jean-François Fauvarque, Bartolo Perez, Ivan Roche, Alkaline fuel cell using anionic membrane, **communication orale invitée**, *5th Advanced Batteries and Accumulators, Brno* (2004)
- [C-9] **Ivan Roche**, Moises Bautista, Florence Druart, Eric Chainet, **Marian Chatenet**, Development of micro-reference electrodes for use in operating PEMFC, **communication orale**, *International Society of Electrochemistry, Athènes* (2004)
- [C-10] **Eric Peyrelade**, Eric Chainet, Yvonne Soldo-Olivier, René Faure, **Marian Chatenet**, Enhanced CO-tolerance of carbon-supported platinum-tungsten oxide anode catalyst, **communication orale**, *International Society of Electrochemistry, Athènes* (2004)
- [C-11] **Marian Chatenet**, René Faure, Yvonne Soldo-Oivier, Nickel underpotential deposition on well defined platinum (110) surface, **communication orale**, *The Electrochemical Society, Honolulu* (2004)
- [C-12] **Julien Bernard**, Mickaël Boinet, **Marian Chatenet**, Francis Dalard, Contribution of acoustic emission technique to study the aluminium behaviour in aqueous alkaline solution, **communication orale**, *The Electrochemical Society, Honolulu* (2004)

- [C-13] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlářiková, J. Reitera, I. Roche, E. Chainet, **M. Chatenet**, Electrochemical activity of manganese oxide/carbon-based electrocatalysts, **communication orale**, 6th *Advanced Batteries and Accumulators*, **Brno** (2005)
- [C-14] Marian Chatenet, René Faure, Yvonne Soldo-Olivier, Dépôt en sous-potential de nickel sur substrat platine en milieu sulfurique, **poster**, *Journées d'électrochimie*, **Saint-Malo** (2005)
- [C-15] Chrystelle Lebouin, Yvonne Soldo-Olivier, Pierre Millet, **Marian Chatenet**, René Faure, Dépôt en sous-potential de palladium sur platine (111) en vue de l'étude du système Pd-H en basse dimensionnalité, **poster**, *Journées d'électrochimie*, **Saint-Malo** (2005)
- [C-16] Julien Bernard, Mickaël Boinet, **Marian Chatenet**, Francis Dalard, Etude du comportement de l'aluminium dans les milieux alcalins concentrés par émission acoustique, **communication orale**, *Journées d'électrochimie*, **Saint-Malo** (2005)
- [C-17] Julien Bernard, Mickaël Boinet, **Marian Chatenet**, Francis Dalard, Acoustic emission coupled to RRDE measurements to characterize aluminum behaviour in aqueous alkaline solution, **communication orale**, *Eurocorr*, **Lisbonne** (2005)
- [C-18] Julien Marie, **Marian Chatenet**, Sandrine Berton-Fabry, Eric Chainet, Patrick Achard, Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: influence of the porosity on electrocatalytic properties, **communication orale**, *ESEE*, **Toulouse** (2005)
- [C-19] Florent Fisher, Elodie Guilminot, **Marian Chatenet**, Arnaud Rigacci, Sandrine Berton-Fabry, Eric Chainet, Patrick Achard, Nanostructured carbons from cellulose aerogels for PEMFC applications: elaboration and electrochemical characterisation, **communication orale**, *ESEE*, **Toulouse** (2005)
- [C-20] Julien Marie, Sandrine Berthon-Fabry, Patrick Achard, **Marian Chatenet**, Eric Chainet, René Pirard, Nathalie Cornet, Synthesis of highly porous catalytic layers for polymer electrolyte fuel cell based on carbon aerogel, **communication orale**, *The Electrochemical Society*, **Los Angeles** (2005) Abstract 1003
- [C-21] Marian Chatenet, Fabrice Micoud, Eric Chainet, Borohydride direct oxidation kinetics in sodium (hydroxide + borohydride) electrolyte on silver and gold electrocatalysts, **communication orale**, *The Electrochemical Society*, **Denver** (2006)
- [C-22] Marian Chatenet, Fabrice Micoud, Ivan Roche, Eric Chainet, Jiri Vondrák, Kinetics of oxygen reduction in sodium (hydroxide + borohydride) electrolyte, **communication orale**, 7th *Advanced Batteries and Accumulators*, **Brno** (2006)
- [C-23] Ivan Roche, Eric Chainet, **Marian Chatenet**, Jiri Vondrák, Manganese oxide/carbon-based electrocatalysts for ORR in alkaline medium: ORR mechanism, **communication orale**, 7th *Advanced Batteries and Accumulators*, **Brno** (2006)

[C-24] Chrystelle Lebouin, Yvonne Soldo-Olivier, Pierre Millet, **Marian Chatenet**, René Faure, Dépôt en sous potentiel de palladium sur monocristaux de platine: étude du système Pd-H en basse dimensionnalité, **communication orale**, *Colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie*, **Paris** (2006) CO18

[C-25] Elodie Guilminot, Audrey Corcella, Frédéric Maillard, **Marian Chatenet**, L'ultramicroélectrode à cavité : un outil performant pour la caractérisation d'électrocatalyseur nanoparticules de Pt/C de piles à combustible basse température, **communication orale**, *Colloque Electrochimie dans les nanosciences – Société française de chimie*, **Paris** (2006) A14

[C-26] Chrystelle Lebouin, Yvonne Soldo-Olivier, Pierre Millet, **Marian Chatenet**, René Faure, Palladium underpotential deposition on platinum single crystal with (111) orientation: a study of the low dimensional Pd-H system, **poster**, *International Society of Electrochemistry*, **Edinburgh** (2006)

[C-27] **Marian Chatenet**, The electrocatalysis of oxygen electroreduction: from the basics to the industrial processes, **séminaire invité**, *VINCI School 2006: Electrocatalysis, Materials in Energy Saving, Sensing, Electrosynthesis and Environmental Issues*, **Milano** (2006)

[C-28] I. Roche, E. Chainet, **M. Chatenet**, J. Vondrák, Manganese oxide/carbon-based electrocatalysts for ORR in alkaline medium: mechanism, **communication orale**, *The Electrochemical Society*, **Cancun** (2006)

[C-29] **Marian Chatenet**, Yvonne Soldo-Olivier, Eric Chainet, René Faure, EQCM contribution for the determination of nickel valency of electrosorption upon underpotential deposition on platinum surfaces in sulphate media, **communication orale invitée**, *5th international conference on electrocatalysis, the Electrochemical Society*, **Boka Kotorska** (2006)

[C-30] E. Sibert, Y. Soldo-Olivier, E. Chainet, **M. Chatenet**, J. L. Hazemann, R. Faure, Cu under potential deposition on Pt(111): in situ X-ray absorption study of the sub layer, **communication orale**, *5th international conference on electrocatalysis, the Electrochemical Society*, **Boka Kotorska** (2006)

[C-31] M. Boinet, D. Marlot, A. Proust, J. C. Lenain, J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard, S. maximovitch, G. Denuault, R. Nogueira, F. Huet, Coupling of Acoustic Emission and Electrochemical Techniques, **communication orale**, *EMCR*, **Paris** (2006)

Brevet

[B-1] Elias Remita, **Marian Chatenet**, Jean-Luc Bergamasco, Delphine Tigréat, Xavier Boutin, Electrode à catalyse hétérogène et procédé de fabrication, SAGEM-SA, Argenteuil (déposé le 16/12/2004 – n° 0413418)

Partie II :

Projet de recherche

**L'électrocatalyse au cœur des générateurs électrochimiques : de l'électrode technologique à l'électrode modèle.
Application à la pile à combustible à oxydation directe de borohydrure**

Table des matières

1. Contexte	21
2. Les PEMFC et leurs limitations.....	25
2.1. Le dihydrogène : combustible et stockage.....	25
2.1.1. A la recherche du combustible idéal	25
2.1.2. Vers un stockage sûr et performant de l'hydrogène ?.....	26
2.2. Les électrocatalyseurs de PEMFC	29
2.2.1. A l'anode : tolérance au monoxyde de carbone	29
2.2.2. A la cathode : activité de réduction du dioxygène	32
2.3. La durabilité des cœurs de PEMFC	36
2.3.1. La membrane Nafion®	37
2.3.2. Les matériaux d'électrode.....	37
2.4. Conclusion.....	41
3. Les piles à combustible alcalines.....	42
3.1. Préambule : l'intérêt du milieu alcalin.....	42
3.2. Des électrocatalyseurs non nobles pour la SPAFC.....	43
3.3. Utilisation d'un combustible alternatif : le borohydrure de sodium	50
3.4. Conclusion.....	53
4. Conclusion générale et perspectives de recherche	55
4.1. Thèse F. Micoud (début 10/2006) ; encadrants : M. Chatenet, F. Maillard	55
4.2. Thèse María Belén Molina Concha (début 11/2006) ; encadrants : N. El-Kissi, M. Chatenet	57
4.3. Electrooxydation de BH_4^- sur surfaces monocristallines orientées	58
4.3.1. Contexte et acquis.....	58
4.3.2. Projet personnel : étude du mécanisme et de la cinétique d'électrooxydation de l'anion borohydrure sur surfaces monocristallines orientées.....	61
4.3.3. Bilan.....	69
5. Bibliographie	71

1. Contexte

Le développement actuel des technologies nomades (téléphones et ordinateurs portables, lecteurs MP3, agendas électroniques, etc.) va nécessairement accroître les besoins en sources d'énergie délocalisées performantes. En outre, le marché de ces appareillages dictant sa volonté croissante de miniaturisation (compacité et légèreté), d'ajouts de fonctionnalités et de recherche de performances de plus en plus importantes en terme d'autonomie, le besoin de générateurs miniaturisés de grande densité énergétique se fait de plus en plus sentir (**figure 1.1**).

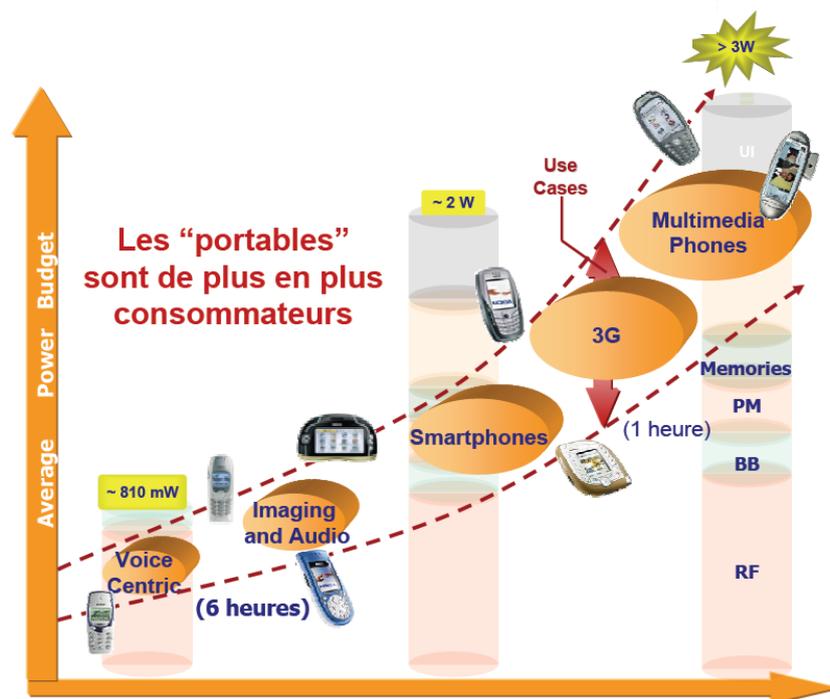


Figure 1.1 : la demande croissante en énergie de l'électronique nomade (d'après [1])

Les générateurs électrochimiques fermés les plus performants aujourd'hui (piles et accumulateurs au lithium), qui ont été à la base de l'essor des nouvelles technologies depuis le début des années 1990, sont désormais quasiment arrivés à maturité technologique, si bien qu'il paraît inenvisageable d'assister à une augmentation significative de leur densité d'énergie dans le futur. Pourtant, à la vue des performances nécessaires au fonctionnement des équipements nomades de dernière génération, les générateurs fermés ne permettent plus de subvenir aux besoins énergétiques de ces appareillages. Seules des avancées technologiques majeures, telles que la découverte de nouveaux systèmes solvant/sel ou l'utilisation de liquide ioniques compatibles avec une élévation de la tension aux bornes de l'accumulateur aux environs de 5 V, pourraient permettre aux générateurs électrochimiques fermés d'apporter à nouveau une réponse viable. A la lumière de

ce constat, les générateurs électrochimiques ouverts (**figure 1.2**) ou semi-ouverts peuvent prétendre apporter une réponse intéressante en terme de densité d'énergie.

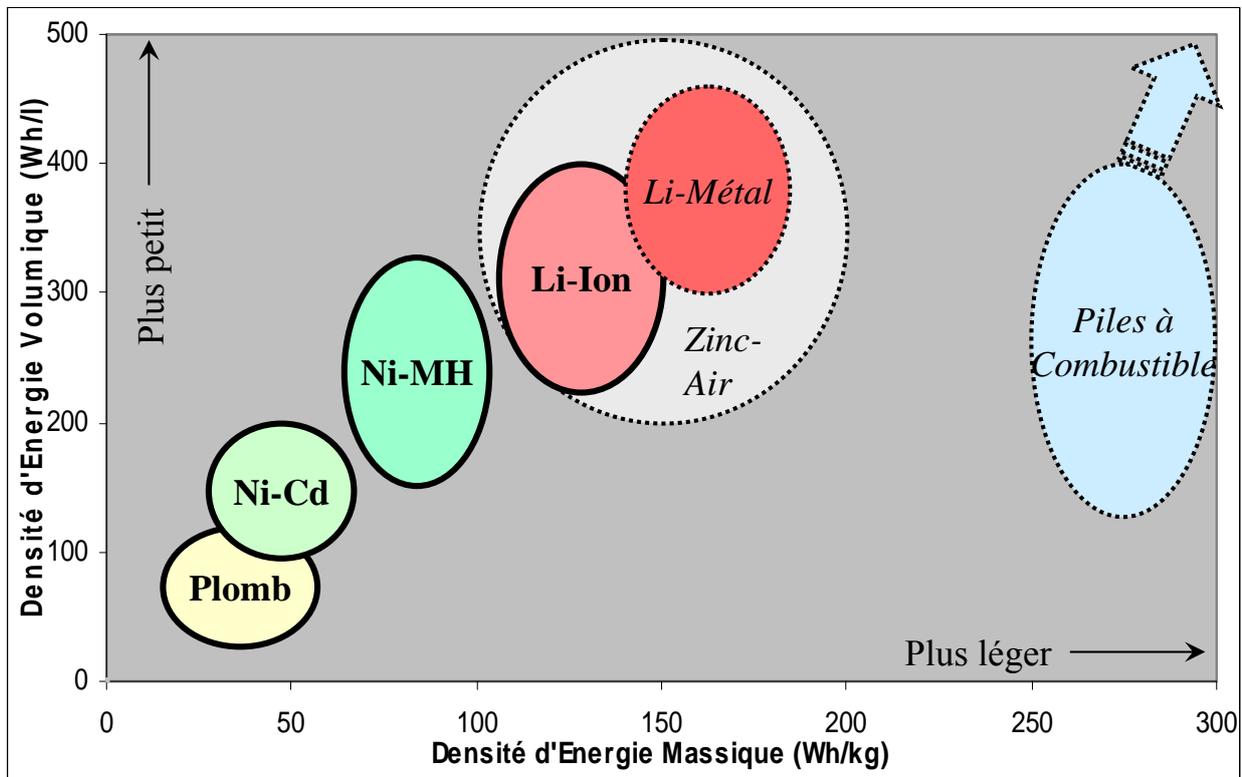


Figure 1.2 : diagramme de Ragone pour divers générateurs électrochimiques (d'après [1])

La **figure 1.3**, pour laquelle la pile zinc-air offre la plus grande autonomie pour une décharge à puissance constante à volume du générateur imposé, en est un autre exemple. Les piles métal-air souffrent cependant d'un certain nombre d'inconvénients [2], parmi lesquels (i) l'utilisation d'un électrolyte alcalin liquide sensible à la carbonatation par le dioxyde de carbone présent dans l'air et à d'éventuelles fuites de liquide, (ii) la difficulté de recharge (même si une recharge mécanique est envisageable), et surtout (iii) le faible rendement faradique dû à la corrosion du métal d'anode, en particulier de l'aluminium [3-5] ; ces divers inconvénients, étudiés dans le cadre de la thèse INPG de Julien Bernard (soutenue en octobre 2005 [2]), posent le problème de leur déploiement à grande échelle.

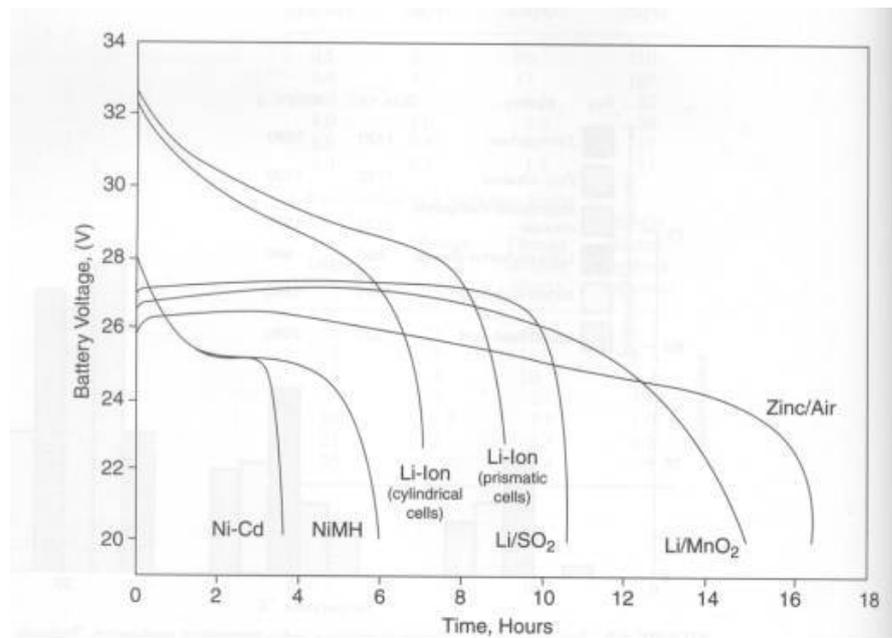


Figure 1.3 : caractéristiques de décharges à puissance constante (18 W) d’accumulateurs commerciaux au format militaire “590” (12,7 x 11,2 x 6,2 cm), d’après [6].

Générateurs électrochimiques ouverts, les piles à combustible (PAC) semblent donc mieux armées pour répondre aux besoins de sources délocalisées d’énergie. Il existe plusieurs types de PAC de nature d’électrolyte et de température de fonctionnement distinctes. Les piles à combustible à électrolyte oxyde solide (SOFC) ou à carbonates fondus (MCFC), opérant à haute température (entre 700 et 1000 °C pour la première et au voisinage de 600 °C pour la seconde) [7], ne sont pas envisagées pour des applications nomades de faibles puissances. Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC) qui fonctionnent vers 200 °C ne sont plus guère à l’ordre du jour, par faute d’une mauvaise durabilité [8-9] et ce, malgré leurs performances électriques intéressantes et leur relative maturité technologique [10]. Les piles à combustible alcalines à circulation d’électrolyte (AFC), qui ont été utilisées avec succès dans les programmes spatiaux américains [11] et sont encore le fruit de quelques recherches [12], semblent guère convenir aux sources nomades d’énergie, du fait de risques de fuites d’électrolyte alcalin concentré (soude ou potasse 5 M).

Finalement aujourd’hui, seules les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), s’affichent comme des prétendantes potentielles afin d’alimenter les appareillages électroniques nomades.¹ Elle constitue même le standard actuel comme générateur électrochimique de haute densité énergétique [13].

¹ Les applications stationnaire et automobile, plus gourmandes en terme de densité de puissance et d’énergie, imposent aussi le développement de sources locales et décentralisées d’énergie fiables qui soient en outre compétitives (en terme de coût et de performances) face aux solutions actuelles tout en étant respectueuses de l’environnement.

Le présent mémoire traitera plus particulièrement des sources d'énergie pour les applications nomades pour lesquelles (i) la densité d'énergie prime sur la densité de puissance, (ii) le marché (électronique portative) existe déjà et connaît une croissance rapide, et enfin (iii) les générateurs actuels commencent à atteindre leur limite en terme de densité énergétique (cf. figure 1.1).

Le déploiement à grande échelle de la technologie PEMFC ne pourra néanmoins être effectif sans certaines avancées scientifiques et technologiques. Il s'agit de (i) la découverte de solutions technologiquement et économiquement viables pour la production, le transport et le stockage du combustible (di)hydrogène, (ii) l'amélioration des performances électrochimiques de la membrane électrolyte, (iii) l'amélioration des cinétiques des réactions d'électrode limitantes (réactions multiélectroniques et/ou multiétapes telles que la réduction du dioxygène, l'oxydation du dihydrogène en présence de traces d'impuretés comme le monoxyde de carbone), (iv) le remplacement des plaques bipolaires actuellement à base de graphite (trop lourd, volumineux et coûteux) par des alliages métalliques insensibles à la corrosion par le milieu réactionnel d'une PEMFC (membrane superacide, humidité, atmosphère réductrice côté anode et oxydante côté cathode) et (v) la découverte de solutions technologiques simples pour la gestion des éventuels auxiliaires (pompes, échangeurs thermiques, reformeur, humidificateurs, etc.) nécessaires au fonctionnement d'une PEMFC de haute densité de puissance [13]. Cette liste, malheureusement non exhaustive, permet de comprendre pourquoi cette invention, vieille de près de deux siècles [14-17], n'est toujours pas massivement utilisée aujourd'hui.

2. Les PEMFC et leurs limitations

La PEMFC, comme les autres piles à combustible, est un générateur électrochimique ouvert permettant la conversion directe et contrôlée de l'énergie interne d'un combustible (dihydrogène le plus souvent) en énergie électrique. Cette *combustion*, réalisée en état de quasi-équilibre thermodynamique, n'est pas limitée par le principe de Carnot des machines thermiques [18] et permet, en théorie, d'obtenir de hauts rendements électriques (80 % pour H₂ à 25 °C [13]) tout en produisant peu (CO₂) voire pas de polluants. Cet avantage majeur, notamment face aux moteurs à explosion est contrebalancé par les inconvénients que nous avons précédemment listés. Cela impose donc la découverte de nouvelles solutions scientifiques et technologiques concernant d'une part le combustible et d'autre part les matériaux de cœur de pile.

2.1. Le dihydrogène : combustible et stockage

2.1.1. A la recherche du combustible idéal

Le combustible de référence pour alimenter les PEMFC est le dihydrogène [13]. Toutefois, si l'élément hydrogène est très abondant sur terre, le dihydrogène n'y existe pas à l'état naturel. Deux types de procédés en permettent la synthèse : dans le premier, des composés hydrogénés complexes (hydrocarbures, biomasse, etc.) sont *craqués* ou *reformés* afin de produire un gaz riche en dihydrogène (mais nécessitant plusieurs étapes de purification avant d'obtenir un combustible compatible avec son utilisation en PEMFC), tandis que dans le second, le dihydrogène est issu de la décomposition de l'eau, soit par électrolyse [19], soit par thermolyse [20]. Cette seconde voie est pour l'instant plus coûteuse mais peut être plus avantageuse d'un point de vue environnemental car, si l'énergie nécessaire à la production de H₂ à partir de l'eau est de source renouvelable, elle permet de s'affranchir de la production de gaz à effet de serre.

Il est également possible d'alimenter une PEMFC directement avec un combustible liquide (constitué de molécules riches en H), dont le stockage et la manipulation seraient plus aisés (cf. 2.1.2). Les densités massiques d'énergie peuvent alors atteindre des valeurs importantes, particulièrement intéressantes dans le cas de sources embarquées de faibles dimensions. Parmi les combustibles liquides envisagés (sans utilisation de reformeur), les alcools de faible longueur de chaîne ont historiquement été étudiés, l'exemple le plus marquant étant le méthanol [21]. Toutefois, l'oxydation directe de ces composés n'est possible que sur des électrocatalyseurs à la très grande réactivité et très forte sélectivité. Le platine, seul métal dont l'activité électrocatalytique est compatible avec le développement de PEMFC de densité de puissance suffisante, est toutefois

pénalisé par un manque notoire de sélectivité à la fois à l'anode, où nous observons un empoisonnement rapide par un intermédiaire réactionnel issu de la dé-hydrogénation des combustibles liquides : le monoxyde de carbone (CO) [22-24], et à la cathode où la réduction de l'oxygène est concurrencée par l'oxydation du méthanol traversant la membrane (phénomène de *crossover*²) [25-27]. Il est possible d'améliorer l'activité d'électrooxydation et la tolérance au CO du platine par ajout d'un second métal dont le rôle est de modifier les propriétés électrocatalytiques du platine vis-à-vis des réactions mises en œuvre dans la PAC (cf. 2.2.1). Toutefois, ces électrocatalyseurs sont coûteux, complexes (alliages, composites) et doivent être utilisés en grande quantité (chargement de l'ordre du mg cm^{-2} d'électrode [13,21]), tant à l'anode qu'à la cathode ; les solutions actuelles ne sont pas encore optimisées, ni compatibles avec un déploiement à grande échelle des PEMFC à combustion directe d'hydrocarbures. Ce constat renforce l'intérêt de l'utilisation de dihydrogène de grande pureté (qualité électrolytique) pour alimenter les PEMFC.

2.1.2. Vers un stockage sûr et performant de l'hydrogène ?

Stocker le dihydrogène n'est pas aisé. Si différentes technologies existent, elles ne sont pour l'instant pas toutes compatibles avec une utilisation nomade. Le stockage sous forme de gaz à haute pression est dangereux et difficile à mettre en œuvre pour de petites unités portatives, le *réceptacle* étant trop lourd ce qui abaisse d'autant la densité énergétique de l'ensemble. Le stockage sous forme de dihydrogène liquide n'est, quant à lui, pas compatible avec les applications nomades. Le reformage d'hydrocarbures légers nécessite un système trop complexe et difficilement miniaturisable, surtout si l'on considère les impératifs de pureté du dihydrogène formé [7]. Celui de l'ammoniaque (NH_3), beaucoup plus aisé à petite échelle [28] n'est pas envisageable en milieu acide car des impuretés alcalines (NH_3) détérioreront la membrane superacide.

Finalement, seul le stockage sous forme d'hydrures métalliques apparaît comme une solution satisfaisante aujourd'hui. Elle est déjà utilisée avec succès dans un certain nombre de démonstrateurs [29]. En revanche les matériaux actuels, tels que les alliages de palladium ou de LaNi_5 , sont d'un coût prohibitif et de densité massique trop importante, conduisant à des réservoirs à dihydrogène trop lourds ; ces obstacles importants empêchent leur utilisation à grande échelle. En outre, la réversibilité de l'insertion d'hydrogène doit être améliorée. Dans cette optique, il est indispensable de mieux comprendre les mécanismes d'insertion qui sont à la base du stockage de l'hydrogène.

² Le terme anglais *crossover* se rapporte au phénomène de transport de combustible depuis l'anode vers la cathode de la PAC. La force motrice de ce transport est le gradient de potentiel chimique (diffusion) et/ou le flux de protons solvatés allant de l'anode vers la cathode (électro-osmose). Le *crossover* est particulièrement pénalisant dans le cas de combustibles liquides de type alcools légers.

L'étude de systèmes modèles, comme le système palladium-hydrogène (Pd-H) devrait permettre d'améliorer la compréhension de ces mécanismes d'insertion/désinsertion et d'analyser les transformations de phase gouvernant ces phénomènes spécifiques. Cet objectif est impossible à atteindre avec des matériaux technologiques mal définis structuralement, tant les mécanismes mis en jeu sont complexes. La thèse de Chrystelle Lebouin concerne l'élaboration par voie électrochimique de couches ultra minces de palladium hautement contrôlées et, corrélativement, l'étude du système Pd-H de basse dimensionnalité obtenue par insertion électrochimique de l'hydrogène.

L'étude des hydrures métalliques, dans le sens usuel du terme, concerne essentiellement des matériaux volumiques, polycristallins, possédant de nombreux *défauts* macroscopiques et microscopiques (joints de grains, taux importants de dislocations, ...). Rares sont les études conduites sur des échantillons élaborés sous forme de couches ultra minces (de l'ordre du nm, soit quelques monocouches d'atomes) bien définies et bien caractérisées au niveau atomique (monocristaux ou quasi monocristaux). Les potentialités des méthodes d'élaboration, in situ par voie électrochimique, mettant en œuvre les techniques de dépôt en sous-potentiel (Under Potential Deposition, UPD ³) permettent, par la réalisation de dépôts métalliques de quelques couches atomiques (électrosorption) sur un substrat monocristallin d'orientation choisie (voir par exemple les travaux de P. N. Ross à Berkeley [30-31] ou de D. M. Kolb à Ulm [32]), de réaliser des structures 2D ou pseudo 2D relativement bien organisées à longue distance et *lisses* au niveau atomique (croissance pseudomorphique) [33-35]. Notons que, bien que de nature différente, l'électrosorption d'hydrogène peut être considérée comme un processus d'UPD par rapport au dégagement d'hydrogène [36].

Les premiers résultats de la thèse de Chrystelle Lebouin montrent que la composition de la solution de dépôt a une grande influence sur la possibilité de dépôt UPD : la présence d'anions chlorure Cl^- à une concentration proche de 10^{-2} M est indispensable à la bonne cinétique de dépôt en sous-potentiel (**figure 2.1**). Le dépôt par UPD est ainsi possible pour $[\text{Cl}^-] = 0,01$ et $0,1$ M mais impossible à $2 \cdot 10^{-3}$ M [33-34]. Nous avons finalement choisi de travailler à $[\text{Cl}^-] = 0,01$ M, car le mécanisme d'UPD est plus simple aux faibles concentrations en chlorure (présence de nombreux complexes : PdCl_4^{2-} , PdCl_3^- , PdCl_2 , PdCl^+ , etc. lorsque $[\text{Cl}^-]$ augmente).

³ Le phénomène d'UPD découle de la thermodynamique : le potentiel chimique des adatoms (atomes adsorbés) est différent de celui des atomes constituant le dépôt massif, ce qui implique que l'adatom A est plus fortement lié à un substrat B de nature différente qu'à un substrat A de même nature. L'expérience révèle, et la théorie le confirme, qu'il n'y a dépôt en sous-potentiel que si le travail d'extraction (work function) des électrons de l'adsorbat A est inférieur à celui du substrat B. En général, le métal A est moins *noble* que le support métallique B le recevant.

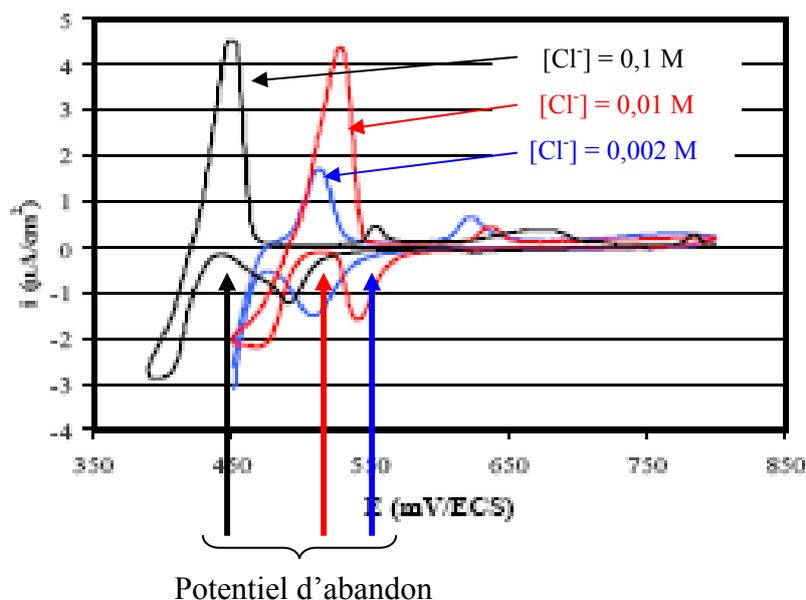


Figure 2.1 : voltampérométrie de dépôt/dissolution de Pd sur Pt(111) en solution de H_2SO_4 1 M + PdCl_2 10^{-4} M + HCl – $v_b = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ (d'après [33])

L'analyse voltampérométrique des surfaces bimétalliques orientées montre qu'outre la réponse typique d'adsorption d'hydrogène sur ces couches monocristallines, un pic inattendu (pic 2) apparaît selon les conditions expérimentales (**figure 2.2**). Les caractérisations électrochimiques (voltampérométrie d'adsorption/désorption d'hydrogène, études de l'effets des anions, etc.) que nous avons menées pour comprendre son origine indiquent la possible formation d'un alliage Pt-Pd en extrême surface [34-35].

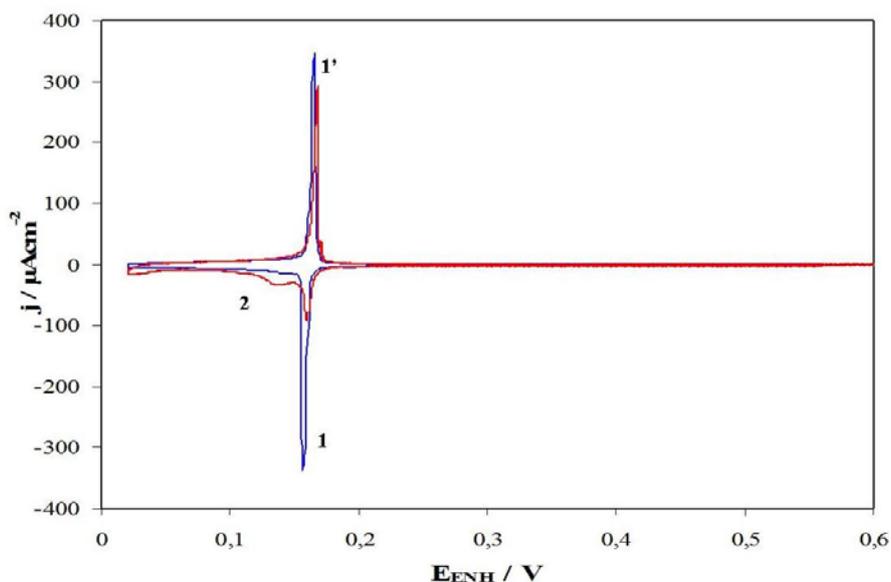


Figure 2.2 : voltampérométrie d'adsorption/désorption d'hydrogène sur Pd/Pt(111) en solution de H_2SO_4 1 M – $v_b = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (d'après [35])

Une fois les surfaces modèles élaborées, l'étude par des méthodologies électrochimiques (voltampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, chronoampérométrie par saut de potentiel, etc.) et physiques couplées (diffraction des rayons X de surface en rayonnement synchrotron) de l'insertion/désinsertion de l'hydrogène dans les couches ultra minces de palladium de type quasi-monocristal 2D, pourrait lever un certain nombre d'interrogations et peut-être permettre de répondre à des questions du type :

- dans une couche épaisse de quelques nm, que devient la notion d'hydrure métallique ?
- que vaut le coefficient de diffusion de H en l'absence de joints de grain (court-circuit de diffusion) dans les couches épitaxiées à la frontière 2D-3D ?
- que deviennent les phénomènes *d'hystérèse*⁴ lorsque l'on passe d'une conformation 3D à une conformation 2D ?

Notons enfin qu'il ne sera pas possible d'apporter des réponses fiables à de telles questions si les matériaux d'étude envisagés ne sont pas des *objets modèles*.

2.2. Les électrocatalyseurs de PEMFC

2.2.1. A l'anode : tolérance au monoxyde de carbone

L'utilisation d'une membrane superacide de type Nafion[®] impose l'utilisation d'électrocatalyseurs nobles et donc coûteux, tant pour des raisons de performances que de stabilité dans le temps [13]. Lorsque la PEMFC est alimentée par du dihydrogène comprimé pur, le platine à l'état de nanoparticules dispersées sur substrat conducteur électronique et chimiquement inerte de grande aire spécifique : Pt/C, est une solution appropriée. En revanche, la relative simplicité de cette solution impose une purification poussée du combustible. Une solution alternative, consistant à alimenter une PEMFC par du dihydrogène issu du craquage d'hydrocarbures légers ou du reformage d'alcools (par exemple issus de la biomasse) ou directement par un combustible liquide (cf. 2.1.1), impose la mise en œuvre d'électrocatalyseurs tolérants au CO.

Historiquement, la tolérance au CO a été améliorée grâce à l'emploi d'électrocatalyseurs bimétalliques Pt-M. L'élément M associé au platine doit être facilement oxydable au potentiel de l'anode pour pouvoir fournir des espèces oxygénées au platine, ce qui conduit à la formation de dioxyde de carbone et à la libération des sites catalytiques du platine. Des éléments tels que Ru, Mo, Re, Ge, Sn, etc. associés au platine sous la forme de nanoparticules d'alliage parfait supportées sur

⁴ Les phénomènes *d'hystérèse* sont à l'origine du manque de cyclabilité des matériaux d'insertion à hydrures métalliques actuels (de type LaNi₅) et pénalisent grandement les systèmes Ni-MH (phénomène de décrépitation).

carbone de grande surface spécifique ont donné des performances intéressantes en terme de désempoisonnement par CO_{ad} [13,21,37-41].

Il est également possible d'adopter une nouvelle approche dans laquelle l'interface entre le platine et le support fournit de nouveaux sites catalytiques ; c'est par exemple le cas de nanoparticules de Pt supportées sur un film d'oxyde conducteur électronique⁵ : $\text{Pt-WO}_x/\text{C}$ [42]. Cet électrocatalyseur consiste en un composite entre des nanoparticules de platine et un substrat carbone partiellement recouvert d'oxyde de tungstène amorphe. Intéressante d'un point de vue économique, le tungstène (W) étant un élément relativement abondant et bon marché, cette approche permet un abaissement significatif de la surtension d'oxydation de CO et une accélération des cinétiques d'électrooxydation d'hydrogène impur ($\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$) dans des conditions proches du fonctionnement réel de l'anode d'une PEMFC (**Figure 2.3**) [43].

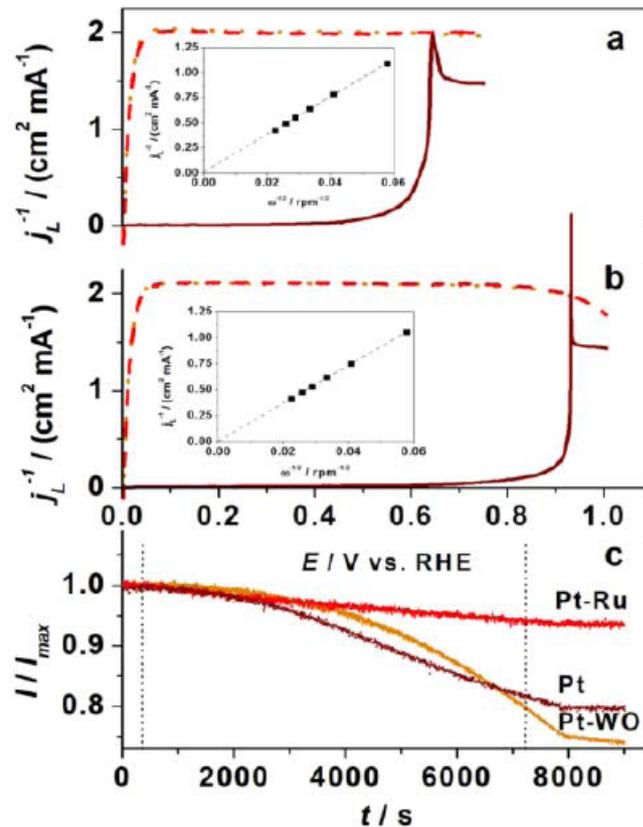


Figure 2.3 : voltampérogrammes d'électrooxydation de H_2 (pointillés), $\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$ (tirets) ou CO (trait plein) sur (a) Pt-Ru/C 20 wt % E-TEK et (b) Pt-WO_x/C 30 wt % ; inserts: courbes de Koutecky-Levich pour l'électrooxydation de H_2 . (c) Chronoampérométries normalisées (mesurées à 0,085 V vs. ENH) relatives à l'électrooxydation de H_2 ($0 < t < 600 \text{ s}$ et $t > 7800 \text{ s}$) ou $\text{H}_2 + \text{CO}$ ($600 < t < 7800 \text{ s}$) sur divers électrocatalyseurs ; H_2SO_4 1 M ; $T = 293 \text{ K}$ (d'après [43])

⁵ L'insertion de H au potentiel de l'anode rend WO_x conducteur électronique.

Les performances initiales de Pt-WO_x/C excèdent celles de Pt/C et approchent celles du meilleur électrocatalyseur actuel : Pt-Ru/C.⁶ La figure 2.3 révèle également la stabilité temporelle insuffisante de l'activité du matériau composite, résultant probablement d'une couverture d'équilibre en CO_{ads} supérieure au cas de l'alliage Pt-Ru/C. Nous pensons néanmoins qu'il est possible d'améliorer la tolérance à CO_{ads} de Pt-WO_x/C en maximisant l'interaction entre les nanoparticules de Pt et le substrat WO_x [43]. Notons enfin que des problèmes similaires de baisse d'activité au cours du temps ont été observés dans le cas d'alliages Pt-Ru/C [46] ou Pt-Mo/C [44], probablement du fait de la corrosion/dissolution du métal le moins noble [45-46].

La voltampérométrie d'électrooxydation d'une monocouche de CO_{ads} (ou *CO-stripping*⁷) peut permettre de mieux comprendre l'amélioration de l'activité d'électrooxydation de CO sur Pt-WO_x/C. Lorsque la vitesse de balayage en potentiel pour un *CO-stripping* est abaissée de 50 à 2 mV s⁻¹, un prépic d'électrooxydation du CO_{ads} apparaît en plus de la décroissance (attendue et bien expliquée dans la littérature [47-48]) du potentiel et début et de pic d'électrooxydation de CO_{ads} (figure 2.4).

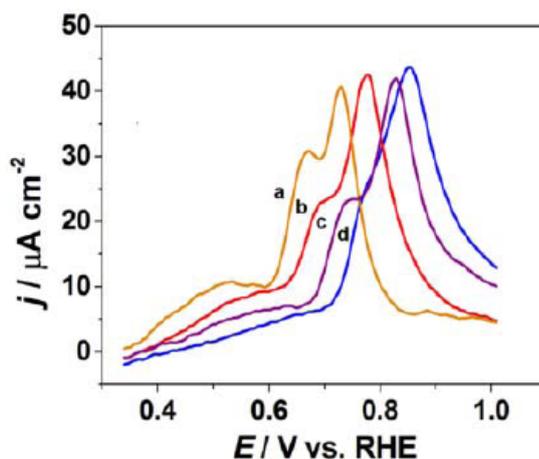


Figure 2.4 : *CO-stripping* sur Pt-WO_x/C pour différentes vitesses de balayage en potentiel : (a) 2 (x 10), (b) 5 (x 4), (c) 20 (x 1) et (d) 50 mV s⁻¹ (x 0,4). Monocouche de CO_{ads} formée à E_{ads} = 0,105 V ENH ; H₂SO₄ 1 M ; T = 293 K (d'après [43])

L'apparition de ce prépic est compatible avec l'existence d'un mécanisme bifonctionnel, le support WO_x/C jouant le rôle de promoteur d'espèces oxygénées pour l'électrooxydation de CO_{ads} adsorbé sur les sites Pt adjacents [49]. Dans ce processus, le degré d'oxydation du tungstène passe

⁶ Le Pt-Ru/C 20 wt % (E-TEK) a été choisi comme électrocatalyseur de comparaison en raison (i) du chargement et de la taille de nanoparticules de Pt proches de celui de Pt-WO_x/C et (ii) du fait qu'il s'agit de l'électrocatalyseur de référence pour l'électrooxydation de mélanges H₂ + CO.

⁷ Un *CO-stripping* est un voltampérogramme d'électrooxydation d'une monocouche de CO_{ads} (adsorbée à la surface de l'électrocatalyseur à potentiel contrôlé : typiquement + 0,105 V vs. ENH), la solution électrolytique ayant été préalablement purgée de toute trace de CO dissous.

de (+VI) à (+V) lorsque l'espèce oxygène est *délivrée* au site Pt adjacent pour électrooxyder CO_{ads} [50]. Ensuite, les espèces CO_{ads} peuvent diffuser vers le site Pt libéré de CO_{ads}, conduisant à une augmentation du courant d'électrooxydation lorsque l'on travaille à faible vitesse de balayage en potentiel. Inversement, à grande vitesse de balayage en potentiel, seule la charge correspondant à l'électrooxydation de CO_{ads} à l'interface entre le support WO_x/C et les nanoparticules Pt voisines sera mesurée (la diffusion de CO_{ads} est alors négligeable).

2.2.2. A la cathode : activité de réduction du dioxygène

Dans une PEMFC alimentée en dihydrogène de grande pureté, les surtensions proviennent essentiellement de la cathode. En effet, la réduction du dioxygène (ou ORR pour *oxygen reduction reaction*) est une réaction complexe (plusieurs étapes sont nécessaires), lente et irréversible, même pour les électrocatalyseurs nobles (ex. Pt/C) les plus performants [51]. Par ailleurs, si le comburant est le dioxygène de l'air, ce qui est généralement le cas dans les piles fonctionnant en respiration et dans les petits systèmes pour applications nomades, il peut apparaître des limitations par la diffusion du dioxygène dans l'air piégé dans les pores à gaz de la cathode.

Améliorer les performances des couches actives cathodiques de PEMFC consiste donc à trouver (i) des électrocatalyseurs d'ORR plus performants [51], (ii) des meilleurs substrats pour ces électrocatalyseurs et (iii) des structures d'électrode (de couche active) permettant une utilisation optimale de ces nanoparticules d'électrocatalyseur [52]. Actuellement une grande partie de l'effort de recherche (au niveau mondial) est focalisée sur le premier point. Les améliorations du support de l'électrocatalyseur et de la structure poreuse des couches actives peuvent quant à elles être entreprises par l'utilisation de matériaux carbonés de structure physique modulable de manière contrôlée.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés, en collaboration avec le Centre Energétique et Procédés (CEP) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris à Sophia Antipolis (thèse de Julien Marie – soutenance prévue fin 2006) aux aérogels de carbone (CA) issus de la pyrolyse d'aérogels organiques provenant du système résorcinol-formaldéhyde. Les aérogels de carbone ainsi élaborés présentent des propriétés physicochimiques (point de charge nulle, conductivité électronique, aire de surface développée, etc.) compatibles avec le dépôts de nanoparticules de platine ; les électrocatalyseurs Pt/CA présentent des activités élevées vis-à-vis de l'ORR [53]. Ensuite, nous avons élaboré des électrocatalyseurs Pt/C en utilisant deux aérogels de carbone de porosités différentes (**figure 2.5** et **figure 2.6**, **tableau 2.1**).

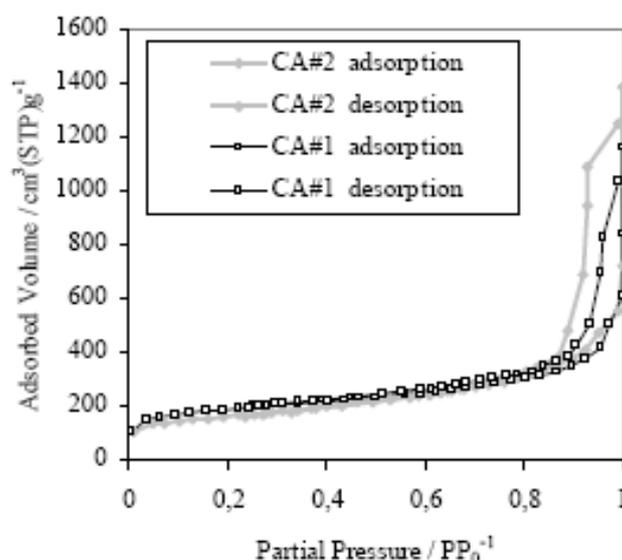


Figure 2.5 : isothermes d'adsorption d'azote (77 K) pour les aérogels de carbone CA#1 et CA#2 (d'après [54])

Les résultats montrent qu'il est possible d'y déposer des nanoparticules de platine suivant deux techniques classique : l'adsorption anionique⁸ et l'échange cationique.⁹ Chacun de ces aérogels conduit à des dépôts de platine comparables (en terme d'aire active et de morphologie des particules) et de performances électrochimiques proches [54-55]. Il est donc possible de découpler les performances électrocatalytiques de ces matériaux des propriétés structurales du substrat des nanoparticules (aire spécifique, diamètre moyen de pore, volume poreux).

Tableau 2.1: surface BET (S_{BET}), volumes microporeux (V_{mic}), mésoporeux (V_{mes}) déterminés par isotherme d'adsorption d'azote (77 K) ; volume cumulé déterminé par porosimétrie mercure (V_{Hg}).

Sample	R/C	%solid	ρ_b (g cm^{-3})	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{mes}^* ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mes}}(2-7.5)^{**}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{Hg} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CA#1	300	5	0.15	669	1.6	0.12	0.33	5.15	5.6
CA#2	200	10	0.19	565	2.0	0.09	0.26	4.45	4.8

* Volume mésoporeux mesuré par isotherme d'adsorption d'azote (77 K) : 2-50 nm

** Partie du volume mésoporeux mesurée par isotherme d'adsorption d'azote (77 K) : 2-7,5 nm

R/C = rapport réactifs / catalyseur de gélification lors de la synthèse de l'aérogel organique

⁸ L'aérogel de carbone est *nettoyé* de ses oxydes de surface par traitement thermique puis mis en contact avec une solution acide de sel anionique de platine (PtCl_6^{2-}) pour adsorption, les clusters de sel de platine étant ensuite réduits par action d'un réducteur chimique (i.e. NaBH_4).

⁹ L'aérogel de carbone est préalablement oxydé par traitement thermique sous oxygène ou action chimique d'un oxydant (i.e. acide sulfochromique) avant mise en contact avec un sel cationique de platine (i.e. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) ; à pH basique, les H^+ des groupements oxydés de carbone sont alors échangés pour les cations platine.

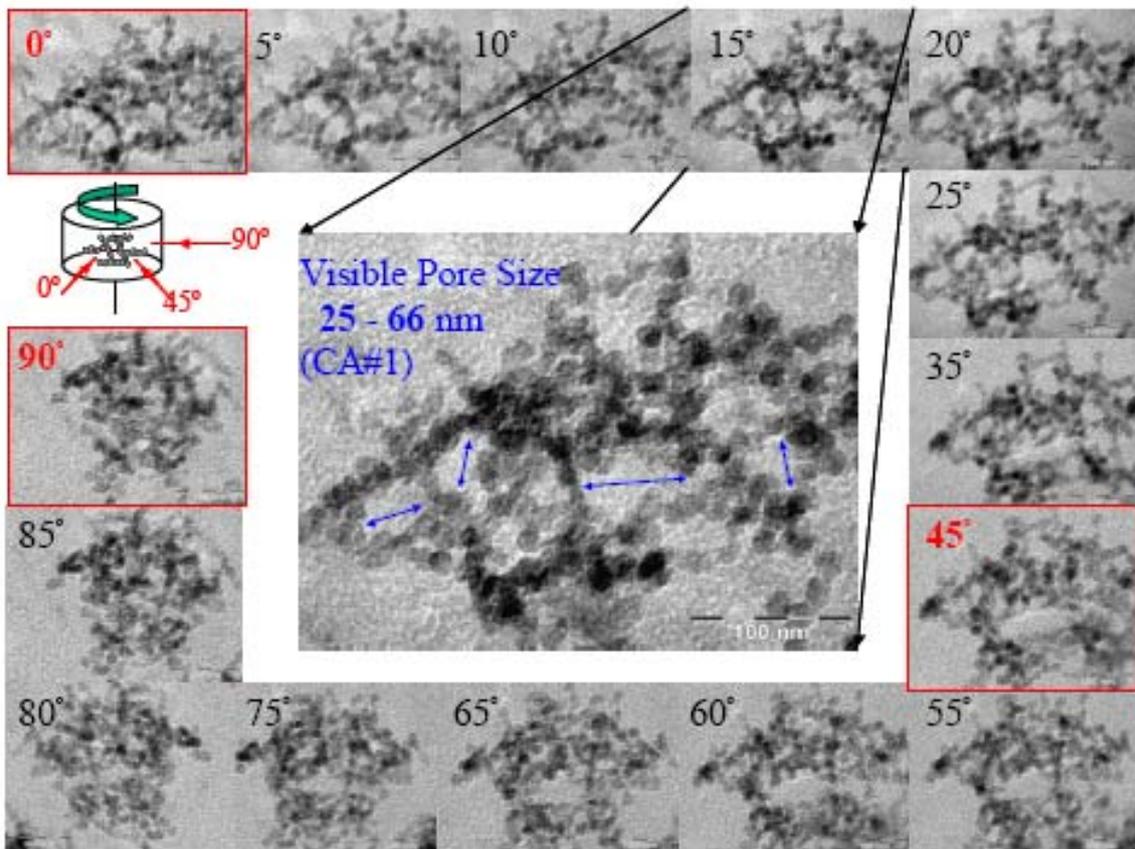


Figure 2.6 : images MET de 0 à 90° des pores d'un grain d'aérogel de carbone CA#1 (d'après [56])

Les électrocatalyseurs Pt/CA#1 et Pt/CA#2 (cf. tableau 2.1) ont ensuite été testés en couche active de PEMFC, après adjonction d'ionomère Nafion[®]. Les couches actives résultantes ont des pores (après adjonction du Nafion[®]) de taille bien définie (**figure 2.7**).

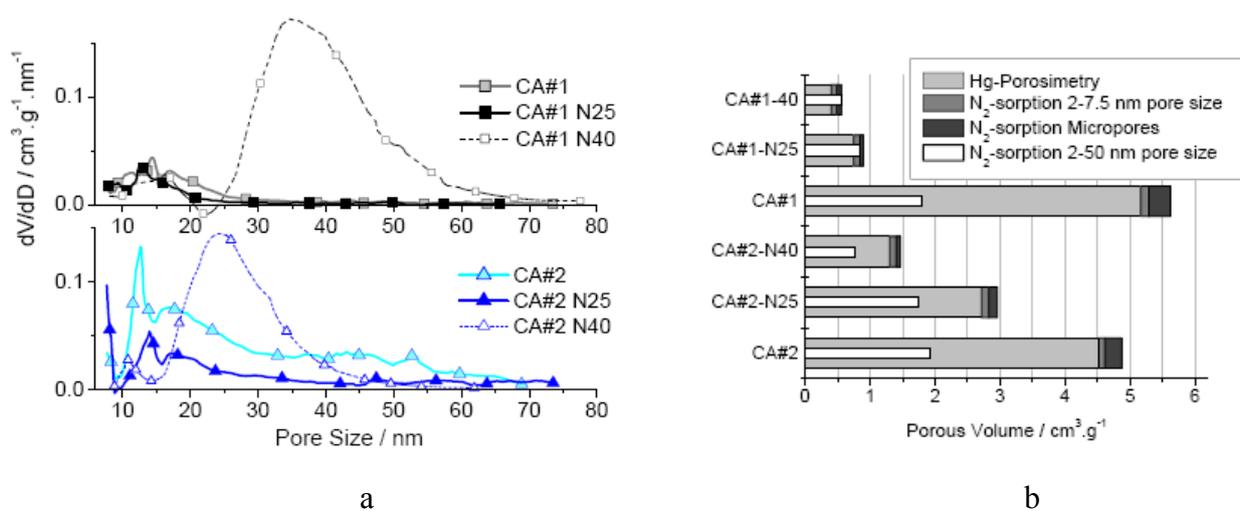


Figure 2.7 : (a) distribution de taille des pores et (b) volumes poreux mesurés par adsorption d'azote (77 K) ou porosimétrie mercure pour des couches actives préparées à partir des aérogels de carbone CA#1 et CA#2 en considérant deux chargements en Nafion[®] : 25 et 40 wt% (d'après [56])

Sachant que l'activité des aérogels platinés ne varie pas d'une couche active à l'autre comme indiqué ci-dessus [54-55], il est ainsi possible d'évaluer l'impact de la porosité des couches actives sur l'activité de réduction du dioxygène. Les tests en demi-pile montrent que malgré l'aire active de platine similaire des couches actives préparées à partir des deux aérogels de carbone (**figure 2.8**), un meilleur taux d'utilisation de l'électrocatalyseur est obtenu pour l'échantillon présentant la porosité la plus large (**figure 2.9**).

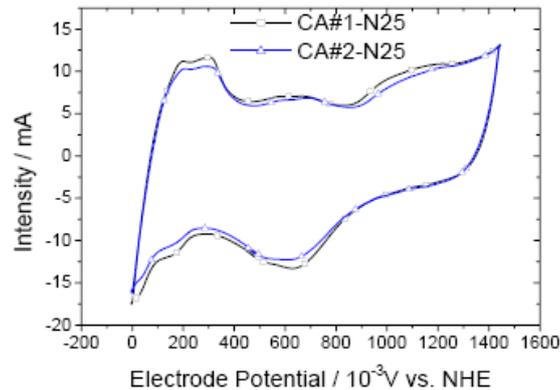


Figure 2.8 : voltampérométries d'adsorption/désorption d'hydrogène mesurées en configuration demi-pile sur deux couches actives différentes ; $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, atmosphère N_2 , H_2SO_4 1 M (d'après [56])

La figure 2.9 montre que la surtension d'activation (mesurée aux faibles densités de courant) est quasi-constante pour tous les échantillons, ce qui semble confirmer que les activités intrinsèques d'ORR des différentes couches actives sont proches. Les différences de limitations en potentiel observées pour les courbes de polarisation d'électroréduction du dioxygène à plus forte densité de courant pourraient quant à elles trouver leur origine dans des variations de résistance interne des couches actives. Cependant, les deux couches réalisées avec le même chargement en Nafion[®] (-N25 ou -N40) ont les mêmes chargements en platine et total : (carbone + Nafion[®] + platine). En conséquence, leurs résistances électriques ne devraient pas différer suffisamment pour expliquer les écarts mesurés. L'analyse plus fine des figures 2-7 et 2-9 semble au contraire montrer que le paramètre le plus important n'est pas le volume poreux, mais la taille moyenne initiale des pores de l'aérogel de carbone : le large diamètre de pores de CA#1, permet (i) la meilleure pénétration du Nafion[®] lors de l'élaboration de la couche active et (ii) une meilleure diffusion du gaz en fonctionnement, ce qui abaisse de manière significative la surtension de réduction du dioxygène. Le fait qu'augmenter le chargement en Nafion[®] accroisse la limitation par la diffusion (mesurée aux grandes surtensions d'ORR), probablement à cause de la diminution significative de volume poreux (figure 2.7), confirme cette hypothèse.

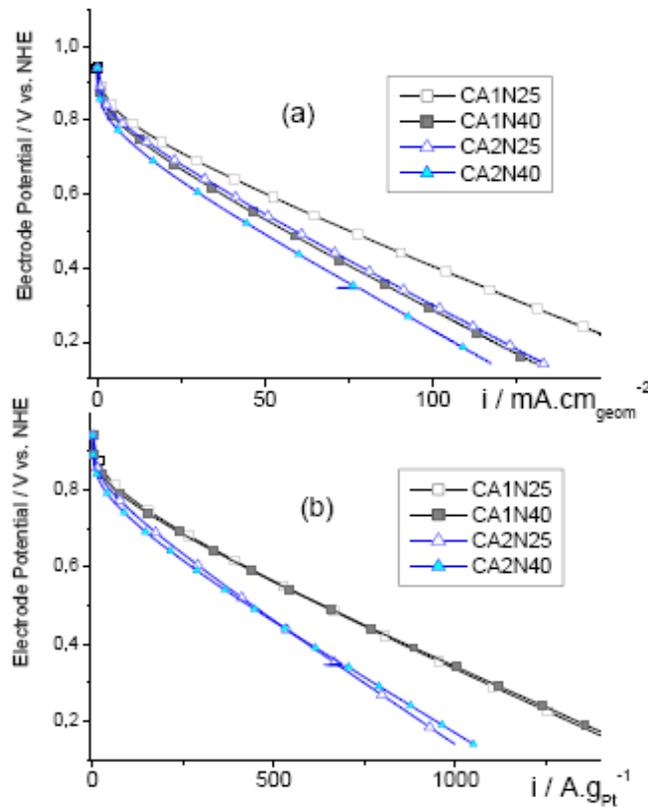


Figure 2.9 : (a) densité de courant ou (b) activité massique relative à des voltampérométries de réduction de dioxygène mesurées en configuration demi-pile sur diverses couches actives ; $v_b = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, $H_2SO_4 \text{ 1 M}$; chargements en Pt ($\pm 0,01 \text{ mg cm}^{-2}$) : CA#1-N25 = 0,12, CA#2-N25 = 0,11, CA#1-N40 = 0,09, CA#2-N40 = 0,11 mg cm^{-2} (d'après [56])

2.3. La durabilité des cœurs de PEMFC

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 2.2, les PEMFC sont des systèmes dont les matériaux sont coûteux. Cet inconvénient est contrebalancé par le fait que les performances des PEMFC sont très intéressantes (en terme de densité de puissance) mais peut se révéler désastreux si la durabilité des cœurs de pile n'est pas suffisante. Les objectifs de durabilité des systèmes de PEMFC sont d'environ 2000, 8000 et 50000 heures de fonctionnement pour les applications nomades, automobiles et stationnaires respectivement. Pourtant, en fonctionnement stationnaire (le moins pénalisant du point de vue vieillissement des matériaux), les cœurs¹⁰ de PEMFC actuels ne présentent pas de telles durées de vie : il reste difficile de dépasser 2000 heures de fonctionnement. Dans ce contexte, il est indispensable de déterminer la nature des phénomènes expliquant le vieillissement prématuré des matériaux de cœur de pile afin de proposer des solutions adaptées.

¹⁰ Un cœur de PAC est constitué de l'assemblage membrane/électrodes ou AME.

2.3.1. La membrane Nafion®

Le standard actuel en terme de membrane électrolyte pour PEMFC est le Nafion® de la société Dupont de Nemours, ou ses équivalents fabriqués par d'autres compagnies. Ces différents polymères ont en commun la structure chimique (squelette perfluoré hydrophobe, bras espaceur, groupement $-\text{SO}_3^-$ échangeur de cations) et se distinguent en particulier par leur coût d'élaboration important et leur stabilité moyenne pendant leur fonctionnement en cœur de pile. De nombreux articles traitent des mécanismes de dégradation du Nafion® [57-58], dégradation qui peut être soit mécanique [59], soit chimique [60-61]. L'atmosphère du cœur de pile (oxydante à la cathode, réductrice à l'anode), le potentiel appliqué ainsi que la température et l'hydratation du cœur de pile [62-63] sont autant de facteurs aggravants pour la durée de vie de la membrane [64]. La résultante de l'altération physicochimique de la membrane peut être (i) une baisse de conductivité protonique, (ii) une augmentation de la perméabilité aux gaz et/ou (iii) une perte de propriétés mécaniques pouvant aller jusqu'à la rupture. Notons ici qu'il est probable que le contact des catalyseurs avec la membrane risque d'accélérer le processus de vieillissement par effet catalytique. Il est par ailleurs possible que la superacidité de la membrane favorise l'instabilité des matériaux d'électrode à long terme, ce que nous verrons au paragraphe suivant.

2.3.2. Les matériaux d'électrode

De nombreuses publications récentes traitent de la durabilité des matériaux d'électrodes de PEMFC. Ces études montrent notamment que le platine, pourtant censé être inerte [65] dans l'environnement d'un cœur de PEMFC ¹¹ est soumis à une corrosion certaine à la cathode conduisant à la production d'ions platine [66]. De même, le substrat carbone, dont un des rôles est de stabiliser les nanoparticules de platine à sa surface, peut quant à lui subir une corrosion rapide à la cathode, assistée par le potentiel d'électrode et la superacidité de la membrane [67-68]. Les électrocatalyseurs d'anode et de cathode, ainsi que le contact intime électrodes/membrane sont donc susceptibles d'évoluer rapidement lors du fonctionnement d'une PEMFC. Dans le projet MEA8000,¹² financé par le réseau PACo/ANR et en collaboration avec AXANE, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des processus de vieillissement des matériaux de cœur de PEMFC des systèmes d'AXANE. Les résultats obtenus dans le post-doctorat d'Elodie Guilminot et

¹¹ Une exception est le domaine de $\text{pH} < 1$ et $E > 0,9$ V pour lequel la forme stable du Pt est ionique ; ces conditions sont celles des cathodes de PEMFC en circuit ouvert ou à très faible densité de courant.

¹² Le projet MEA8000, concerne aussi l'étude du vieillissement de la membrane (équipe ELSA du LEPMI) et la réalisation de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique in situ sur les modules de 50 cellules en série (équipe ERASE du LEPMI) afin de tenter de diagnostiquer le vieillissement des PEMFC pendant leur fonctionnement.

le mémoire CNAM d'Audrey Corcella montrent une altération très marquée des cœurs de PEMFC dès quelques centaines d'heures de fonctionnement.

A la cathode, les processus de vieillissement sont très complexes et mettent en œuvre (i) l'agglomération des nanoparticules de platine, (ii) la dissolution/re-déposition du platine (**figure 2.10**), (iii) le transport d'ions platine à travers la membrane dans laquelle (iv) le crossover de dihydrogène venant de l'anode réduit les cations platine et conduit à la formation de nanoparticules métalliques au sein même de la membrane et enfin (v) la corrosion du carbone support par les actions conjointes du potentiel d'électrode, de l'atmosphère oxydante (O_2) et de la présence des nanoparticules de platine qui catalyse cette *combustion* [69] (**figure 2.11**).

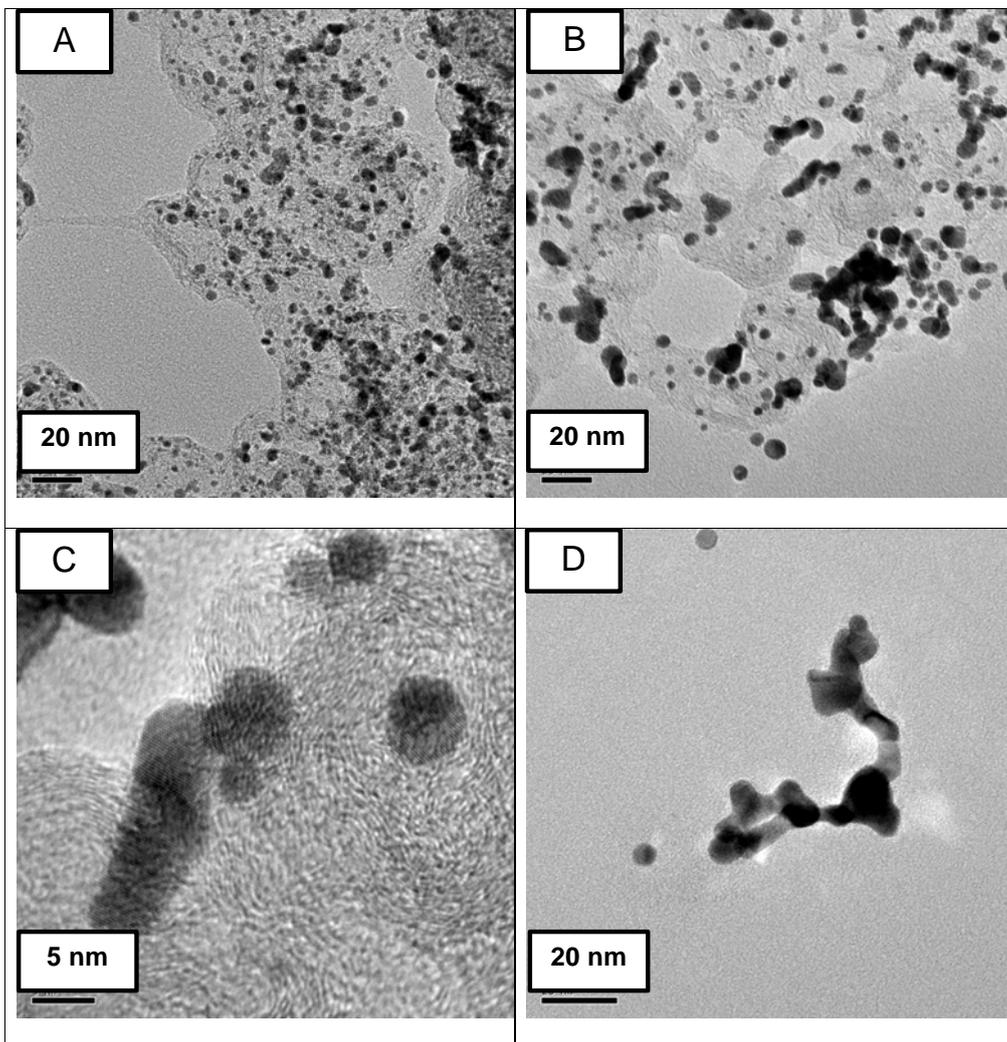


Figure 2.10 : images MET-HR de l'électrocatalyseur Pt/C de la cathode d'un AME neuf (A) ou vieilli (B, C, D) ; on note l'agglomération de nanoparticules de Pt et l'augmentation de diamètre moyen de Pt (B), la formation de chaînes de Pt (C, D), et la présence de nanoparticules non supportées (D) après vieillissement (d'après [69])

Nous avons en outre différencié les processus d'agglomération (i) et de dissolution/re-déposition (ii) par la mise en évidence de Pt^{z+} ($z = 2$ ou 4) par spectroscopie UV-visible. La détection de platine ionique au cœur même de la membrane accreditte également le transport de platine sous forme ionique (et non sous forme de nanoparticules) à travers la membrane (iii), ce que la forme en *choux-fleurs* et la présence conjointe de larges domaines monocristallins (observation de franges de diffraction de Pt par MET-HR, indiquant un ordre à longue distance) des nanoparticules observées dans la membrane laisse également supposer (figure 2.11).

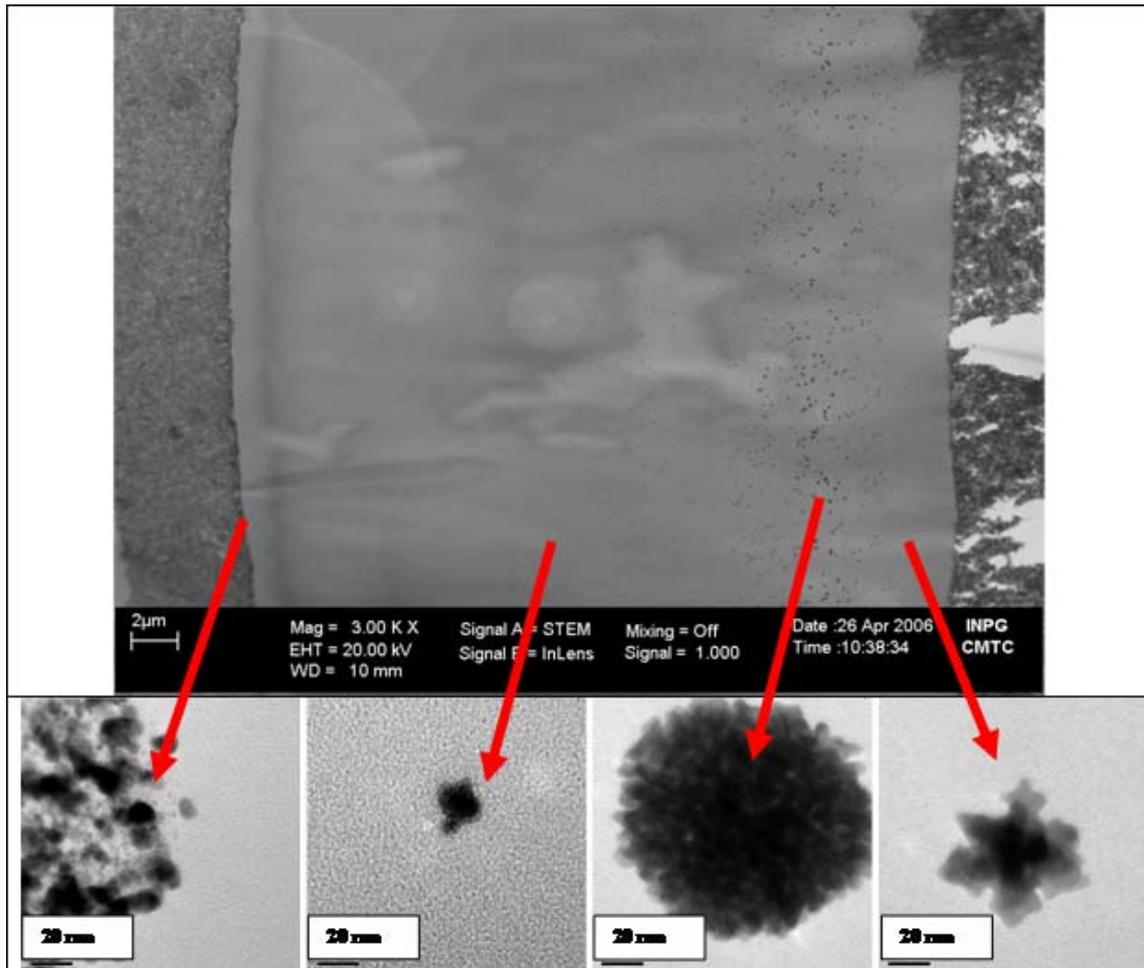


Figure 2-11 : image MEB-FEG d'une section d'AME vieilli de PEMFC (l'anode est à gauche, la cathode à droite) et forme des nanoparticules de Pt observées à divers endroits de la membrane par MET-HR (d'après [69]). On note en particulier que des zones entières de cathode ont disparu (corrosion du carbone assistée par l'atmosphère oxydante d'une part et le potentiel élevé d'autre part et activée par la présence de platine)

L'électrocatalyseur d'anode semble quant à lui relativement préservé, même si le diamètre moyen des nanoparticules de Pt/C augmente légèrement après vieillissement, probablement par re-

dépôt des cations platine issus de la corrosion de la cathode ayant diffusé/migré à travers la membrane. Ce dernier processus de re-dépôt électrochimique au potentiel de l'anode et/ou chimique assisté par la présence de dihydrogène est également visualisé sur le cliché MEB-FEG de la figure 2.11, sur laquelle l'interface anode/membrane *sombre* signe la présence de Pt qui n'était pas présent sur les AME neufs. Le cliché MET de cette même interface (figure 2.11, gauche) confirme la grande densité de nanoparticules de Pt sur l'extrémité des grains de carbone de l'anode en contact avec la membrane.

Le vieillissement très marqué des AME de PEMFC se traduit donc notamment par des modifications structurales des nanoparticules de platine et en conséquence par la perte d'aire active de platine. Nous tentons de confirmer ces observations de microscopie électronique par des études électrochimiques réalisées sur des micro prélèvements de couche active d'assemblages membrane/électrode vieillis prématurément. La matière active (Pt/C) est ainsi caractérisée en montage à trois électrodes dans la configuration d'électrode tournante (EDT) poreuse [70] et d'ultramicroélectrode à cavité (UMEC). Cette dernière technique se révèle plus performante que l'EDT pour ce type de caractérisations, car (i) la quantité de matière active à prélever est bien inférieure et (ii) l'ajout supplémentaire de liant (Nafion[®]) n'est pas nécessaire, ce qui permet d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats expérimentaux (**figure 2.12**) [71].

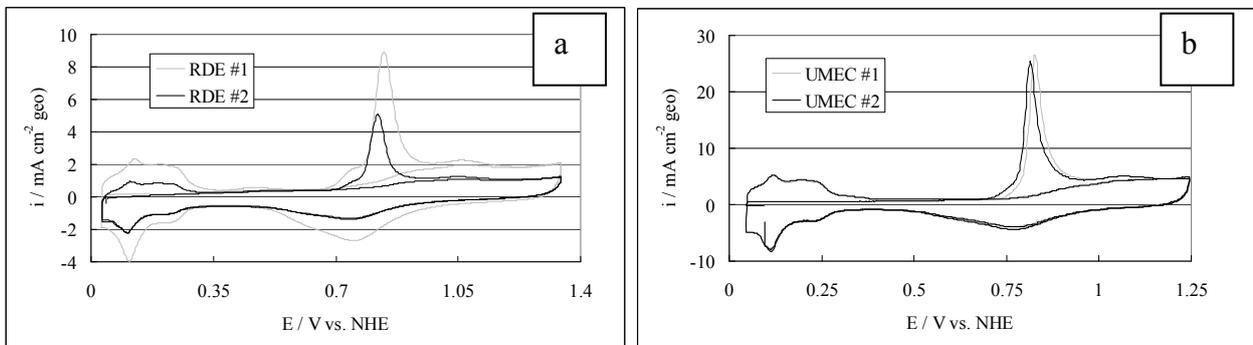


Figure 2.12 : comparaison de voltampérogrammes de *CO-stripping* tracés à 10 mV s^{-1} en H_2SO_4 1 M à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour des couches actives Pt/C d'électrode tournante (a) ou d'UMEC (b) élaborées à partir de couches actives d'anodes de PEMFC commerciales (d'après [71])

Ces observations sur UMEC ont corroboré en tous points celles effectuées par MET-HR et MEB-FEG concernant les processus de vieillissement des matériaux d'électrodes de PEMFC. Nous notons que le vieillissement se traduit en outre par des décollements électrodes/membrane, probablement suivant les cycles hydriques et/ou thermiques lors du fonctionnement de la PEMFC. Enfin, la présence de platine sous forme ionique et métallique dans la membrane risque d'accélérer

son vieillissement chimique [72], conduisant à la production probable d'oligomères superacides (portant un groupement $-\text{SO}_3^-$) et mobiles, dont le contact avec les matériaux de couche active risque d'en accélérer le vieillissement par corrosion chimique.

2.4. Conclusion

Nos études sur les PEMFC, comme celles de la littérature donnent la mesure du chemin qui reste à parcourir avant le déploiement massif de la technologie PEMFC dans les applications nomades. Si les performances des systèmes PEMFC sont tout à fait satisfaisantes à l'instant initial tant que le combustible est du dihydrogène de qualité électrolytique, elles s'effondrent beaucoup trop rapidement, surtout si l'on rapporte la durée de vie des systèmes (quelques milliers d'heures au plus en fonctionnement hors laboratoire) à leur coût important (environ 5 à 10 k€/kW électrique). Par ailleurs les problèmes restant à résoudre, du point de vue de la production et du stockage du dihydrogène de pureté suffisante, de la tolérance des électrocatalyseurs aux poisons et de leur activité électrochimique, mais surtout de la réduction du coût des systèmes et de l'augmentation de leur durée de vie, ouvrent la voie à des alternatives moins coûteuses et plus faciles à mettre en œuvre. La pile à combustible alcaline pourrait être une de ces alternatives.

3. Les piles à combustible alcalines

3.1. Préambule : l'intérêt du milieu alcalin

La popularité des piles à combustibles alcalines remonte à l'épopée de la conquête spatiale initiée dans les années 1950. A cette époque, la NASA était effectivement à la recherche de sources délocalisés d'électricité de grande densité énergétique. Les piles et accumulateurs de l'époque n'ayant pas les mêmes performances que les systèmes actuels d'une part et les membranes protoniques (polystyrène sulfoné) présentant des durées de vie limitées aux quelques jours de mission d'autre part, les ingénieurs se sont orientés vers la pile à combustible alcaline à circulation d'électrolyte [11]. La fiabilité et la robustesse des systèmes alcalins à circulation d'électrolyte ont encouragé la NASA à pérenniser ce choix de PAC alcalines pour les programmes de la navette spatiale jusqu'à la fin des années 1990, et ce malgré le développement des PEMFC depuis les années 1970 (lié à la commercialisation de la membrane Nafion®). Ce choix peut s'expliquer également par le fait que la gestion de l'eau, difficile pour les PEMFC, ne pose aucun problème dans la technologie alcaline à circulation d'électrolyte [13].

Les électrocatalyseurs des PAC alcalines de la NASA étaient à base de platine (à un fort chargement), les problèmes de coût passant au second plan pour les applications spatiales. Il est cependant intéressant de remarquer que des métaux non nobles et donc moins onéreux (argent, nickel) peuvent être utilisés en milieu alcalin sans diminution notable des performances électrochimiques. Cet intérêt appréciable en terme d'électroactivité est doublé de la stabilité de tels matériaux en milieu alcalin : l'argent, comme le nickel sont stables thermodynamiquement en environnement de PAC alcaline, soit par le fait de leur immunité ou de la formation d'oxydes conducteurs stables [65]. Outre leur coût bien inférieur à celui des platinoïdes utilisés dans les PEMFC, les électrocatalyseurs potentiellement utilisables en PAC alcaline présentent l'avantage d'être plus abondants dans la croûte terrestre d'une part et plus facilement exploitables d'autre part. Alors qu'il est difficile de se projeter sur une utilisation massive des PEMFC, ne serait-ce que par le manque de ressources en matériau platine, de tels problèmes ne sauraient limiter le déploiement des PAC alcalines.

La partie 2. relative aux PEMFC a montré que les systèmes fonctionnant avec une membrane superacide doivent utiliser des électrocatalyseurs nobles, très sensibles à la pollution par les impuretés des réactifs. Le choix de combustibles alternatifs est donc limité pour les PEMFC et requiert la découverte de nouveaux matériaux permettant la catalyse des réactions considérées tout en présentant des garanties suffisantes en terme de stabilité des performances dans le temps. Le milieu alcalin n'est, quant à lui, pas pénalisé par de tels problèmes car (i) les matériaux non nobles

utilisables en milieu alcalin sont également moins sensibles aux impuretés de l'électrolyte et (ii) il existe des alternatives pratiques au dihydrogène pur en milieu alcalin. Au rang de ces alternatives, nous pouvons citer le reformage très facile de l'ammoniaque [28] ou l'électrooxydation directe de composés hydrurés, tels que l'anion borohydrure. Cette dernière solution n'est pas envisageable en milieu acide, car les anions borohydrure ont tendance à se décomposer spontanément en solution pour des pH inférieurs à 12 [73]. Toutefois, la réaction d'électrooxydation de BH_4^- est très complexe et engendre de sérieux problèmes d'électrocatalyse pour lesquels nous tentons d'apporter des réponses scientifiques.

3.2. Des électrocatalyseurs non nobles pour la SPAFC

Le projet PALCAM financé par le réseau PACo/ANR, concerne le développement d'une pile alcaline à membrane (*Solid Polymer Alkaline Fuel Cell*, SPAFC). La membrane non fluorée est fabriquée et optimisée par nos partenaires (ERAS-labo ; CNAM ; équipe ELSA du LEPMI).

Dans ce cadre, la thèse de doctorat d'Ivan Roche (soutenance prévue en décembre 2006) est dédiée à l'élaboration, la caractérisation et l'utilisation en SPAFC d'électrocatalyseurs non nobles pour les réactions d'électrooxydation du dihydrogène et d'électroréduction du dioxygène. Les études, menées par utilisation des méthodes classiques d'électrochimie en montage à trois (EDT) ou quatre (EDAT) électrodes, voire en configuration demi-pile avec des électrodes à gaz, montrent que les électrocatalyseurs non nobles sont presque aussi performants que le platine, référence du point de vue de l'électroactivité. Ainsi, à la cathode des nanoparticules d'argent supportées sur carbone : Ag/C, élaborées par la technique d'imprégnation/réduction chimique (par NaBH_4) sur divers supports carbonés développent une activité vis-à-vis de l'électroréduction du dioxygène non négligeable par rapport à celle du platine (**tableau 3.1**), confirmant nos résultats antérieurs [74].

Tableau 3.1 : paramètres cinétiques (densité de courant à 0 V vs. ENH et pentes de Tafel) d'électroréduction du dioxygène en NaOH 1 M à 25 °C

Electrocatalyseur	b_1 (V déc ⁻¹)	i_0^S (A m ⁻²)	i_0^M (A g ⁻¹)
Ag/Vulcan XC605 (17 wt%)	-0,068	2	2,1
Ag/Vulcan GP3860 (17 wt%)	-0,087	4	4,2
Ag/Monarch 1000 (17 wt%)	-0,075	7	7,3
Ag/Vulcan XC72 E-tek (10 wt%)	-0,080	2	3,5
Pt/Vulcan XC72 E-tek (10 wt%)	-0,081	32	40

Le choix du substrat carbone et notamment de ses propriétés physicochimiques (conductivité, aire développée, taille de grains, etc.) a une grande influence tant sur la morphologie que sur les performances des nanoparticules d'électrocatalyseurs : une grande surface développée du substrat carbone implique l'existence d'un grand nombre de défauts superficiels qui sont autant de centres de nucléations possibles pour l'électrocristallisation des nanoparticules d'argent. Il en découle une meilleure dispersion surfacique et une plus faible dispersion en taille (vers les faibles diamètres) des nanoparticules d'argent à la surface du substrat carbone, contribuant à améliorer leurs performances électrochimiques à chargement donné.

Par ailleurs l'oxyde de manganèse, un matériau classique de piles alcalines, se révèle être un très bon électrocatalyseur pour la cathode de la SPAFC, lorsqu'il se présente à l'état nanocristallin. Les oxydes de manganèse que nous étudions sont des nanoparticules supportées sur noir de carbone de grande aire spécifique. Leur d'élaboration, dans le cadre d'une collaboration avec l'académie des sciences de République Tchèque, consiste en un procédé simple dans lequel des précurseurs de manganèse (KMnO_4 et MnSO_4) sont mis en contact avec le noir de carbone en solution aqueuse à température et pH contrôlés. L'influence de ces deux paramètres détermine la nature de la phase oxyde (MnO_x), la taille des nanoparticules (**figure 3.1**) et en conséquence leur électroactivité.

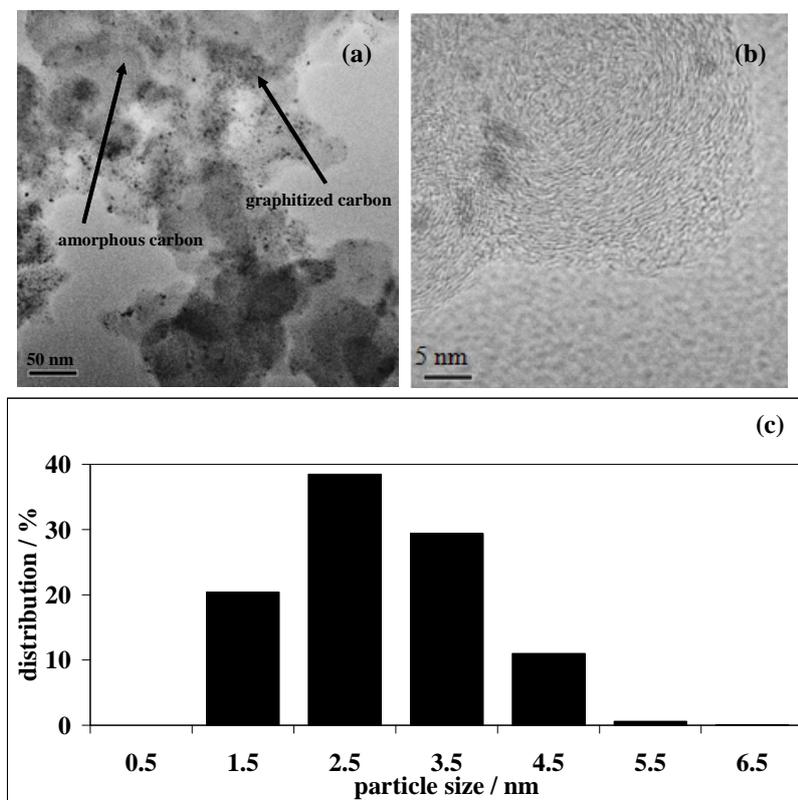


Figure 3.1 : image MET (a) et MET-HR (b) des nanoparticules d'oxydes de manganèse supportées sur noir de carbone Chezacarb (MnO_x/C 20 wt%), et histogramme de taille associé réalisé par comptage de 1005 nanoparticules (c) (d'après [75])

Les nanoparticules peuvent en outre être dopées par des ions de métaux divalents (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+}), l'intérêt de ce dopage étant de stabiliser chimiquement (et donc cristallographiquement) les (di)oxydes de manganèse. Un tel dopage (réalisé par simple adjonction de sel de nitrate du cation considéré à la suspension aqueuse de noir de carbone lors de la synthèse) améliore la stabilité électrochimique de l'électrocatalyseur (**figure 3.2**), en limitant la réduction électrochimique de MnO_2 en manganite (MnOOH), irréversiblement soluble en milieu alcalin concentré.

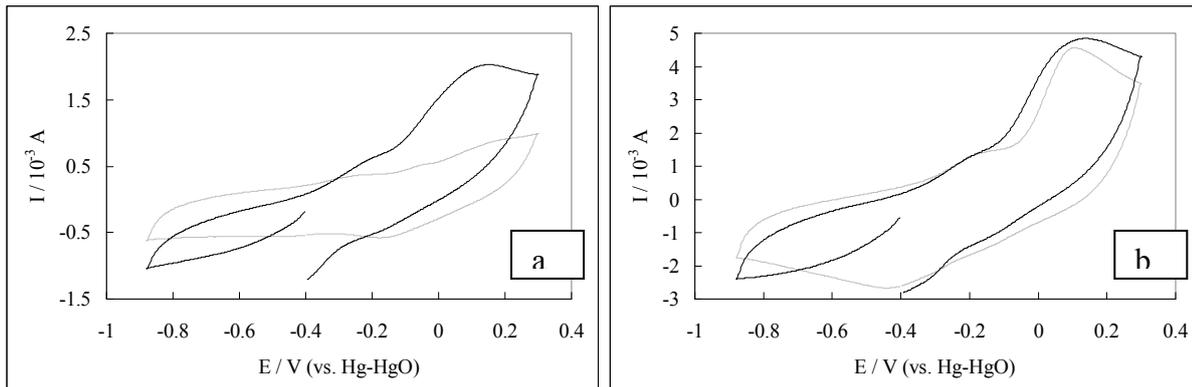


Figure 3.2 : 1^{er} (noir) et 20^{ème} (gris) cycle de voltampérogramme d'insertion/désinsertion d'hydrogène tracé à $0,1 \text{ V s}^{-1}$ sous atmosphère inerte en solution KOH 1 M à $25 \text{ }^\circ\text{C}$; MnO_x/C (a) et $\text{Mg-MnO}_x/\text{C}$ (b) (aire géométrique $0,196 \text{ cm}^2$) (d'après [76])

Après dopage, nous constatons une ségrégation des nanoparticules en deux familles distinctes. La **figure 3.3** montre ainsi que les nanoparticules d'oxyde de manganèse dopées par le nickel ($\text{Ni-MnO}_x/\text{C}$) se répartissent en particules *riches* en nickel (rapport atomique $\text{Mn/Ni} \approx 0,5$) de diamètre centré sur 5 nm ou riches en manganèse ($\text{Mn/Ni} \approx 2$) de diamètre centré sur 2-3 nm.

Ces oxydes de manganèse dopés exhibent des propriétés électrocatalytiques tout à fait remarquables, puisque leurs activités spécifiques¹³ ou massiques de réduction du dioxygène mesurées à 0 V vs. ENH sont proches de celles de carbone platiné commercial [76] et supérieures à celles des nanoparticules d'argent (**tableau 3.2**). Notons à ce stade, que les substrats carbonés des électrocatalyseurs MnO_x/C et E-Tek sont différents, ce qui peut expliquer en partie les écarts d'activité électrocatalytiques mesurés. Des essais de synthèse de nanoparticules de MnO_x sur d'autres noirs de carbone (dont le Vulcan XC72 supportant les catalyseurs E-Tek) sont en cours. Nous expliquons l'apport du dopage par le fait qu'il permet de stabiliser la présence conjointe de Mn^{III} et Mn^{IV} (cf. figure 3.2) [76], ces espèces jouant probablement un rôle de médiateur dans le mécanisme de réduction du dioxygène [77-78].

¹³ L'aire spécifique des matériaux MnO_x/C a été estimée à partir du diamètre moyen de particule déterminée par MET.

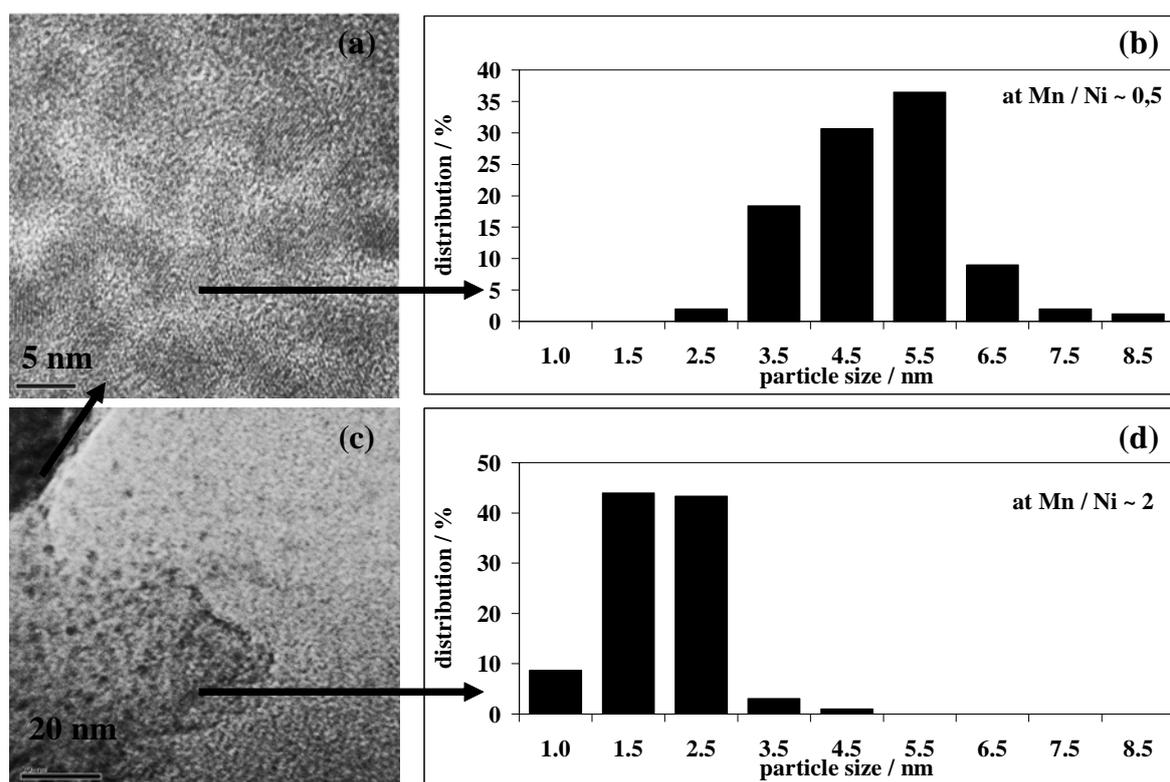


Figure 3.3 : image MET-HR (a) des nanoparticules d'oxydes de manganèse riches en nickel (Ni-MnO_x/C 20 wt%) et histogramme de taille associés (b) ; idem pour les nanoparticules riche en manganèse (c) et (d) (d'après [75])

Tableau 3.2 : paramètres cinétiques (densité de courant à 0 V vs. ENH et pente de Tafel) d'électroréduction du dioxygène en NaOH 1 M à 25 °C

Electrocatalyseur	i_0^S (A m ⁻²)	i_0^M (A g ⁻¹)	b_1 (V dec ⁻¹)
Pt/Vulcan XC72 E-Tek (10 wt%)	32	40	-0,081
MnOx/Chezacarb	3	1.9	-0,057
(MnOx+Ni)/Chezacarb	48	30	-0,056
(MnOx+Mg)/Chezacarb	63	39	-0,047

Bien que la pente de Tafel b_1 aux faibles surtensions obtenue par la technique de l'EDT poreuse [70] permette d'accéder au nombre d'électrons échangés par molécule de dioxygène, cette détermination est en général peu précise. Ces mesures EDT ont donc été complétées par une étude mécanistique plus poussée de l'électroréduction du dioxygène, destinée à isoler le mécanisme réactionnel et notamment l'étape cinétiquement déterminante. Pour ce faire, nous avons mesuré l'influence de paramètres expérimentaux tels que le pH (concentration en anions hydroxydes : OH⁻),

la pression partielle de dioxygène et la température du milieu sur la densité de courant d'électrode (**tableau 3.3**).

Tableau 3.3 : influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique de réduction du dioxygène en solution de soude à 25 °C (d'après [75])

Electrocatalyseur	$(\partial E / \partial \log i_k)_{\text{pH}, \text{PO}_2}$ (V dec ⁻¹)	$(\partial E / \partial \text{pH})_{i, \text{PO}_2}$ (V dec ⁻¹)	$(\partial E / \partial \log P_{\text{O}_2})_{i, \text{pH}}$ (V dec ⁻¹)
MnO _x /C	- 0,057	- 0,040	+ 0,052
Ni-MnO _x /C	- 0,056	- 0,120	+ 0,044
Mg-MnO _x /C	- 0,047	- 0,031	+ 0,034

L'application de la loi d'Arrhenius [79] dans la gamme de température 25 – 60 °C a permis de calculer une énergie d'activation pour l'électroréduction du dioxygène en KOH 0,1 M voisine de 30 kJ mol⁻¹ pour les trois électrocatalyseurs étudiés, en accord avec les valeurs déterminées pour le platine massif [80] ou pour Pt/C [81]. Par ailleurs, les résultats du tableau 3.3 relatifs à MnO_x/C montrent que l'ordre partiel de réaction est voisin de ½ par rapport au pH (pente voisine de -30 mV dec⁻¹) et de 1 par rapport à l'oxygène (pente voisine de 60 mV dec⁻¹). Compte tenu de la valeur de la pente de Tafel mesurée (voisine de -60 mV dec⁻¹), nos résultats expérimentaux conduisent à l'expression de densité de courant de la formule (3.1) :

$$i = X \exp[-fE] C_{\text{O}_2} C_{\text{OH}^-}^{-1/2} \quad (3.1)$$

dans laquelle X est une constante reliée aux constantes de vitesse des étapes élémentaires de réaction.

Cette étude a été complétée par des mesures directes du nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel avec une électrode tournante à disque-anneau (**figure 3.4**), montrant qu'à faible surtension de réduction de dioxygène (zone intéressante du point de vue des SPAFC), les nanoparticules d'oxydes de manganèse orientent la réaction vers un mécanisme à quatre électrons.

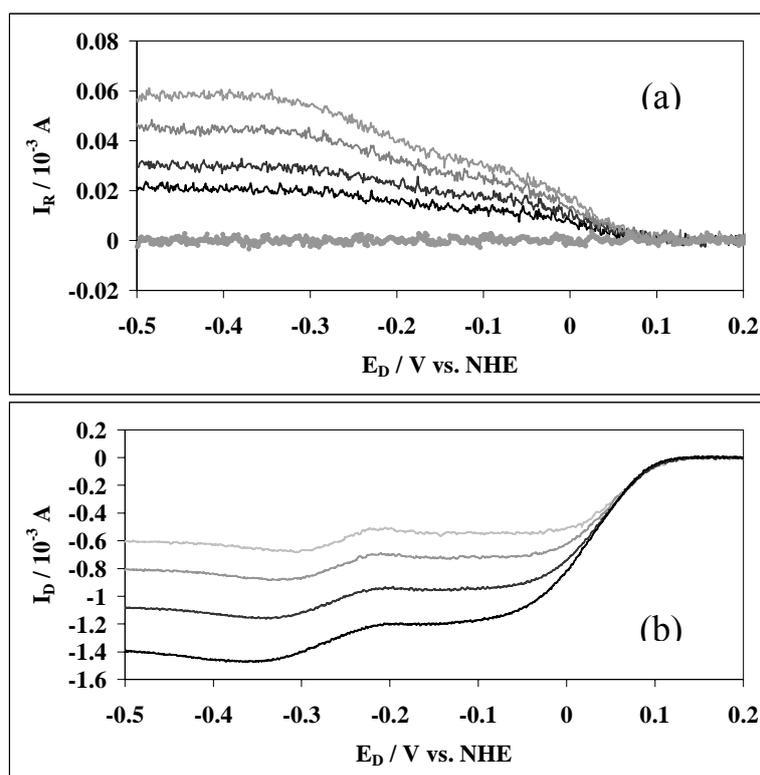


Figure 3.4 : (a) courant d'électrooxydation à l'anneau ($E_R = 0,45$ V vs. ENH) des ions peroxydes formés au disque (b) lors de l'électroréduction quasi-stationnaire (1 mV s^{-1}) du dioxygène en solution de KOH 0,1 M à $25 \text{ }^\circ\text{C}$; couche active Ni-MnO_x/C, 500 (noir), 900 (gris foncé), 1600 (gris) et 2500 (gris clair) tr min^{-1} ; courants au disque corrigés du *blanc* sous argon mesuré dans les mêmes conditions expérimentales pour s'affranchir du caractère capacitif important des nanoparticules d'oxydes de manganèse. On note que le courant à l'anneau I_R (gras) est nul sous atmosphère d'argon (d'après [75])

La production de peroxyde n'est toutefois pas négligeable, ce qui peut s'expliquer par le fait (i) que le carbone Chezacarb est actif vis-à-vis de la réduction du dioxygène selon un mécanisme à deux électrons (**figure 3.5**) ou (ii) que la réaction globale à 4 électrons est en fait séquentielle avec production de peroxyde suivie de leur décomposition chimique (produisant $\frac{1}{2}$ mole de dioxygène par mole de dioxygène ayant conduit à la formation de peroxyde) ou de leur électroréduction sur la même ou une autre nanoparticule de MnO_x. Ce dernier mécanisme ne peut être différencié du mécanisme direct à 4 électrons dans la mesure où les peroxydes formés sont consommés par les réactions précédentes dans le volume de la couche active, ainsi que nos travaux l'ont montré pour des couches actives à base de nanoparticules de platine, argent ou alliage argent-platine [52,82-83].

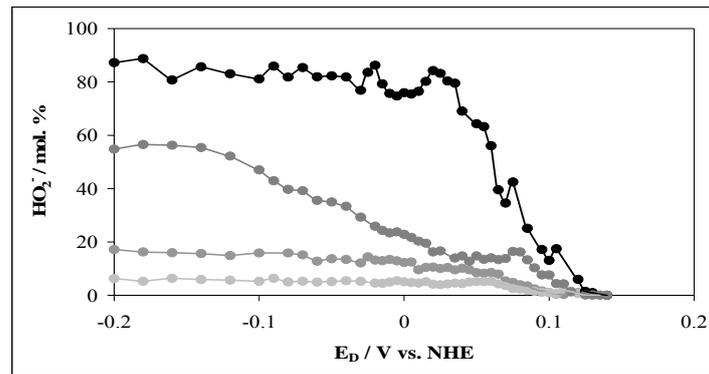


Figure 3.5 proportion molaire d'ions HO_2^- formée au disque par molécule de dioxygène pour le noir de carbone Chezacarb (noir), MnO_x/C (gris foncé), $\text{Mg-MnO}_x/\text{C}$ (gris) et $\text{Ni-MnO}_x/\text{C}$ (gris clair) en fonction du potentiel au disque E_D ; solution de KOH 0,1 M à 25°C ; $E_R = +0,45$ V vs. ENH, 500 tr min^{-1} (d'après [75])

La figure 3.5 confirme que le dopage par les éléments divalents permet d'orienter l'électroréduction du dioxygène vers un mécanisme à 4 électrons, conduisant à la production d'anions hydroxydes (OH^-). Nous notons en outre que l'augmentation de la température du milieu accentue encore la formation d'anions hydroxydes, probablement par accélération de la décomposition des peroxydes dans le volume de la couche active [75].

Le mécanisme réactionnel donné par les équations (3.2) à (3.5) rend compte de ces résultats expérimentaux et est en accord avec la forme de densité de courant donnée à l'équation (3.1).



Ce mécanisme met effectivement en jeu le rôle médiateur des espèces $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ par les équations (3.2) et (3.5). L'étape cinétiquement déterminante est le transfert électronique (3.4) aux espèces $\text{O}_{2,\text{ads}}$ issues de l'adsorption (probablement pontée [75]) de dioxygène sur les sites réduits MnOOH (3.3). L'étape déterminante conduit à la rupture de la liaison O-O de $\text{O}_{2,\text{ads}}$ et donc à la formation d'anions hydroxyde. Comme indiqué auparavant, la production d'anions peroxyde n'est pas nulle, principalement sur le carbone. Elle peut également résulter d'un mécanisme à deux électrons sur MnO_x , dans lequel l'oxygène serait adsorbé linéairement sur un site unique MnOOH , une telle adsorption étant incompatible avec la cassure de la liaison O-O [75].

Le dopage par le magnésium ne semble pas modifier le mécanisme réactionnel, au contraire du dopage par le nickel, pour lequel l'influence du pH est sensiblement différente (tableau 3.3), ce que nous tentons actuellement de comprendre.

Nous poursuivons cette étude par la caractérisation de l'influence de la composition (taux et nature du dopant, nature du substrat carbone) de ces nanoparticules d'oxydes de manganèse dopés ou non sur leurs propriétés physicochimiques (taille et composition des nanoparticules, nature de la phase MnO_x) et électrocatalytiques (cinétique et mécanisme d'électroréduction du dioxygène).

Notons enfin que la durabilité de ces électrocatalyseurs, étudiée en conditions *accélérées* (circuit ouvert, atmosphère oxydante : $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ °C}$), paraît suffisante pour une application en pile à combustible, surtout pour les matériaux dopés [84].

3.3. Utilisation d'un combustible alternatif : le borohydrure de sodium

Un autre avantage des PAC alcalines découle de la possibilité de choix plus large du combustible ; il est par exemple envisageable de stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures chimiques et de les décomposer in situ dans l'anode de la pile afin de valoriser le dihydrogène dégagé, voire d'électrooxyder directement les composés hydrurés. Le stage d'application industrielle de Fabrice Micoud a par exemple montré que des sels de borohydrure (BH_4^-) peuvent être oxydés directement (sans passer par une phase d'hydrolyse conduisant à la production de dihydrogène) sur des électrocatalyseurs tels que l'or ou l'argent [85]. La cinétique réactionnelle est dans ce cas moins rapide que celle d'hydrolyse/oxydation ayant lieu sur platine et nickel, mais permet l'obtention de rendements faradiques au moins deux fois plus élevés. Il ressort de cette étude que les matériaux actifs vis-à-vis de l'oxydation de BH_4^- se répartissent en deux familles :

- une première regroupe des matériaux conduisant à la décomposition catalytique de BH_4^- en dihydrogène (H_2), le dihydrogène étant ensuite électrooxydé ; on y retrouve le platine et le nickel, ces métaux conduisant à un rendement faradique faible (2 à 4 électrons échangés par anion BH_4^-) mais à une cinétique assez rapide (la décomposition catalytique de BH_4^- comme l'électrooxydation de H_2 étant rapides) ;
- une seconde, où les matériaux (l'or et l'argent en font partie) sont actifs vis-à-vis de l'électrooxydation directe de BH_4^- conduisant à un rendement faradique élevé (≈ 8 électrons par anion BH_4^-) mais à une cinétique réactionnelle lente.

L'étude a permis de mettre en évidence un léger effet positif de taille de particules pour l'argent et l'or.¹⁴ Le mécanisme d'électrooxydation directe de BH_4^- sur ces métaux est très complexe et met en jeu des intermédiaires adsorbés. La cinétique réactionnelle en découlant est

¹⁴ Un effet de taille de particules avait déjà été mis en évidence pour l'électroréduction du dioxygène sur argent [82] ; toutefois dans ce cas, il était préjudiciable à la cinétique de réaction.

lente dans le cas de l'or et plus encore pour l'argent (aucun courant significatif n'est délivré pour une surtension d'oxydation inférieure à environ 0,9 V pour l'argent et 0,7 V pour l'or).

Par ailleurs, lorsque la concentration en sel de borohydrure est importante, mimant une composition d'anolyte compatible avec l'obtention de densités massiques suffisantes pour le système PAC + réservoir de combustible (rapport $[BH_4^-]/[OH^-] \geq 1$), la décomposition chimique de BH_4^- en solution est cinétiquement favorisée. Elle conduit notamment à la formation d'anions BH_3OH^- en solution, lesquels viennent s'adsorber à la surface de l'électrode avant d'y être électrooxydés. Les voltampérogrammes de la **figure 3.6** montrent que cette électrooxydation de BH_3OH^- advient à très bas potentiel sur or (en accord avec les travaux d'Okinaka [86]), mais plus encore sur argent (comme le montre l'agrandissement de la figure 3.6-b).

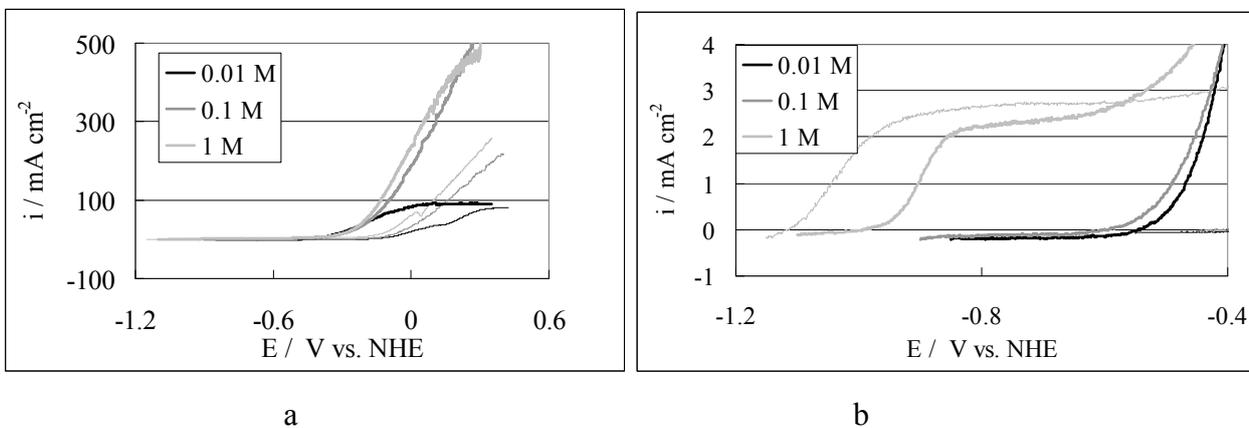


Figure 3.6 : (a) voltampérogramme d'oxydation de NaBH₄ tracé à 5 mV s⁻¹ (b) et zoom sur la partie cinétique pour des électrodes en or (gras) ou argent (fin) massif en NaOH 1 M contenant diverses concentrations de NaBH₄ – atmosphère argon ; 168 rad s⁻¹ (d'après [85])

Si cette étude a permis de caractériser la cinétique de réaction d'électrooxydation de BH_4^- , le mécanisme réactionnel n'a en revanche pas pu être complètement mis en évidence. Toutefois l'or comme l'argent semblent conduire à deux chemins réactionnels différents suivant la composition de la solution électrolytique.

A faible concentration en BH_4^- et fort pH (rapport $[BH_4^-]/[OH^-] \ll 1$), la réaction commence par une phase d'adsorption de BH_4^- (3.6) suivi d'un premier transfert électronique (3.7). L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme peut être l'une ou l'autre.



Ces premières étapes d'électrooxydation de BH_4^- diffèrent de celles proposées par Elder et Hickling dans le cas du platine [87] et prédisant la formation de borane (BH_3) libre en solution. A la

vue des nombres d'électrons très différents mis en jeu sur le platine d'une part ($n_e < 4$) et sur or et argent d'autre part ($n_e \approx 8$), il n'est toutefois pas surprenant que les mécanismes réactionnels ne soient pas identiques sur ces deux types d'électrocatalyseurs.

A forte concentration en BH_4^- , leur hydrolyse en solution n'est plus négligeable (équation 3.8), conduisant à la formation de BH_3OH^- ($[\text{BH}_3\text{OH}^-] = 0,02 [\text{BH}_4^-]$ au maximum selon Okinaka [86]), lesquels anions peuvent s'oxyder rapidement sur or et sur argent.



La connaissance exacte du mécanisme d'électrooxydation de BH_4^- sur des électrocatalyseurs de type argent ou or ne pourra toutefois pas être obtenue par l'étude de matériaux technologiques de type (Ag/C et Au/C), mais passe par l'utilisation d'électrodes de surface bien définie, comme les surfaces monocristallines orientées (cf. partie 4). Notons à ce stade que les études de la littérature concernent essentiellement des test en pile à combustible alimentées en borohydrure [88-94], et qu'en conséquence, elles apportent peu quant à la connaissance de la cinétique et du mécanisme d'électrooxydation de BH_4^- .

L'alimentation de PAC par une solution de borohydrure s'accompagnant inévitablement de problèmes de diffusion d'espèces BH_4^- vers la cathode (crossover), il est indispensable de développer des électrocatalyseurs de réduction du dioxygène sélectifs en milieu réducteur. Une solution viable consiste à utiliser les nanoparticules supportées de dioxyde de manganèse de la thèse d'Ivan Roche, qui, outre leur activité quasi-comparable à celle du platine, présentent une sélectivité remarquable vis-à-vis de la réduction du dioxygène en présence de sels de borohydrure en solution [95] (**figure 3.7**). Au contraire, les électrocatalyseurs classiques de réduction de l'oxygène (Pt, Ag, etc.) n'ont aucune tolérance au borohydrure, rendant toute mesure impossible.

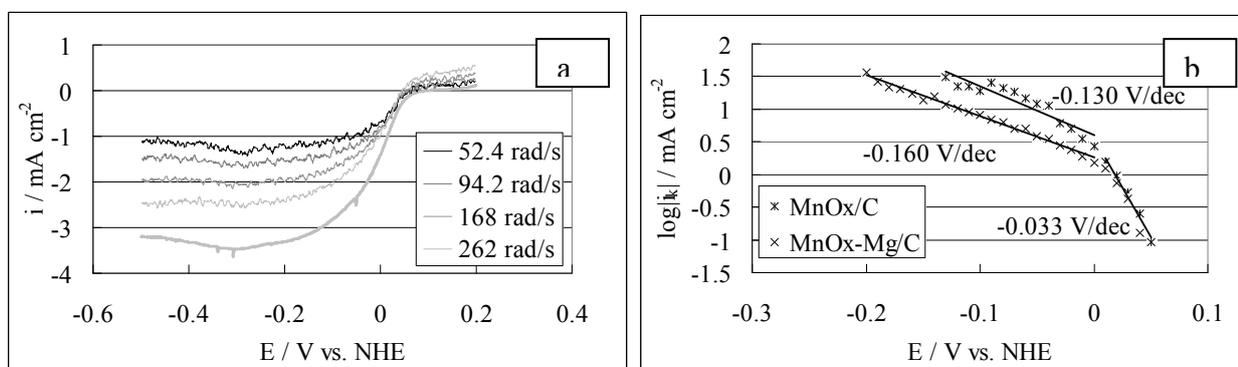


Figure 3.7 : voltampérommes de réduction de l'oxygène sur $\text{MnO}_x\text{-Mg/C}$ (a) et courbes de Tafel correspondantes (b) – NaOH 1 M + NaBH_4 10^{-2} M ; $T = 25$ °C ; courbe en gras sur la figure 3.7-a relative à la réduction du dioxygène sur $\text{MnO}_x\text{-Mg/C}$ en NaOH 1 M (d'après [95])

Les électrocatalyseurs à base MnO_x/C sont toutefois limités par le fait que le mécanisme d'électroréduction du dioxygène en présence d'anion borohydrure est orienté vers la production d'anion peroxydes (HO_2^-), comme le montrent les paliers limites de diffusion/convection de la figure 3.7-a : en présence de BH_4^- , 2 électrons sont échangés (au palier limite) par molécule de dioxygène, contre 3,2 en absence de BH_4^- . Notons aussi que nous ne pouvons pas exclure que les paliers limites diffèrent en raison de la non saturation de la solution en O_2 en présence de borohydrure, suivant la possible réaction entre BH_4^- et O_2 . Des mesures sur électrode disque-anneau permettraient de lever le voile sur ces incertitudes (cf. 4).

Cette étude sur l'électrocatalyse des réactions de pile à combustible directe à borohydrure a été poursuivie (stage d'application industrielle de Dominique Grondin) par la caractérisation de la cinétique d'électrooxydation de BH_4^- sur nanoparticules d'alliages Pt-M (M = Ru, Ni, Co, Pd, Ag) ou de composites Pt+Au supportés sur carbone. Les résultats des tests en pile et des caractérisations de la réaction anodique sur EDT semblent montrer que les nanoparticules d'alliage platine-argent supportées sur noir de carbone sont des candidats potentiellement intéressants pour l'anode de la DBFC.

3.4. Conclusion

Les freins au développement des PEMFC (cf. 2) au premier rang desquels le coût élevé et la durabilité faible, ouvrent la voie à la prise en considération des piles à combustible alcaline à membrane (SPAFC) pour les applications *énergie nomade*. Cette technologie pourtant ancienne permet effectivement une réduction significative des coûts des matériaux de cœur de pile (membranes anioniques non fluorées, électrocatalyseurs non nobles) et est compatible avec l'utilisation d'un plus vaste choix de combustible. Néanmoins, les PAC alcalines à membrane n'ont pas encore atteint un niveau de performances comparable à celui des PEMFC ; leur amélioration significative est indispensable pour permettre leur développement à grande échelle. Cela passe par l'optimisation (i) des membranes anioniques, (ii) des électrocatalyseurs et de leur durabilité en milieu pile, (iii) de l'interface électrode membrane voire (iv) par l'étude de nouveaux combustibles pour lesquels le système [SPAFC + réservoir] atteindrait une densité d'énergie compatible avec les applications nomades. Si l'étude des membranes en tant que telle est hors de propos dans le cadre de la thématique *électrocatalyse* dont je suis un des animateurs, les trois autres points sont eux dignes d'intérêt. Les points (ii) et (iii) ont été étudiés dans le cadre de la thèse de doctorat d'Ivan Roche et continueront de l'être dans celle de María Belén Molina Concha qui débutera en novembre

2006 (cf. 4.2). Quant au dernier (iv), nous avons vu plus haut que l'alternative des borohydrures présentait un intérêt pratique certain. L'intérêt fondamental de cette solution n'en est pas moins grand, par la complexité des réactions mises en jeu, ce qui ouvre la voie à des études *amont* sur des électrodes de surface mieux définies au plan structural (cf. 4.3).

4. Conclusion générale et perspectives de recherche

Les problèmes scientifiques évoqués dans ce document montrent qu'il est indispensable de poursuivre des études fondamentales pour la PEMFC comme pour la SPAFC. Dans le premier cas, il est nécessaire d'élaborer et de caractériser des électrocatalyseurs plus tolérants au monoxyde de carbone et présentant une durabilité accrue en cœur de pile. Dans le second, un champ entier d'investigations s'ouvre à la communauté scientifique afin d'optimiser les cœurs de SPAFC, tant du point de vue des interfaces électrodes | membrane, que des électrocatalyseurs non nobles permettant de catalyser efficacement les réactions s'y déroulant (y compris celles mettant en jeu les combustibles alternatifs). Ces problèmes seront abordés par le biais de deux thèses qui débiteront à l'automne 2006 et qui concerneront l'étude de matériaux technologiques : nanoparticules d'électrocatalyseurs supportées sur carbone et cœurs de pile associés.

Par ailleurs, la compréhension des mécanismes et de la cinétique réactionnelle sur de tels électrocatalyseurs technologiques et électrodes volumiques étant compliquée par des morphologies et une physicochimie complexes, il paraît nécessaire d'étudier les réactions électrochimiques sur des surfaces d'orientation cristalline mieux définies. Ce type d'étude sur des surfaces hautement définies paraît encore plus primordial dans le cas de réactions multiélectroniques complexes (multiétapes) telles que l'électrooxydation de l'anion borohydrure en milieu alcalin. L'étude de cette réaction sera donc entreprise sur surfaces monocristallines de platine, or, argent voire nickel, en parallèle aux études menées (par les doctorants encadrés dans l'équipe) sur les matériaux technologiques correspondants.

4.1. Thèse F. Micoud (début 10/2006) ; encadrants : M. Chatenet, F. Maillard

A ce jour, peu de choses sont connues sur le mécanisme d'électrooxydation des mélanges ($H_2 + CO$) et du monoxyde de carbone CO_{ads} sur les électrocatalyseurs composites Pt- WO_x/C . Nos tests électrocatalytiques préliminaires (cf. 2.2.1) ont mis en évidence un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, mais la nature des sites catalytiques capables de fournir l'espèce oxygénée nécessaire à l'électrooxydation de CO_{ads} demeure inconnue. L'oxyde sert-il de réservoir d'oxygène dans la réaction d'oxydation de CO ? Les sites actifs se trouvent-ils à l'interface Pt | WO_x ou bien sont-ils uniformément distribués à la surface (dans l'hypothèse de formation d'un alliage de surface) ? La réponse à ces questions passe par l'élaboration et la caractérisation physicochimique de nanoparticules de structure et de compositions bien définies : distribution en taille, composition surfacique et volumique.

La thèse de Fabrice Micoud (bourse MNESR) devra permettre de déterminer les mécanismes d'empoisonnement par le CO_{ads} , d'électrooxydation du CO et de mélanges ($\text{H}_2 + \text{CO}$) sur des catalyseurs Pt- WO_x/C , PtRu/C et Pt/C, les deux derniers étant nos références. Nous déterminerons l'effet de la structure de surface sur l'activité électrocatalytique en utilisant des alliages parfaits Pt-W et des matériaux composites de type Pt- WO_x . Ainsi, connaissant la fraction surfacique et la distribution des sites actifs pour l'électrooxydation de CO_{ads} , nous tenterons de relier ces deux paramètres à l'activité électrocatalytique. Nous comparerons ensuite nos résultats avec ceux obtenus sur des nanoparticules supportées sur carbone afin de déterminer l'effet de la taille du matériau sur ses propriétés électrocatalytiques et de pouvoir travailler dans des conditions proches du fonctionnement réel de l'anode d'une PEMFC. Enfin, nous validerons les matériaux élaborés et caractérisés de manière fine en montage de PEMFC sur une monocellule de quelques cm^2 en interface avec une membrane Nafion[®]. Nous comparerons nos propres matériaux (nanoparticules d'alliage ou de composite) avec des matériaux commerciaux (Pt/C, Pt-Ru/C, etc.) lorsque la PEMFC est alimentée par un mélange ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

Nous essayerons tout particulièrement d'optimiser le contact entre particules de platine et couche d'oxyde de tungstène et de mieux contrôler le rapport massique platine/tungstène. Ce volet *élaboration* sera complété par un volet *caractérisations* qui constituera le cœur de la thèse. Aux caractérisations électrochimiques (par voltampérométrie cyclique) s'ajouteront des caractérisations physiques (MET, MEB, DRX, XAS) et chimiques (EDS, analyse élémentaire) afin de comprendre l'origine des performances électrocatalytiques de ces matériaux. La structure et la composition atomique des alliages massifs et des nanoparticules seront déterminées grâce au microscope électronique en transmission (MET) couplé à une source d'analyse chimique de type microfluorescence (EDS). L'ordre à courte distance et les interactions adsorbat/substrat induites lors des études électrochimiques seront accessibles grâce à la spectroscopie d'absorption X (XAS), sonde cristallographique performante, accessible auprès du centre synchrotron grenoblois (ESRF) où il est envisageable d'effectuer des études en diffraction de surface (DRX) afin de connaître l'organisation atomique superficielle à moyenne et grande distance.

Les propriétés électrocatalytiques de ces objets 2D et 3D seront déterminées pour la réaction anodique dans une pile à combustible de type PEMFC : l'électrooxydation du dihydrogène en présence d'une espèce poison (CO). Nous travaillerons dans des conditions dynamiques, avec une électrode à disque tournant afin de définir l'apport de matière à l'électrode, mais aussi à l'état stationnaire en enregistrant les réponses potentiostatiques et intentiostatiques. Dans une approche de caractérisation in situ, nous pourrions coupler l'électrochimie à des méthodes spectroscopiques de type infrarouge (IR), afin d'identifier les espèces adsorbées à (ou au voisinage de) la surface de l'électrode. L'acquisition de spectres ATR-IR permettra par ailleurs des mesures simultanées des

taux de recouvrement en CO_{ads} et en anions afin de comprendre le rôle joué par ces derniers sur les cinétiques de réaction. Les expériences IR seront réalisées en collaboration avec les équipes d'Antoine Bonnefont (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide - Université Louis Pasteur, Strasbourg) et de Katharina Krischer (Technische Universität München).

4.2. Thèse María Belén Molina Concha (début 11/2006) ; encadrants : N. El-Kissi, M. Chatenet

Le milieu alcalin permet l'utilisation de matériaux d'électrode non nobles sans baisse significative de performances électrochimiques (cf. 3). Néanmoins, les membranes anioniques actuelles sont moins performantes que le Nafion[®] en terme de conductivité (par les ions hydroxydes OH^-). De plus, les procédés classiques de fabrication des assemblages membrane/électrodes (pulvérisation de la couche active sur la couche de diffusion, pressage à chaud des électrodes sur la membrane) ne permettent pas d'obtenir une interface couche active | membrane anionique suffisamment bien définie. D'une part, la membrane anionique dont nous disposons [96-98] ne présente pas des propriétés de tenue mécaniques et thermiques compatibles avec le pressage à chaud, et d'autre part, les propriétés physicochimiques des encres à base d'ionomère alcalin ne sont pas identiques à celles issues de l'utilisation de solution de Nafion[®]. L'optimisation des assemblages AME qui a été faite pour les PEMFC n'est donc pas directement transposable aux SPAFC : un travail important de recherche doit être mené afin d'améliorer la qualité de l'assemblage AME et notamment des interfaces couches actives | membrane.

Dans ce contexte, la thèse de María Belén Molina Concha (financée par la région Rhône-Alpes) vise l'élaboration d'AME de SPAFC par une voie originale : l'enduction de la couche active sur la membrane anionique. Cette couche active résultera de l'utilisation des électrocatalyseurs non nobles issus de la thèse d'Ivan Roche : Ni/C, Ni Raney (anode à hydrogène) et Ag/C ou MnO_x/C (cathode à air). La caractérisation physique des AME sera réalisée entre le LEPMI et le laboratoire de rhéologie, en utilisant notamment les moyens du CMTC (MEB, MET, DRX, porosimétrie Hg et BET, etc.). Les performances de ces AME seront caractérisées par utilisation des méthodes électrochimiques maîtrisées au LEPMI pour des piles monocellule fonctionnant en conditions douces (T ambiante, surpressions nulles, humidification faible ou nulle), éventuellement en montage de pile en respiration (H_2 voire NaBH_4 alimenté en statique, O_2 de l'air ambiant en convection naturelle) suivant la technologie développée par PAXITECH (R. Mosdale). L'optimisation de la composition des couches actives (chargement en électrocatalyseurs, en liant hydrophobe : PTFE et en ionomère alcalin, rapport carbone/polymère) et du procédé d'enduction sur la membrane (nature et quantité du solvant utilisé pour la mise en solution/suspension des

composants de la couche active) sera réalisée en fonction des conditions opératoires demandées (densité de courant, tension aux bornes de la pile).¹⁵

En parallèle, dans l'optique d'une utilisation d'une solution de borohydrure de sodium (NaBH_4) comme combustible, nous continuerons l'effort de recherche initié par les stages de Fabrice Micoud et Dominique Grondin sur les électrocatalyseurs d'oxydation directe de BH_4^- et par la thèse de doctorat d'Ivan Roche sur les électrocatalyseurs de réduction du dioxygène en présence de ce réducteur fort. Côté anode, une attention particulière sera portée aux alliages et composites argent/platine et or/platine, dans l'esprit de tirer parti de l'efficacité faradique apportée par l'argent ou de l'or et de la bonne cinétique d'électrooxydation de BH_4^- (ou du dihydrogène formé par hydrolyse de cette dernière espèce) du platine. A la cathode, nous poursuivrons l'étude des électrocatalyseurs MnO_x/C , dans le but de mieux comprendre le changement de chemin réactionnel en présence de BH_4^- (passage d'environ 4 à 2 électrons par molécule de dioxygène).

4.3. Electrooxydation de BH_4^- sur surfaces monocristallines orientées

4.3.1. Contexte et acquis

Comprendre le comportement des électrocatalyseurs technologiques (nanoparticules métalliques pures ou alliées et/ou oxydes conducteurs électroniques supportées sur carbone) utilisés par exemple dans les piles à combustible ou les électrolyseurs avancés est une tâche très difficile. Par souci de simplification, il peut être intéressant de déterminer la cinétique et les mécanismes réactionnels mis en jeu sur des matériaux de même nature chimique, mais présentant des structure de surface (cristallographique et électronique) hautement définies.

L'étude de surfaces monocristallines de bas indices de Miller permet d'isoler l'électroactivité des faces basales considérées. Cette démarche de longue haleine¹⁶ a été initiée, entre autre, par les groupes de Grenoble [99], Berkeley [100] et Alicante [101] sur des surfaces de $\text{Pt}(hkl)$. Les études, d'abord orientées vers la compréhension de l'interface surface monocristalline | solution [101-102], ont ensuite concerné les propriétés électrocatalytiques de telles électrodes modèles vis-à-vis de réactions électrochimiques telles que l'électroréduction du dioxygène [103-108] et de l'électrooxydation du dihydrogène [105,109-110] et des alcools légers [111-113].

¹⁵ L'expérience pour des PEMFC montre que la composition optimale de l'encre n'est pas identique si la pile doit fonctionner à sa puissance optimale (vers 0,5 V) ou à efficacité faradique optimale (tension proche de l'abandon). Les quantités optimales de Nafion® et de PTFE dépendent du chargement en platine et de la nature du carbone support, mais également de la morphologie de l'électrode et de la méthode de fabrication de l'AME.

¹⁶ Les études du comportement de l'interface monocristal | solution requièrent le contrôle permanent de l'atmosphère au contact de l'électrode depuis l'élaboration des monocristaux (par fusion et trempe sous atmosphère contrôlée), jusqu'à leur caractérisation électrochimique, tout en imposant un contrôle stricte du potentiel de l'électrode dès son introduction dans la cellule d'électrochimie (afin d'éviter tout phénomène préjudiciable de reconstruction/déconstruction des surfaces).

Toutefois, ces surfaces ne sont pas transposables dans les cellules électrochimiques réelles (piles à combustible, électrolyseurs, etc). Les surfaces monocristallines orientées présentant une structure trop simple pour reproduire le comportement électrochimique des électrocatalyseurs technologiques, la compréhension du comportement de tels matériaux technologiques ne peut être atteinte sans complexifier les surfaces étudiées. Introduire de manière contrôlée un certain nombre de défauts (atomes de coin et d'arêtes) sur les monocristaux, par exemple par l'étude de surfaces vicinales simples ou complexes, va dans ce sens.

En nous fondant sur les résultats obtenus jusqu'alors dans notre thématique, nous avons décidé d'initier l'étude des propriétés électrocatalytiques de surfaces bimétalliques élaborées par dépôt en sous-potentiel (Under Potential Deposition, UPD) de submonocouche métallique sur des substrats monocristallins orientés. La thèse de Chrystelle Lebouin, dont un condensé des résultats a été présenté au paragraphe 2.1.2, participe de cette démarche.

Les recherches engagées depuis 4 ans sur l'étude des dépôts en sous-potentiel de nickel sur monocristaux de platine vont également dans ce sens. Déterminer et comprendre la réactivité de (sub)monocouches de nickel sur substrat monocristallin de platine, vis-à-vis de l'électrooxydation (et du dégagement) de dihydrogène et/ou de monoxyde de carbone, voire à l'électroréduction du dioxygène, peut être utile en vue de l'utilisation d'électrocatalyseurs Pt-Ni/C voire Ni/C ou Ni_{Raney} dans les PAC ou les électrolyseurs avancés. Cette approche permet d'une part de préparer des surfaces orientées de nickel de manière simple et reproductible, et d'autre part d'étudier un éventuel effet électronique du platine sur le nickel. Notre étude a montré que les UPD de nickel sur Pt(hkl) dépendent de l'orientation cristalline du substrat. Ainsi, ont-ils été détectés par voltampérométrie cyclique (éventuellement en présence d'une molécule sonde : le CO), sur l'orientation Pt(110)-(1x2), mais pas sur l'orientation Pt(111) [114]. La compréhension des phénomènes interfaciaux est toutefois compliquée par le fait qu'aux potentiels de dépôt de nickel (UPD) les phénomènes d'adsorption/désorption d'hydrogène sur le platine interviennent. Les voltampérogrammes de la **figure 4.1**, destinés à caractériser la présence de Ni_{UPD} par l'utilisation d'une molécule sonde : CO, sont donc très complexes à interpréter.

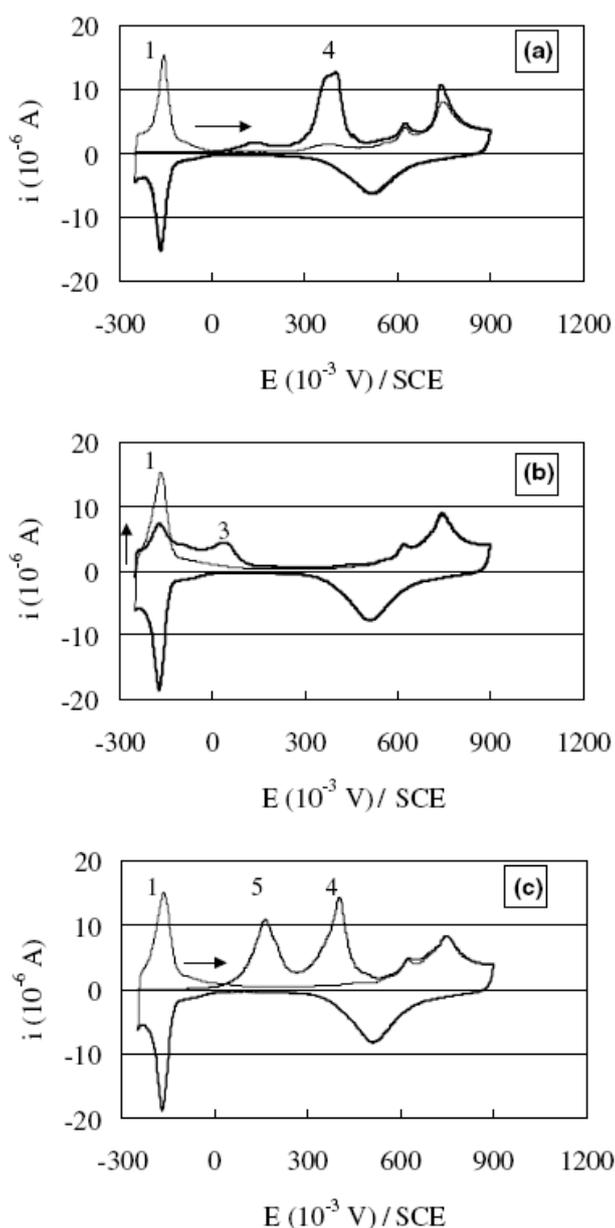


Figure 4.1 : voltampérogrammes d'électrooxydation de CO_{ad} sur Pt(110)-(1x2) dans H_2SO_4 0,1 M après 3 min. d'adsorption de CO et 15 min. de barbotage N_2 à -0,25 V/SCE (a) ; du nickel sur Pt(110)-(1x2) dans H_2SO_4 0,1 M + NiSO_4 10^{-3} M après 18 min. à -0,25 V/SCE sous N_2 (b) ; de CO_{ad} sur $\text{Ni}_{\text{UPD}}/\text{Pt}(110)-(1x2)$ dans H_2SO_4 0,1 M + NiSO_4 10^{-3} M après 3 min. d'adsorption de CO et 15 min. de barbotage N_2 à -0,25 V/SCE (c) – $v_b = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $S = 0,099 \text{ cm}^2$; 1^{er} (gras) et 2nd (fin) cycles pour chaque graphe (d'après [114])

Ils révèlent néanmoins la formation d'une submonocouche de $\text{Ni}_{\text{UPD}}/\text{Pt}(110)-(1x2)$ lors du maintien de l'électrode à bas potentiel ; le taux de couverture en Ni_{UPD} , estimé par la coulométrie des pics d'électrooxydation de Ni_{ad} (figure 4.1-b) ou CO_{ad} (figure 4.1-c) est ici voisin de $\frac{1}{2}$. Ces voltampérogrammes montrent également que le potentiel d'électrooxydation d'une monocouche de CO_{ad} sur $\text{Ni}_{\text{UPD}}/\text{Pt}(110)-(1x2)$ (pic 5) est très inférieur à ce qu'il est sur Pt(110)-(1x2) (pic 4). En

revanche, le potentiel d'électrooxydation de l'adsorbat CO_{ad} reste trop élevé pour que la submonocouche de Ni_{UPD} reste stable sur Pt(110)-(1x2) (elle s'oxyde irréversiblement au pic 3 en absence de CO_{ad}).

L'utilisation de la technique de microbalance à quartz couplée à l'électrochimie nous a ensuite permis de découpler les phénomènes liés à l'adsorption/désorption d'hydrogène de ceux liés à l'UPD de nickel.¹⁷ La valence d'électrosorption du nickel (sur platine polycristallin) a ainsi été évaluée : $v_{\text{Ni,Pt(poly)}} = 1,6$. Cette valeur (non égale à la charge de l'ion nickel : $z_{\text{Ni}^{2+}} = 2$) traduit la co-adsorption d'anions ou l'oxydation superficielle de la couche de Ni_{UPD} [115]. Elle a par ailleurs permis de confirmer les mesures électrochimiques directes de valence d'électrosorption du nickel sur Pt(110)-(1x2) : $v_{\text{Ni,Pt(110)}} = 1,4$ [116].

L'activité électrocatalytique exceptionnelle des surfaces $\text{Ni}_{\text{UPD}}/\text{Pt}(110)-(1 \times 2)$ vis-à-vis de l'électrooxydation du monoxyde de carbone sera prochainement étudiée par le biais d'un couplage de l'électrochimie à la spectroscopie de réflexion IR in situ (en collaboration avec la Technische Universität München).

4.3.2. Projet personnel : étude du mécanisme et de la cinétique d'électrooxydation de l'anion borohydrure sur surfaces monocristallines orientées

Comme nous l'avons vu en partie 3, l'électrooxydation directe de borohydrure (BH_4^-) est envisageable comme réaction d'anode de pile à combustible alcaline. Si cette solution présente des avantages indéniables en terme de densité énergétique, de coût des matériaux d'électrode et de facilité de mise en œuvre, elle demeure néanmoins fortement limitée par le fait que la réaction d'électrooxydation de l'anion borohydrure est complexe et lente [85]. Son mécanisme comme sa cinétique sont encore mal définis sur matériaux massifs polycristallins, et a fortiori sur nanoparticules supportées sur noir carbone, matériaux *technologiques* de pile à combustible [117-119]. L'activité électrocatalytique de nanoparticules est en effet difficile à comprendre, suivant (i) la présence d'atomes de faible coordinance et de facettes d'orientations différentes, (ii) l'hétérogénéité de dispersion en diamètre des particules, (iii) la dispersion possiblement hétérogène des particules à la surface du substrat carbone de grande aire spécifique, (iv) l'activité intrinsèque non négligeable du substrat carboné, d'autant plus problématique (pour la compréhension des phénomènes) que sa surface d'aire développée est importante, (v) l'éventuel effet électronique du substrat sur les nanoparticules et enfin (vi) les éventuelles modifications chimiques superficielles des nanoparticules et/ou du substrat en fonction du potentiel appliqué et de l'environnement

¹⁷ Les expériences de microbalance à quartz couplées à l'électrochimie (EQCM) ne sont pas possibles sur les surfaces monocristallines orientées de platine. Les électrodes sont en effet élaborées par dépôt d'une fine couche de platine sur une couche de titane préalablement déposée sur un quartz ; dans ces conditions le platine est polycristallin.

chimique (solution alcaline concentrée en présence d'espèces réductrices fortes : BH_4^-). De tels problèmes sont moins marqués pour les surfaces polycristallines, mais la présence conjointe de nombreuses facettes orientées différemment et de défauts tels que les joints de grains et la présence d'atomes de faible coordinance ne rend pas l'étude cinétique de la réaction simple pour autant.

4.3.2.1. *L'intérêt des surfaces monocristallines orientées*

A la vue des difficultés d'analyse inhérentes à l'étude de matériaux technologiques, le projet sur lequel nous proposons de nous concentrer concerne l'étude de cette réaction sur électrodes monocristallines de platine, d'or, d'argent voire de nickel. La haute définition de ces surfaces simplifiera la compréhension des résultats expérimentaux dans la mesure où leur orientation est bien définie et la qualité de la surface (absence de polluants, de défauts cristallins) pourra aisément être contrôlée par le tracé de voltampérogrammes sous gaz inerte en milieu non réducteur (en absence de BH_4^-). Par l'étude des surfaces basales de ces métaux, nous essaierons de mettre en évidence un éventuel effet d'orientation cristalline sur la cinétique et/ou le mécanisme de réaction.

A plus long terme, l'étude de surfaces vicinales simples ou complexes n'est pas à exclure, afin de tenter de comprendre l'influence de défauts simples (marches, terrasses, coins, etc.) sur la cinétique voire le mécanisme de réaction. Si de telles expériences sont entreprises, elles le seraient dans le cadre de collaborations, par exemple avec le groupe de Juan M. Feliu à l'université d'Alicante, déjà très avancé dans l'étude de telles surfaces vicinales de platine [108,120-122]. Lebedeva et al. ont ainsi montré que l'électrooxydation de CO_{ad} s'opère sur les marches, sites actifs de la réaction, et que les terrasses servent à approvisionner ces sites par diffusion superficielle rapide [120], ce qu'une étude par spectroscopie IR de réflexion in situ a permis de confirmer [123]. Les études de Korzeniewski et al. sur des surfaces Pt(111) et Pt(335) à haute densité de marches [124-126] ont également révélé l'importance de tels défauts de surface sur l'adsorption de CO_{ad} sur des surfaces vicinales de platine : ainsi les espèces CO_{ad} se formeraient préférentiellement le long des marches (sites Pt de faible coordinance). Nous sensibilisons le lecteur au fait que l'étude de telles surfaces vicinales requière un gros effort de caractérisation physique des surfaces considérées, afin de pouvoir quantifier la nature et la densité des défauts présents. La diffraction d'électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED) et la diffraction d'électrons lent (DEL) sont particulièrement adaptées à cette fin. Notons en outre que malgré la présence de défauts contrôlés dont le comportement électrochimique pourrait rappeler celui engendré par les atomes de coins et d'arêtes présents sur une nanoparticule polyédrique, ces matériaux possèdent une topologie de surface différente de celle des nanoparticules. A ce titre, ils ne peuvent totalement transcrire les effets de structure cristallographique et électronique rencontrés sur les nanoparticules, comme la

contraction ou l'expansion du paramètre de maille, très marqués pour les petits agrégats (< 3 nm) [127-128].

Comme indiqué au paragraphe 4.3.1, l'intérêt des surfaces monocristallines orientées réside dans la plus grande facilité de compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface (bien définie) électrode | électrolyte. En revanche, ces surfaces sont fragiles, sensibles à la pollution et peuvent être altérées en absence de contrôle strict du potentiel dès leur insertion en milieu électrolytique ou en présence d'espèces oxydantes (comme le dioxygène de l'air). Ces problèmes liés à l'étude en milieu électrolytique de surfaces monocristallines orientées sont d'autant moins marqués que les matériaux d'électrode sont nobles. Dans ce contexte, le platine s'impose d'une part du fait de l'expérience importante de notre équipe sur l'utilisation et la caractérisation de telles électrodes, notamment vis-à-vis de l'électroréduction du dioxygène, et d'autre part par la relative facilité de mise en œuvre de ces surfaces en milieu électrolytique. Ces avantages compenseront dans un premier temps le fait que le platine ne semble pas être le matériau le plus adapté pour la réaction considérée (cf. partie 3.). La mise en œuvre d'électrodes monocristallines orientées d'or, d'argent et dans une moindre mesure de nickel semble plus adaptée pour l'étude de l'électrooxydation directe de BH_4^- mais conduira à des montages et protocoles expérimentaux plus complexes, indispensables afin d'éviter l'oxydation superficielle de ces surfaces (et la reconstruction/déconstruction induite) en présence de traces d'oxydants tels que le dioxygène de l'air (cf. ci-après). L'expérience acquise sur les surfaces Pt(hkl) et $\text{Ni}_{\text{UPD}}/\text{Pt}(\text{hkl})$ nous permettra néanmoins d'éviter un certain nombre d'écueils expérimentaux.

Après préparation des surfaces par recuit et trempe sous atmosphère contrôlée, selon la procédure mise au point par Clavilier et al. pour le platine [99], les électrodes monocristallines seront montées sur électrode tournante à disque ou à disque-anneau selon la technique développée par l'équipe de Markovic et al. à Berkeley [104] afin d'étudier la cinétique et le mécanisme d'électrooxydation de l'anion borohydrure dans des conditions hydrodynamiques contrôlées. Nous notons ici que cette préparation est relativement aisée dans le cas du platine, mais qu'elle se révèle plus problématique pour l'argent [129-131] et l'or [132-138]. Quant aux surfaces monocristallines de nickel, elles n'ont été étudiées qu'en milieu ultra vide, notamment vis-à-vis de leur propriétés d'adsorption et d'oxydation du CO [139-144]. En effet, les surfaces de ces matériaux moins nobles que le platine, présentent une instabilité accrue en présence d'oxygène gazeux et à fortiori en milieu électrolytique. Dans ce cas, le traitement préparatoire simple élaboré pour le platine par Clavilier et al. ne suffit plus, et les cristaux doivent impérativement être préparés dans une chambre d'atmosphère contrôlée (type chambre UHV) puis transférés sans perdre le contrôle de l'atmosphère

vers la cellule électrochimique. Une telle procédure a été développée et mise en œuvre pour le platine dans les travaux de doctorat de Faure [36] puis appliquée à des surfaces d'or [145] et d'argent [146]. Savinova et al. ont pour leur part étudié le système $\text{Ag}(111) | \text{NaOH}$ en préparant dans un premier temps leur monocristal d'argent suivant une procédure de polissage électrochimique dans des bains cyanurés [147] avant d'utiliser une cellule électrochimique contenue dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon couplée à un système ultravide [148-152]. Après nos essais préliminaires sur électrodes $\text{Pt}(hkl)$, nous tenterons de mettre en place de telles techniques de préparations de surfaces monocristallines d'or et d'argent, afin d'étudier l'influence de leur orientation cristallographique sur leur activité électrocatalytique d'électrooxydation de l'anion borohydrure BH_4^- . Dans un futur plus lointain, nous pourrions travailler sur les surfaces de platine modifiées par dépôt UPD de nickel puis sur les surfaces de nickel.

Les expériences de cinétique électrochimiques consisteront en des voltampérométries d'électrooxydation de borohydrure en conditions quasi-stationnaires et en conditions de transport de matière bien définies (par la rotation de l'électrode), à l'image de ce qui a été réalisé dans le cas des matériaux technologiques (cf. 3.3). L'utilisation de monocristaux orientés impose de trouver un compromis entre l'obtention de l'état stationnaire pour la réaction (vitesse de balayage en potentiel lente) et une durée d'expérience courte pour éviter les variations de composition de la solution électrolytique (par hydrolyse en phase homogène, théoriquement très ralentie à $\text{pH} > 12$, ou catalysée par l'électrode) et l'empoisonnement de la surface d'électrode.¹⁸ Notre but est ici de mesurer la cinétique de réaction et d'évaluer l'éventuelle existence d'un effet d'orientation cristalline sur cette cinétique. Les expériences seront complétées par des mesures en conditions non stationnaires (voltampérométrie sur électrode immobile, chronoampérométrie et chronopotentiométrie), notamment pour évaluer le mécanisme réactionnel. Le nombre d'électrons échangés par anion borohydrure sera notamment évalué en fonction du potentiel par les techniques classiques de l'électrochimie stationnaire sur électrode à disque tournant (au palier limite de diffusion/convection par la méthode de Levich et même dans la zone cinétique suivant la méthode de Koutecki-Levich) ou encore par des mesures chronométriques suivant les méthodes de Cottrell et de Sand [85].

L'étude du mécanisme réactionnel pourra être parfaite par des expériences en montage disque-anneau tournant, ce qui ne saurait être envisagé qu'en ayant une connaissance suffisante du chemin réactionnel et notamment des éventuels intermédiaires de la réaction à détecter à l'anneau :

H_2 , BH_3OH^- , BH_3 , etc. Si le matériau d'anneau classique (le platine) est adapté à la détection de H_2 comme nous l'avons montré dans le cadre de la thèse de Julien Bernard [4], la détection de cet intermédiaire réactionnel sera probablement compliquée par la complexité de la composition de l'électrolyte ($H_2 + BH_4^- + BH_3OH^-$) ; le platine ne présente pas la sélectivité nécessaire. Il faudra donc probablement développer un nouveau système disque-anneau compatible avec le montage/démontage d'électrodes monocristallines au disque d'une part et la détection in situ des produits (en solution) de la réaction d'électrooxydation de borohydrure d'autre part. Des matériaux d'anneau tels que l'or ou l'argent pourraient être intéressants par leur inactivité vis-à-vis de l'électrooxydation du dihydrogène combinée à leur activité d'électrooxydation de BH_4^- et BH_3OH^- . Enfin, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique devrait permettre de confirmer/infirmier certaines hypothèses issues des méthodologies classiques quant au mécanisme réactionnel et valider les mesures cinétiques. Toutefois, vue la complexité de la réaction considérée (nombreuses étapes chimiques et électrochimiques séquentielles, chimie du bore extrêmement complexe [153]), nous n'envisageons pas de réaliser de telles campagnes de mesures sans l'aide des spécialistes de l'équipe ERASE du LEPMI dirigée par Jean-Paul Diard.

4.3.2.2. *Caractérisations physiques couplées à l'électrochimie*

Nous envisageons également l'utilisation de techniques couplées afin de parfaire notre connaissance des intermédiaires réactionnels produits en fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

Dans ce cadre, la microbalance à quartz sur électrode d'or structurée : Au(111)¹⁹ devrait permettre de déterminer la nature des adsorbats produits à l'électrode en fonction du potentiel. La méthode de microbalance à quartz présente un intérêt dans le cas présent, dans la mesure où la réaction d'électrooxydation de borohydrure se fait par étapes successives pour lesquelles il est fort probable que les intermédiaires soient en phase adsorbée [85].

Les expériences de microbalance à quartz couplées à l'électrochimie consisteront en le suivi gravimétrique de l'électrode considérée durant une voltampérométrie d'électrooxydation de borohydrure. L'influence des bornes et de la vitesse de balayage en potentiel seront étudiées afin de mettre en évidence l'impact de ces paramètres sur la nature des espèces formées d'une part et la

¹⁸ L'empoisonnement de l'électrode par les impuretés de l'électrolyte est plus rapide en milieu alcalin qu'en milieu acide, car les sels d'hydroxyde de sodium ou de potassium contiennent inévitablement des traces non négligeables d'impuretés même pour les lots de grande pureté.

¹⁹ Contrairement au cas du platine, il est possible d'obtenir des quartz de QCM présentant des surfaces d'or *texturées*, d'orientation cristallographique privilégiée (111).

cinétique de leur formation d'autre part. Ces expériences pourront être complétées par des mesures à potentiel contrôlé afin de déterminer les cinétiques d'adsorption/électrooxydation de borohydrure.

La microbalance ne sera pas possible sur des surfaces autres que Au(111), car il est impossible d'élaborer des surfaces orientées pour les autres métaux, l'or ne pouvant être obtenu que dans l'orientation (111). Par ailleurs notre expérience sur la microbalance à quartz nous incite à une certaine prudence quant aux possibilités réelles de la méthode dans le cas présent, dans la mesure où les adsorptions d'eau, d'anions électroinactifs et d'espèces électroactives se superposent sans qu'il soit facile de les dissocier [116,154]. Ce constat est d'autant plus gênant que nous tenterons d'étudier les modifications de double couche électrode | électrolyte dans le cas d'adsorption assistée par le potentiel d'électrode n'excédant pas la monocouche : les signaux gravimétriques mesurés seront donc très faibles, comme nous l'avons montré pour le système Ni_{UPD}/Pt [115].

La spectroscopie IR de réflexion in situ ²⁰ peut également apporter dans la mesure où elle permet de *visualiser* les liaisons mises en jeu avec l'atome de bore et l'oxygène ou l'hydrogène, comme le montre l'exemple de la **figure 4.2** pour des films d'oxyde de bore supportés sur silicium.

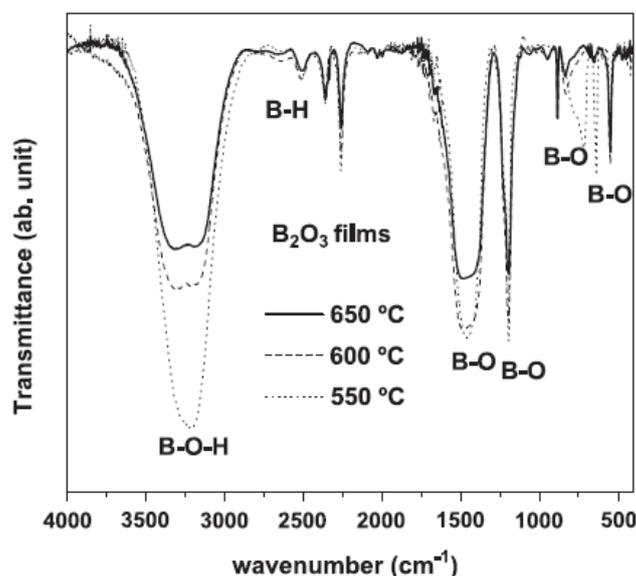


Figure 4.2 : exemple de spectre FTIR (pour des film fins de B₂O_{3+x} sur substrat Si(100) à différentes températures d'élaboration) montrant la possibilité de caractériser les liaisons B-O et B-H dans la fenêtre de nombre d'onde accessible en milieu électrolytique (3500 – 500 cm⁻¹) (d'après [155])

²⁰ Un spectre IR est généralement calculé en moyennant quelques dizaines ou centaines d'interférogrammes et en les traitant par transformée de Fourier. La résolution obtenue est voisine de 4 cm⁻¹ selon le spectromètre utilisé. Les spectres sont exprimés en variation relative de réflectivité : $\Delta R/R = (R_{E_i} - R_{E_{ref}}) / R_{E_{ref}}$ avec E_i le potentiel auquel l'accumulation est réalisée et E_{ref} le potentiel de référence. Dans ces conditions, les produits de réaction apparaissent suivant une bande spectrale négative et les réactifs comme une bande positive.

Notons toutefois que cette figure ne renseigne pas directement sur la position en nombre d'onde des bandes de vibration des liaisons covalentes pour les espèces que nous caractériserons (i.e. BH_4^- , BH_3OH^- , ..., BO_2^-) en environnement électrolytique. Le fait que les espèces considérées soient en solution ou adsorbées ou encore en phase gaz (*ultra vide*), leur taux de couverture à l'électrode, la nature du métal et du solvant, peuvent en effet induire un déplacement plus ou moins marqué de la position de la bande, suivant la nature et la force des interactions de l'espèce avec le solvant, le métal, les co-adsorbats, etc. [156]. Une brève analyse des données bibliographiques montre que les variations de position de bande induites peuvent atteindre quelques 100 cm^{-1} selon les conditions expérimentales ; cette valeur non négligeable ne doit en revanche pas masquer le fait que les liaisons B-O ou B-H des espèces borées resteront dans le domaine *observable* en milieu aqueux. Nous sommes en outre conscients qu'il faille recalculer la position théorique des raies de vibrations des composés issus de l'électrooxydation ou de l'hydrolyse de l'anion borohydrure, notamment en ce qui concerne les énergies de liaison entre l'atome de bore et les hydrogènes de l'hydrure.

Bien que peu de références traitent de spectroscopie IR sur des composés borés [157,155], il est néanmoins envisageable de suivre l'évolution de la production d'intermédiaires contenant du bore, de l'hydrogène et/ou de l'oxygène (i.e. BH_4^- , BH_3OH^- , BO_2^- , etc.) en fonction de l'avancement de la réaction d'électrooxydation de borohydrure et du potentiel appliqué, à l'image de ce qui a été réalisé dans la littérature pour l'électrooxydation de CO sur Pt(hkl), notamment par Weaver et al. [158-161]. Notons à ce stade que le moment dipolaire important de CO facilite la conduite d'expériences en spectroscopie IR et qu'il n'est aucunement garanti que la distinction des liaisons B-H de composés tels que BH_4^- ou BH_3OH^- soit aisée. En outre, il est souhaitable que le spectre de référence ne contienne pas d'information relatives à l'adsorbat étudié (ici, BH_4^-), afin que les bandes mesurées ne soient pas bipolaires,²¹ ce qui implique l'utilisation d'une cellule à circulation d'électrolyte. Malgré ces difficultés, une telle étude devrait permettre de détecter la nature des adsorbats d'une part et leur type d'adsorption (linéaire, pontée, multiliée, etc.) à la surface de l'électrode d'autre part. Comme dans les études de Weaver et al., nous devons travailler en couche mince d'électrolyte, ce qui impose l'utilisation d'une cellule dédiée au couplage de l'électrochimie à l'infrarouge ; la conception et la mise en œuvre d'une telle cellule ont déjà été initiées dans le cadre de nos travaux sur l'étude des dépôts $\text{Ni}_{\text{UPD}}/\text{Pt}(110)-(1 \times 2)$ (cf. 4 .3.1).

Une attention particulière sera portée à l'étude de l'électrooxydation de borohydrure dans des solutions diluées de BH_4^- , pour lesquelles la couverture en espèces borées adsorbées devrait être

²¹ Il est possible de traiter les données en prenant pour hypothèse une absorption de type Lorentz et en recalculant les bandes à partir des bandes bipolaires, mais au prix de calculs lourds et incertains.

faible, diminuant le couplage entre adsorbats et permettant de donner des informations quant à la nature de la submonocouche (formations d'îlots, de surstructures, de couche quasi-épitaxiées, etc.). Afin d'éviter les effets du potentiel d'électrode sur les fréquences de vibration (effet Stark²²) et de faciliter l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous opérerons en premier lieu à potentiel constant. L'électrooxydation de BH_4^- par paliers de potentiel sera ainsi étudiée pour les différentes électrodes monocristallines envisagées ; la comparaison des spectres IR en fonction de la nature du matériau et de l'orientation de l'électrode devrait permettre d'isoler les espèces formées/consommées à l'électrode et ainsi de donner un aperçu du chemin réactionnel. Notons enfin que nous effectuerons des mesures (tant en électrochimie qu'en spectrométrie IR) en l'absence d'espèce électroactive dans les mêmes conditions expérimentales, afin de disposer de références à chacun des potentiels pris en compte pour les mesures IR in situ.

Nous envisageons en outre de travailler en électrooxydation de $\text{BH}_4^-_{\text{ad}}$ (en absence de BH_4^- en solution), ce qui impose la conception d'une cellule à circulation d'électrolyte (qui n'existe pas à ce jour). Dans ce cas, nous essaierons de *déposer* une monocouche (ou submonocouche) de $\text{BH}_4^-_{\text{ad}}$ à la surface de l'électrode, avant régénération de l'électrolyte, afin d'éliminer toute trace de BH_4^- libre en solution, puis ferons l'acquisition des spectres IR comme indiqué précédemment. Les informations que nous obtiendrons par une telle procédure de *stripping* auront trait à l'évolution des sites d'adsorption de $\text{BH}_4^-_{\text{ad}}$ et des produits de son oxydation en fonction du taux de couverture et du potentiel appliqué. Il peut également être intéressant d'acquérir des spectres IR lors d'un balayage lent en potentiel (typiquement $< 1 \text{ mV s}^{-1}$) afin de détecter plus précisément la zone de potentiel de début de réaction. Le groupe de Poitiers a largement contribué au développement et à l'utilisation de cette méthode (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy : SPAIRS) pour suivre l'électrooxydation de petites molécules organiques sur nanoparticules d'électrocatalyseurs [41,162-163].

Comme nous venons de le voir, la spectroscopie IR de réflexion in situ est compatible avec l'utilisation d'électrodes monocristallines (dans la configuration du film mince d'électrolyte : électrode *pressée* contre la fenêtre optique) et permet la détection spectrométrique de la consommation (appauvrissement) ou de la production d'espèces en solution au sein du film mince. Elle est en revanche fortement limitée par l'influence du film mince d'électrolyte. Les conditions de transport de masse et de résistance d'électrolyte sont peu compatibles avec les études cinétiques [164]. L'absorption non négligeable d'une (grande) partie du signal par la solution volumique du film mince (quelques $10 \mu\text{m}$) empêche toute observation fiable des bandes liées à l'eau interfaciale.

²² L'effet Stark intervient dès lors que les liaisons étudiées font intervenir des espèces qui ont échangé des charges avec le matériau d'électrode, ce qui est le cas pour la majeure partie des adsorbats en électrocatalyse. Son origine peut

Ces défauts peuvent être palliés par la mise en oeuvre de la spectroscopie IR de réflexion in situ en mode ATR (réflexion totale atténuée) [156]. Dans ce cas, l'électrode de travail consiste en un film mince (quelques 10 nm) métallique déposé directement sur le prisme par lequel arrive le faisceau IR. La pénétration du faisceau IR dans la partie *solution* de l'interface est alors limitée à quelques 100 nm (selon la valeur de l'index de réfraction de la fenêtre utilisée, la longueur d'onde et l'angle d'incidence du faisceau IR), ce qui conduit à (i) une plus faible perte de signal par rapport au montage à film mince d'électrolyte, (ii) l'existence de meilleures conditions de transport de masse (dans l'électrolyte volumique) et de chute ohmique résultant en (iii) une constante de temps inférieure pour le montage spectroélectrochimique et en la possibilité de (iv) réaliser des études cinétiques in situ. De ce fait, le montage ATR permet de fournir des informations sur les interactions métal/eau et adsorbat/eau, ce qui dans le cas de l'électrooxydation de BH_4^- devrait permettre de mieux comprendre l'évolution (par rapport au potentiel d'électrode) de la nature des adsorbats [165-166]. Les limitations de la méthode concernent essentiellement le contrôle de la structure et la stabilité du film mince de métal. Il est néanmoins possible de réaliser des films quasi orientés d'or [167]. Les dépôts d'argent [168] et de platine [169] ne permettent quant à eux pas de travailler en orientation préférentielle : les surfaces sont polycristallines.

Finalement, la spectroscopie IR devrait permettre d'isoler les potentiels d'adsorption ou de formation d'espèces anioniques telles que BH_4^- , BH_3OH^- , BO_2^- , etc. sur les surfaces étudiées, et ainsi de comprendre leur influence sur la cinétique réactionnelle. Ces expériences de spectroscopie IR couplées à l'électrochimie pourront être menées en collaboration avec Antoine Bonnefont (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide - Université Louis Pasteur, Strasbourg) et Katharina Krischer (Technische Universität, Munich) ou encore le groupe de Jean-Michel Léger à l'Université de Poitiers. Elles devraient compléter les expériences électrochimiques et permettre d'aboutir à la détermination des mécanismes réactionnels sur les électrodes considérées.

4.3.3. Bilan

Au travers de cette étude d'électrocatalyse fondamentale, nous espérons approfondir la connaissance relative à une réaction électrochimique complexe : l'électrooxydation de l'anion borohydrure. Les résultats obtenus sur les surfaces monocristallines orientées devraient permettre de mieux comprendre l'activité des matériaux technologiques utilisés en pile à combustible (DBFC) étudiés par exemple dans le cadre de la thèse de María Belén Molina Concha. Dans un futur plus

lointain, peut-être pourrons-nous aboutir à la conception puis l'élaboration d'électrocatalyseurs *technologiques* plus performants vis-à-vis de la réaction d'électrooxydation de borohydrure.

5. Bibliographie

- [1] Séminaire de synthèse annuel, Observatoires des micro et nano technologies (OMNT) (2004 & 2005)
- [2] J. Bernard, *Thèse de doctorat*, INPG (2005)
- [3] J. Bernard, M. Boinet, M. Chatenet, F. Dalard, *Electrochem. & Solid State Lett.* **8** (2005) E53
- [4] J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard, *Electrochim. Acta* (2006) sous presse
- [5] J. Bernard, M. Boinet, M. Chatenet, F. Dalard, S. Maximovitch, soumise à *Electrochim. Acta* (2006)
- [6] *Handbook of batteries*, D. Linden, T. B. Reddy Ed., McGraw-Hill, New-York (2002)
- [7] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Les piles à combustible dans Techniques de l'ingénieur D3-340* (2000) pp. 1-28
- [8] E. Passalacqua, P. L. Antonucci, M. Vivaldi, A. Patti, V. Antonucci, N. Giordano, K. Kinoshita, *Electrochim. Acta* **15** (1992) 2725
- [9] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakaumra, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2659
- [10] K. Kasahara, M. Morioka, H. Yoshida, H. Shingai, *J. Power Sources* **86** (2000) 298
- [11] www.apolloenergysystems.com
- [12] K. Kordesch, V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr, R. R. Aronson, *J. Power Sources* **86** (2000) 162
- [13] *Handbook of fuel cells: Fundamentals, Technology, Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Ed., Wiley, New-York (2003)
- [14] W. R. Grove, *Phil. Mag.* **Feb.** (1839)
- [15] W. R. Grove, *Phil. Mag.* **Dec.** (1842)
- [16] W. R. Grove, *Phil. Trans.* (1843)
- [17] R. K. Webb, *J. Roy. Inst. Chem.* **85** (1961) 291
- [18] A. E. Lutz, R. S. Larson, J. O. Keller, *Int. J. of Hydrogen Energy* **27** (2002) 1103
- [19] F. Andolfatto, *Thèse de Doctorat*, INPG (1994)
- [20] S. Z. Baykara, *Int. J. of Hydrogen Energy* **29** (2004) 1459
- [21] C. Lamy, J.-M. Léger, *Advanced Electrode Material for Direct Methanol Fuel Cell* dans *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiments and Applications*, A. Wieckowski Ed., Marcel Dekker, New-York (1999) 885
- [22] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.* **121** (1981) 343
- [23] J. Clavilier, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* **125** (1981) 249

-
- [24] C. Lamy, J.-M. Léger, C. Clavilier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **120** (1983) 71
- [25] S. Wasmus, A. Küver, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 14
- [26] A. Heinzl, V. M. Barragan, *J. Power Sources* **84** (1999) 70
- [27] K. Scott, W. M. Taama, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, *J. Power Sources* **83** (1999) 204
- [28] J. C. Ganley, E. G. Seebauer, R. I. Masel, *J. Power Sources* **137** (2004) 53
- [29] www.paxitech.com
- [30] T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3823
- [31] V. Climent, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3116
- [32] R. Hoyer, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **49** (2003) 63
- [33] C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, P. Millet, M. Chatenet, R. Faure, poster, *Journées d'Electrochimie*, Saint-Malo (2005)
- [34] C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, P. Millet, M. Chatenet, R. Faure, com. orale, Colloque Electrochimie dans les nanosciences – *Société Française de Chimie*, Paris (2006)
- [35] C. Lebouin, Y. Soldo-Olivier, P. Millet, M. Chatenet, R. Faure, poster, *International Society of Electrochemistry*, Edinburgh (2006)
- [36] R. Faure, *Thèse de Doctorat*, INPG (1982)
- [37] S. Mukerjee, R. C. Urian, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3219
- [38] S. Mukerjee, R. C. Urian, S. J. Lee, E. A. Ticianelli, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1094
- [39] E. I. Santiago, G. A. Camara and E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3527
- [40] J. Zhang, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1423
- [41] F. Maillard, *Thèse de Doctorat*, U. des sciences Poitiers (2002)
- [42] E. Peyrelade, *Thèse de Doctorat*, INPG (2005)
- [43] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chaînet, R. Faure, *Electrochim. Acta* (2006) sous presse
- [44] H. Liu, C. Songa, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *J. Power Sources* **155** (2006) 95
- [45] A. Hamnett, dans *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiments and Applications*, A. Wieckowski Ed., Marcel Dekker, New York (1999) 843
- [46] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *J. Power Sources* **130** (2004) 42
- [47] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.* **125** (2004) 357
- [48] F. Maillard, E. R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* (2006) sous presse
- [49] S. Mukerjee, S. J. Lee, E. A. Ticianelli, J. McBreen, B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross,

-
- J. R. Giallombardo, E. S. De Castro, *Electrochem & Solid State Lett.* **2** (1999) 12
- [50] S. Jayaraman, T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, E. W. McFarland, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 22958
- [51] K. Kinoshita, dans *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons Inc. Ed., New York (1992)
- [52] O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 4493
- [53] J. Marie, S. Berthon, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, E. Chainet, *J. Non-Crystalline Solids* **350C** (2004) 88
- [54] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, E. Chainet, N. Cornet, acceptée dans *J. Appl. Electrochem.* (2006)
- [55] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, E. Chainet, N. Cornet, *Proceedings of the 7th European Symposium on Electrochemical Engineering – ESEE*, Toulouse (2005) 213
- [56] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, *ECS Trans.* **1** (2006) 509
- [57] M. Inaba, *14th international conference on the properties of water and steam*, Kyoto – Japon, 29 Août – 3 Septembre (2004)
- [58] G. Gebel, *Polymer* **41** (2000) 5829
- [59] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, M. Zedda, *J. Power Sources* **145** (2005) 407
- [60] C. Zhou, T. A. Zawodzinski, D. A. Schiraldi, *229th ACS National Meeting*, San Diego - USA, 13-17 Mars (2005)
- [61] Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *J. Power Sources* **126** (2004) 41
- [62] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M. N. Islam, M. Hori, *Electrochem. & Solid State Lett.* **8** (2005) A156
- [63] E. Endoh, Z. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Electrochem. & Solid State Lett.* **7** (2004) A209
- [64] C. Huang, K. S. Tan, J. Lin, K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 80
- [65] M. Pourbaix, dans *Atlas d'équilibres électrochimiques*, G.-V. Cie. Ed., Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963)
- [66] T. Patterson, *AIChE Spring National Meeting*, G. J. Igwe, D. Mah Ed., New Orleans (2002)
- [67] K. Kinoshita, dans *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*, John Wiley & Sons, New York (1980)

- [68] K. Kinoshita, dans *The electrochemistry of carbon*, S. Sarangapani, J. R. Akridge, B. Schumm Ed., Cleveland (1983) 273
- [69] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, acceptée dans *J. Electrochem. Soc.* (2006)
- [70] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 863
- [71] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, soumise à *J. Electroanal. Chem.* (2006)
- [72] C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, *communication personnelle* (2006)
- [73] M. V. Mirkin, H. Yang, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2212
- [74] M. Chatenet, *Thèse de doctorat*, INPG (2000)
- [75] I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrák, soumis à *J. Phys. Chem. B* (2006)
- [76] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, J. Reiter, I. Roche, E. Chainet, J. F. Fauvarque, M. Chatenet, *J. New Mat. for Electrochem. Sys.* **8** (2005) 209
- [77] E. A. Ticianelli, F. Lima, M. Calegari, *209th ECS spring meeting*, Denver, abstract 301 (2006)
- [78] B. Klápště, J. Vondrák, J. Velická, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 2365
- [79] A. J. Bard, L. R. Faulkner, dans *Electrochimie – Principe, méthodes et applications*, Masson Ed. Paris (1983)
- [80] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 781
- [81] L. Geniès, *Thèse de doctorat*, INPG (1999)
- [82] M. Chatenet, L. Geniès-Bultel, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 1131
- [83] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) D47
- [84] I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrák, soumise à *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2006)
- [85] M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5459
- [86] Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 739
- [87] J. P. Elder, A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 1852
- [88] R. X. Feng, H. Dong, Y. D. Wang, *Electrochem. Com.* **7** (2005) 449
- [89] S. C. Amendola, U. S. Patent 5,804,329, issued Sept. 8, 1998
- [90] S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman, M. Binder, *J. Power Sources* **84** (1999) 130
- [91] B. H. Liu, Z. P. Li, K. Arai, S. Suda, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 3719
- [92] B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3097
- [93] Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, *J. Power Sources* **126** (2004) 28
- [94] Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, S. Suda, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2004) A868
- [95] M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, J. Vondrák, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5452

- [96] J. F. Fauvarque, Brevet Européen EP 0 658 278 (18-12-1996)
- [97] J. F. Fauvarque, Brevet US 5,569,559, (29-10-1996)
- [98] N. Vassal, E. Salmon, J. F. Fauvarque, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 20
- [99] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107** (1980) 205
- [100] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf. Sci. Reports* **286** (2002) 1
- [101] E. Morallon, J. L. Vasquez, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **288** (1990) 217
- [102] D. Armand, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **263** (1989) 109
- [103] F. El Kadiri, R. Faure, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **301** (1991) 177
- [104] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 3411
- [105] N. M. Markovic, P. N. Ross, dans *Interfacial Electrochemistry - Theory, Experiments and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, Chapter 46 (1999) pp. 821-841
- [106] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 6715
- [107] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1591
- [108] M. D. Macia, J. M. Campiña, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **564** (2004) 141
- [109] A. Gomez, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Chem. Phys.* **97** (1994) 4769
- [110] V. Stammenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2001) 44
- [111] J.-M. Léger, *Thèse de Doctorat*, U. des sciences Poitiers (1982)
- [112] C. Lamy, J.-M. Léger, J. Clavilier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **150** (1983) 71
- [113] E. Herrero, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **350** (1993) 73
- [114] M. Chatenet, R. Faure, Y. Soldo-Olivier, *J. Electroanal. Chem.* **580** (2005) 275
- [115] M. Chatenet, Y. Soldo-Olivier, E. Chainet, R. Faure, soumise à *J. Electroanal. Chem.* (2006)
- [116] M. Chatenet, Y. Soldo-Olivier, E. Chainet, R. Faure, *5th international conference on electrocatalysis, 5th ECS'06*, Kotor, Monténégro (2006) abstract IO15
- [117] E. L. Gyenge, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 965
- [118] M. H. Atwan, C. L. B. McDonald, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *J. Power Sources* **158** (2006) 36
- [119] H. Dong, R. Feng, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, C. Cha, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10896
- [120] G. A. Attard, O. Hazzazi, P. B. Wells, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **568** (2004) 329
- [121] K. Domke, E. Herrero, A. Rodes, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **552** (2003) 115
- [122] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 12938
- [123] N. P. Lebedeva, A. Rodes, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9863

-
- [124] C. S. Kim, W. J. Tornquist, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6484
- [125] C. S. Kim, C. Korzeniewski, W. J. Tornquist, *J. Phys. Chem.* **100** (1994) 628
- [126] C. S. Kim, W. J. Tornquist, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.* **101** (1994) 9113
- [127] F. Maillard, E. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17893
- [128] M. Klimenkov, S. Nepijko, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **391** (1997) 27
- [129] J. Kunze, H.-H. Strehblow, G. Staikov, *Electrochem. Com.* **6** (2004) 132
- [130] A. Hamelin, L. Stoicoviciu, L. Doubova, S. Trasatti, *Surf. Sci.* **201** (1988) L498
- [131] B. M. Jovic, V. D. Jovic, G. R. Stafford, *Electrochem. Com.* **1** (1999) 247
- [132] I. M. Tidswell, N. M. Markovic, C. A. Lucas, P. N. Ross, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 16542
- [133] I. M. Tidswell, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf. Sci.* **317** (1994) 241
- [134] B. E. Conway, *Progress Surf. Sci.* **49** (1995) 331
- [135] D. M. Kolb, *Progress Surf. Sci.* **51** (1996) 109
- [136] C. A. Lucas, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3065
- [137] B. B. Blizanac, C. A. Lucas, M. E. Gallagher, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5304
- [138] M. E. Gallagher, B. B. Blizanac, C. A. Lucas, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Surf. Sci.* **582** (2005) 215
- [139] H. E. Dorsett, J. E. Reutt-Robey, *Surf. Sci.* **380** (1997) 165
- [140] V. K. Medvedev, R. Borner, N. Kruse, *Surf. Sci.* **401** (1998) L371
- [141] K. S. Smirnov, G. Raseev, *Surf. Sci.* **384** (1997) L875
- [142] C. Quiros, O. Robach, H. Isern, P. Ordejon, S. Ferrer, *Surf. Sci.* **503** (2003) 161
- [143] S. S. Fu, G. P. Malafsky, D. S. Y. Hsu, *Surf. Sci.* **297** (1993) 167
- [144] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek, H. P. Steinruck, *Surf. Sci.* **398** (1998) 154
- [145] J. P. Bellier, J. Lecoer, A. Rousseau, *J. Electroanal. Chem.* **285** (1985) 55
- [146] J. Lecoer, J. P. Bellier, R. Cherrak, *J. Electroanal. Chem.* **218** (1987) 319
- [147] E. R. Savinova, P. Kraft, B. Pettinger, K. Doblhofer, *J. Electroanal. Chem.* **430** (1997) 47
- [148] E. R. Savinova, D. Zemlyanov, A. Scheybal, T. Schedel-Niedrig, K. Doblhofer, R. Schlögl, *Langmuir* **15** (1999) 6546
- [149] D. Y. Zemlyanov, E. Savinova, A. Scheybal, K. Doblhofer, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **418** (1998) 441
- [150] E. R. Savinova, D. Y. Zemlyanov, A. Scheybal, R. Schlögl, K. Doblhofer, *Langmuir* **15** (1999) 6552

-
- [151] E. R. Savinova, D. Zemlyanov, B. Pettinger, A. Scheybal, R. Schlögl, K. Doblhofer, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 175
- [152] S. K. Shaikhutdinov, E. R. Savinova, A. Scheybal, K. Doblhofer, R. Schlögl, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2001) 208
- [153] J. H. Morris, H. J. Gysing, D. Reed, *Chem. Rev.* **85** (1985) 51
- [154] F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **467** (1999) 186
- [155] O. M. Moon, B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *Thin Solid Films* **464–465** (2004) 164
- [156] A. Rodes, J. M. Pérez, A. Aldaz, *Vibrational spectroscopy dans Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Ed., Wiley, New-York, Vol. 2 (2003) pp. 191–219
- [157] H. T. Tsou, W. Kowbel, *Surf. Coat Tech.* **79** (1996) 139
- [158] S.-C. Chang, L.-W. H. Leung, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5341
- [159] S.-C. Chang, M. J. Weaver, *Surf. Sci.* **230** (1990) 222
- [160] S.-C. Chang, Y. H. Ho, M. J. Weaver, *Surf. Sci.* **265** (1992) 81
- [161] S.-C. Chang, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5391
- [162] A. Lima, *Thèse de doctorat*, U. Poitiers (2000)
- [163] L. Dubau, *Thèse de doctorat*, U. Poitiers (2002)
- [164] B. Beden, C. Lamy, dans *Spectroelectrochemistry. Theory and practice* ; R. J. Gale Ed., Plenum Press, New York (1988)
- [165] K. Ataka, T. Yotsuyanagi, M. Osawa, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 10664
- [166] K. Ataka, M. Osawa, *Langmuir* **14** (1998) 951
- [167] S. Pronkin, T. Wandlowski, *Surf. Sci.* **573** (2004) 109
- [168] J. M. Delgado, J. M. Orts, A. Rodes, *Langmuir* **21** (2005) 8809
- [169] M. Futamata, L. Luo, C. Nishihara, *Surf. Sci.* **590** (2005) 196