

Université du Québec
INRS Énergie, Matériaux et Télécommunications

**Étude de catalyseurs à base de métaux non-nobles pour la
réduction de l'oxygène en pile à combustible à électrolyte
polymère.**

Par
Michel Lefèvre
B. Sc, B. Ing.

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph. D.)
en Science de l'Énergie et des Matériaux.

Jury d'évaluation

Dr Serge Kaliaguine	Président du jury, Examineur Externe, Département de Génie Chimique, Université Laval
Dr Mark Lefebvre	Examineur Externe, Chercheur à PolyFuel
Dr Lionel Roué	Examineur Interne, INRS-EMT
Dr Jean-Pol Dodelet	Directeur de recherche, INRS-EMT

Résumé.

Les piles à combustible à électrolyte polymère sont des systèmes pouvant générer de l'électricité de façon écologique puisqu'elles rejettent seulement de l'eau. Leur fonctionnement est simple : de l'hydrogène est oxydé du côté anode et de l'oxygène est réduit du côté cathode produisant ainsi de l'eau. Les caractéristiques de ces piles les rendent intéressantes pour propulser une voiture électrique ou alimenter en électricité une maison individuelle, car le rendement de ces piles est supérieur au rendement d'un moteur à combustion interne. Toutefois, cette technologie est encore onéreuse par rapport aux technologies actuelles de production d'électricité. Un des éléments qui rend cette technologie coûteuse, est le catalyseur utilisé : le platine qui est rare et cher. Les recherches effectuées lors de mon doctorat visaient à remplacer le platine à la cathode par des métaux de transition non nobles (fer, cobalt, manganèse, chrome). Plus précisément, nous nous sommes attardés à la détermination de la structure du site catalytique pour la réduction de l'oxygène à partir de catalyseurs à base de fer.

Deux précurseurs du métal ont été abondamment utilisés dans la fabrication des catalyseurs. Il s'agit de l'acétate de fer et de la tétraméthoxyporphyrine de fer (Cl-FeTMPP) ; le précurseur du support carboné est le pérylène tétra carboxylique dianhydride (PTCDA). Deux types de pyrolyse ont été employés : le type I consiste à pyrolyser¹ sous ammoniac le précurseur du métal adsorbé sur le PTCDA; le type II consiste à pyrolyser sous argon le précurseur métallique adsorbé sur le PTCDA préalablement pyrolysé à 900 °C sous NH₃, Ar et H₂. Les échantillons sont fabriqués à 900 °C en variant la concentration en fer de 50 à 6400 ppm lors d'une pyrolyse de type I sous NH₃, Ar et H₂ et en variant la température de pyrolyse de 400 à 1000 °C lors d'une

¹ En vue de simplifier la lecture de la thèse, le terme pyrolyse est utilisé dans le sens d'un traitement thermique sous un gaz réactif. Le terme pyrolyse étant utilisé normalement pour désigner un traitement thermique sous vide ou en l'absence de gaz réactif.

pyrolyse de type II sous Ar et H₂. Dans ce cas, la teneur en fer est soit de 2000 ppm soit de 20000 ppm.

Les analyses ToF-SIMS des spectres des ions positifs des catalyseurs montrent que deux structures de site catalytique sont à considérer pour la réduction de l'oxygène. La première est une structure de type FeN₄ sur carbone (FeN₄/C) où FeN₄ correspondrait au cœur d'une porphyrine. Elle est représentée en ToF-SIMS par les ions de type FeN_xC_y⁺, où x = 1, 3, 4. La deuxième structure est de type FeN₂ sur carbone (FeN₂/C) représentée par les ions de type FeN₂C_y⁺. Cette structure ressemble à la structure de la 1,10 phénantroline, une molécule pouvant complexer le fer. Ces deux structures sont présentes quel que soit le type d'échantillons analysés et la température de pyrolyse. C'est le site FeN₂/C qui possède l'activité catalytique majeure en électrocatalyse, le site FeN₄/C ayant une influence mineure.

Les catalyseurs effectuent la réduction de l'oxygène avec un échange de 3.8-3.9 électrons (5-10 % de peroxyde produit), le PTCDA pyrolysé produisant lui, autour de 20 % de peroxyde. Le peu de fer libre, quelques pourcents du fer total, présent dans les échantillons décompose le peroxyde produisant un radical hydroxyle pouvant attaquer le site catalytique. Ceci est vérifié par le fait de laver les catalyseurs avec une solution acide contenant 5 % de peroxyde. Ce lavage induit une perte de l'activité catalytique de 50 à 100 mV vs ESC pour l'analyse en électrode tournante. Les mesures de perte en fer par activation neutronique des catalyseurs lavés, montrent une relation linéaire entre la perte en fer la diminution de l'activité catalytique.

Le meilleur catalyseur en pile à combustible que nous avons fabriqué durant notre travail est obtenu en adsorbant 6400 ppm de Cl-FeTMPP sur du PTCDA. En pyrolysant ce matériau en atmosphère d'ammoniac, nous obtenons ainsi un catalyseur contenant 2 % en poids de fer. C'est aussi le catalyseur qui se détruit le moins rapidement en pile à combustible. En début d'utilisation en pile, nous avons un courant de 0.25 A/cm² pour un potentiel appliqué de 0.5 V vs ERH.

Les recherches futures dans ce domaine devront être focalisées sur l'augmentation de la concentration en sites catalytiques pour la réduction de l'oxygène, ainsi que sur la possibilité de trouver des voies qui permettront d'éviter la désactivation de ces catalyseurs en cours de fonctionnement dans une pile.

Michel Lefèvre

Jean-Pol Dodelet

Remerciements.

Je tiens à remercier mon directeur de recherches Jean-Pol Dodelet de m'avoir permis de réaliser ce doctorat, pour son aide et son esprit scientifique durant toute ma thèse.

Je remercie aussi l'INRS pour le soutien financier ainsi que le Ministère des Relations Internationales du Gouvernement du Québec pour les bourses obtenues dans le cadre de la coopération Québec-Wallonie pour les stages effectués à l'Université Catholique de Louvain.

Je remercie aussi le professeur Patrick Bertrand, de l'Université Catholique de Louvain, pour son accueil dans son laboratoire pour l'analyse ToF-SIMS. Je remercie aussi Claude Poleunis pour son aide lors de l'analyse des échantillons.

Je remercie vivement tous les membres de l'INRS qui m'ont aidé lors de ces quatre années en particulier Guy, George et Léo.

Je remercie aussi mes amis pour leurs soutiens lors de cette thèse, Guy, Eric, François, Nicolas, Marie-Chantal et tous les autres dont ceux en Belgique, Léo, Barbara, Marc, Olivier.

Finalement, je remercie profondément mes parents sans qui je n'aurais jamais pu réaliser cette thèse.

Table des matières.

Résumé.....	i
Remerciements.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des figures et tableaux.....	vii
Abréviations utilisées.....	xi
Introduction.....	1
1. Historique de la pile à combustible.....	3
2. Généralités.....	5
A. Principes de base.....	5
B. Avantages et désavantages des différents types de piles à combustible.....	7
C. Les paramètres d'une pile à combustible : Potentiel et efficacité.....	10
D. Les utilisations de la pile à combustible.....	16
3. Les piles à combustible à électrolyte polymère.....	19
Problématiques. La réduction de l'oxygène.....	22
1. Généralités.....	24
2. Le platine.....	27
3. Les métaux de transition.....	29
A. Les chélates non pyrolysés.....	29
B. Les chélates pyrolysés.....	31
Méthodologies et techniques expérimentales.....	37
1. Méthodologies.....	38
A. L'analyse.....	38
B. Les échantillons.....	40
2. Méthodes de préparation des échantillons.....	46
A. Purification du PTCDA.....	47
B. PTCDA pyrolysé (P-PTCDA).....	47
C. Échantillons suivant une pyrolyse de type I.....	48
D. Échantillons suivant une pyrolyse de type II.....	50
E. Lavage des échantillons au peroxyde.....	51
3. Techniques électrochimiques.....	51
A. Électrode rotative à disque (EDR).....	52
B. Électrode rotative à disque-anneau (EDAR).....	54
C. Pile à combustible.....	65
i. Préparation de la membrane.....	65
ii. Préparation de l'assemblage électrode membrane (AEM).....	65
iii. Essais en pile à combustible.....	66
4. Analyses de surface.....	67
A. Spectroscopie de photon-électrons X (XPS).....	67
B. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	67
C. Activation neutronique.....	68

D. Imagerie TEM.....	68
5. Spectrophotométrie.....	68
Analyse des résultats.....	71
1. Mise en contexte.....	72
2. Structure du site catalytique.....	80
A. Analyse XPS.....	80
B. Analyse ToF-SIMS.....	89
i. Analyse des spectres ToF-SIMS.....	89
ii. Lien entre ToF-SIMS et Activité Catalytique.....	102
C. Conclusions.....	112
3. Nombre d'électrons échangés et stabilité.....	114
A. Nombre d'électrons échangés.....	115
B. Stabilité des sites catalytiques.....	120
i. Analyses en électrode tournante.....	120
ii. Analyse en pile à combustible.....	126
C. Conclusions.....	130
4. Essais d'amélioration de l'activité catalytique.....	131
A. "Re-charger" les échantillons.....	131
B. Polyacrylonitrile (PAN).....	132
C. Dérivés du PTCDA.....	135
D. Phénantroline.....	136
E. Conclusions.....	140
Conclusions et Perspectives.....	142
Références.....	147
Annexes A : Électroplaquage en or des plaques de cuivres.....	153
Annexes B : Programme d'acquisition de la courbe de polarisation en pile à combustible.....	155
Annexes C : Articles publiés.....	157

Liste des figures et tableaux.

Figure I-1	Pile de William Grove ^[8] .	3
Figure I-2	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène.	6
Figure I-3	Les différents types de perte pour les piles à combustible.	12
Figure I-4	Efficacité de la pile par rapport au cycle de Carnot en fonction de la température de fonctionnement.	14
Figure I-5	Efficacité de la pile à combustible et des différents systèmes producteurs d'énergie en fonction de la puissance qu'ils produisent ^[5] .	15
Figure I-6	Utilisation des différentes piles à combustible en fonction de la puissance qu'elles délivrent.	16
Figure I-7	PCAP de IFC.	17
Figure I-8	Necar 4 de Mercedes avec Ballard.	18
Figure I-9	Formule chimique du Nafion.	20
Figure II-1	Schéma des niveaux énergétiques 2p de l'atome d'oxygène et de la molécule d'oxygène.	24
Figure II-2	Schéma pour la réduction de l'oxygène proposé par Yeager ^[35] .	26
Figure II-3	Structure de la phthalocyanine (Pc), tétraphénylporphyrine (TPP) et du tétraazaannulène (TAA).	30
Figure II-4	Schémas du site à 4 azote ^[74] .	34
Figure III-1	Schéma ToF-SIMS.	39
Figure III-2	Schéma moléculaire du PTCDA.	41
Figure III-3	Spectre des ions positifs ToF-SIMS du PTCDA pyrolysé.	42
Figure III-4	Spectre des ions positifs ToF-SIMS du Vulcan XC-72R.	43
Figure III-5	Schéma moléculaire de l'acétate de fer ^{II} .	44
Figure III-6	Schéma moléculaire de Cl-FeTMPP.	45
Figure III-7	Figure 5 de G. Faubert et al ^[87] , image TEM pour le P-PTCDA (A) le P-PTCDA + 2300 ppm de fer.	48
Figure III-8	Exemples de cycle EDR.	53
Figure III-9	Relation linéaire entre la position de V_{pr} en EDR et le logarithme du courant en pile à combustible à 0.7 V vs ERH.	54
Figure III-10	Courbes EDAR pour le P-PTCDA, (A) sous O ₂ , (B) sous N ₂ , (C) A-B.	56
Figure III-11	Influence de la vitesse de rotation de l'électrode en EDAR sur le pourcentage de peroxyde produit à différents potentiels.	57
Figure III-12	Courant au disque et à l'anneau pour la mesure de N avec l'électrode seul.	60
Figure III-13	Courant au disque et à l'anneau pour la mesure de N avec I-Fe(0.2)-Ac.	60
Figure III-14	Courbes EDAR pour le II-Fe(0.2)-Ac, (A) sous O ₂ , (B) sous N ₂ , (C) A-B.	62
Figure III-15	Variation du pourcentage de peroxyde produit en fonction du potentiel appliqué pour (A) I-Fe-P et (B) I-Fe-Ac.	63
Figure III-16	Variation du pourcentage de peroxyde produit en fonction du potentiel appliqué pour (A) II-Fe(0.2)-P et Pt 2% en poids, (B) II-Fe(2.0)-P, (C) II-Fe(0.2)-Ac.	64
Figure III-17	Exemple de spectre obtenu pour une solution 2.55 10 ⁻⁵ M en fer.	69
Figure III-18	Droite de calibration du spectrophotomètre pour la concentration en fer.	70
Figure IV-1	Position de V_{pr} en fonction de la concentration en fer après pyrolyse pour I-Fe-Ac série A et B.	74
Figure IV-2	Effet de la concentration métallique en fer (2000 ppm et 25000 ppm) après pyrolyse sur la courbe de polarisation en pile à combustible.	75
Figure IV-3	Position du pic de réduction (V_{pr}) de l'oxygène en fonction de la température de pyrolyse pour les échantillons II-Fe(0.2)-Ac.	76

Liste des Figures et Tableaux.

Figure IV-4	Position du pic de réduction de l'oxygène (V_{pr}) en fonction de la concentration en fer après pyrolyse pour les échantillons I-Fe-P.	77
Figure IV-5	Imagerie TEM de l'échantillon I-Fe(0.02)-P.	78
Figure IV-6	Imagerie TEM de l'échantillon I-Fe(2.0)-P.	78
Figure IV-7	Position du pic de réduction de l'oxygène (V_{pr}) en EDR en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(2.0)-P (■) et II-Fe(0.2)-P (□).	79
Figure IV-8	Position du pic de réduction de l'oxygène (V_{pr}) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(0.2)-P et I-Fe(0.2)-P.	80
Figure IV-9	Spectre XPS pour $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ sur les échantillons II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température de pyrolyse.	82
Figure IV-10	Schéma de déconvolution du spectre N1s pour II-Fe(0.2)-Ac(900).	84
Figure IV-11	Schéma de structure des différents composés azotés présents dans le P-PTCDA.	84
Figure IV-12	Spectre XPS de N1s pour les échantillons I-Fe-Ac ^[87] pour différentes concentration en fer après pyrolyse.	85
Figure IV-13	Spectre XPS N1s pour l'échantillon I-Fe-P pour différentes concentrations en fer après pyrolyse.	86
Figure IV-14	Spectre XPS N1s pour l'échantillon II-Fe(0.2)-Ac pour différentes températures de pyrolyse.	86
Figure IV-15	Évolution du rapport des différents types d'azote sur l'azote total et du rapport de l'azote total sur le carbone pour II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température et pour I-Fe-P en fonction de la concentration en fer.	88
Figure IV-16	Changement dans l'intensité absolue ToF-SIMS de $\Sigma FeN_xC_y^+$ et de ΣI^+ pour des catalyseurs fabriqués avec deux teneurs de fer différentes (II-Fe(0.2)-P et II-Fe(2.0)-P).	90
Figure IV-17	Spectre ToF-SIMS pour l'échantillon II-Fe(0.2)-Ac(800).	91
Figure IV-18	Intensité relative de différents ions sur les échantillons II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température de pyrolyse.	92
Figure IV-19	Intensité relative pour le fer pour les échantillons II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température de pyrolyse.	93
Figure IV-20	Pourcentage des ions de type $FeN_xC_y^+$ par rapport à la somme de tous les ions positifs en fonction de la température de pyrolyse : (●) pour II-Fe(0.2)-Ac, (■) pour II-Fe(0.2)-P et (○) pour II-Fe(2.0)-P.	94
Figure IV-21	Intensité relative de $\Sigma FeN_2C_y^+$ (○), $\Sigma FeN_1C_y^+$ (■), $\Sigma FeN_3C_y^+$ (▲), $\Sigma FeN_4C_y^+$ (●) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(0.2)-Ac.	97
Figure IV-22	Schéma moléculaire de 1,10 phénantroline.	98
Figure IV-23	Structure possible pour le site $FeN_2C_y^+$.	98
Figure IV-24	Intensité relative de $\Sigma FeN_2C_y^+$ (○), $\Sigma FeN_1C_y^+$ (■), $\Sigma FeN_3C_y^+$ (▲), $\Sigma FeN_4C_y^+$ (●) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(0.2)-P.	100
Figure IV-25	Intensité relative de $\Sigma FeN_2C_y^+$ (○), $\Sigma FeN_1C_y^+$ (■), $\Sigma FeN_3C_y^+$ (▲), $\Sigma FeN_4C_y^+$ (●) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(2.0)-P.	102
Figure IV-26	Intensité relative de $FeN_2C_y^+$ (○) et (*) : $\Sigma FeN_1C_y^+ + \Sigma FeN_3C_y^+ + \Sigma FeN_4C_y^+$ en fonction de la température de pyrolyse : (A) II-Fe(0.2)-AC, (B) II-Fe(0.2)-P, (C) II-Fe(2.0)-P.	103
Figure IV-27	Comparaison pour II-Fe(0.2)-Ac entre l'activité catalytique en EDR (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS ($FeN_2C_4^+$ (■) et $FeN_2C_y^+$ (○)).	104
Figure IV-28	Comparaison pour II-Fe(0.2)-P entre l'activité catalytique en EDR (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS ($FeN_2C_4^+$ (■) et $FeN_2C_y^+$ (○)).	105
Figure IV-29	Comparaison pour II-Fe(0.2)-P entre la densité de courant en pile à combustible à 0.7 V vs ERH (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS ($FeN_2C_4^+$ (■) et $FeN_2C_y^+$ (○)).	106
Figure IV-30	Comparaison pour II-Fe(2.0)-P entre le courant en pile à combustible à 0.7 V vs ERH (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS ($FeN_2C_4^+$ (■) et $FeN_2C_y^+$ (○)).	107
Figure IV-31	Spectres ToF-SIMS pour Cl-FeTMPP (A) et CoTMPP (B).	110
Figure IV-32	Spectre ToF-SIMS pour II-Fe(2.0)-P(900) (A) et II-Co(2.0)-P(900) (B).	111

Liste des Figures et Tableaux.

Figure IV-33 Position de V_{pr} en EDR et intensité relative ToF-SIMS pour $\Sigma FeN_2C_y^+$ (O) et $\Sigma FeN_1C_y^+ + \Sigma FeN_3C_y^+ + \Sigma FeN_4C_y^+$ (*) pour I-Fe(0.2)-P et I-Fe-P.	112
Figure IV-34 Échantillons I-Fe-P : Intensité relative de $FeN_2C_y^+$ (O), $FeN_1C_y^+ + FeN_3C_y^+ + FeN_4C_y^+$ (*) (A), EDR (B), Nombre d'électrons échangé (C), % H_2O_2 produit (D).	116
Figure IV-35 II-Fe(0.2)-Ac, A : Intensité relative de $FeN_2C_y^+$ (O), $FeN_1C_y^+ + FeN_3C_y^+ + FeN_4C_y^+$ (*), B : EDR, C : nombre d'électrons échangés, D : % H_2O_2 produit.	117
Figure IV-36 II-Fe(0.2)-P, A : Intensité relative de $FeN_2C_y^+$ (O), $FeN_1C_y^+ + FeN_3C_y^+ + FeN_4C_y^+$ (*), B : EDR, C : nombre d'électrons échangés, D : % H_2O_2 produit.	118
Figure IV-37 II-Fe(2.0)-P, A : Intensité relative de $FeN_2C_y^+$ (O), $FeN_1C_y^+ + FeN_3C_y^+ + FeN_4C_y^+$ (*), B : EDR, C : nombre d'électrons échangés, D : % H_2O_2 produit.	119
Figure IV-38 Influence du lavage à 5 % de peroxyde en H_2SO_4 pH1 pour la réduction de l'oxygène en EDR pour les échantillons de type I.	121
Figure IV-39 Influence du lavage à 5 % de peroxyde pour la réduction de l'oxygène en EDR pour les échantillons de type II.	122
Figure IV-40 Influence du lavage avec peroxyde à différentes concentrations sur la position du pic de réduction de l'oxygène en EDR.	123
Figure IV-41 Perte d'activité des catalyseurs en fonction de la perte en fer des catalyseurs lors d'un lavage à l'acide ou au peroxyde	125
Figure IV-42 Courbe de polarisation des meilleurs catalyseurs pour chaque type d'échantillon.	126
Figure IV-43 Test de stabilité en pile à combustible à 0.5 V vs ERH pour I-Fe(2.0)-P et P-PTCDA.	127
Figure IV-44 Courbes de polarisation des échantillons, avant et après test de stabilité en pile à combustible.	128
Figure IV-45 Courbes de polarisations obtenues lors des tests dans une pile à combustible pour les échantillons à base de PAN. (A) Effet de la variation en concentration nominale de fer pour 0.25/0.75 (PAN/PTCDA); (B) Effet de la variation en quantité de PAN pour une concentration nominale en fer de 3200 ppm.	134
Figure IV-46 Schéma moléculaire des 3 types de PTCDA modifié utilisés comme support carboné.	135
Figure IV-47 Courbe de polarisation obtenue pour différents catalyseurs à partir d'acétate de fer à une concentration de 3200 ppm en fer et complexé par différent type de phénantroline.	140
Tableau I-1 Production énergétique mondiale (en 2000) ^[1]	2
Tableau I-2 Différentes caractéristiques des piles à combustible.....	8
Tableau II-1 Utilisation du platine dans le monde de 1991 à 2001, indiqué en tonne ^{[30],[31]}	23
Tableau IV-1 Concentration en fer avant et après pyrolyse pour les échantillons de type I-Fe-Ac (série A) ^[87] .	73
Tableau IV-2 Concentration en fer avant et après pyrolyse des échantillons de type I-Fe-P.	77
Tableau IV-3 Abondance relative en % des ions $FeN_xC_y^+$ pour différentes températures de pyrolyse pour les catalyseurs II-Fe(0.2)-Ac.	95
Tableau IV-4 Abondance relative en % des ions $FeN_xC_y^+$ pour différentes températures de pyrolyse pour les catalyseurs II-Fe(0.2)-P.	99
Tableau IV-5 Abondance relative en % des ions $FeN_xC_y^+$ pour différentes températures de pyrolyse pour les catalyseurs II-Fe(2.0)-P.	101
Tableau IV-6 Abondance relative en % des ions $FeN_xC_y^+$ pour Cl-FeTMPP.	109
Tableau IV-7 Perte en fer par lavage à l'acide ou au peroxyde des différents échantillons.	125
Tableau IV-8 Concentration (ppm) du fer et du soufre de membrane de Nafion dans différentes conditions.	129
Tableau IV-9 Activité catalytique en EDR d'échantillons qui ont été rechargés plusieurs fois avec le même précurseur.	132
Tableau IV-10 Résultat EDR pour les échantillons avec comme support carboné le PAN.	133
Tableau IV-11 Activité catalytique mesurée par EDR des différents échantillons fabriqués à partir des trois types de PTCDA modifiés.	136

Tableau IV-12 Valeur de V_{pr} (EDR) pour différents catalyseurs à base d'acétate de fer à différentes concentrations en fer et avec différents agents complexants suivant une pyrolyse de type I. 138

Abréviations utilisées

AEM	Assemblage Électrode-Membrane
CoTMPP	Cobalt Tétra Méthoxy Phényle Porphyrine
Cl-FeTMPP	Fer Tétra Méthoxy Phényle Porphyrine
EDAR	Électrode à Disque-Anneau Rotatif
EDR	Électrode à Disque Rotatif
ERH	Électrode de Référence à Hydrogène
ESC	Électrode Standard à Calomel
PAN	PolyAcryloNitrile
PCA	Pile à Combustible Alcaline
PCAP	Pile à Combustible à Acide Phosphorique
PCCF	Pile à Combustible à Carbonate Fondu
PCEP	Pile à Combustible à Électrolyte Polymère
PCOS	Pile à Combustible à Oxyde Solide
PTCDA	Pérylène Tétracarboxylique dianhydride
P-PTCDA	PTCDA pyrolysé à 900 °C sous NH ₃ .
RPM	Rotation Par Minute
XPS	Spectroscopie de photo-électrons X (X-ray Photo-electron Spectroscopy)
ToF-SIMS	Spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)
uma	Unité de Masse Atomique

1^{ère} Partie

Introduction.

Au XXI^{ème} siècle, il sera nécessaire d’approvisionner abondamment le monde en énergie électrique. Les systèmes modernes de production d’électricité font appel à trois types d’énergie : les énergies fossiles, le nucléaire et les énergies renouvelables (centrale solaire, hydroélectricité, éolienne, pile à combustible,...). C’est la consommation d’énergie fossile qui est la plus importante. Elle génère plus de 85 % de la production d’électricité mondiale (Tableau I-1).

Tableau I-1 Production énergétique mondiale (en 2000) ^[1].

Type d’énergie		Production (1.055 10 ¹¹ MJ)
Énergies fossiles	Pétrole	154.28
	Gaz	90.5
	Charbon	94.22
Énergie Nucléaire		25.66
Énergies Renouvelables	Hydro	27.80
	Solaire, vent, bois,...	2.99
Total		397.40

Cette consommation d’électricité augmentera avec les années. Or, les stocks en énergies fossiles ne sont pas infinis sans compter la production de CO₂ engendrée par son utilisation. Chaque jour, 74 millions de barils de pétrole sont consommés dans le monde dont 39 millions sont utilisés pour le transport ^[1]. Pour pouvoir se passer de l’énergie fossile, il faut un système de production d’énergie électrique propre et peu onéreux. Plusieurs recherches ont donc été entreprises dans ce sens ^[2]. Un système propre de production d’énergie électrique est la pile à combustible. Elle permet de produire de l’électricité en consommant de l’hydrogène (élément le plus abondant sur terre, principalement sous forme d’eau) et de l’oxygène produisant ainsi de l’eau. Une pile à combustible peut, selon sa puissance, alimenter en énergie électrique toute une gamme de systèmes allant du téléphone portable en passant par la voiture jusqu’à un bâtiment. Toutefois, la pile à combustible est

encore onéreuse et elle utilise un combustible (l'hydrogène) pour lequel il est nécessaire de trouver des moyens de stockage et de distribution qui soient sécuritaires [3].

1. Historique de la pile à combustible.

La première pile à combustible a été inventée par William Grove en 1839 [4]. Après avoir effectué l'hydrolyse de l'eau, le chercheur et homme de loi britannique a observé l'apparition d'un courant provenant de la consommation de l'oxygène et de l'hydrogène produits. Sa pile est représentée à la Figure I-1.

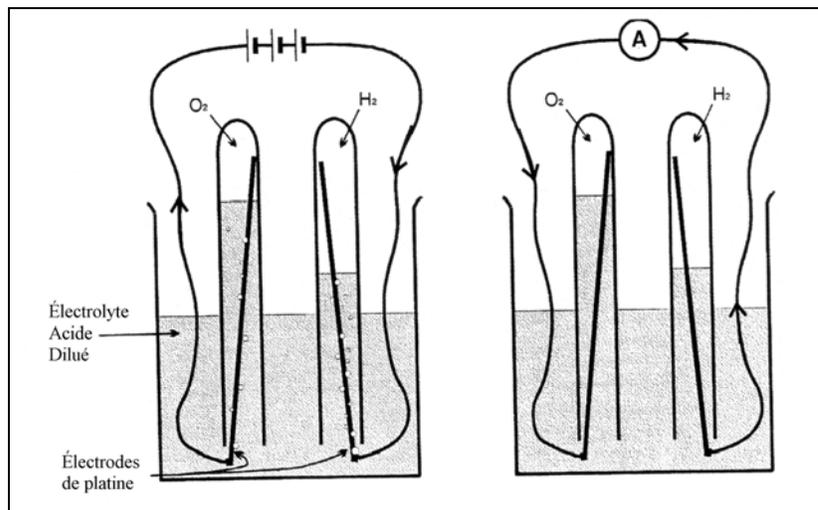


Figure I-1 Pile de William Grove [8].

Les différents types de pile à combustible ont commencé à être développés durant le début et le milieu du 20^{ème} siècle [5],[6],[7],[8].

- La **pile à combustible alcaline (PCA)** a été inventée par F.T. Bacon [9] dans les années 1940. Ce dernier a réalisé une pile d'une puissance de 5 kW et fonctionnant à 200 °C. La PCA fut utilisée pour les programmes Gemini et

Apollo par Pratt & Whitney. Elle continue à fonctionner à l'heure actuelle dans les navettes spatiales. Ces PCA sont fabriquées par International Fuel Cells ^[10]. Elles ont une puissance de 12 kW à une température de fonctionnement de 93 °C.

- La **pile à combustible à acide phosphorique (PCAP)** a commencé à être développée dans les années 60 sous l'impulsion des compagnies de gaz. À l'heure actuelle, c'est International Fuel Cells qui en est le principal constructeur avec la PC25, une pile d'une puissance de 200 kW.
- La **pile à combustible à carbonate fondu (PCCF)** a été introduite par G. H. J. Broers and J. A. A. Ketelaar dans les années 50 ^[12]. À l'heure actuelle, Hitachi, Mitsubishi, Electric Corp, Fuel Cell Energy sont actifs dans la recherche sur les PCCF. Fuel Energy produit des piles de 300 kW à 3 MW fonctionnant à une température de 400 °C
- La **pile à combustible à électrolyte polymère (PCEP)** a été inventée dans les années 50 par General Electric pour le programme Gemini. Elle utilisait une membrane en polystyrène sulfonée qui s'est avérée peu stable. Son développement a repris vigueur dans les années 60 grâce à l'apparition du Nafion[®] inventé par Dupont donnant ainsi à ce type de pile une membrane bien plus résistante à l'hydrolyse et à l'oxydation. À ses débuts, la quantité importante de platine nécessaire pour faire fonctionner cette pile ne la rendait pas très intéressante (plus de 4 g/cm²). Toutefois, dans les années 90 Ballard a réussi à construire une pile de bonne puissance (1.5 W/cm²) avec des quantités nettement plus faibles de platine (0.5 mg/cm²) ^[7]. Ballard fournit des piles de 68 kW pour le transport ainsi que des piles de 1 à 250 kW pour le stationnaire. Ces piles fonctionnent à la température de 80 °C.

- La **pile à combustible à oxyde solide (PCOS)** a été introduite par Westinghouse dans les années 60. À l'heure actuelle, des recherches sont menées par Siemens-Westinghouse, MIH (Japon) et Z-Tek pour avoir des PCOS avec des unités de cogénération pouvant amener le système à des rendements de conversion énergétique de l'ordre de 70 %. Ceci ne peut bien sur s'obtenir que par la co-génération, c'est à dire en utilisant les gaz en sortie de la pile qui sont à la température de la pile, pour faire tourner une turbine qui ajoutera un surplus d'énergie électrique, produite mécaniquement à l'énergie électrique produite électrochimiquement par la pile. Ce sont des piles pouvant fournir de 0.25 à 5 MW et qui fonctionnent à des températures de 600-1000 °C.

Les recherches sur les différents types de pile à combustible ont vraiment été accélérées dans les années 1980 et 1990. Plusieurs compagnies commercialisent actuellement des prototypes et le marché automobile prévoit l'utilisation commerciale des piles à électrolyte polymère pour les voitures d'ici 2005-2010.

2. Généralités.

A. Principes de base.

Une pile à combustible est semblable à une batterie par le fait qu'elle fournit de l'électricité par une réaction électrochimique. Mais une batterie s'arrête de fonctionner une fois que ses réactants, contenus à l'intérieur du boîtier, sont épuisés. Il faut alors un temps de recharge plus ou moins long pour pouvoir la réutiliser. La pile à combustible fonctionne tant qu'elle est alimentée en carburant et comburant. L'avantage de la pile à combustible sur la batterie vient du fait qu'il y est bien plus rapide de remplir un réservoir de carburant que de

recharger une batterie et il ne faut pas se soucier du comburant puisque c'est l'oxygène de l'air.

Le cœur d'une pile à combustible est composé de trois parties (Figure I-2) :

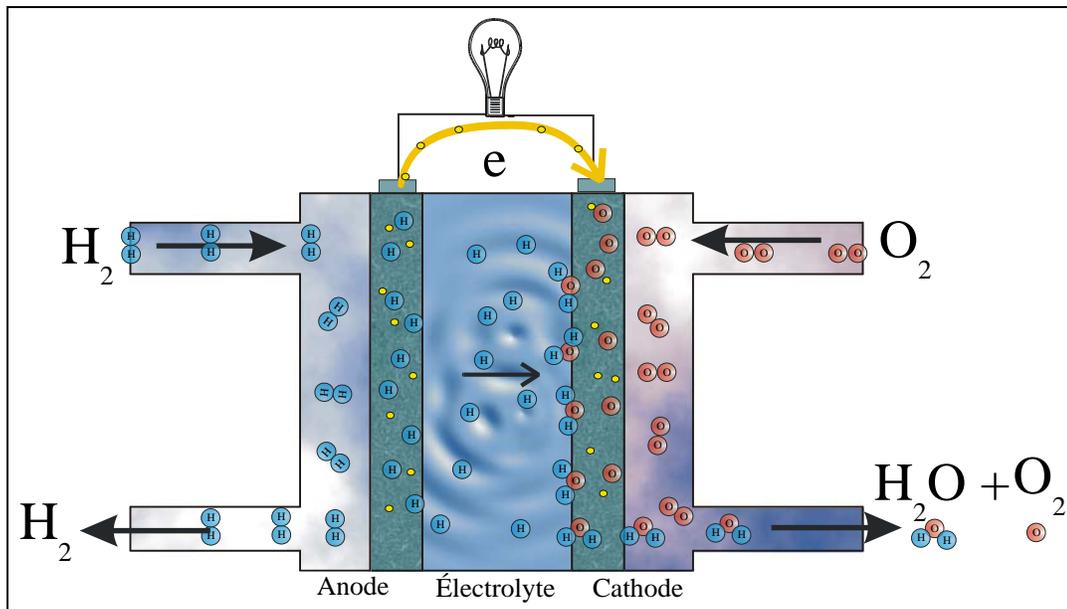
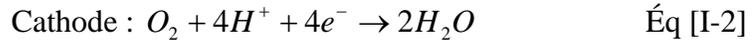


Figure I-2 Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène.

- Un électrolyte pour assurer le transport des ions d'une électrode à l'autre avec une conductivité ionique plus grande que 10^{-2} S/cm [7]. Il est impératif que l'électrolyte ne conduise pas les électrons.
- Une anode poreuse et une cathode poreuse où ont lieu respectivement les réactions d'oxydation de l'hydrogène (Éq I-1) et de réduction de l'oxygène (Éq I-2). Ces électrodes doivent aussi être de bons conducteurs d'électrons. Elles contiennent les catalyseurs assurant les réactions d'oxydation et de réduction. Ces catalyseurs sont choisis en fonction des conditions de fonctionnement de la pile (température, type d'électrolyte, type de gaz,...). En milieu acide, les deux réactions électrochimiques de la pile à hydrogène sont :



- Les plaques bipolaires assurent la distribution et l'évacuation des gaz le long des électrodes. Elles récoltent des électrons de l'anode pour les diriger sur le circuit externe en route vers la cathode. Le travail que fournit la pile est obtenu en harnachant le courant électrique du circuit externe entre l'anode et la cathode.

Une pile à combustible peut utiliser d'autres carburants que l'hydrogène comme, par exemple, le méthanol, le méthane, l'essence... Ces carburants peuvent être oxydés directement à l'anode ou bien passer d'abord par un système de reformage pour en générer l'hydrogène qui alimentera la pile. Le type d'alimentation dépend du type de pile et du type de carburant utilisé. L'alimentation directe est préférée. Cela économise sur le coût du reformeur, pour les piles à haute température de fonctionnement, puisqu'à ces hautes températures les réactions électrochimiques se déroulent plus facilement. Toutefois, passer à d'autres types de carburant induit des problèmes techniques supplémentaires et une augmentation du coût de la pile à combustible si un reformage externe est nécessaire. Cela a pour conséquence de diminuer l'efficacité de l'ensemble du système.

B. Avantages et désavantages des différents types de piles à combustible.

Il existe différents types de piles à combustible ^{[5],[6],[7],[8]}. Elles sont classées en général suivant le type d'électrolyte qui est utilisé (Tableau I-2). Chaque pile a des avantages et des inconvénients.

Tableau I-2 Différentes caractéristiques des piles à combustible.

	PCEP	PCA	PCAP	PCCF	PCOS
Électrolyte	Membrane échangeuse d'ions	KOH (85 %) ----- KOH (30-50 %)	H ₃ PO ₄ 100 % immobilisé dans SiC	divers carbonates alcalins retenus dans une matrice de LiAlO ₂	Y ₂ O ₃ stabilisé avec du ZrO ₂
Température (°C)	50-125	250 ----- <120	150-220	600-700	600-800 900-1000
Catalyseurs	Platine	Ni, Ag, oxyde métallique, métaux nobles	Platine	anode en nickel cathode en oxyde de nickel	Perovskites
Ions mobiles	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

- Pile à combustible à électrolyte polymère (PCEP).

Avantages : elle monte rapidement en température et de ce fait, elle est rapidement opérationnelle. De plus, elle peut fonctionner à de hautes densités de courant comparé aux autres piles. Les problèmes de corrosion sont diminués par l'électrolyte solide. C'est un système compact. Elle peut fonctionner avec des pressions différentes d'hydrogène et d'oxygène.

Désavantages : il y a la faible utilité de la chaleur produite. Le design de la pile est critique. Il doit permettre une bonne circulation de l'eau. Comme catalyseur, le platine est indispensable. Si un autre carburant que l'hydrogène est utilisé, il est nécessaire d'effectuer un reformage. Elle peut être alimentée directement par du méthanol. Mais que ce soit par reformage ou alimentation directe, il est nécessaire d'éliminer le CO à des concentrations inférieures à 10 ppm ou bien il faut utiliser des catalyseurs insensibles au CO.

- Pile à combustible alcaline (PCA).

Avantages : les catalyseurs qui peuvent être utilisés dans ces piles sont variés et la cinétique de réduction de oxygène est meilleure dans une solution alcaline que dans une solution acide ^[11].

Désavantages : H₂ et O₂ doivent être purs pour éviter toute présence de CO₂ qui réagit avec l'électrolyte pour former un composé solide le K₂CO₃ rendant la pile inopérante.

- Pile à combustible à acide phosphorique (PCAP).

Avantages : la chaleur produite peut être utilisée pour chauffer de l'eau ou de l'air, c'est un système moins complexe que les piles polymères ou alcalines.

Désavantages : si d'autres types de carburant que l'hydrogène doivent être utilisés, un reformage est toujours nécessaire. Il y a aussi une solidification de l'électrolyte en dessous de 45 °C et le fait que la pile ne puisse être laissée en circuit ouvert, ce qui corroderait les électrodes de carbone.

- Pile à combustible à carbonate fondu (PCCF).

Avantages : À des températures proches de 700 °C, ces piles peuvent utiliser le nickel comme catalyseur. Le CO devient un carburant et il y a suffisamment de chaleur produite pour effectuer de la cogénération.

Désavantages : Les carbonates fondus constituent un milieu extrêmement corrosif. Du CO₂ est nécessaire à la cathode pour former les ions carbonates qui assurent la conductivité de l'électrolyte.

- Pile à combustible à oxyde solide (PCOS).

Avantages : n'importe quel gaz hydrogéné peut être utilisé comme carburant dans ces piles. La cogénération est possible. L'utilisation d'un électrolyte solide entraîne peu de corrosion. Les PCOS à basse température, peuvent utiliser de l'acier inoxydable comme plaque bipolaire.

Désavantages : Les assemblages électrode-électrolyte étant des céramiques, ces piles sont sensibles aux chocs thermiques. Pour les PCOS à basses températures (600-800 °C) l'électrolyte à une conductivité basse ce qui nécessite la fabrication de films minces qui sont très fragiles.

C. Les paramètres d'une pile à combustible : Potentiel et efficacité.

Considérons une pile hydrogène/oxygène dont la réaction chimique globale est donnée par



Si le système est réversible, il doit y avoir un équilibre entre la variation de l'énergie libre de Gibbs et le travail électrique. Or, l'énergie libre de Gibbs est donnée par $\Delta G = G_{produit} - G_{réactant}$. L'énergie libre de Gibbs pour la réaction précitée est : $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ/mole}$ ^[13] (conditions standards : 25 °C, P = 0.1MPa). Pour une mole d'hydrogène, le travail électrique est donné par la charge multipliée par le voltage (E_0). Or pour oxyder une mole de H_2 , il faut échanger deux moles d'électrons, donc la charge échangée lors de la réaction précitée est : $-2Ne$, où N est le nombre d'Avogadro. La constante de Faraday est définie comme $F=Ne$. Donc, la charge échangée devient : $-2F$. Par conséquent, le travail électrique est : $-2FE_0$.

L'équation suivante est ainsi obtenue.

$$\Delta G^0 + 2FE_0 = 0 \quad \text{Éq [I-4]}$$

De cette équation découle le potentiel thermodynamique à l'équilibre à circuit ouvert.

$$E_0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} = 1.23 V \quad \text{Éq [I-5]}$$

Toutefois, ceci n'est valable que pour les conditions standards ; si le système se situe en dehors des conditions standards, il est nécessaire d'utiliser l'équation de Nernst ^[14] pour déterminer le potentiel thermodynamique.

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad \text{Éq [I-6]}$$

R est la constante des gaz et a leur activité. La valeur de E_{eq} constitue la valeur du potentiel à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le courant anodique est égal au courant cathodique.

Lorsque la pile débite du courant, la valeur de son potentiel est inférieure à la valeur donnée par l'équation de Nernst. Il faut alors tenir compte de différentes pertes irréversibles qui ont lieu ^[8] (Figure I-3) dans la pile à combustible. Ces pertes ont lieu sur toute la plage de courant mais certaines pertes spécifiques sont dominantes aux endroits indiqués sur la figure.

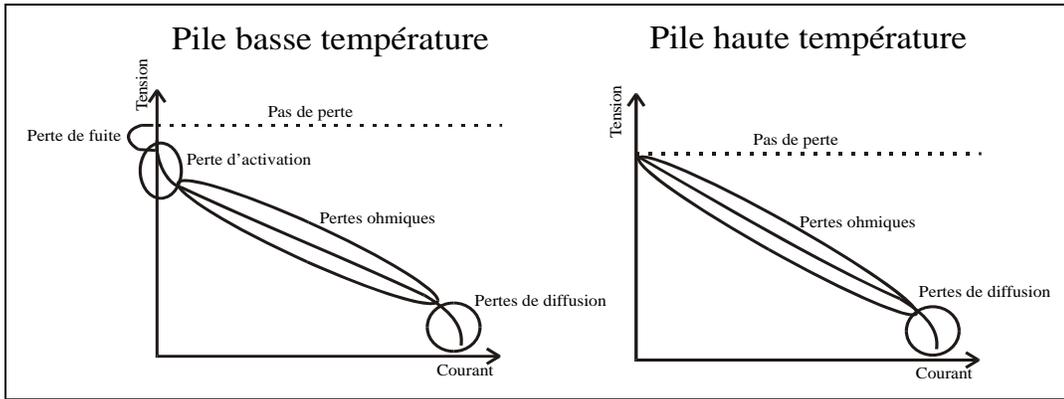


Figure I-3 Les différents types de perte pour les piles à combustible.

Une première perte est le surpotentiel d'activation qui provient de la cinétique de la réaction électrochimique aux électrodes. Cette perte est donnée par l'équation de Tafel ^[14], où i_0 est le courant d'échange et α une constante mécanistique comprise entre 0 et 1.

$$\eta_{act,anode} = \frac{RT}{\alpha_{anode} 4F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad \eta_{act,cath} = -\frac{RT}{\alpha_{cath} 4F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad \text{Éq [I-7]}$$

Sur du platine, $i_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ pour H_2 ^[16], $i_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ^[17] pour O_2 . Cette perte est plus importante pour la réduction de l'oxygène que pour l'oxydation de l'hydrogène. Elle peut être diminuée par l'augmentation de la température de la pile, des catalyseurs plus efficaces, une surface effective du catalyseur plus importante, l'augmentation de la concentration des réactants ou bien par une augmentation de la pression des réactants. Tous ces éléments ont pour effet d'augmenter la valeur de i_0 .

Une deuxième perte à considérer provient du courant de fuite (i_f). Il y a une petite partie de l'hydrogène qui fuit par diffusion à travers l'électrolyte vers la cathode où il est oxydé. Cela peut être comparé à un courant interne de la pile. Pour une PCEP avec une membrane de $100 \mu\text{m}$ cela correspond à $1\text{-}10 \text{ mA/cm}^2$ ^[15]. Cette perte amène à considérer non plus i comme courant, mais $i+i_f$. C'est une perte surtout présente pour les piles basses

températures, car une augmentation de la température augmente la valeur de i_0 réduisant ainsi l'importance de cette perte.

Une troisième perte à considérer est la perte ohmique due à la résistance au flux d'ions qui traversent l'électrolyte et à la résistance électrique aux électrodes. Elle est donnée par le potentiel suivant.

$$\eta_{ohm} = R(i + i_f) \quad \text{Éq[I-8]}$$

Une dernière perte à prendre en compte est la perte de concentration. Elle est due au fait qu'aux courants élevés les réactants n'arrivent pas aussi vite aux électrodes qu'ils y sont consommés. Cela se traduit par une surtension due à la diffusion, qui est exprimée par l'équation suivante, où i_l est le courant limite.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i + i_f}{i_l} \right) \quad \text{Éq [I-9]}$$

Le potentiel de la pile en fonctionnement est donc donné par le potentiel de l'équation de Nernst moins les pertes.

$$E_{pile} = E_{eq} - |\eta_{act}| - |\eta_{conc}| - R(i + i_f) \quad \text{Éq [I-10]}$$

Quelle est l'efficacité d'une pile à combustible ? L'efficacité est définie comme le rapport entre l'énergie utile (ΔG) et la variation d'enthalpie (ΔH) de la réaction. Dans des conditions standards et s'il y a production d'eau liquide à partir de l'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène, la pile idéale a une efficacité de 83 % à 25 °C.

$$\eta_{eff,ideal} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H} = \frac{-237.1}{-285.8} = 0.83. \quad \text{Éq [I-11]}$$

Cette efficacité est aussi dépendante de la température puisque $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Sur la Figure I-4, l'efficacité idéale, calculée à partir des valeurs de ΔH et ΔG donnée par le CRC [18] de la pile H₂-O₂, est tracée par rapport à l'efficacité d'un moteur thermique donnée par le cycle de Carnot ($T_2 = 50$ °C). Nous voyons qu'il faut distinguer le fait que la pile produit de l'eau sous forme liquide ($\Delta H = -285.8$ kJ/mole) ou sous forme gazeuse ($\Delta H = -241.83$ kJ/mole). La pile à combustible est plus efficace que le moteur thermique jusqu'à une température de 900 °C.

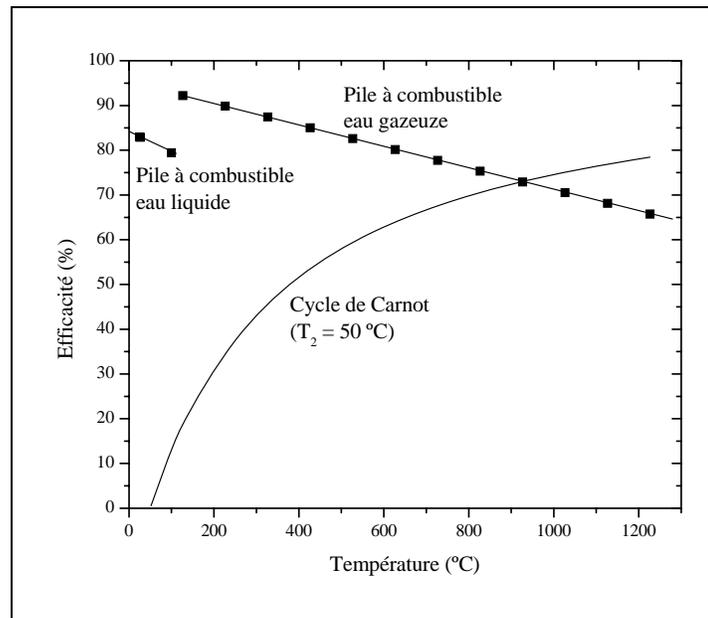


Figure I-4 Efficacité de la pile par rapport au cycle de Carnot en fonction de la température de fonctionnement¹.

¹ La courbe d'efficacité pour la pile à combustible est différente de celle que l'on peut trouver dans le livre Krodesch et Simader [4] et Larminie et Dicks [8]. La courbe dans ces deux livres est erronée.

En fonctionnement, la pile n'a pas un comportement idéal. Nous venons de voir qu'il y a des pertes. L'efficacité est donnée par

$$\eta_{eff} = \frac{\Delta G}{\Delta H} E_{pile} \quad \text{Éq [I-12]}$$

En utilisant l'équation 12 et 5, nous obtenons

$$\eta_{eff} = \frac{\Delta G}{\Delta G^0/0.83} = \frac{E_{pile} \cdot 0.83}{E_0} = 0.675 E_{pile} \quad \text{Éq [I-13]}$$

De plus, il faut tenir compte de deux autres facteurs en faveur de la pile à combustible. Le premier est que l'énergie électrique est plus facilement utilisable que la chaleur. Ensuite, pour les piles hautes températures, la cogénération peut être utilisée ce qui permet d'augmenter l'efficacité de la pile. La Figure I-5 est alors obtenue. Nous pouvons y observer que la pile à combustible est un système de production d'électricité avec les meilleurs rendements, quelle que soit sa puissance comparée aux autres systèmes thermiques

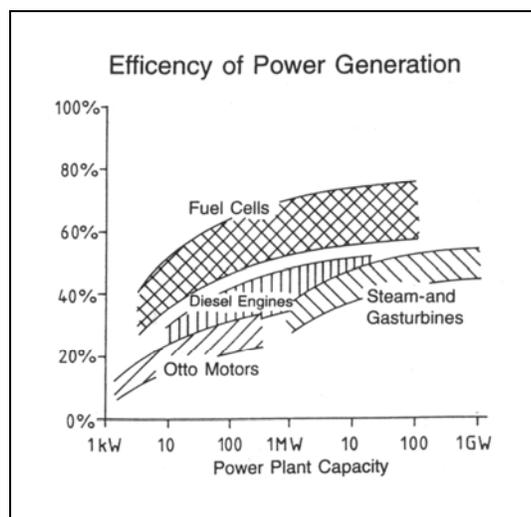


Figure I-5 Efficacité de la pile à combustible et des différents systèmes producteurs d'énergie en fonction de la puissance qu'ils produisent ^[5].

D. Les utilisations de la pile à combustible.

La pile à combustible est un système dont l'efficacité est supérieure à celle d'un moteur à combustion. Dans une pile à combustible, il y a de peu de pièces mécaniques en mouvement et par ce fait, il y a peu d'usure. C'est aussi un système assez silencieux. Un autre avantage non négligeable de la pile est sa faible émission de polluants et, si les gaz utilisés ne sont qu'hydrogène et oxygène, la seule production est de l'eau. Donc, la pile à combustible est un système de production électrique qui respecte l'environnement. Comme l'efficacité d'une pile à combustible est peu affectée par sa taille, nous pouvons trouver des systèmes efficaces qui délivrent de 1 W à plusieurs kW (Figure I-6), ce qui devrait lui permettre d'envahir toutes les strates de puissance du marché.

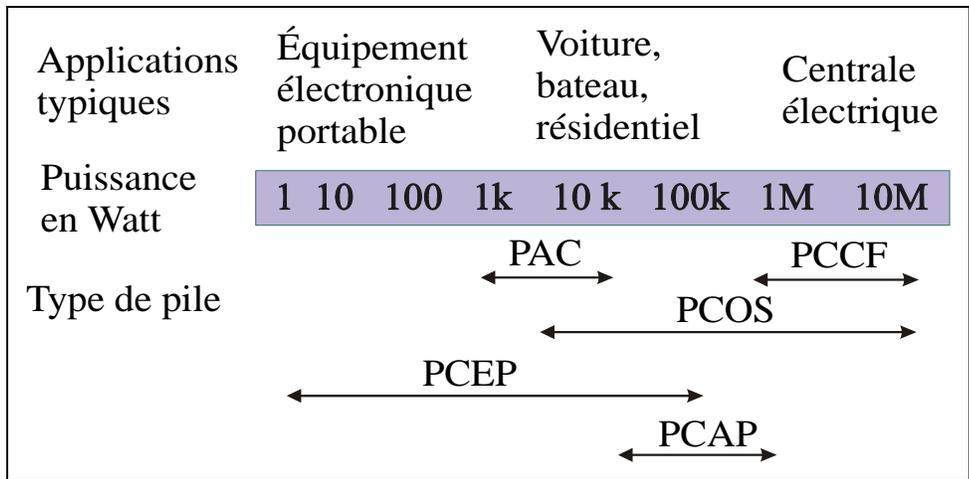


Figure I-6 Utilisation des différentes piles à combustible en fonction de la puissance qu'elles délivrent.

Le marché de la pile à combustible peut être divisé en trois classes : portable, automobile et stationnaire [6],[8],[19]. Pour les applications stationnaires, il y a l'alimentation collective allant de 200 kW au MW ou individuelle de 2 à 10 kW. Les recherches tendent à obtenir une pile dont le coût serait inférieur à 500 \$/kW avec une durée de vie de 50000 heures. Un exemple de pile stationnaire est la PCAP PC-25 de 200 kW fabriquée par

International Fuel Cell Corporation (IFC) (Figure I-7). Ces piles sont installées depuis le début des années 90. Il y en a 120 en fonctionnement dans le monde totalisant ensemble plus de 5 millions d'heures de fonctionnement ^[10].



Figure I-7 PCAP de IFC.

Les piles à combustible peuvent aussi être utilisées pour alimenter le moteur électrique d'une voiture, bus, sous-marin ou navire. Pour l'automobile, l'industrie recherche des coûts de construction inférieurs à 50 \$/kW avec une durée de vie de 5000 heures. Le type de pile utilisé est la PCEP. Ballard avec Mercedes-Benz fabrique une PCEP pouvant aller dans une voiture : la NECAR 4. C'est une voiture ayant une autonomie de 450 km avec une vitesse de pointe 140 km/h (Figure I-8). La pile qui l'alimente a une puissance de 75 kW.



Figure I-8 Nekar 4 de Mercedes avec Ballard.

Des piles à combustible sont aussi utilisées par la NASA pour la navette spatiale, ce sont des piles alcalines d'une puissance de 12 kW.

Actuellement, les appareils portables (téléphone et ordinateur) sont limités par l'autonomie de leurs batteries. Des recherches (Motorola, Manhattan Scientifics) sont donc entreprises pour incorporer ces micro piles à combustible dans les portables. C'est un marché important, car fin 1999 à travers le monde il y a 300 millions de téléphones portables vendus et 640 millions prévus en 2005; pour les ordinateurs portables, c'est 18 millions d'unités vendues fin 1999 et 40 millions prévues en 2005. Toutefois comme un appareil portable a une puissance qui varie de quelques milliwatts à plusieurs watts, il devient difficile d'utiliser la pile seule, car de telles variations de puissance impliqueraient de grandes variations sur le débit des gaz à la pile, ce qui est difficile à gérer sur ce type de pile. C'est pourquoi les appareils portables utiliseraient un système hybride : pile à combustible et batterie. La pile à combustible servirait à fournir un courant de base pour recharger la batterie et la batterie servirait à fournir le courant lors des pics de demande. Le tout est de bien doser le courant de la pile en fonction du nombre et de la durée des pics de consommation pour utiliser la pile à son maximum de puissance.

Toutefois, ces systèmes restent encore onéreux pour pouvoir rivaliser ou même remplacer les systèmes actuels de production de l'électricité. Un autre problème est de réaliser tout un système de distribution sécurisé de l'hydrogène pour l'alimentation des piles en combustible. Ce problème peut être évité par l'utilisation du méthanol comme carburant. Ce dernier peut profiter du système de distribution de l'essence, mais la contrepartie est une production de CO₂ lors du reformage du méthanol. Il ne faut pas oublier non plus la toxicité de cet alcool.

3. Les piles à combustible à électrolyte polymère.

La PCEP est développée principalement pour servir de source d'électricité pour une voiture ou une maison. Son avantage vient de sa faible température de fonctionnement et son électrolyte solide (~100 µm) qui permet sa compacité, en facilite la construction et permet l'utilisation de pressions différentes entre l'hydrogène et l'oxygène.

Pour une PCEP, les plaques bipolaires sont généralement en graphite; les électrodes sont en tissus ou papier de carbone sur lesquels sont déposés les catalyseurs, en général du platine; la membrane la plus utilisée actuellement est un polymère fluoré (de type Nafion développé par Dupont) avec des groupements SO₃H qui assurent le transport des ions H⁺ mais non celui des électrons.

Les recherches ^{[7],[10],[21]} concernant la pile à combustible se concentrent sur chacun de ces éléments en vue principalement de réduire le coût de la pile qui est encore trop élevé. Actuellement, les coûts sont de 3000 à 10000 US \$/kW ^{[10],[20]} alors que les coûts recherchés sont inférieurs à 50 US \$/kW pour des applications mobiles et 500 US \$/kW pour des applications stationnaires ^[21]. Il y a plusieurs sujets de recherche concernant chacun des éléments d'une PCEP.

Les plaques bipolaires sont fabriquées en graphite, car il est nécessaire d'avoir un matériau résistant à la corrosion puisque la pile a un pH compris entre 0 et 1 ^[15]. Les traitements nécessaires pour y graver les canaux de distribution et rendre ensuite ces plaques imperméables au gaz en augmentent considérablement le coût. D'autres types de plaque bipolaire sont donc en cours de développement. Elles seraient produites avec des polymères mélangés avec du graphite ou bien construites avec des plaques d'acier recouvertes de carbone ^[22].

Pour la membrane, le polymère principalement utilisé est le Nafion[®] (Figure I-9). C'est un polymère possédant une bonne résistance mécanique, thermique et chimique et il est bon conducteur ionique lorsqu'il est humidifié. Les ions hydronium circulent dans un réseau d'îlots aqueux reliés entre eux par des canaux. Le problème de cette membrane est son prix élevé et sa perméabilité au méthanol ^[23] qui en diffusant de l'anode à la cathode à travers la membrane vient s'y oxyder et réduit ainsi l'efficacité de la pile. Des recherches sont donc entreprises pour remplacer cette membrane par d'autres types de membranes moins chères et moins perméables au méthanol ^{[24],[25]}.

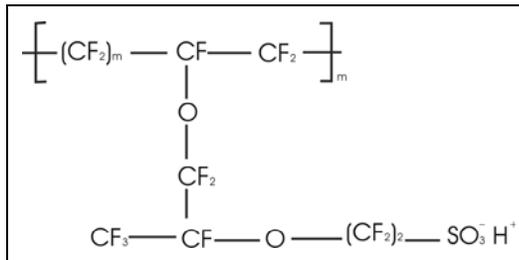


Figure I-9 Formule chimique du Nafion.

Pour les électrodes, elles sont constituées d'un tissu ou d'un papier contenant des fibres de carbone dont un côté est rendu hydrophobe par du téflon. Le catalyseur est déposé sur l'autre côté. Ce dernier est en général du platine à 20 % en poids supporté par un noir de carbone, Vulcan[®] par exemple, qui possède une bonne conductivité électrique et une bonne résistance chimique ^{[26],[27]}. Du côté anode, les recherches ont pour but de développer des

catalyseurs résistant au CO comme un alliage platine-ruthénium ^[28]. Elles visent aussi à diminuer la quantité de platine ^[29] sans compromettre la performance. Pour le côté cathode, les recherches portent sur des catalyseurs sans platine et qui n'oxyderaient pas le méthanol.

2^{ème} Partie.

Problématiques.

La réduction de l'oxygène.

Cette thèse concerne l'étude de catalyseurs non-nobles pour la réduction de l'oxygène en pile à combustible à électrolyte polymère. Aujourd'hui, toutes les PCEP utilisent le platine à la cathode car c'est un métal noble pouvant résister au pH acide de la pile et c'est aussi un bon catalyseur. Mais le platine est un élément rare et cher. À titre d'exemple, son utilisation sur 10 ans est représentée au Tableau II-1. Les deux plus grands consommateurs de platine sont l'industrie automobile avec le pot catalytique des voitures et la bijouterie. L'augmentation de la demande de platine pour l'industrie automobile est due à des normes antipollution de plus en plus strictes et à l'augmentation du parc automobile en voiture diesel dont le pot catalytique n'utilise que du platine. L'augmentation en bijouterie est due à une demande importante en Chine. Les piles à combustible n'utilisent pour le moment que 2 % du platine pour les applications électriques, le reste entrant principalement dans la fabrication des disques durs. Une forte augmentation des besoins en Pt est attendue si les piles à combustible de type PCEP se généralisent.

Tableau II-1 Utilisation du platine dans le monde de 1991 à 2001, indiqué en tonne ^{[30],[31]}.

	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Approvisionnement	129.38	118.80	136.53	140.88	155.19	154.88	154.26	167.94	151.46	164.52	182.25
Demande par application	125.96	118.65	126.42	142.44	150.52	154.26	159.54	167.01	173.85	176.65	191.27
Pot Catalytique (brut)	48.67	48.21	52.40	58.16	57.54	58.47	56.91	55.98	50.07	58.78	78.37
Pot Catalytique (recupération)	-6.38	-7.15	-7.93	-9.02	-9.95	-10.89	-11.51	-12.60	-13.06	-14.62	-16.17
Chimique	7.46	6.69	5.60	5.91	6.69	7.15	7.31	8.71	9.95	9.17	9.02
Électrique	5.44	5.13	5.13	5.75	7.46	8.55	9.49	9.33	11.51	14.15	11.97
Verre	3.73	2.49	2.49	4.98	7.00	7.93	8.24	6.84	6.22	7.93	8.86
Investissement	12.91	7.93	9.49	12.28	10.73	7.46	7.46	9.80	5.60	-1.87	2.49
Bijouterie	45.72	46.96	50.23	54.11	56.29	61.89	67.18	75.57	89.57	88.01	79.31
Pétrole	4.67	3.73	3.27	2.80	3.73	5.75	5.29	3.89	3.58	3.42	3.89
Autre	3.73	4.67	5.75	7.46	11.04	7.93	9.17	9.49	10.42	11.66	13.53
Demande par région	125.96	118.65	126.42	142.44	150.52	154.26	159.54	167.01	173.85	176.65	191.27
Europe	24.41	26.75	27.83	29.08	27.37	26.12	27.21	28.30	30.94	35.77	46.34
Japon	63.76	58.16	61.42	66.71	68.89	62.36	58.62	55.82	56.60	43.85	38.88
Amérique du Nord	25.35	21.93	23.64	29.23	31.57	36.70	38.88	41.21	33.59	38.10	39.96
Reste du monde	12.44	11.82	13.53	17.42	22.70	29.08	34.83	41.67	52.71	58.93	66.09

Pour essayer de remplacer le platine du côté cathode, il faut se tourner vers des catalyseurs utilisant un métal non noble de transition comme le chrome, le fer, le cobalt...

Ces catalyseurs sont fabriqués par la pyrolyse du mélange d'un noir de carbone avec le précurseur du métal. L'objectif de cette thèse est d'obtenir des informations permettant la détermination de la structure chimique du site ou des sites catalytiques de ces catalyseurs.

1. Généralités.

À cause de la bonne stabilité de la molécule d'oxygène induite par sa double liaison, la réduction de l'oxygène dispose d'un grand surpotentiel d'activation bien que cette réaction soit favorisée par la thermodynamique (ΔG est négatif). En effet, il y a quatre électrons 2p de plus dans les orbitales liantes qu'anti-liantes (Figure II-1), et une énergie de 494 kJ/mole est nécessaire pour briser la molécule. Quand la réduction de la molécule d'oxygène commence, il y a ajout d'électrons sur les orbitales anti-liantes ce qui accroît la distance O-O de la molécule et ainsi affaiblit la liaison moléculaire. Une fois le transfert complet effectué, il y a rupture de la liaison.

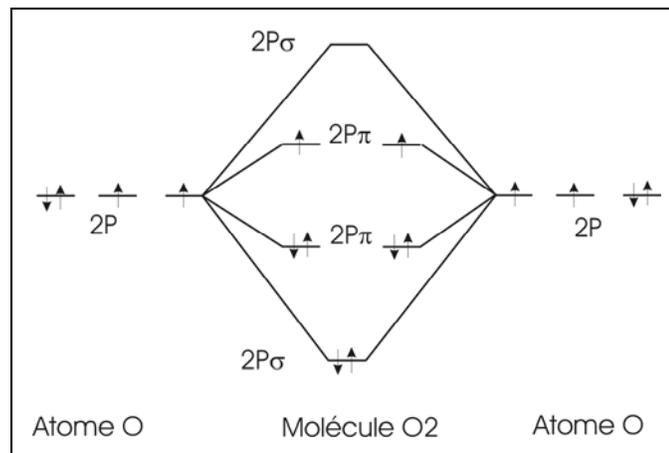


Figure II-1 Schéma des niveaux énergétiques 2p de l'atome d'oxygène et de la molécule d'oxygène.

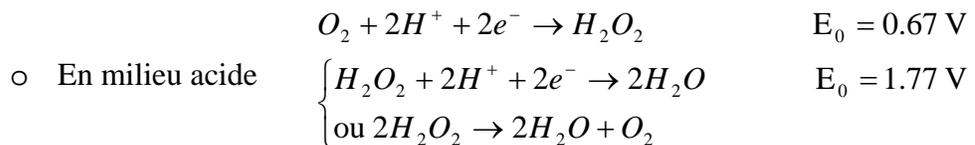
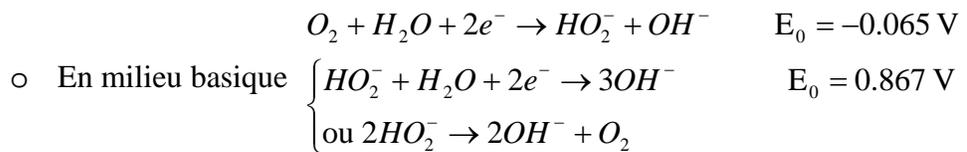
La cinétique et les mécanismes de réduction de l'oxygène sont fonction de plusieurs paramètres (type de catalyseur, type d'électrode, électrolyte,...) ce qui les rendent assez variés ^{[32],[33]}.

La réduction de l'oxygène, dans un électrolyte aqueux, peut se produire suivant deux schémas ^[34] qui se distinguent par le nombre d'électrons échangés. Les potentiels sont donnés vs ENH (électrode N à hydrogène)

- Un schéma direct à 4 électrons.



- Un schéma indirect à deux électrons impliquant la formation de peroxyde.



Le schéma à quatre électrons est dominant pour les métaux nobles et certains macrocycles avec des métaux de transition. Le schéma à deux électrons se retrouve plus pour les carbones, l'or et certains autres macrocycles avec métaux de transition. En pile à combustible, ce qui est recherché est plutôt un échange à quatre électrons, car un échange à deux électrons implique un potentiel plus bas (0.67 V en milieu acide) et le peroxyde

d'hydrogène formé peut affecter la durée de vie de la pile en s'attaquant aussi bien aux électrodes qu'à la membrane.

Yeager ^[35] propose trois configurations pour la manière dont l'oxygène se place sur le catalyseur (Figure II-2). La première (A) est le modèle de Griffith, la deuxième (B) est le modèle de Pauling et la troisième (C) est le modèle dit « du pont ». À chacun de ces modèles peut être associé un type de catalyseur. Les complexes pyramidaux carrés de cobalt ou de fer sont associés aux modèles (A) et (B). La plupart des métaux de transition et les carbones sont associés au modèle (B). Le platine et la porphyrine de cobalt face à face sont associés au modèle (C).

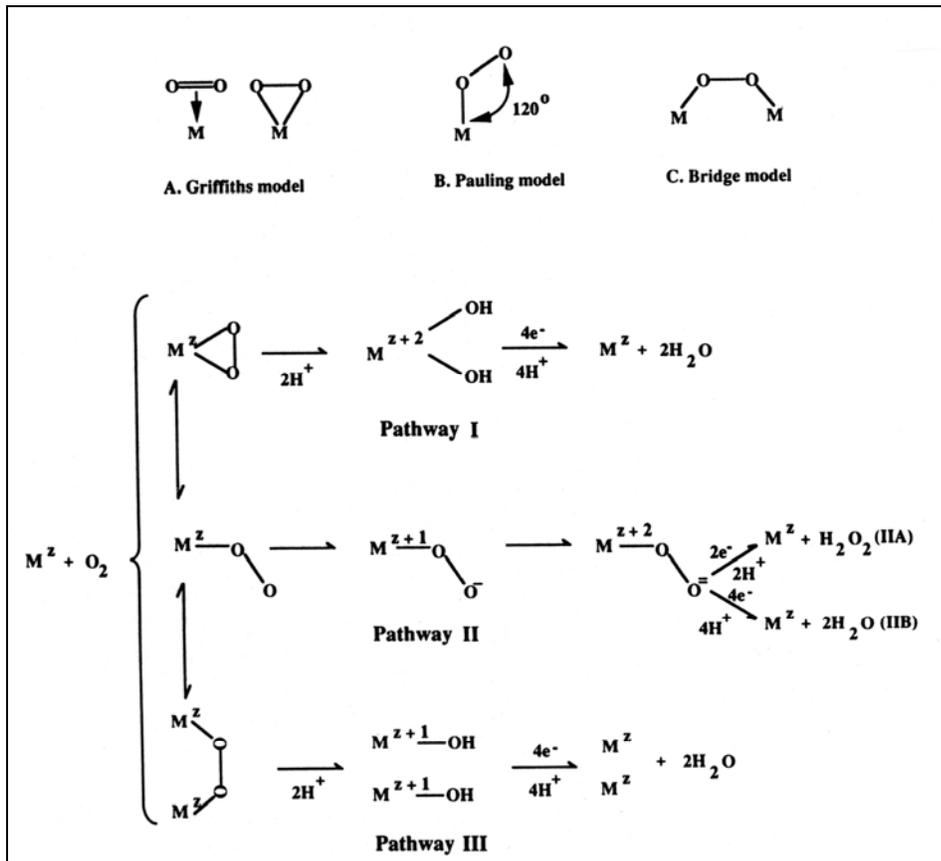


Figure II-2 Schéma pour la réduction de l'oxygène proposé par Yeager ^[35].

2. Le platine.

Le platine métallique est le catalyseur actuellement employé pour la réduction de l'oxygène en pile à combustible, car il répond aux trois critères essentiels pour obtenir une bonne catalyse :

- Bonne conductivité électrique.
- Résistance au milieu corrosif de la pile.
- Bonne catalyse à basse température (<100 °C).

La réduction de l'oxygène sur le platine est une réaction complexe opérant par l'entremise de plusieurs intermédiaires et par ce fait, elle n'est pas encore complètement résolue ^[33]. Les modèles supposent en général une adsorption de type pont avec un mouvement des électrons des orbitales σ et π de la molécule O_2 vers l'orbitale d du platine et un contre-transfert d'électrons des orbitales d du platine vers l'orbitale anti-liante π^* de la molécule d'oxygène. Il y a ainsi un allongement de la liaison de la molécule d'oxygène menant à sa dissociation. L'ajout de protons et d'électrons sur l'atome d'oxygène conduit à la formation d'eau.

Le platine a été utilisé sous plusieurs formes ^{[32],[15]}. La première, apparue dans les années 60, est tout simplement l'utilisation d'une poudre de platine pur ^[36] qui est appelée noir de platine. Cette poudre possède une surface spécifique de 20 à 25 m^2/g avec un diamètre moyen de particules de 120 Å ^[37]. Le volume de cette sphère est $9.05 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$. Si nous retirons la première monocouche (rayon covalent de 1.29 Å), nous obtenons une sphère 117.42 Å qui contient le platine qui n'est pas en surface et qui a un volume de $2.7 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$. Le volume de platine en surface nous est donc donné par le volume de la grosse sphère moins celui de la petite soit $1.12 \cdot 10^5 \text{ Å}^3$. Nous avons donc 12 % du platine en surface. Il est alors nécessaire de déposer 4 mg/cm^2 ^[38] de platine sur une surface d'électrode pour obtenir une bonne activité catalytique en pile.

Pour pouvoir diminuer cette quantité de platine, durant les années 80 est apparu le platine supporté sur du noir de carbone possédant une grande surface spécifique ^{[39],[40]}. En général, ces catalyseurs sont composés de Pt à 20 % en poids. Une telle quantité de platine est nécessaire afin d'obtenir une quantité suffisante de platine en contact avec l'électrolyte. La taille des particules de Pt est de 30 Å avec une surface active dépassant les 100 m²/g. Par cette méthode, la quantité de platine est réduite à 0.4 mg/cm², voire 0.1 mg/cm² ^[41]. Deux méthodes peuvent être utilisées pour déposer le catalyseur de façon à obtenir le plus de catalyseur possible en contact avec l'électrolyte. La méthode traditionnelle est le mélange du catalyseur avec une solution de Nafion, de façon à obtenir un contact intime entre le Pt et le Nafion. Cette solution est ensuite déposée sur le tissu (papier) de carbone. Le Nafion assure le maintien du catalyseur sur l'électrode et permet au proton provenant de la membrane d'arriver jusqu'au platine.

Dans la méthode traditionnelle, une amélioration de l'activité catalytique peut être obtenue si le dépôt du catalyseur s'effectue directement sur la membrane ^[15].

Une autre technique ^[37] consiste à fabriquer l'assemblage membrane électrode (AEM) ne contenant que le carbone et de tremper l'AEM dans un bain de platine et d'électrodeposer celui-ci. Cette méthode permet d'atteindre des quantités de 0.05 mgPt/cm².

Le platine peut aussi être déposé par pulvérisation cathodique (sputtering) sur la membrane ^{[42],[43]} permettant d'atteindre des quantités encore plus faibles de platine allant jusqu'à 0.04 mg/cm².

Une réduction électrochimique encore meilleure de l'oxygène peut être obtenue si des alliages de platine (FePt, PtMn, PtNi, PtCr,...) sont utilisés ^[26]. Le pourquoi de cette amélioration n'est pas encore connue. Il existe cependant plusieurs hypothèses dont rendre le platine plus rugueux (augmentation de la surface spécifique), une orientation

cristalline préférentielle, un effet électronique, un changement de la distance Pt-Pt ou un changement de l'adsorption de la molécule d'oxygène.

3. Les métaux de transition.

A. Les chélates non pyrolysés.

Plusieurs recherches ont été entreprises en vue de remplacer le platine par un matériau moins cher. Elles sont basées sur le biomimétisme. Pour pouvoir réduire l'oxygène, la cellule vivante utilise des métalloporphyrines couplées à des protéines spécifiques ^[44]. Toutefois, reproduire un tel site catalytique aérobie en pile à combustible est assez difficile. Les recherches se sont alors orientées vers des molécules de même type (porphyrine, phthalocyanine,...) (Figure II-3). C'est Jasinski qui le premier a montré les propriétés de réduction de l'oxygène par de telles molécules. Cette démonstration s'est faite avec la phthalocyanine de cobalt ^[45]. Ces molécules doivent être adsorbées sur du carbone de grande surface spécifique, qui assure la conductivité électrique. Mais cela peut poser des problèmes; il peut y avoir désorption ou une adsorption non uniforme ou l'orientation de la molécule et du support peuvent être différentes. Tout ceci a de l'influence sur l'activité catalytique puisque c'est la façon dont la molécule d'oxygène interagit avec le métal qui détermine l'activité catalytique.

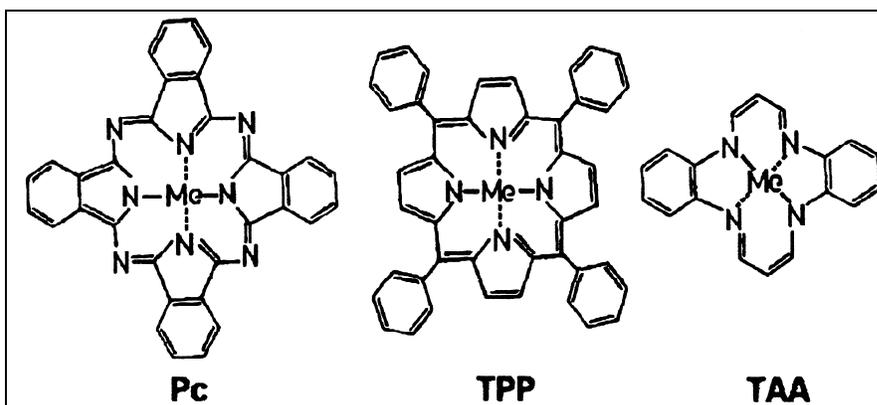


Figure II-3 Structure de la phthalocyanine (Pc), tétraphényleporphyrine (TPP) et du tétraazaannulène (TAA).

Le phénomène d'adsorption de l'oxygène sur les chélate est très complexe et il dépend de l'interaction entre les orbitales d du métal et les orbitales liantes et anti-liantes de la molécule d'oxygène ^[46]. La molécule d'oxygène peut prendre, dépendamment du chélate, deux types de configuration. S'il n'y a qu'un seul chélate, la molécule d'oxygène interagit avec le N₄-métal pour former une liaison selon le modèle de Pauling ^{[46],[47]} ; par contre, si c'est un système de chélate face à face, c'est une liaison de type pont ^[48].

Pour pouvoir expliquer la réduction de l'oxygène sur des macrocycles, Randin ^[49] et Beck ^[50] ont proposé le concept de catalyse redox : la molécule d'oxygène s'adsorbe sur le métal ce qui oxyde celui-ci et réduit partiellement l'oxygène. Nous avons ainsi les schémas ^[51] suivants





C'est la réaction d'oxydo-réduction qui est déterminante dans l'activité du catalyseur. Van Veen et al ^{[52],[53]}, utilisant des phthalocyanines ou des porphyrines avec différents métaux, ont montré qu'une courbe de type volcan relie le potentiel redox des molécules et leurs activités catalytiques. Toutefois, pour des phthalocyanines de cobalt, Zagal et al ^[54] montrent un comportement de type linéaire.

De tous les macrocycles analysés, ce sont ceux à base de fer ou de cobalt qui montrent les activités catalytiques les plus grandes. La réduction de l'oxygène par ces chélates produit de l'eau ou du peroxyde selon la structure du chélate et le potentiel appliqué pour la réduction. Il y a production de peroxyde principalement pour celle avec du cobalt ^[55] mais de l'eau est produite par les porphyrines de cobalt face à face ^[48]; un polythiophène de cobalt produira aussi de l'eau ^[56]. Les chélates à base de fer produisent généralement de l'eau lors de la réduction de l'oxygène, mais du peroxyde peut apparaître en fonction du potentiel de réduction ^[57] et la molécule est aussi capable de réduire le peroxyde ^[58]. Toutefois, ces molécules sont attaquées en présence de peroxyde ^[59].

B. Les chélates pyrolysés.

Malheureusement, les chélates ne peuvent être utilisés tels quels en milieu acide. Ils ne sont pas stables et une dégradation de la molécule a lieu rapidement. Jahnke et al ont été les premiers à montrer qu'une pyrolyse améliore la stabilité du catalyseur ^[60]. Les pyrolyses s'effectuent sous argon ou NH₃ et les températures varient entre 100 et 1000 °C. L'activité catalytique augmente avec la température pour atteindre un maximum entre 600 et 800 °C selon le type de support utilisé et le type de pyrolyse. Il faut noter que l'activité catalytique et la stabilité de ces molécules n'égalent pas celles du platine.

Il y a plusieurs modèles pour expliquer le type de catalyseurs obtenus après traitement thermique avec pour chacun des modèles son domaine de validité.

I. Dispersion des molécules.

Ce modèle a été proposé par le groupe de Van der Putten et al ^[61]. L'augmentation de l'activité serait due à une meilleure dispersion du chélate en compétition avec sa destruction par la pyrolyse. Cette meilleure dispersion s'effectuerait par la sublimation et la réadsorption ^[62] du chélate ou bien il y a lieu une physisorption du chélate sur le support en lieu et place d'une chimisorption ^[63] du chélate sur le support. Toutefois, ce modèle n'explique pas pourquoi la stabilité est meilleure par rapport aux chélates non pyrolysés. Il semble qu'il soit valable tant que le chélate ne s'est pas décomposé. Donc, c'est un modèle pour des températures inférieures à 200 °C. Au-delà de cette température, il commence à y avoir une décomposition partielle du chélate qui se décompose complètement vers les 400 °C ^{[64],[65]}.

II. Formation de sites carbonés sans présence de métal.

Wiesener et al ^[66] suppose la formation d'un site catalytique sans métal composé uniquement d'éléments carbonés. Il a comparé des catalyseurs obtenus à partir de chélates à base d'ions métalliques avec des catalyseurs obtenus à partir des chélates sans ions métalliques. Il a trouvé pour le précurseur avec un ion métallique, un maximum d'activité pour une température de pyrolyse de 600 °C. Tandis que pour les catalyseurs obtenus à partir des chélates sans ions métalliques, la meilleure activité se présente pour une température de pyrolyse de 1000 °C. Les activités catalytiques sont semblables pour les deux types de catalyseur. Il a observé pour les deux cas l'apparition d'une nouvelle phase carbonée, pour le premier type vers 600 °C et vers 1000 °C pour le deuxième. Il en a déduit que le métal aide à la formation de cette phase à plus basse température. Mais plus

tard, il est apparu que c'est la présence de particules métalliques dans le carbone utilisé qui est la cause de l'activité des catalyseurs de deuxième type ^[67]. Une pyrolyse avec un support carboné purifié ne donne aucune activité catalytique. Et donc, la phase carbonée doit être exclue comme site catalytique.

Biloul et al ^[68] et Gouerec et al ^[69] ont proposé un site actif qui ne contiendrait que de l'azote et du carbone. Ils suggèrent un mécanisme basé sur l'état d'oxydation de l'azote. Toutefois, le mécanisme proposé pour la réduction de l'oxygène n'implique pas la formation de peroxyde et leurs catalyseurs sont producteurs de peroxyde.

III. Polymérisation du chélate.

Ce modèle est proposé par Jahnke et al ^[60]. Il suppose qu'une polymérisation du chélate a lieu lors de la pyrolyse, le polymère ayant une meilleure activité catalytique que le monomère ^[62]. Cette polymérisation rendrait l'ensemble plus résistant dans la pile à combustible. Toutefois, si le chélate est supporté, il y a plutôt interaction avec le support qu'entre les molécules de chélate. La polymérisation a lieu si la pyrolyse est réalisée sous vide de façon à éviter au maximum le contact avec le support ^[70]. La phthalocyanine tétracarboxylique de cobalt va polymériser à 400 °C et rester stable jusqu'à des températures de 500-600 °C ^[71]. C'est un modèle qui dépend des méthodes de pyrolyse et du précurseur utilisé et il est principalement valide pour les basses températures (< 400 °C). Des analyses ToF-SIMS ont en effet montré pour des porphyrines de fer ou de cobalt, qu'au-delà de 500 °C, il n'y a plus de fragment à haute masse pouvant indiquer la présence d'un polymère ^[72].

IV. Le site a une structure de type N₄-métal, pour des températures en dessous de 800 °C.

Ce type de site a été proposé en premier par le groupe de Van Veen^{[73],[74]} et il est supporté par la plupart des auteurs^{[71],[72],[75]}. Ce modèle suppose que le chélate se décompose en ne laissant plus intacte que sa partie centrale (N₄-métal) qui reste accrochée au support (Figure II-4). Par ce fait, le site catalytique serait plus résistant à l'attaque par le peroxyde. Toutefois, ce modèle n'explique pas l'activité catalytique pour des températures supérieures à 800 °C car il semble que cette structure centrale disparaisse pour ces températures^{[76],[77]}.

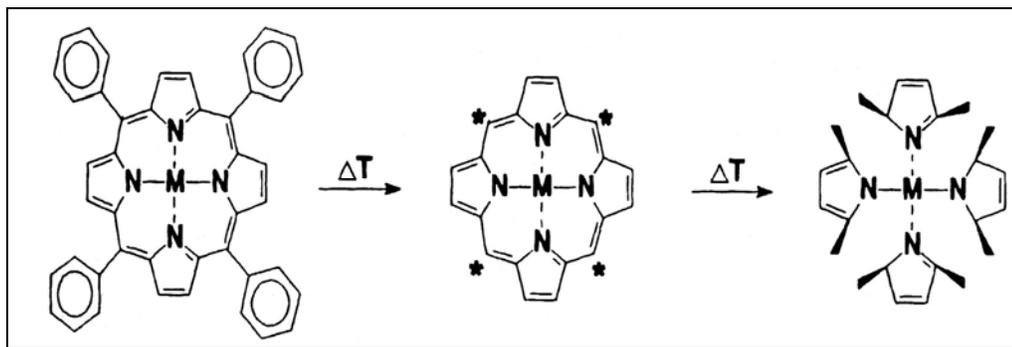


Figure II-4 Schémas du site à 4 azote^[74].

V. Interaction entre le fer et des sites azotés.

Cette interaction a été proposée par le groupe de Yeager^{[78],[79]}. L'interaction entre le fer et des sites azotés suppose la formation de sites composés de carbone et d'azote. Le fer en surface en contact avec l'électrolyte se dissoudrait et viendrait s'accrocher sur le site composé d'azote. Toutefois, ce modèle de site catalytique ne semble pas valide^[80] comme le démontre l'expérience suivante : une porphyrine sans fer est adsorbée sur un support de carbone. Elle est ensuite pyrolysée ce qui produit un carbone contenant de l'azote. Celui-ci est alors mis en contact avec des ions de fer qui s'y adsorbent. L'activité catalytique de ce catalyseur ne montre pas d'amélioration par rapport à l'activité

catalytique d'un échantillon ne contenant que la porphyrine sans ions Fe adsorbés. Tout ce qui est observé en EDR est l'oxydoréduction du fer et sa dissolution progressive dans la solution.

VI. Site haute température (> 800 °C).

Des recherches sont aussi entreprises pour déterminer la nature du site catalytique haute température, celui-ci étant plus intéressant, car il est plus stable que le site basse température, mais avec une activité catalytique moindre ^[72].

L'idée de base est qu'après la destruction du macrocycle, il y a formation de petites particules riches en métal (oxyde, carbure, métal) ^{[65],[71],[72],[81]}. Il a été supposé que les particules métalliques enrobées de carbone qui apparaissent vers ces hautes températures pouvaient être liées à l'activité catalytique. Ces particules apparaissent, car des particules de fer ou de cobalt sont capables à ces hautes températures de pyrolyse de promouvoir la graphitisation du carbone ^{[82],[83]}. Cependant, il a été démontré par la suite que ces particules n'étaient en rien responsables de l'activité catalytique ^[84]. Si le fer présent n'est pas enrobé de carbone, il sera dissout au contact de l'électrolyte ^[85]. Plusieurs publications sont arrivées à la conclusion que le fer (ionique) mis en contact avec un support de carbone contenant de l'azote formait d'abord le site catalytique. Une fois que l'azote est complètement coordonné, les ions de fer qui restent non coordonnés se réduisent en fer métallique et donnent des agrégats ^{[86],[87]}. Il a aussi été démontré que l'interaction entre le fer ionique et le support carboné riche en azote se faisait surtout par la coordination du fer ionique aux azotes de type pyridiniques ^{[87],[88]}.

Il est donc généralement admis que le site basse température (< 800 °C) a une structure de type métal-N₄ et que la nature du site haute température (> 800 °C) est encore inconnue. Pour ces hautes températures de pyrolyse, il semble que la structure métal-N₄ n'apparaisse plus ^{[81],[89]} bien que des liens Fe-N soient encore trouvés par ToF-SIMS ^[90].

Des catalyseurs actifs pour la réduction de l'oxygène peuvent aussi être obtenus en partant de molécules contenant un atome métallique non chélaté, comme un acétate, un hydroxyde ^[91], un sulfate,... ^{[84],[85],[92],[93],[94]} et en effectuant une pyrolyse avec un gaz azoté ou avec de l'azote déjà sur le support.

Un avantage des catalyseurs à base de métaux non nobles est qu'ils ne sont pas actifs pour l'oxydation du méthanol ^{[95],[96],[97],[98]} et par ce fait, cela ne pose pas de problème que le méthanol traverse la membrane dans une pile à alimentation directe au méthanol.

Tout comme pour les chélates pyrolysés ou non pyrolysés, ce sont les catalyseurs à base de fer ou de cobalt qui sont les plus actifs. Une étude ^[98] montre même que si on pyrolyse un mélange ne contenant que du CoTPP et du FeTPP, ce mélange est plus actif que si les molécules avaient été utilisées séparément, le maximum d'activité se présente pour des températures de pyrolyse de 600 °C.

Suivant le type de précurseur utilisé, il y aura production de peroxyde ou d'eau lors de la réduction de l'oxygène. Les catalyseurs à base de cobalt sont plus enclins à produire du peroxyde tandis que ceux à base de fer donnent préférentiellement de l'eau. Cela peut dépendre aussi du potentiel auquel est faite la réduction de l'oxygène ^{[99],[100]}.

Une étude ^[101] a aussi montré que ce type de catalyseur non-noble peut être associé avec du platine qui sert à réduire le peroxyde produit. Par cette méthode, la quantité de platine est réduite de 70 %.

3^{ème} Partie.

Méthodologies et techniques expérimentales.

Cette troisième partie décrit la méthodologie utilisée durant cette thèse, les différentes méthodes de fabrication des échantillons et les méthodes électrochimiques et physiques utilisées pour analyser les catalyseurs.

1. Méthodologies.

L'objectif de cette thèse est la détermination de la structure du site catalytique à haute température pour des précurseurs à base de métaux non nobles pyrolysés sur des noirs de carbone.

A. L'analyse.

La catalyse étant un phénomène de surface, il est nécessaire de disposer de techniques d'analyse de surface permettant de trouver la structure du catalyseur.

Une première technique utilisée est la spectroscopie de photo-électrons X (XPS). Elle permet de retirer des informations sur la structure chimique de la surface et c'est aussi une analyse semi-quantitative qui peut donner les concentrations atomiques d'un élément par rapport à un autre élément présent en même temps dans le système analysé. Toutefois, les catalyseurs analysés contiennent peu de métal (de 0 à 20000 ppm) et donc une faible quantité de sites catalytiques. Ceci place l'XPS à sa limite d'utilisation, il faut 70 balayages pour permettre une bonne déconvolution du pic N1s et plus de 450 balayages pour voir l'élément métallique. Il est donc nécessaire de disposer d'une technique bien plus sensible.

Cette technique est la spectrométrie de masse à temps de vol d'ions secondaires (ToF-SIMS). Elle consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions.

Ceux-ci en frappant la surface éjectent des éléments de la première monocouche de surface (Figure III-1). Ces fragments de surface sont des atomes au point d'impact et des structures chimiques de plus en plus complexes lorsqu'on s'éloigne de celui-ci. Cette technique n'est pas à proprement parler quantitative, car les ions secondaires éjectés ne représentent que quelques pourcents des éléments éjectés, le reste des éléments étant constitué de neutres. Par contre, cette technique est bien plus spécifique que l'XPS, car le spectre en masse des ions secondaires ainsi obtenu est unique pour chaque échantillon. Cela permet de voir des différences que l'XPS n'est pas à même d'observer (i.e., l'XPS n'est pas à même de différencier le polyéthylène du polypropylène ce dont le ToF-SIMS est capable). Donc, le ToF-SIMS sonde la monocouche de surface et donne ainsi une indication sur la structure chimique de la première couche. C'est ce qui est recherché en catalyse puisque celle-ci est un phénomène de surface.

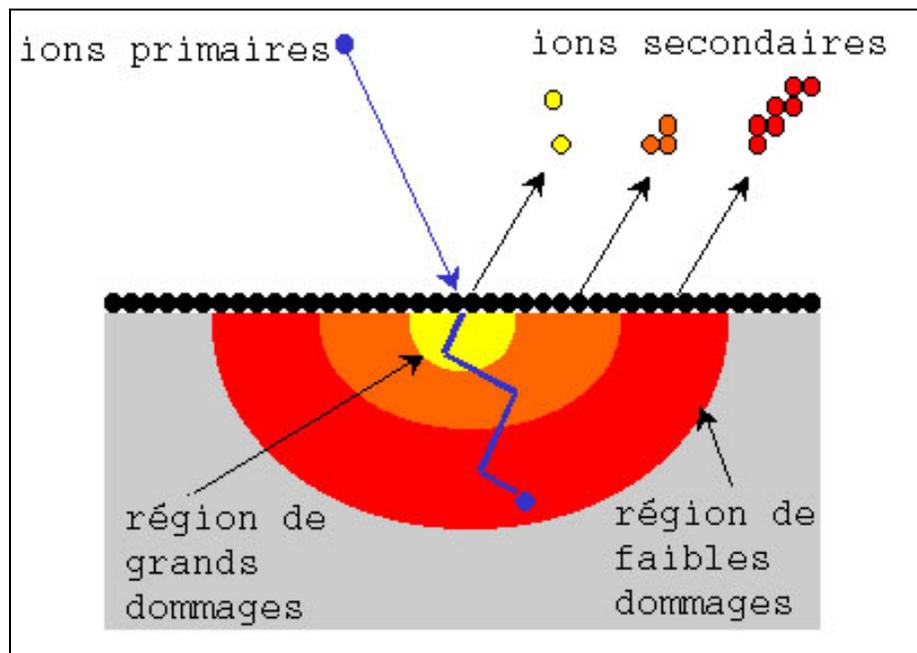


Figure III-1 Schéma ToF-SIMS.

Pour déterminer l'activité catalytique, les échantillons sont analysés par voltampérométrie cyclique avec une électrode à disque rotatif qui nous permet de déterminer les échantillons les plus actifs qui seront ensuite testés en pile à combustible à électrolyte polymère. La mesure du nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction est analysée par voltampérométrie cyclique à disque-anneau rotatif.

B. Les échantillons

Pour obtenir un échantillon actif pour la réduction de l'oxygène, il est nécessaire de disposer de quatre éléments :

- un **support carboné** tel que du noir de carbone, charbon activé,...
- Un **métal de transition non noble** tel que fer, cobalt, manganèse. Ce métal peut être sous la forme d'un sel comme un acétate ou bien d'un composé organométallique comme une porphyrine.
- Une **source d'azote** qui est soit apportée durant la pyrolyse (NH_3 , CH_3CN ,...) soit l'azote est déjà présent sur le support carboné. L'azote peut aussi être amené par le précurseur de métal si celui-ci est par exemple une porphyrine.
- Une **température de pyrolyse** suffisante : au moins $600\text{ }^\circ\text{C}$ si le précurseur de métal utilisé est une porphyrine et d'au moins $800\text{ }^\circ\text{C}$ si le précurseur de métal est un composé inorganique.

Pour permettre une bonne analyse de la surface des échantillons, il est nécessaire d'utiliser un support carboné qui soit le plus possible exempt d'impuretés métalliques. Pour cela, le pérylène tétra carboxylique dianhydride (PTCDA) (Figure III-2) est utilisé en lieu et place d'un noir de carbone tel que le Vulcan XC-72R.

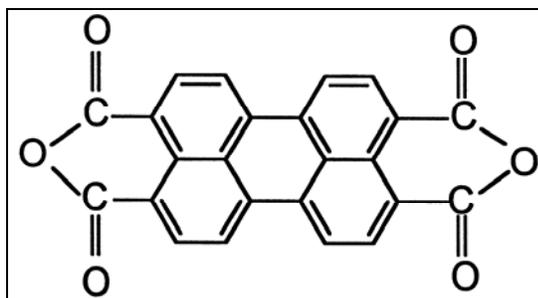


Figure III-2 Schéma moléculaire du PTCDA.

En effet, le PTCDA pyrolysé est meilleur comme support carboné, car une fois lavé à l'acide, le PTCDA contient moins de 20 ppm d'impuretés métalliques contrairement à un noir de carbone comme le Vulcan qui en contient une centaine. Il a un autre avantage important lors de l'analyse ToF-SIMS, les spectres des ions positifs sont plus simples pour le PTCDA pyrolysé (P-PTCDA) que pour le Vulcan. Il y a moins de bruit de fond permettant ainsi une meilleure détection des ions relatifs au site catalytique, car les ions intéressants donnent des pics de faibles intensités. En effet, en comparant le spectre d'ions positifs de la Figure III-3 (PTCDA) par rapport à la Figure III-4 (Vulcan), nous remarquons, pour le PTCDA, des pics dont l'intensité (donnée en ordonnée par le nombre d'ions comptés) est moindre par rapport aux pics du Vulcan. Les pics d'impuretés sont aussi moins nombreux. Pour donner un exemple précis, les pics reliés aux ions aromatiques ^[102] (masse à 77, 91, 105, 115, 128, 141, 152, 165, 178 et 185 uma (unité de masse atomique)) sont plus intenses sur le spectre du noir de carbone que pour le P-PTCDA. Des pics d'impuretés sont visibles : le Ca (40 uma), le K (39 uma), les pics à 28, 43, 73, 117, 147, 191 uma sont dus au polydiméthylsiloxane (PDMS) ^[102] qui est un contaminant de surface dû à sa très petite énergie libre de surface. Il n'y a pas grandes

différences (bruits de fond et impuretés) pour les spectres d'ions négatifs entre le noir de carbone et le P-PTCDA.

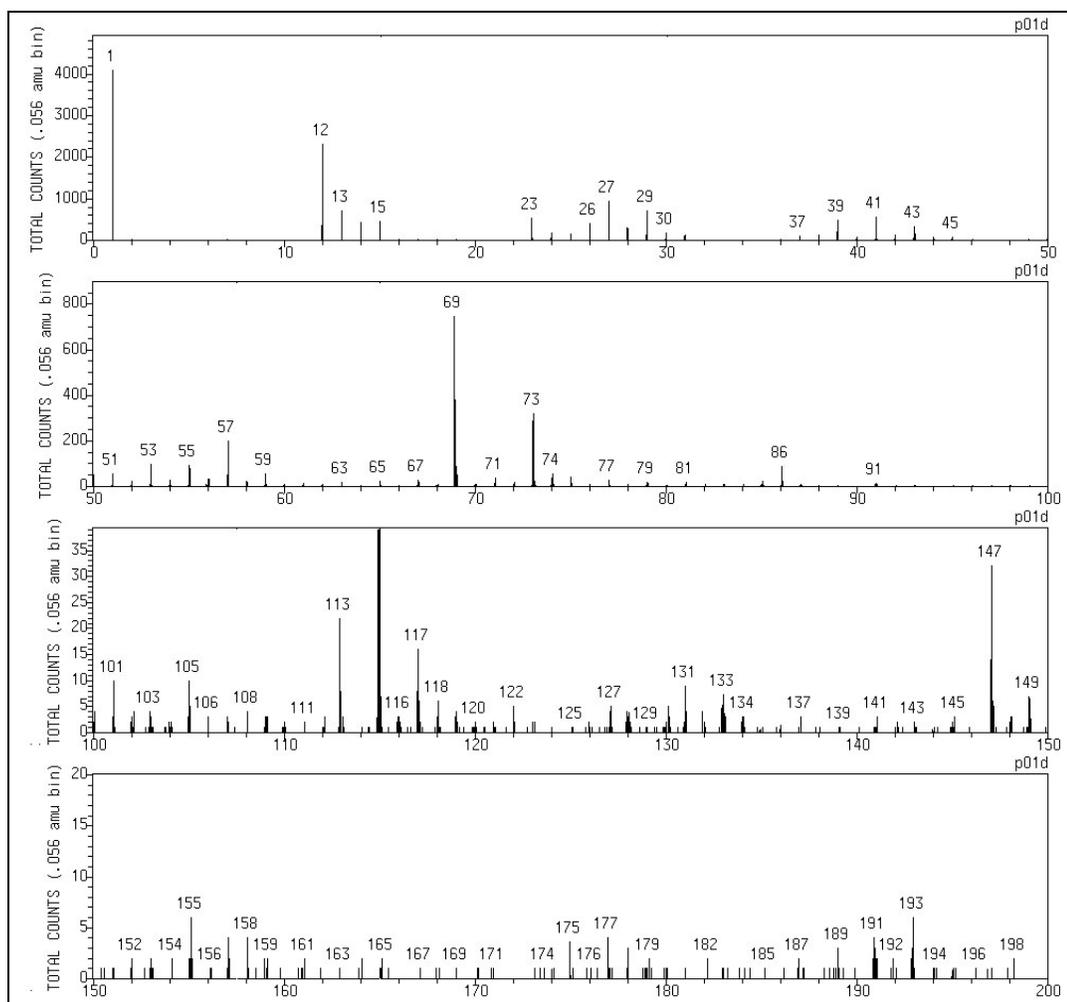


Figure III-3 Spectre des ions positifs ToF-SIMS du PTCDA pyrolysé.

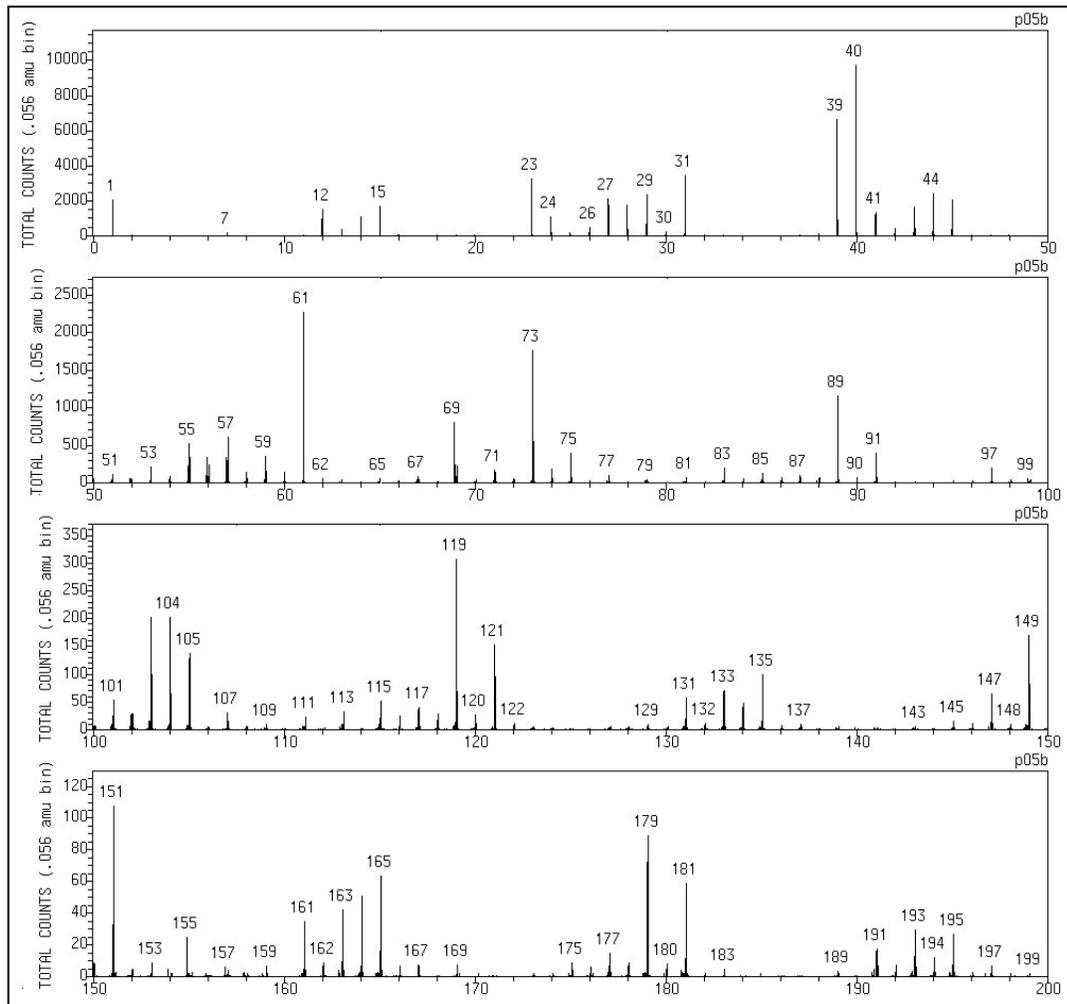


Figure III-4 Spectre des ions positifs ToF-SIMS du Vulcan XC-72R.

Dans les recherches discutées dans cette thèse, deux types de support sont utilisés, le PTCDA et le PTCDA qui est d'abord pyrolysé sous NH_3 à 900°C donnant un noir de carbone appelé P-PTCDA. Ces deux supports donnent deux types de pyrolyse¹.

¹ En vue de simplifier la lecture de la thèse, le terme pyrolyse est utilisé dans le sens d'un traitement thermique sous un gaz réactif.

- *Type I*: le PTCDA imprégné avec le précurseur métallique est pyrolysé sous un mélange de NH₃, Ar et H₂.
- *Type II*: le P-PTCDA imprégné avec le précurseur métallique est à nouveau pyrolysé sous un mélange d'Ar et H₂ seulement.

Nos recherches se sont concentrées sur des catalyseurs utilisant des précurseurs métalliques à base de fer uniquement. En effet, une étude^[88], précédemment menée avec différents métaux non nobles, a montré que les échantillons à base de fer sont les plus actifs pour la réduction de l'oxygène. Pour toutes nos expériences, nous avons utilisé deux types de précurseurs métalliques.

- Le premier est *l'acétate de fer^{II}* (Figure III-5). Il est inactif à basse température de pyrolyse et permet ainsi d'observer l'apparition du site catalytique haute température (> 800 °C).

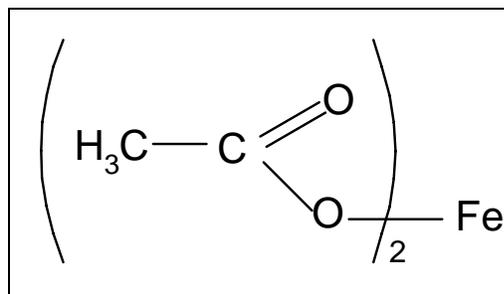


Figure III-5 Schéma moléculaire de l'acétate de fer^{II}.

- Le deuxième précurseur est un composé qui possède la structure du site catalytique à basse température (Métal-N₄): *le chlorure de fer^{III} de la tétra-méthoxy-phényle porphyrine (Cl-FeTMPP)* (Figure III-6). La transition du passage du site basse température au site haute température peut être observée en utilisant ce précurseur métallique.

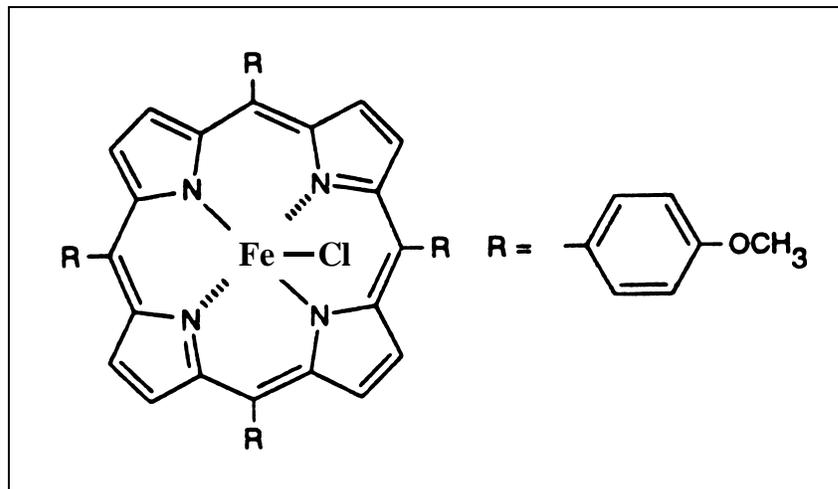


Figure III-6 Schéma moléculaire de Cl-FeTMPP.

Pour pouvoir déterminer la nature du site catalytique, il est nécessaire d'obtenir des échantillons dont l'activité catalytique varie de manière significative suivant un paramètre donné. Deux types de paramètres qui peuvent être modulés ont été choisis :

- La concentration en fer de l'échantillon à une seule température de pyrolyse fixée.
- La température de pyrolyse à une seule concentration en fer fixée.

L'étude de la variation en concentration suivant une pyrolyse de type I permet de déterminer la concentration en fer donnant une activité catalytique maximale. Cette concentration optimale est utilisée ensuite pour l'étude de l'influence de la variation de la température avec une pyrolyse de type II. La base de l'analyse de la structure du site catalytique s'effectue sur les échantillons suivant une pyrolyse de type II avec variation de la température de pyrolyse et consiste à relier les résultats ToF-SIMS et XPS avec l'activité observée pour la réduction de l'oxygène. Cette étude par la pyrolyse de type II

est intéressante, car pour l'acétate de fer, si la pyrolyse s'effectue à basse température, il n'y a pas d'activité catalytique. Donc le catalyseur haute température apparaîtra progressivement. Et avec la porphyrine, nous chercherons à observer la transition entre le catalyseur basse température et celui à haute température.

Le changement dans la façon de pyrolyser les échantillons (pyrolyse de type I ou type II) est nécessaire, car lors de la pyrolyse de PTCDA, la molécule se décompose entraînant également la décomposition de molécules qui sont adsorbées sur le PTCDA. Dans ce cas, il n'y a pas de différence entre l'acétate de fer et la porphyrine de fer puisque cette dernière est réduite à ses éléments lors de la décomposition du PTCDA. De plus, la pyrolyse doit s'effectuer en l'absence de NH_3 car ce dernier au-delà de $600\text{ }^\circ\text{C}$ réagit avec une partie du carbone et le gazéifie, augmentant ainsi la concentration en fer des échantillons avec l'augmentation de température, ce que nous voulons éviter.

2. Méthodes de préparation des échantillons.

Deux types d'échantillon sont préparés. Ils ont pour différence principale le support carboné utilisé. Pour le type I, le support carboné utilisé est le pérylène tétra-carboxylique-dianhydride (PTCDA) et pour le type II, c'est le PTCDA qui a été préalablement pyrolysé (P-PTCDA). Les précurseurs utilisés sont l'acétate de fer^{II}, le chlorure de fer^{III} de la tétra-méthoxy-phényle porphyrine (Cl-FeTMPP) et la tétra-méthoxy-phényle porphyrine de cobalt^{II} (CoTMPP). Les échantillons sont conservés en boîte à gants sous atmosphère d'azote pour éviter toute dégradation des catalyseurs au contact de l'air. La désignation des échantillons s'effectue comme suit $W\text{-Fe}(X)\text{-Y}(T)$ où W est le type de pyrolyse (I ou II), X est la concentration en fer exprimée en % poids après pyrolyse, Y est le type de précurseur (Ac pour acétate et P pour porphyrine) et T est la température de pyrolyse

A. Purification du PTCDA.

Avant de pouvoir utiliser le PTCDA (Aldrich), il est nécessaire de le purifier, car il possède par défaut une concentration en fer d'environ 1500 ppm qui est suffisante pour créer une activité catalytique non négligeable. Pour le purifier, le PTCDA est lavé pendant une nuit dans une solution d'acide chlorhydrique (le rapport HCl concentré (Fisher) , d-H₂O (eau dé-ionisée) est de 1:2). Puis, la solution est filtrée et le PTCDA est séché durant une nuit à l'étuve à une température de 80 °C. L'opération est répétée deux fois. À la fin, il reste moins de 40 ppm de fer dans le PTCDA (limite de détection de l'activation neutronique qui est effectuée à l'École Polytechnique de Montréal).

B. PTCDA pyrolysé (P-PTCDA).

Pour obtenir du P-PTCDA, le PTCDA est placé dans un bateau en quartz puis introduit dans un tube en quartz de 5 cm de diamètre. Un courant d'argon circule dans le tube pendant 30 minutes pour ôter l'air du tube. Le tube est placé dans le four et un flux d'un mélange d' Ar:H₂:NH₃ est établi à raison de 53:260:157 cm³/min¹. La pyrolyse se déroule suivant deux paliers d'une heure, un premier palier à 400 °C puis un deuxième à 900 °C. La vitesse de montée aux paliers s'effectue à la vitesse maximale possible pour le four (10 min pour arriver à 400 °C et 30 min pour arriver à 900 °C). Dès que la pyrolyse à 900 °C est terminée, le tube est sorti du four, l'hydrogène et l'ammoniac sont coupés et le tube est refroidi sous argon (15 minutes).

La structure du PTCDA qui a été pyrolysé est un système de fibres de carbone représenté à la Figure 5 de G. Faubert et al^[87]. Une analyse TGA montre une

¹ Sur les débitmètres de Matheson type 602 la bille en acier des différents débitmètre (Ar:H₂:NH₃) est sur 10:20:10, avec une pression d'entrée de 40 psi

décomposition du PTCDA vers les 550 °C. Une analyse BET du PTCDA pyrolysé donne une surface spécifique de 236 m²/g.

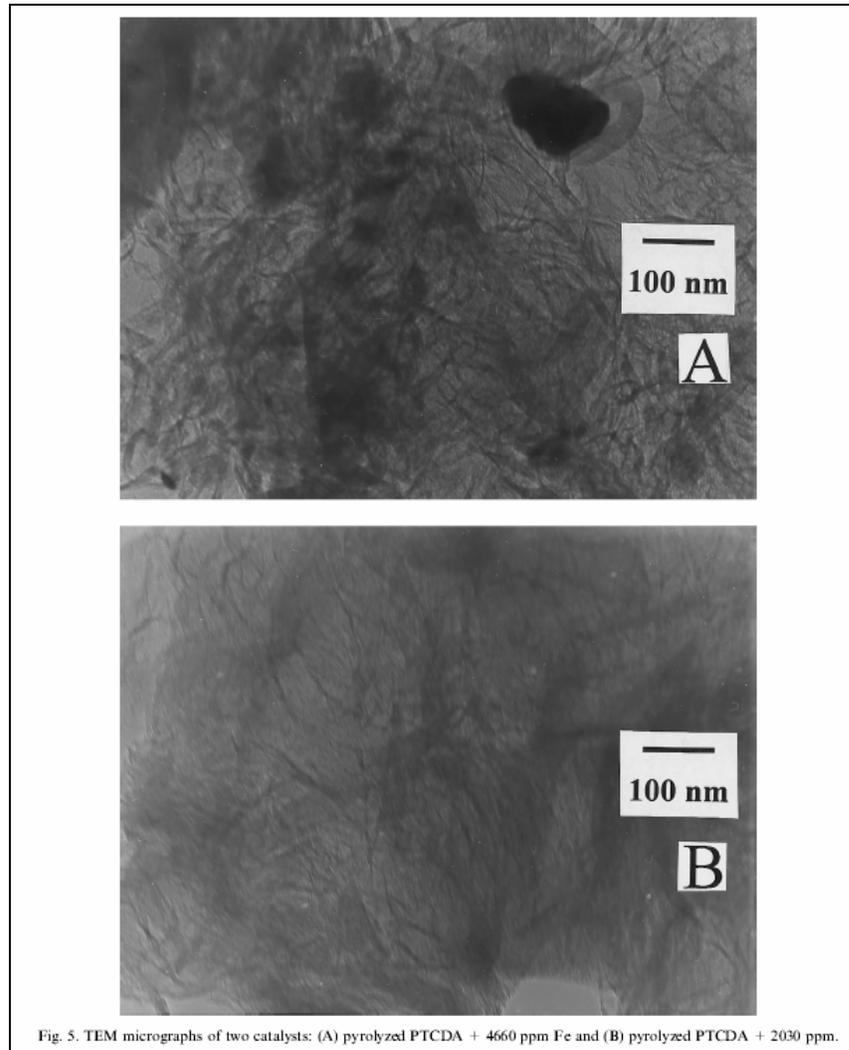


Figure III- 7. Figure 5 de G. Faubert et al^[87], image TEM pour le P-PTCDA (A) le P-PTCDA + 2300 ppm de fer.

C. Échantillons suivant une pyrolyse de type I.

Les échantillons de type I sont obtenus par pyrolyse sous NH₃ d'un mélange du précurseur avec du PTCDA.

I-Fe-Ac : Le précurseur métallique est l'acétate de fer dont la concentration nominale en fer avant pyrolyse varie pour chaque échantillon comme suit : 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, 12800 ppm. L'échantillon est préparé en mélangeant 5 grammes de PTCDA avec la quantité voulue d'acétate de fer dans 100 ml de d-H₂O. Le mélange est agité pendant 5 heures puis il est placé dans l'étuve à 75 °C pendant une nuit pour évaporer l'eau. L'échantillon ainsi obtenu est pyrolysé suivant la même procédure que celle qui a été utilisée pour obtenir le P-PTCDA. Après pyrolyse, nous avons les concentrations en fer suivantes : 300,790, 1030, 2030, 2530, 4660, 8100, 14660, 25160 ppm, ces concentrations en fer sont plus élevées qu'au départ dû à la perte en poids du PTCDA et à sa sublimation partielle lors de la pyrolyse.

I-Fe-P : Le précurseur est le Cl-FeTMPP. La concentration nominale en fer avant pyrolyse varie pour chaque échantillon comme suit : 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400 ppm. Pour préparer l'échantillon, 5 g de PTCDA sont mélangés avec la quantité désirée de Cl-FeTMPP dans 100 ml d'acétone. La solution est agitée pendant 2 heures puis placée sur une plaque chauffante pour évaporer doucement l'acétone. Une fois l'acétone évaporé, le mélange est placé dans l'étuve pour une nuit à 75 °C. La pyrolyse se déroule comme pour le P-PTCDA. Après pyrolyse, nous avons les concentrations en fer suivantes : 224, 461, 856, 1883, 3690, 6992, 11883, 20161 ppm.

I-Fe(0.2)-P : Les échantillons sont préparés comme pour I-Fe-P. Ils ont une concentration nominale en fer de 400 ppm. La température du deuxième palier de pyrolyse est variée comme suit : 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C. Après pyrolyse, nous avons comme concentration en fer 2000 ppm mesuré sur l'échantillon à 900 °C, nous supposons que cette valeur est la même pour les autres échantillons.

D. Échantillons suivant une pyrolyse de type II.

Les échantillons de type II utilisent comme support carboné le P-PTCDA.

II-Fe(0.2)-Ac : Les échantillons s'obtiennent en mélangeant 1 gr de P-PTCDA avec de l'acétate de fer ayant une concentration nominale en fer de 2000 ppm dans 100 ml de d-H₂O pendant quelques heures. Le mélange est ensuite séché à l'étuve pendant une nuit à 75 °C. Comme pour les autres échantillons, la pyrolyse se déroule en deux paliers : 1 heure à 400 °C et 1 heure à 900 °C. Le flux de gaz est limité à un mélange d'argon et d'hydrogène qui circule avec des débits respectifs de 111 cm³/min et 504 cm³/min¹. Après pyrolyse, nous avons une concentration de 2000 ppm en fer

II-Fe(0.2)-P : Ces échantillons s'obtiennent en mélangeant 1 gr de P-PTCDA avec du Cl-FeTMPP dans 100 ml d'acétone pour obtenir une concentration nominale en fer de 2000 ppm. Le mélange est remué pendant 2 heures puis évaporé à l'aide d'une plaque chauffante et placé ensuite dans l'étuve à 75 °C pour la nuit. La méthode de pyrolyse est la même que celle utilisée pour II-Fe(0.2)-Ac. Après pyrolyse, les échantillons ont une concentration en fer de 2000 ppm.

II-Fe(2.0)-P : La méthode de préparation est identique à II-Fe(0.2)-P mis à part que les échantillons ont une concentration nominale de fer avant pyrolyse de 20000 ppm. Après pyrolyse, les échantillons ont une concentration supposée en fer de 20000 ppm car pour les échantillons de 2000 ppm aucune variation n'est observée.

¹ La position des billes d'acier sur les débitmètres de Matheson type 602 est de 20:20 avec une pression d'entrée de 40 psi

II-Co(2.0)-P : Le précurseur utilisé est CoTMPP et la méthode de préparation est identique à II-Fe(2.0)-P. Après pyrolyse, les échantillons ont une concentration en cobalt de 20000 ppm.

E. Lavage des échantillons au peroxyde.

Pour la détermination de la sensibilité au peroxyde des catalyseurs, ceux-ci sont lavés suivant la procédure suivante : 60 mg de catalyseur est agité pendant 5 heures dans 120 ml d'une solution d' H_2SO_4 à pH 1 avec 5, 10, 15, 20, 25 ou 30 % de peroxyde. Le mélange est ensuite filtré et lavé puis placé dans une étuve à 75 °C pendant 2 heures.

3. Techniques électrochimiques.

Trois méthodes électrochimiques sont utilisées pour l'étude des propriétés electrocatalytiques des matériaux produits. La première est la voltampérométrie cyclique avec une électrode rotative à disque (EDR). Elle permet d'obtenir rapidement une information sur l'activité catalytique d'un échantillon. La deuxième est la voltampérométrie cyclique avec une électrode rotative à disque-anneau (EDAR). Cette méthode donne le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction de l'oxygène et par conséquent, le pourcentage de peroxyde produit. La troisième méthode est l'essai des catalyseurs dans une pile à combustible. Cette dernière méthode permet de vérifier véritablement l'efficacité catalytique d'un échantillon ainsi que sa stabilité.

A. Électrode rotative à disque (EDR).

Les expériences sont effectuées avec un bipotentiostat (Pine : AFCBP1) et les résultats sont enregistrés sur un ordinateur. Les expériences sont menées dans une solution d'acide sulfurique pH 1 saturée en oxygène à température ambiante. L'électrode de référence est une électrode standard au calomel (ESC), la contre électrode est une électrode de platine.

Le dépôt de catalyseur sur l'électrode de travail est préparé comme suit : 16 mg de l'échantillon à analyser sont mélangés avec 400 μl d'eau dé-ionisé ($\text{d-H}_2\text{O}$) et 400 μl d'une solution de Nafion[®] (5 % en poids provenant d'Aldrich). Le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 15 minutes. Ensuite 10 μl du mélange sont prélevés et placés sur le disque de l'électrode¹ qui a été poli par une poudre aux diamants de 1 μm . L'électrode est ensuite séchée dans une étuve à une température de 75 °C pendant une à deux minutes. Nous obtenons un film mince et uniforme recouvrant l'ensemble du disque de carbone vitreux. Lorsque l'électrode est placée dans le système de mesure et plongée dans l'électrolyte, une bulle d'air se forme sur le dépôt dû au fait qu'il est faiblement hydrophile. Un potentiel de 0 V vs ESC est alors appliqué pour ôter cette bulle d'air.

Un cycle de mesure est pris entre 0 V (parfois - 0.2 V) et 0.7 V vs ESC avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Le premier cycle est pris sans rotation de l'électrode, lors de la seconde partie du deuxième cycle, une rotation de 1500 rpm est appliquée à l'électrode (Figure III-8), cela a pour effet d'apporter de l'oxygène par convection à l'électrode en plus de la diffusion. De cette façon, une augmentation de l'intensité du pic de réduction observé lors du premier cycle a lieu, confirmant que c'est bien le pic de réduction de l'oxygène qui est observé. Il est possible d'estimer l'activité relative des différents catalyseurs en mesurant la position du pic de réduction (V_{pr}) au maximum de

¹ Disque d'un diamètre de 5 mm.

réduction à 0 tr/min. L'écart type sur les résultats obtenus est de ± 15 mV. Plus la valeur est proche de la valeur théorique de 0.92 V vs ESC pour la réaction de réduction de l'oxygène et plus le catalyseur peut-être supposé bon. En effet, il existe une relation linéaire entre la position de V_{pr} et la valeur du logarithme du courant en pile à combustible à 0.7 V (voir la Figure III-9). Un pic d'oxydo-réduction du fer peut apparaître sur les échantillons à teneur élevée en fer. Ce fer libre disparaît au deuxième cycle dû à sa dissolution dans la solution.

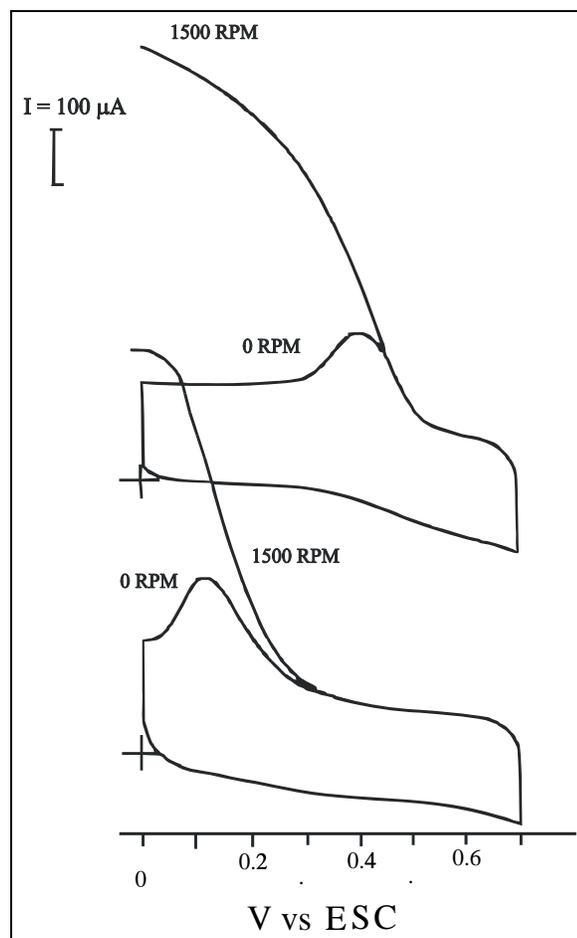


Figure III-8 Exemples de cycle EDR.

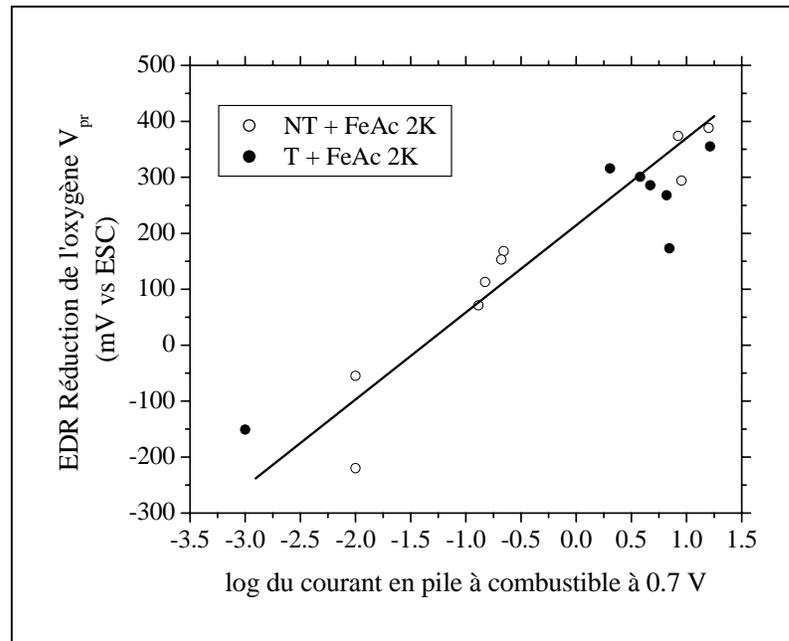


Figure III-9. Relation linéaire entre la position de V_{pr} en EDR et le logarithme du courant en pile à combustible à 0.7 V vs ERH.

B. Électrode rotative à disque-anneau (EDAR).

Le système d'analyse est un bipotentiostat (Pine : AFRDE4), les résultats sont enregistrés sur table traçante. Les mesures sont prises dans une solution d'acide sulfurique à pH 1. L'électrode de référence est une électrode standard au calomel, et la contre électrode est une électrode de platine.

L'électrode est préparée comme suit : 13 mg de l'échantillon à analyser sont mélangés avec 228 μl d'une solution de Nafion[®] (5 % en poids) et 472 μl de d-H₂O. Ces valeurs sont différentes de celle pour les tests EDR, car nous cherchons à obtenir un film uniforme avec le minimum de Nafion pour assurer la conductivité ionique, tout en évitant une diminution du courant dû à une diffusion difficile de l'oxygène à travers un film trop épais de le Nafion. Ce changement de composition n'induit aucun changement sur le potentiel du pic de réduction en EDR. Le mélange est placé dans un bain à ultrason

pendant 20 minutes. Puis 10 μl de la solution sont placés sur le disque de l'électrode¹, polie par une poudre aux diamants de 1 μm , en veillant à ne pas déposer du produit sur l'anneau. L'électrode est ensuite séchée dans une étuve à la température de 75 °C pendant une à deux minutes. Nous obtenons un film mince et uniforme recouvrant l'ensemble du disque de carbone vitreux.

Pour la prise de mesure, une zone 0.8 V à -0.3 V vs ESC est balayée à une vitesse de 2 mV/s, avec une vitesse de rotation pour l'électrode de 100 rpm et un potentiel fixe de 1.1 V vs ESC appliqué à l'anneau. Ce potentiel est suffisant pour réduire le peroxyde produit au disque et amené à l'anneau par la rotation, car le potentiel de réduction du peroxyde est à 0.67 V vs ERH et il est insuffisant pour décomposer l'eau puisque ce dernier potentiel est à 1.23 V vs ERH. La solution est saturée en oxygène et un premier cycle est enregistré de façon à éliminer les impuretés qui pourraient se trouver en surface et pour régler de manière optimale les échelles des appareils. Puis un deuxième cycle est enregistré (Figure III-10, A). Celui-ci servira à déterminer le nombre d'électrons produits lors de la réaction de réduction de l'oxygène. Un troisième cycle de mesure est effectué dans la solution dé-oxygénée par un bullage sous azote. Avant la prise de cycle, l'électrode est cyclée pendant 5 min à une vitesse de 50 mV/s dans la solution dé-oxygénée, de cette manière à ce que tout l'oxygène pouvant être présent dans le dépôt sur l'électrode soit éliminé. Puis le cycle est enregistré à 2 mV/s (Figure III-10, B). Ce cycle sous azote permet de retirer la partie capacitive de la mesure prise à la Figure III-10-A qui contient à la fois la partie faradique et capacitive du courant. Nous obtenons ainsi la Figure III-10-C où est représentée uniquement la partie faradique du courant au disque et à l'anneau, pour la partie réduction du cycle.

¹ 4.57 mm de diamètre pour le disque et 4.92 et 5.38 mm de diamètre interne et externe pour l'anneau.

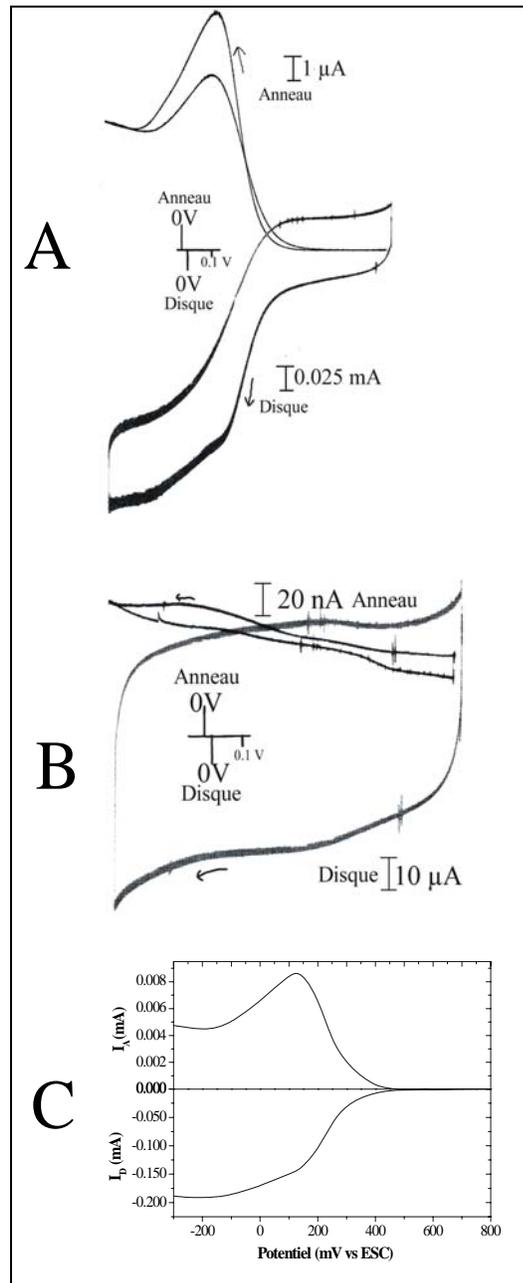


Figure III-10 Courbes EDAR pour le P-PTCDA, (A) sous O₂, (B) sous N₂, (C) A-B.

La vitesse de cyclage de 2mV/s a été préférée à 5 mV/s pour éviter le plus possible d'avoir l'apparition du pic de réduction. La valeur de rotation de 100 rpm a été choisie, car

la résolution des équations de diffusion de l'oxygène par convection à l'électrode s'effectue pour un écoulement laminaire ^[14]. Et nous pouvons supposer que pour 100 rpm, l'écoulement est laminaire. De plus, au-delà de la valeur de rotation de 200 rpm, il y a diminution du peroxyde produit par perte du peroxyde dans la solution (Figure III-11) dû à un écoulement turbulent.

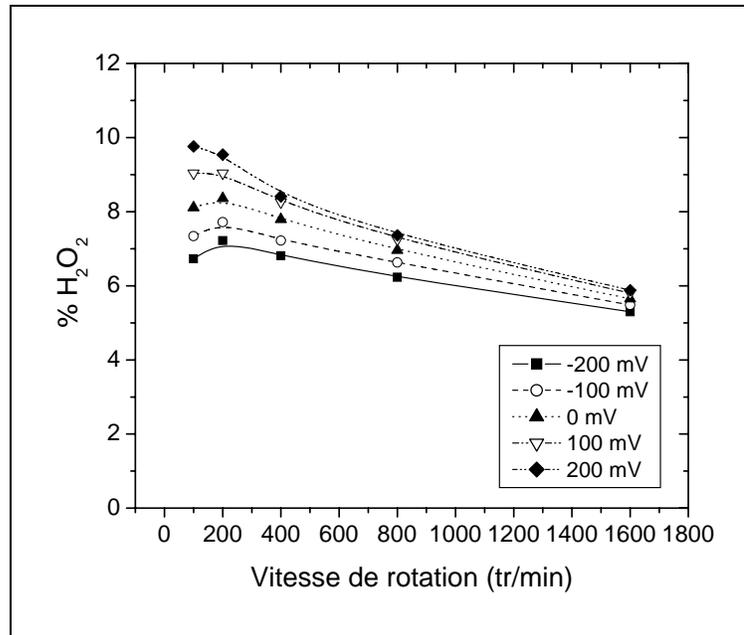


Figure III-11 Influence de la vitesse de rotation de l'électrode en EDAR sur le pourcentage de peroxyde produit à différents potentiels.

Pour pouvoir calculer le nombre d'électrons échangés et le pourcentage de peroxyde produit ^[103], prenons les équations suivantes, où

- $x = \text{nbr de mole d'O}_2 \text{ réduit par seconde.}$
- $y = \text{nbr de mole d'H}_2\text{O produit par seconde.}$
- $z = \text{nbr de mole de H}_2\text{O}_2 \text{ produit par seconde.}$
- $n = \text{le nombre apparent d'électrons échangés durant la réaction.}$
- $I_D = \text{le courant au disque (I}_D \text{ sous O}_2 - I_D \text{ sous N}_2\text{).}$
- $I_A = \text{le courant à l'anneau (I}_A \text{ sous O}_2 - I_A \text{ sous N}_2\text{).}$
- $I_{H_2O} = \text{le courant induit par la réduction de l'oxygène en eau.}$
- $I_{H_2O_2} = \text{le courant induit par la réduction de l'oxygène en peroxyde.}$
- $N \text{ est le taux de collection du peroxyde à l'anneau.}$

- F est la constante de Faraday.

Nous avons deux réactions qui se déroulent en même temps sur l'échantillon, la réduction d'une partie de l'oxygène en eau et la réduction d'une autre partie de l'oxygène en peroxyde. Donc, pour x moles d'oxygène qui sont réduites par seconde sur l'échantillon, il y en a y moles qui correspondent à la réduction l'oxygène en eau et il y en a z moles qui correspondent à la réduction de l'oxygène en peroxyde. Donc nous avons :

$$x = y + z \quad \text{Éq. [III-1]}$$

$$x = \frac{I_D}{nF}, \quad y = \frac{I_{H_2O}}{4F}, \quad z = \frac{I_{H_2O_2}}{2F}. \quad \text{Éq. [III-2]}$$

En utilisant les équations 2 dans 1 nous arrivons à l'équation suivante

$$\frac{I_D}{n} = \frac{I_{H_2O}}{4} + \frac{I_{H_2O_2}}{2} \quad \text{Éq. [III-3]}$$

$$\text{Or } I_D = I_{H_2O} + I_{H_2O_2} \text{ donc } I_{H_2O} = I_D - I_{H_2O_2} \quad \text{Éq. [III-4]}$$

$$\text{Or } I_{H_2O_2} = \frac{I_A}{N} \quad \text{Éq. [III-5]}$$

$$\text{Donc } I_{H_2O} = I_D - \frac{I_A}{N} \quad \text{Éq. [III-6]}$$

En introduisant les équations (III-5) et (III-6) dans l'équation (III-3) nous arrivons à l'équation suivante :

$$n = \frac{4I_D}{I_D + \frac{I_A}{N}}$$

Éq. [III-7]

Pour calculer le pourcentage de peroxyde sachant le nombre apparent d'électrons échangés, nous utilisons les équations suivantes :

$$100n = (\% H_2O) * 4 + (\% H_2O_2) * 2 \quad \text{Éq. [III-8]}$$

$$\% H_2O = 100 - \% H_2O_2 \quad \text{Éq. [III-9]}$$

Le pourcentage de peroxyde produit au disque est donc

$$\% H_2O_2 = \frac{4-n}{2} * 100$$

Éq. [III-10]

Le taux de collection N est établi en effectuant une mesure dans une solution 0.1 M de NaOH avec 10 mmol/l de $K_3[Fe(CN)_6]$. La solution est dé-aérée par un bullage sous azote pendant trente minutes. Puis un cycle de mesure entre 0.5 V et - 1 V vs ESC est pris à 2 mV/s avec une vitesse de rotation de l'électrode de 100 rpm à 1600 rpm, le potentiel à l'anneau est de 0.5 V vs ESC. Comme $n = 1$, la valeur de N est donnée par $\frac{-I_A}{I_D}$. Le calcul théorique du taux de collection ^[14] nous donne $N = 0.2$. La valeur expérimentale obtenue sur l'électrode sans dépôt (Figure III-12) donne aussi 0.2 quelle que soit la vitesse de rotation. Quand, il y a un dépôt sur l'électrode (Figure III-13), le calcul de N est 0.198, cette valeur va en diminuant plus on augmente la vitesse de rotation, indiquant que l'on arrive dans un régime turbulent dépassé les 100 rpm.

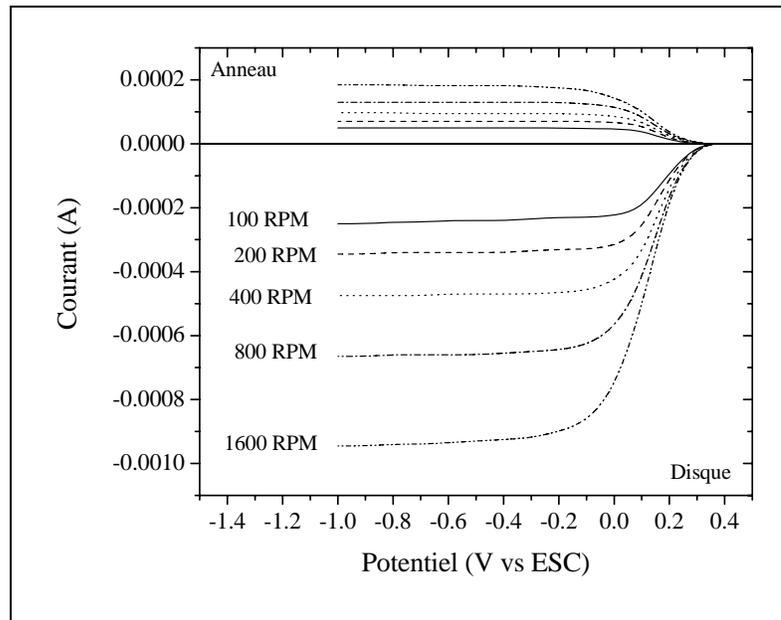


Figure III-12 Courant au disque et à l'anneau pour la mesure de N avec l'électrode seul.

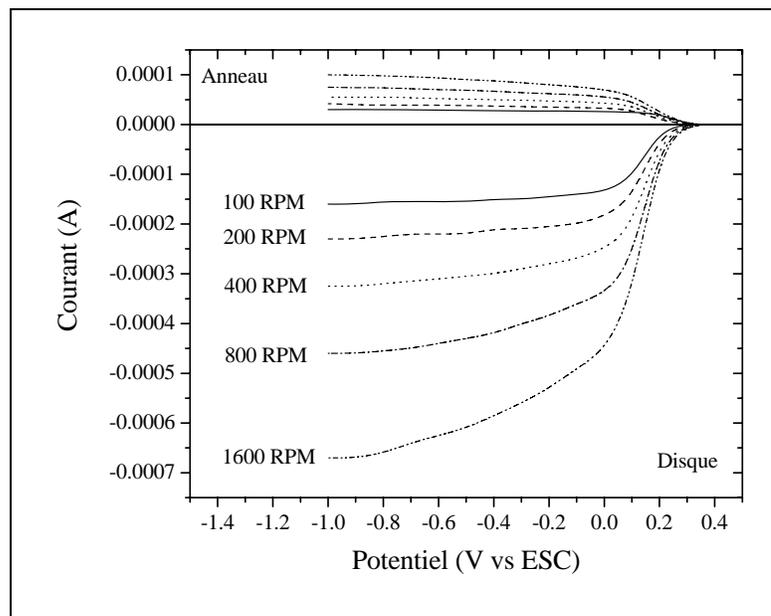


Figure III-13 Courant au disque et à l'anneau pour la mesure de N avec I-Fe(0.2)-Ac.

Les calculs de n se font pour une valeur du potentiel de -200 mV vs ESC. Cette valeur a été choisie, car les différents catalyseurs ont des activités catalytiques différentes allant du plus faible (P-PTCDA Figure III-9) au meilleur. Ce faisant, nous nous assurons que les mesures sont prises au courant limite pour tous les échantillons ou dans une zone proche du courant limite si celui-ci n'est pas encore atteint à -200 mV. Pour s'en convaincre, il suffit de regarder la Figure III-10 où nous avons le P-PTCDA qui est très peu actif présente un courant limite plus cathodique que -150 mV vs ESC alors que pour un catalyseur beaucoup plus actif le II-Fe(0.2)-Ac représenté à la Figure III-14, le courant limite va pratiquement jusque 350 mV vs ESC. La valeur de -200 mV est aussi choisie pour se situer en dehors d'un pic de réduction de l'oxygène, un exemple d'apparition de ce pic est donné à la Figure III-14-A à 350 mV vs ESC, cela donne une hystérésis dans la mesure du courant d'anneau. Ce pic apparaît dû au fait que le dépôt adsorbe beaucoup d'oxygène, et de ce fait, le système se situe en dehors des conditions d'équilibre. Cela implique que les équations de détermination de n ne peuvent être utilisées dans la zone de ce pic.

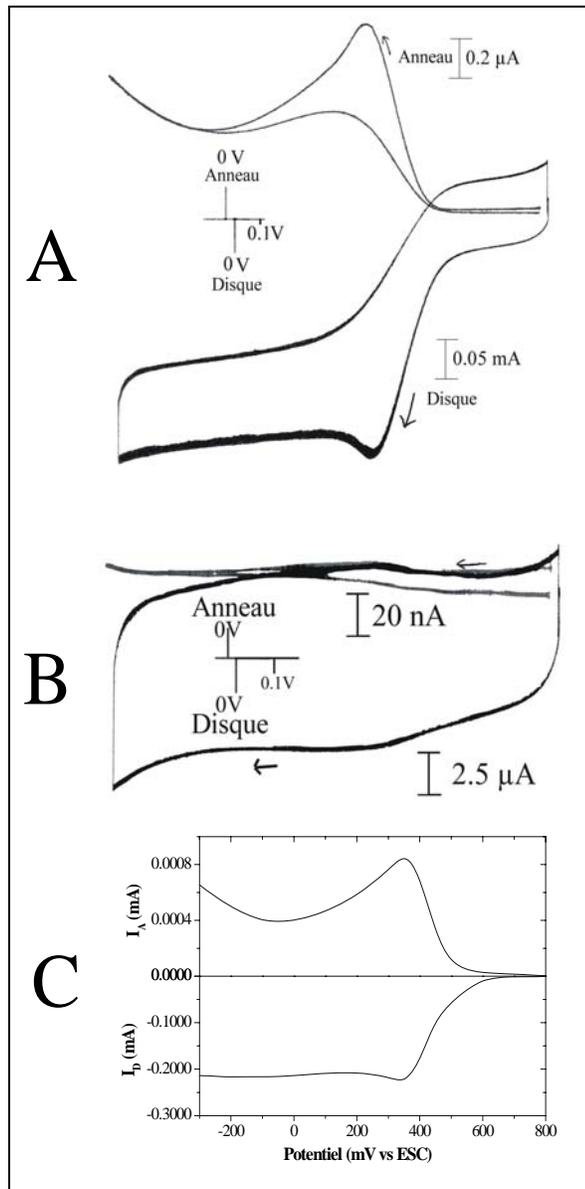


Figure III-14 Courbes EDAR pour le II-Fe(0.2)-Ac, (A) sous O_2 , (B) sous N_2 , (C) A-B.

La Figure III-14 montre aussi que la valeur du courant à l'anneau varie avec le potentiel appliqué. Donc, sur la zone du courant limite, ici de -300 à 300 mV vs ESC, il y a des variations dans la production du H_2O_2 . La Figure III-15 et la Figure III-16 nous montrent ces variations pour les différents échantillons. Sur la Figure III-15, nous voyons

le P-PTCDA ($\text{Fe} \leq 50 \text{ ppm}$, limite de détection de l'activation neutronique) avec une production d'environ 20 % de peroxyde. Nous voyons aussi pour les catalyseurs avec moins de 2000 ppm en fer une tendance à produire plus de peroxyde pour les potentiels plus anodiques. Pour les valeurs supérieures à 2000 ppm, il y a peu de variation entre – 200 et 300 mV.

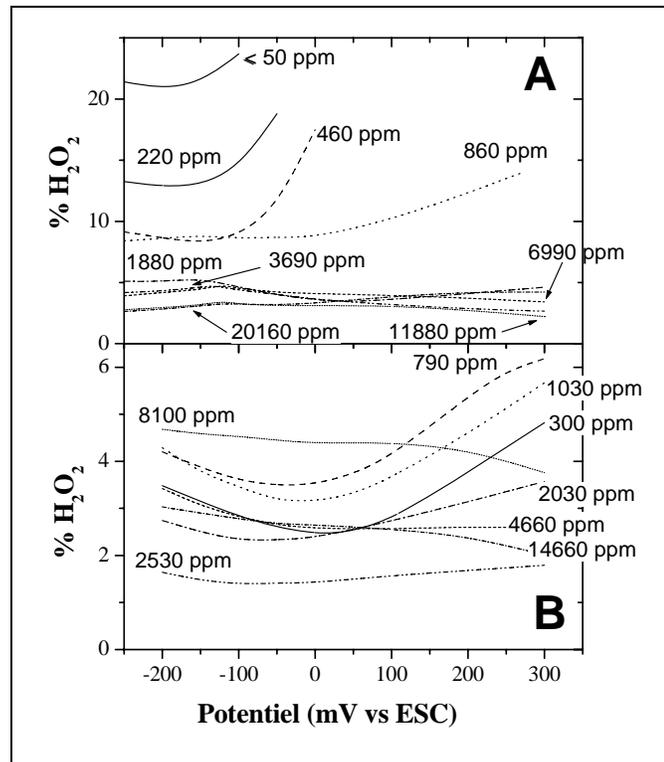


Figure III-15 Variation du pourcentage de peroxyde produit en fonction du potentiel appliqué pour (A) I-Fe-P et (B) I-Fe-Ac.

Sur la Figure III-16 représentant les catalyseurs obtenus suivant la procédure II de pyrolyse, pour la plupart des catalyseurs, il y a peu de changement dans la valeur du % de H_2O_2 avec le potentiel appliqué. C'est pourquoi, pour comparer l'ensemble des catalyseurs, nous avons décidé d'utiliser la valeur de –200 mV vs ESC puisque tous les catalyseurs atteignent un plateau à cette valeur, même le P-PTCDA qui est l'un des plus mauvais. Ce choix de potentiel donne donc accès à plus de données pour établir des

comparaisons sur les valeurs de n et de % H_2O_2 . Les valeurs de % H_2O_2 pour le platine 2 % en poids sur Vulcan XC-72 (ETEK) et 20 % en poids ont été rajoutés pour la comparaison. Le Pt 2% a une production de peroxyde autour de 5-7 %. Cette quantité importante de peroxyde produit par un catalyseur de platine doit être reliée au fait qu'il y a peu de platine et que donc une partie du support doit contribuer à ce peroxyde produit. Il suffit de regarder la faible quantité de peroxyde, moins de 1 %, que produit le platine 20 % en poids sur Vulcan pour s'en convaincre.

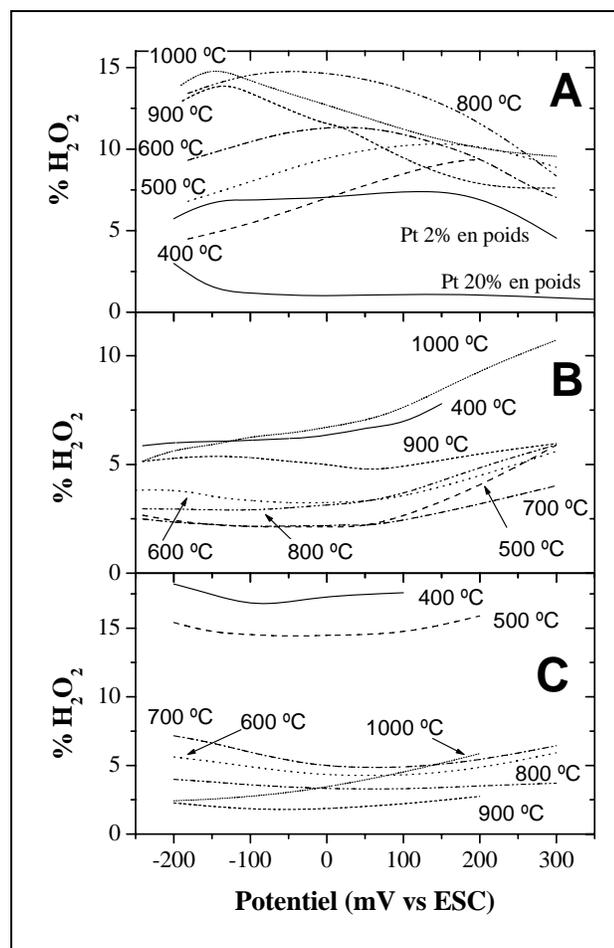


Figure III-16 Variation du pourcentage de peroxyde produit en fonction du potentiel appliqué pour (A) II-Fe(0.2)-P et Pt 2% en poids, (B) II-Fe(2.0)-P, (C) II-Fe(0.2)-Ac.

C. Pile à combustible.

i. Préparation de la membrane.

Les membranes sont en Nafion[®] 117 (Electrochem) avec une dimension de 5 cm par 5 cm. Avant de pouvoir les utiliser, il est nécessaire d'effectuer un traitement pour enlever les impuretés et équilibrer la membrane en protons. Pour cela, la membrane est lavée successivement, chaque fois pendant une heure, dans une solution bouillante, d'abord de peroxyde à une concentration de 3 % de façon à nettoyer la membrane, puis de H₂SO₄ à 1.2 M, pour avoir pH 0.5 pour équilibrer la membrane, et enfin d-H₂O.

ii. Préparation de l'assemblage électrode membrane (AEM).

L'anode est un disque de 1.13 cm² d'ELAT[®] avec 0.4 mg/cm² de platine (20 % en poids, fabriquée par E-TEK). La cathode est un disque de 1.13 cm² d'ELAT[®] sans catalyseur (E-TEK).

La cathode est préparée comme suit, 12.9 mg de l'échantillon sont mélangés à 300 µl d'une solution de Nafion[®] (5 % en poids) et 500 µl de d-H₂O. Le mélange est placé dans un bain à ultrason pendant 1 heure. Puis une première goutte de 60 µl est déposée sur la cathode, le séchage étant accéléré par l'utilisation d'une plaque chauffante. Avant que la goutte ne soit complètement sèche, une deuxième goutte de 60 µl est à nouveau déposée sur la cathode. Pour l'anode, une fine couche de Nafion[®] en solution (5 % en poids) est déposée à l'aide d'un pinceau. Les électrodes sont séchées pendant une heure dans une étuve sous vide à une température de 75 °C. La quantité de catalyseur déposée sur la cathode varie entre 3 et 4 mg dont 50 % en Nafion sec, cette détermination de la quantité de Nafion se base sur le fait que 0.120 ml de Nafion (5 % en poids) donne 5.5 mg de Nafion sec. La quantité de Nafion sec sur l'anode est d'environ 0.5-1 mg.

L'AEM est ensuite fabriquée en pressant la membrane de Nafion[®] entre la cathode et l'anode sous une pression de 20.6 bars (300 psi) à une température de 140 °C pendant 40 secondes.

iii. Essais en pile à combustible.

L'AEM est placée dans la pile. Les paramètres du système sont les suivants ; une pression de 30 psig et 60 psig respectivement du côté hydrogène et oxygène avec un débit respectif de 200 cm³/min¹ et 229 cm³/min², les températures des humidificateurs sont de 105 °C et la pile est à 80 °C. Tous les éléments du système ayant atteint les paramètres désirés, la pile est laissée à circuit ouvert pendant 30 minutes. Puis un potentiel de 0.7 V vs ERH est appliqué pendant 2.5 h, la référence étant connectée à l'anode. Ensuite, une mesure de l'impédance de la pile à circuit ouvert est prise avec un potentiostat E&G 273 et un analyseur de phase E&G 5206. La résistance de la pile se situe autour de 0.2 à 0.3 Ω, valeur lue quand la partie imaginaire de l'impédance passe par zéro. Ensuite la courbe de polarisation est enregistrée et un essai de stabilité d'environ 20 heures est effectué en plaçant la pile à un potentiel de 0.5 V vs ERH.

Un test de stabilité de longue durée (environ 1 mois) est effectué sur un autre système de mesure, un système de Globe-Tech, le précédent système utilisé pour la mesure des courbes de polarisation ne permet pas de prendre des mesures de longue durée. Dans ce cas, les électrodes de la AEM étaient carrées avec une surface de 5 cm². La pile a fonctionné avec les paramètres suivants : 30 psig et 60 psig respectivement du côté hydrogène et oxygène avec un débit respectif de 200 cm³/min et 300 cm³/min. Les humidificateurs sont à 110 °C et la pile à 80 °C.

¹ Bille en acier à 20, débitmètre Matheson type 602, pression H₂ de 70 psig.

² Bille en acier à 30, débitmètre Matheson type 602, pression O₂ de 80 psig.

4. Analyses de surface.

A. Spectroscopie de photon-électrons X (XPS).

Les mesures de XPS sont prises à l'aide du VG ESCALAB 200i. La source de rayon X est la raie Al K_{α} (1486.6 eV). Les spectres sont enregistrés pour C1s, N1s, O1s, Fe2p^{1/2} et Fe3p^{3/2}. La référence prise pour tous les spectres est le niveau C1s du carbone (284.5 eV). (70 passages pour N1s, 480 passages pour Fe, 10 passages pour O, 1 passage C pour avoir le meilleur rapport signal sur bruit)

B. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).

Pour déterminer la structure chimique du site catalytique, la surface de nos échantillons est aussi analysée par ToF-SIMS (Charles-Evans and Associates) à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve au laboratoire du professeur Patrick Bertrand. Tous les spectres de ToF-SIMS ont été enregistrés et dépouillés par Michel Lefèvre dans le cadre d'une collaboration Québec-Wallonie.

Le ToF-SIMS utilise un faisceau primaire de Ga⁺ de 15 keV avec une résolution en masse de 10000 ($m/\Delta m$) pour Si⁺ sur une gaufre de silicium, ce qui donne une précision de 0.0028 unité de masse atomique (uma). Pour nos échantillons, la résolution est de 4000 pour le Si⁺ ce qui donne une précision de 0.007 uma. Pour l'analyse, les échantillons sont pressés sur une feuille d'indium ou sur une feuille d'argent avec une colle conductrice entre l'échantillon et la feuille d'argent. Pour chaque échantillon, quatre zones sont analysées pour les ions positifs et négatifs. Une post accélération de 7 keV est

utilisée avec une analyse en masse de 0-10000 uma. La dose reçue pour la zone d'analyse est inférieure à 10^{12} ions/cm², et par conséquent l'analyse s'effectue en SIMS statique.

C. Activation neutronique.

De façon à déterminer la concentration en fer dans la masse des échantillons, une analyse par activation neutronique est effectuée à l'École Polytechnique de Montréal. La technique consiste à bombarder de l'échantillon par des neutrons provenant d'un réacteur nucléaire. Ces neutrons transforment les éléments que l'on cherche à mesurer en éléments radioactifs émettant du rayonnement gamma. En mesurant la courbe de décroissance de ce rayonnement, on est capable de retourner à la quantité d'élément présent dans l'échantillon. La précision pour ce genre d'analyse se situe à $\pm 5\%$ de la valeur des résultats.

D. Imagerie TEM.

Les images TEM sont obtenues sur un microscope JEOL 2000 FX opérant à 200 keV. La préparation consiste à disperser pendant 30 secondes dans un bain ultrasonique 100 mg de catalyseur avec 5 ml d'isopropanol et à récupérer cette dispersion sur une grille TEM en cuivre de 200 mesh et de 3 mm de diamètre.

5. Spectrophotométrie.

Une analyse par spectrophotométrie du complexe du fer^{III} par le thiocyanate ^[104] (couleur rouge) est utilisée pour doser la quantité de fer que perdent les échantillons lors d'un lavage avec une solution d'H₂SO₄ à pH1 avec 5% de peroxyde ou par un lavage

avec une solution d' H_2SO_4 à pH 1. Pour cela, une quantité de 60 mg d'un catalyseur est lavée dans 120 ml de la solution pendant 5 heures. La limite de détection du système se situant à des concentrations de $1 \cdot 10^{-6}$ M en fer.

Les analyses de spectrophotométrie sont effectuées sur un spectrophotomètre de Hitachi modèle 100-60 équipé d'une source visible au tungstène. La zone de longueur d'onde balayée est de 700 à 400 nm avec un vitesse de défilement de 60 nm/s. L'acquisition s'effectue par la sortie analogique du spectrophotomètre relié à un multimètre Keithley 2000, l'ordinateur contrôlant le multimètre acquiert 300 points à 1 point/s. Les cellules utilisées sont transparentes de 320 à 2500 nm. La cellule de référence est remplie avec 3 ml d'une solution d' H_2SO_4 à pH1. La cellule de mesure est remplie par 3 ml de la solution à doser avec 3 gouttes d'une solution saturée en KSCN. Un exemple de spectre obtenu est donné à la Figure III-17.

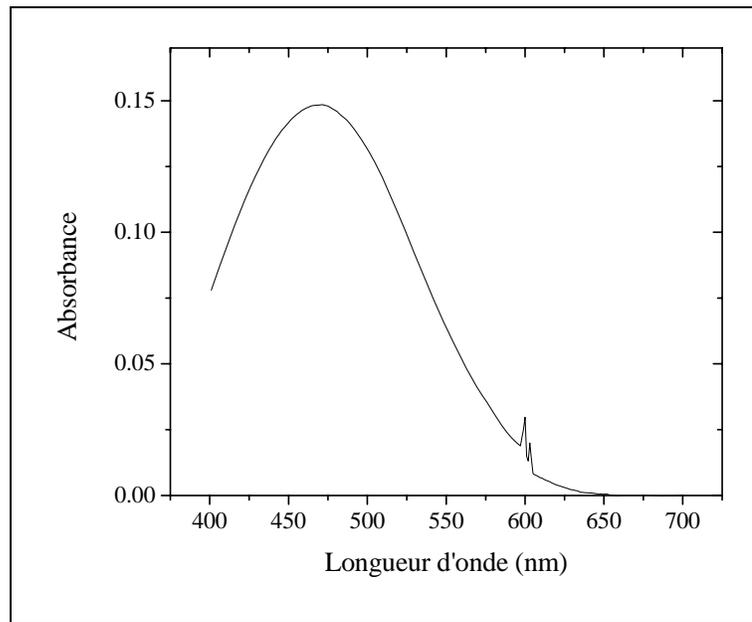


Figure III-17 Exemple de spectre obtenu pour une solution $2.55 \cdot 10^{-5}$ M en fer.

Une courbe d'étalonnage est obtenue à partir de solutions à différentes concentrations connues en fer. Ces solutions sont obtenues par dissolution de FeCl_3 dans une solution d' H_2SO_4 à pH 1. Pour chaque concentration trois mesures sont prises, après chaque mesure, une nouvelle solution est placée dans la cellule. La courbe de calibration est donnée à la Figure III-18, chaque symbole représente une mesure, nous voyons donc une bonne reproductibilité de la mesure. Pour chaque échantillon, nous prenons la valeur d'adsorption à 470 nm comme point de comparaison.

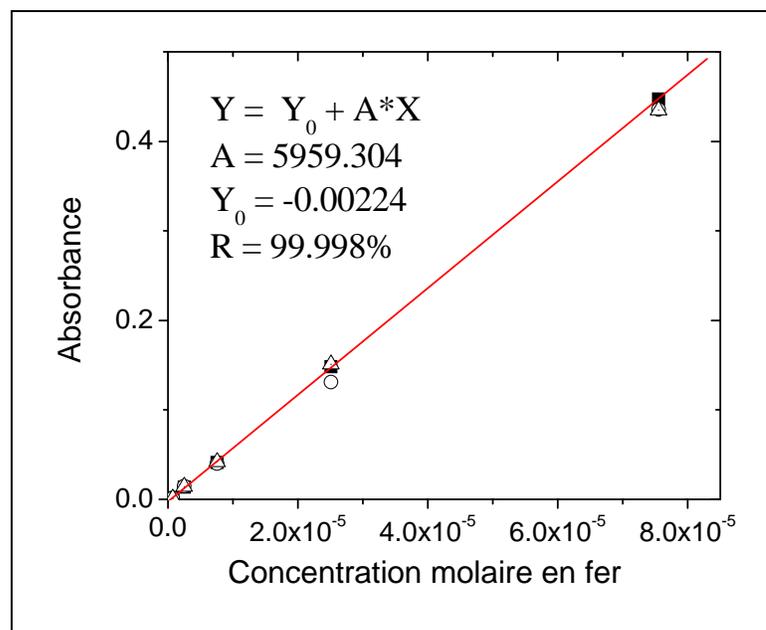


Figure III-18 Droite de calibration du spectrophotomètre pour la concentration en fer.

4^{ème} Partie.

Analyse des résultats.

Cette quatrième partie présente les résultats obtenus et leurs analyses. Elle comporte trois chapitres. Premièrement, quelques remarques générales sont données sur les échantillons : activités catalytiques, aspects morphologiques, influence du type de pyrolyse. Deuxièmement, la structure des éléments chimiques en surface des échantillons, donnée par les analyses XPS et ToF-SIMS, est abordée pour essayer de les relier à l'activité de réduction de l'oxygène. Troisièmement, l'activité catalytique des différents catalyseurs, la mesure du nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction de l'oxygène ainsi que leurs stabilités dans la pile à combustible sont abordées. Et quatrièmement, nous présenterons différents essais faits en vue d'augmenter l'activité catalytique.

1. Mise en contexte.

Comme il a été dit dans la partie traitant de la méthodologie, la détermination de la structure du site catalytique s'effectue par l'analyse d'échantillons à concentration fixe en fer et dont la température de pyrolyse varie suivant une procédure de type II. Cette concentration fixe en Fe a été fixée à 2000 ppm lorsque le précurseur de fer est l'acétate de fer. Elle a été déterminée par l'analyse des échantillons pour lesquels la variation de concentration en fer varie à une seule température de pyrolyse (900 °C) suivant une procédure de type I.

Les échantillons préparés avec l'acétate de fer avec variation de concentration suivant une pyrolyse de type I (I-Fe-Ac-A), ont été étudiés par Guy Faubert dans le contexte d'une série d'expériences auxquelles j'ai participé pour l'analyse des résultats ToF-SIMS ^[87]. Les concentrations avant et après pyrolyse sont données au Tableau IV-1; une différence en concentration apparaît avant et après pyrolyse, car durant la pyrolyse le PTCDA perd ses groupements oxygénés et une partie du PTCDA sublime avant de réagir. Ces réactions diminuent la masse du support par rapport à celle du métal qui ne change

pas. Par conséquent, la quantité relative de métal présent dans l'échantillon augmente après la pyrolyse.

Tableau IV-1 Concentration en fer avant et après pyrolyse pour les échantillons de type I-Fe-Ac (série A) ^[87].

Concentration nominale (ppm)	Concentration avant pyrolyse (ppm)	Concentration après pyrolyse (ppm)
0	< 35	47 ± 12
50	38 ± 12	300
100	107 ± 12	790
200	210	1030
400	370	2030
800	740	2530
1600	1350	4660
3200	2950	8100
6400	5500	14660
12800	11060	25160

Pour l'étude de stabilité des catalyseurs dans la pile à combustible et la mesure du nombre d'électrons échangés en EDAR, le même type d'échantillons a été refait (I-Fe-Ac-B) avec pratiquement les mêmes résultats en activité catalytique que les résultats obtenus deux ans plus tôt (voir figure IV-1). Ceci démontre la bonne reproductibilité des résultats entre la série A et la série B de ces catalyseurs. La même courbe d'activité que pour la série A est observée avec toutefois une activité moindre pour la zone de 2000 ppm en fer. Cette différence est inhérente à la méthode de fabrication des échantillons.

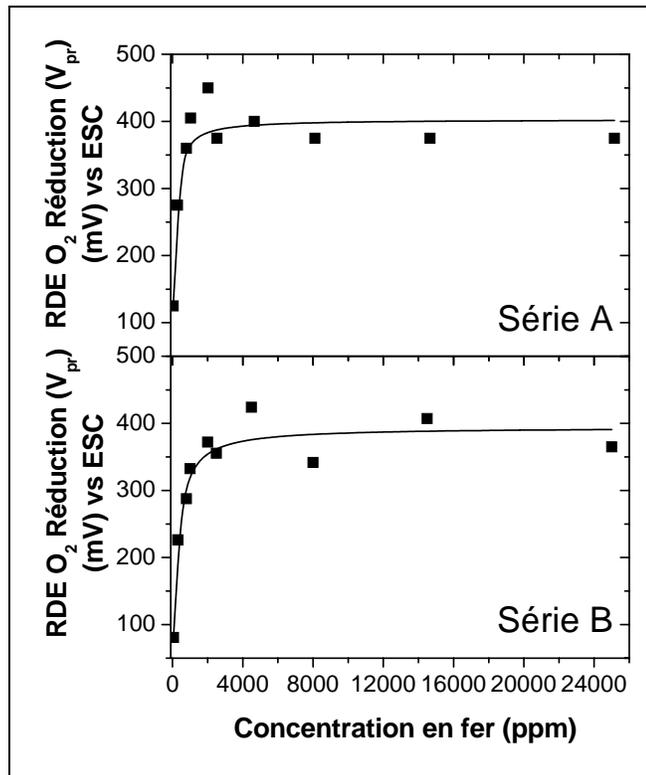


Figure IV-1 Position de V_{pr} en fonction de la concentration en fer après pyrolyse pour I-Fe-Ac série A et B.

La Figure IV-1 (série A) montre l'activité catalytique, mesurée par EDR, en fonction de la concentration en fer après pyrolyse. Cette activité est donnée par le potentiel du pic de réduction à 0 rpm (V_{pr}) dans une solution d' H_2SO_4 à pH 1. Une montée rapide est observée jusqu'à 2000 ppm suivie d'une zone de stabilité. L'observation des photos TEM nous informe qu'à partir de 5000 ppm, des agrégats métalliques commencent à apparaître dans le catalyseur. Les agrégats n'ont aucune activité catalytique pour la réduction de l'oxygène ^[84]. Ils augmentent en taille et en nombre avec la quantité de fer. Plus les agrégats métalliques sont nombreux et moins le catalyseur est intéressant. En effet, même si l'activité catalytique mesurée par EDR reste quasi stable de 2000 ppm à 20000 ppm en fer après pyrolyse, il n'en est pas de même dans la pile à combustible (Figure IV-2) où la courbe de polarisation pour l'échantillon avec 2.5 % en poids de fer (série B) est bien plus faible que celle pour l'échantillon avec

0.2 % en poids de fer (série B). Une explication possible est l'influence de la morphologie de l'échantillon. L'échantillon à 0.2 % en fer s'obtient après broyage sous la forme d'une fine poudre alors que pour l'échantillon à 2.5 % en fer s'obtient après broyage sous la forme de gros grains contenant des agrégats. Lors de la préparation de l'électrode pour le test en pile, on part d'un poids bien déterminé de catalyseur (voir méthodologie) peu importe s'il contient 0.2 ou 2.5 % en fer, avec ou sans agrégats. Ce catalyseur est ensuite mélangé avec une quantité bien déterminée de Nafion soluble. Nous pensons que la répartition de l'oxygène dans l'électrode contenant une fine poudre de catalyseurs ou des catalyseurs en gros grains ne sera pas identique. Nous pensons l'accès de l'oxygène aux sites catalytiques sera plus homogène dans le cas d'une poudre fine que dans celui d'une poudre granulaire. Cela aurait pour conséquence que la plupart des sites catalytiques seraient visités par l'oxygène dans le cas de la poudre fine alors qu'une partie seulement des sites catalytiques seraient visités dans le cas d'une poudre granulaire.

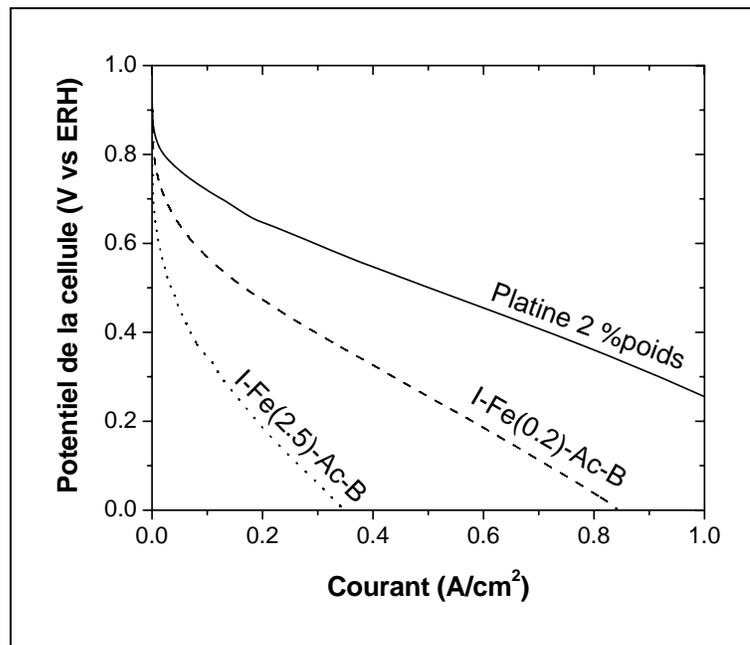


Figure IV-2 Effet de la concentration métallique en fer (2000 ppm et 25000 ppm) après pyrolyse sur la courbe de polarisation en pile à combustible.

L'analyse des échantillons de type I pour l'acétate de fer nous montre que la concentration idéale pour fabriquer les échantillons de type II est 2000 ppm en fer (II-Fe(0.2)-Ac). En effet, à 2000 ppm l'activité catalytique est importante et il n'y a pas encore formation de clusters métalliques observable au TEM. Une mesure par activation neutronique montre que si 2000 ppm de fer sont déposés sur du P-PTCDA et que ce matériau est ensuite pyrolysé, on retrouve toujours 2000 ppm en fer, après une seconde pyrolyse. L'activité catalytique de ce type de catalyseur en fonction de la température de pyrolyse est présentée à la Figure IV-3. L'activité catalytique monte jusqu'à un maximum vers 700-800 °C puis elle redescend légèrement vers 900-1000 °C.

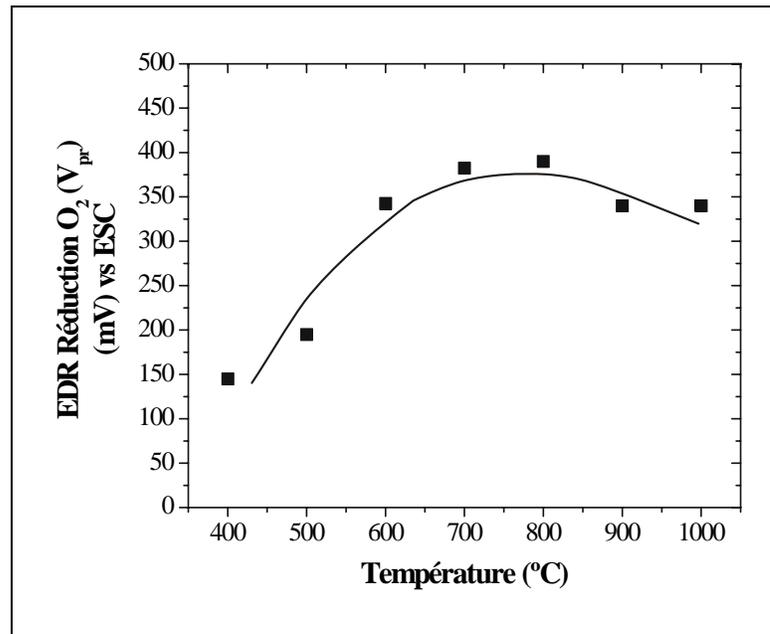


Figure IV-3 Position du pic de réduction (V_{pr}) de l'oxygène en fonction de la température de pyrolyse pour les échantillons II-Fe(0.2)-Ac.

Examinons à présent l'influence de la variation de la concentration en fer pour les échantillons avec la porphyrine de fer. La courbe d'activité catalytique (Figure IV-4) exprimée par la valeur de V_{pr} en fonction de la concentration métallique après pyrolyse monte plus lentement que pour I-Fe-Ac et atteint un maximum pour une concentration en fer de 20000 ppm. Les concentrations, déterminées par activation neutronique, sont

données au Tableau IV-2. Dans ce cas, c'est seulement vers les 20000 ppm de fer après pyrolyse qu'il y a apparition d'agrégats métalliques (Figure IV-5 et Figure IV-6). Ce fait peut être attribué à une meilleure dispersion des porphyrines sur le support carboné par rapport à l'acétate de fer.

Tableau IV-2 Concentration en fer avant et après pyrolyse des échantillons de type I-Fe-P.

Concentration nominale (ppm)	Concentration réelle avant pyrolyse (ppm)	Concentration après pyrolyse (ppm)
0	< 35	47 ± 12
50	59	224
100	79	461
200	233	856
400	385	1883
800	764	3690
1600	1542	6992
3200	3024	11883
6400	5304	20161

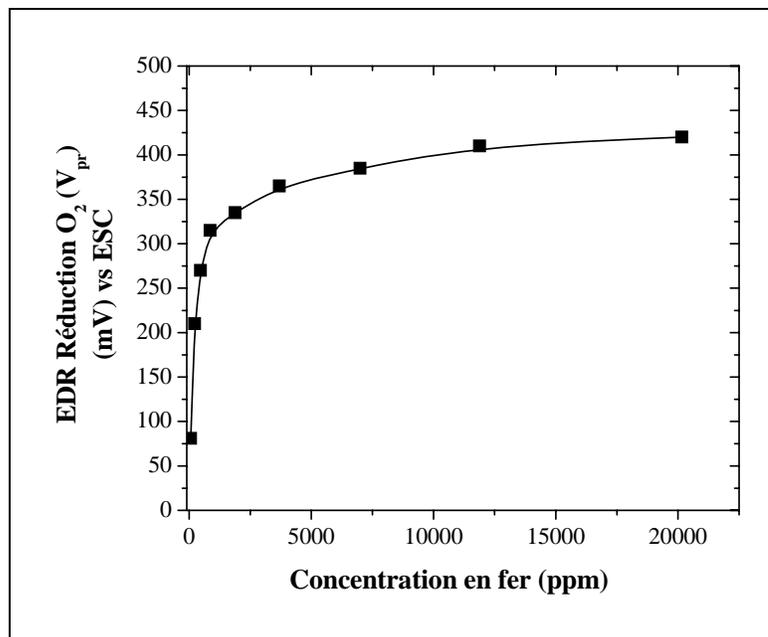


Figure IV-4 Position du pic de réduction de l'oxygène (V_{pr}) en fonction de la concentration en fer après pyrolyse pour les échantillons I-Fe-P.

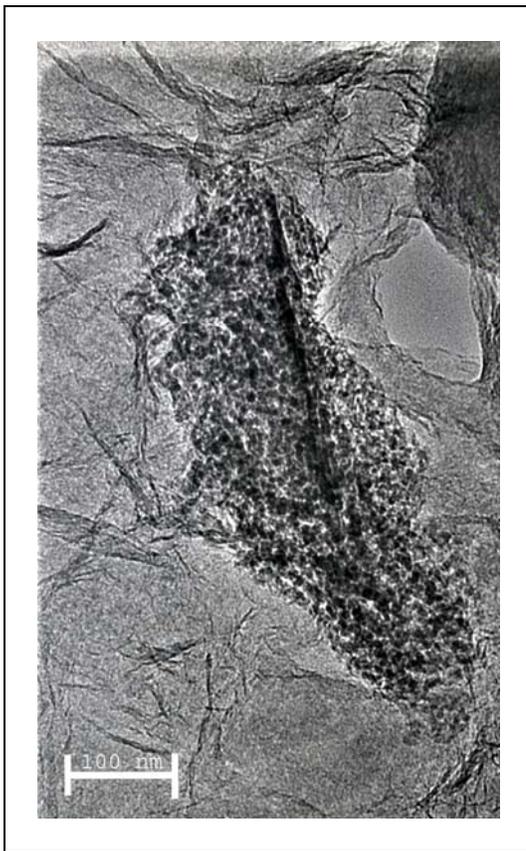


Figure IV-5 Imagerie TEM de l'échantillon I-Fe(0.02)-P.

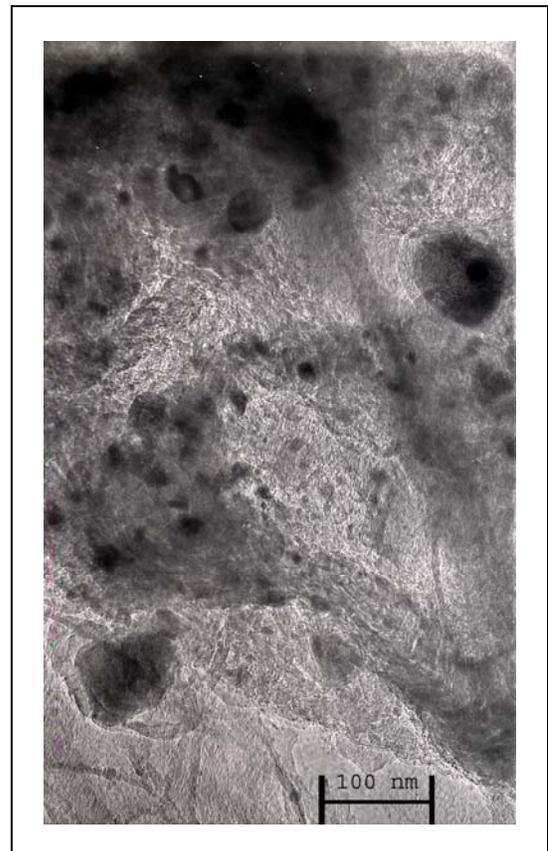


Figure IV-6 Imagerie TEM de l'échantillon I-Fe(2.0)-P.

Pour les échantillons de type II, nous avons choisi deux concentrations en fer après pyrolyse. La première à 2000 ppm (II-Fe(0.2)-P) pour pouvoir comparer avec l'acétate de fer (II-Fe(0.2)-Ac) et une autre concentration à 20000 ppm (II-Fe(2.0)-P) car c'est à cette concentration que l'activité catalytique est optimale. La variation de la position du pic de réduction (V_{pr}) pour ces catalyseurs en fonction de la température de pyrolyse est donnée à la Figure IV-7. L'activité catalytique des échantillons à base de porphyrine est plus importante par rapport à II-Fe(0.2)-Ac à basse température, car il y a rétention à ces températures, comme nous le verrons plus loin, du cœur de la porphyrine.

Le maximum d'activité se trouve de 600 à 800 °C, après il y a une chute de l'activité catalytique.

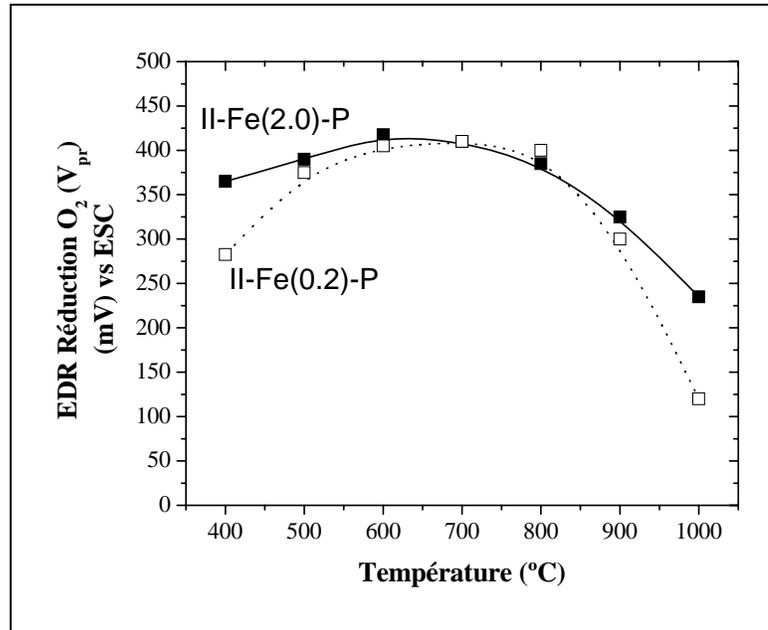


Figure IV-7 Position du pic de réduction de l'oxygène (V_{pr}) en EDR en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(2.0)-P (■) et II-Fe(0.2)-P (□).

Une comparaison entre une pyrolyse de type I et une pyrolyse de type II, avec comme précurseur le Cl-FeTMPP (Figure IV-8) montre que le PTCDA se décompose durant la pyrolyse entraînant la décomposition du précurseur. En effet, il n'y a pas d'activité catalytique à basse température (600 °C) pour l'échantillon I-Fe(0.2)-P, le site catalytique basse température à toute fin pratique n'existe pas, contrairement à l'échantillon II-Fe(0.2)-P qui est actif pour la température de pyrolyse de 600 °C. Donc si le support carboné utilisé est le PTCDA, la partie centrale de la porphyrine qui est adsorbée sur PTCDA est détruite durant la pyrolyse lors de la réaction de décomposition du PTCDA pour donner le P-PTCDA. On rappelle que cette décomposition s'effectue au-delà de 500 °C. Une fois la porphyrine adsorbée sur PTCDA, lors de la pyrolyse, elle est décomposée en ses éléments.

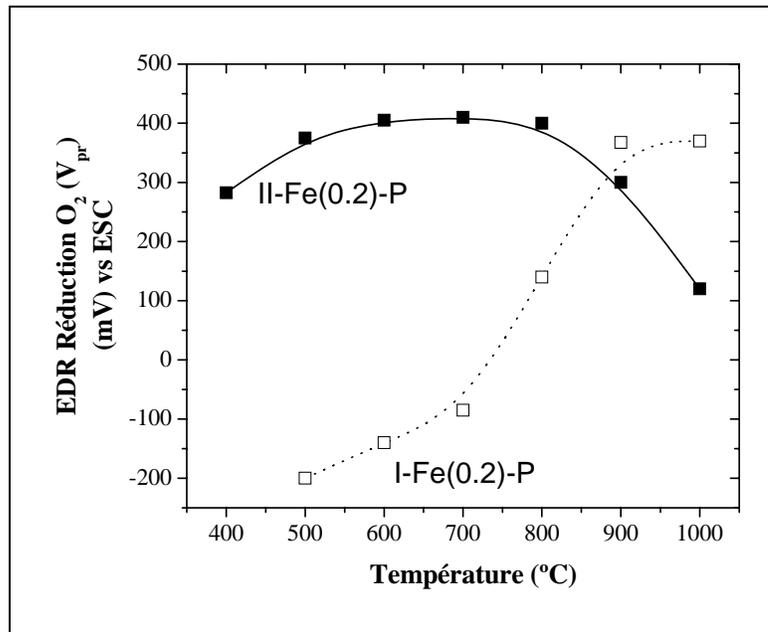


Figure IV-8 Position du pic de réduction de l'oxygène (V_{pr}) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(0.2)-P et I-Fe(0.2)-P.

2. Structure du site catalytique.

A. Analyse XPS.

Deux éléments sont analysés en XPS, à savoir le fer ($Fe2p_{3/2}$ et $Fe1p_{1/2}$) et l'azote ($N1s$), puisque le fer et l'azote sont indispensables pour obtenir de l'activité catalytique pour la réduction de l'oxygène. Ils sont référencés par rapport à l'énergie de liaison du niveau $C1s$ du carbone à 284.5 eV. Les échantillons de type I-Fe-Ac ont été analysés dans le contexte d'une série d'expériences auxquelles j'ai participé ^[87].

Pour l'analyse du fer, il est nécessaire d'effectuer plus de 450 balayages pour pouvoir observer le pic de fer à cause de sa faible concentration sur le catalyseur. La position énergétique du pic de $\text{Fe}2p_{3/2}$ dépend du type de fer analysé. Elle varie comme suit :

- **Fer métallique** : Fe^0 à 706.7-707.2 eV ^{[105],[106],[107]}.
- **Fer oxydé (FeO_x)** : Fe^{II} à 707.1-708.7 eV ^{[105],[107]} et Fe^{III} à 710.8-711.8 eV ^{[105],[106],[107]}.
- **Carbure de fer** à 706.7-706.9 eV ^{[106],[108]}; il est difficile à distinguer du fer métallique vu que les niveaux d'énergie sont quasi identiques.

La Figure IV-9 montre le spectre XPS du fer présent à l'état d'oxydation III pour les échantillons II-Fe(0.2)-Ac. Il n'y a pas de fer à l'état métallique et/ou de carbure de fer, car la concentration en fer est trop faible pour obtenir des agrégats métalliques. Cet état métallique et/ou carbure s'observe pour les échantillons I-Fe-Ac à partir de concentration en fer de 15000 ppm en fer ^[87].

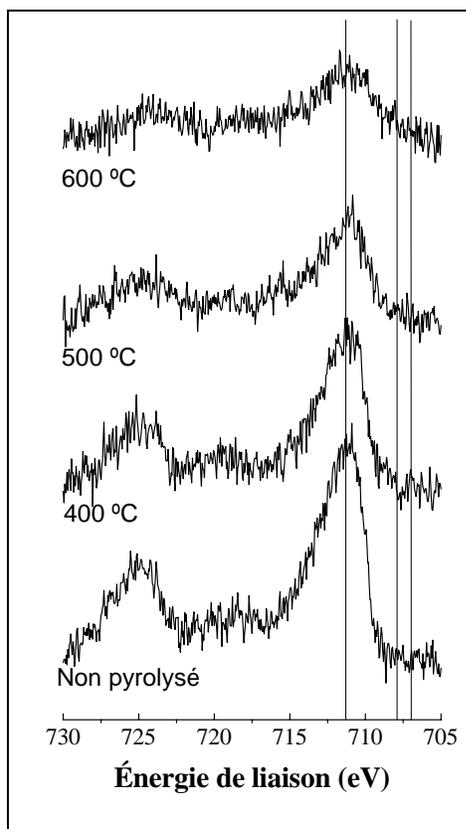


Figure IV-9 Spectre XPS pour $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ sur les échantillons II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température de pyrolyse.

Pour l'analyse de l'azote, des calculs ab-initio et expérimentaux sur les noirs de carbone obtenus par pyrolyse de produit pétrolier ^{[109],[110],[111]} permettent de déconvoluer le pic N1s en 4 types d'azote (Figure IV-10 et Figure IV-11).

- Le premier pic, à 398.3-399.5 eV, correspond à un azote de type **pyridinique** (l'azote se trouve en bord d'une couche graphitique. Il contribue pour 1 seul électron à la bande π du graphène).
- Le deuxième pic, à 398.8-399.9 eV, correspond à un azote de type **nitrile**. Les azotes de type amino/amine ont aussi cette énergie de

liaison, mais le nitrile est probablement un meilleur choix, car on observe une forte présence d'ions de type CN^- en ToF-SIMS.

- Le troisième pic, à 399.9-400.7 eV, correspond à un azote de type **pyrrolique** (l'azote est placé en bord d'une couche graphitique et contribue pour 2 électrons à la bande π du graphène). Pour des températures de pyrolyse supérieures à 700 °C, ce pic se déplace vers 401.2-401.6 eV. À 401 eV se trouve aussi l'azote pyridinique protoné, mais il est rejeté comme candidat, car il n'est pas stable au-dessus de 500 °C, température à laquelle il se transforme en azote pyridinique. Les températures de pyrolyse sous NH_3 sont de 900 °C.
- Le quatrième pic à 401-403 eV correspond à un azote de type **graphitique** (azote au centre d'une couche graphitique). C'est aussi la région des azotes oxydés, mais ils sont rejetés comme candidats, car ils ne sont pas stables au-dessus de 300 °C.
- Un cinquième pic est nécessaire pour avoir un pic graphitique avec une largeur réaliste. Une explication possible pour ce pic est une perte par plasmon ^[112].

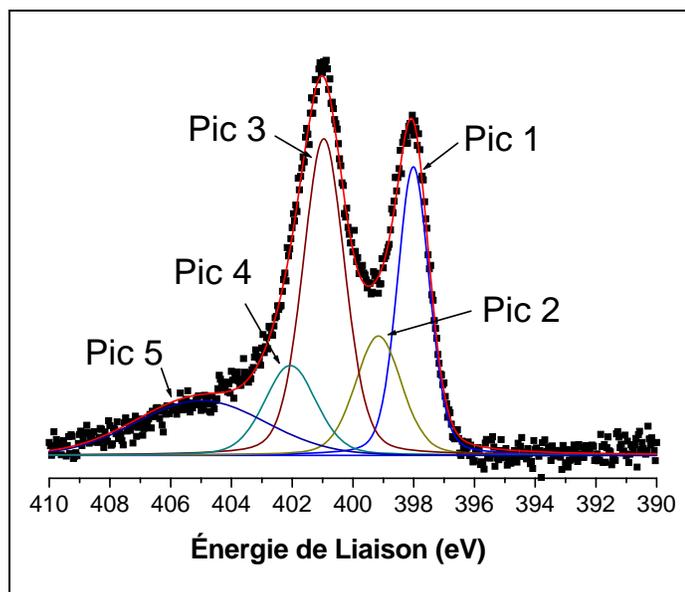


Figure IV-10 Schéma de déconvolution du spectre N1s pour II-Fe(0.2)-Ac(900).

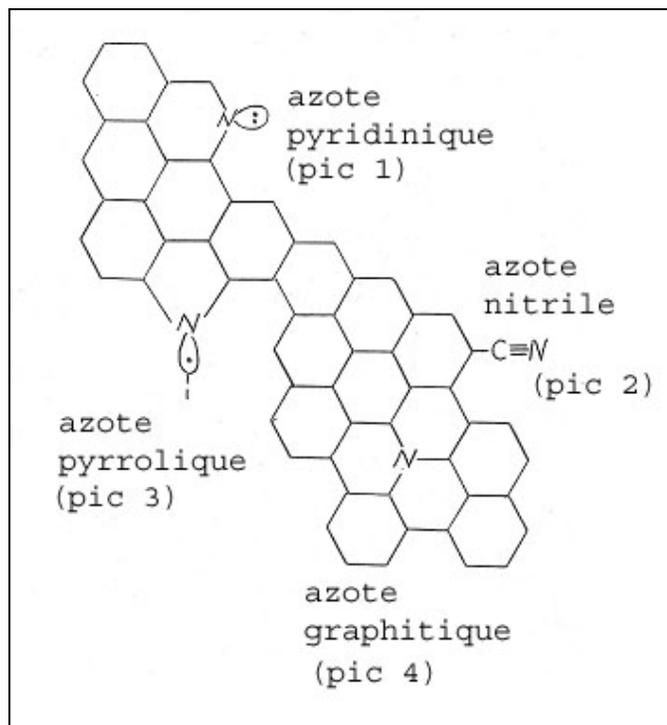


Figure IV-11 Schéma de structure des différents composés azotés présents dans le P-PTCDA.

Pour les échantillons à base d'acétate de fer avec variation de concentration (I-Fe-Ac), nous avons observé un déplacement du pic pyridinique vers les plus hautes énergies de liaison au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité en fer présente dans l'échantillon (Figure IV-12)^[87].

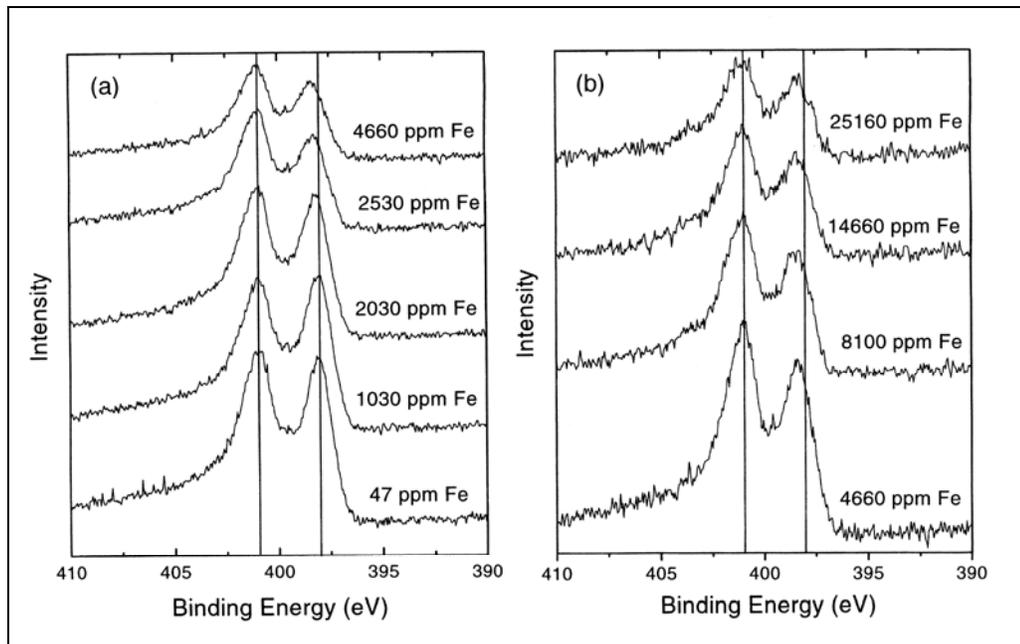


Figure IV-12 Spectre XPS de N1s pour les échantillons I-Fe-Ac^[87] pour différentes concentration en fer après pyrolyse.

Ce déplacement est aussi observé pour les échantillons avec variation de concentration pour Cl-FeTMPP (Figure IV-13). Par contre, avec la variation de température pour l'acétate de fer à 2000 ppm, aucun déplacement significatif ne peut être observé (Figure IV-14). Le fait que l'on observe une variation dans l'énergie de liaison de l'azote pyridinique avec l'augmentation de la concentration en Fer de l'échantillon implique qu'il existe une interaction privilégiée de ce type d'azote avec le Fe. En d'autres mots, l'ion Fe des sites catalytiques obtenus à 900 °C dans ces catalyseurs de type I-Fe-Ac ou I-Fe-P est coordonné par des azotes de type pyridinique. Changer la température de

pyrolyse, sans changer la concentration du fer, n'amène donc aucun déplacement dans la position du pic à la figure IV-14.

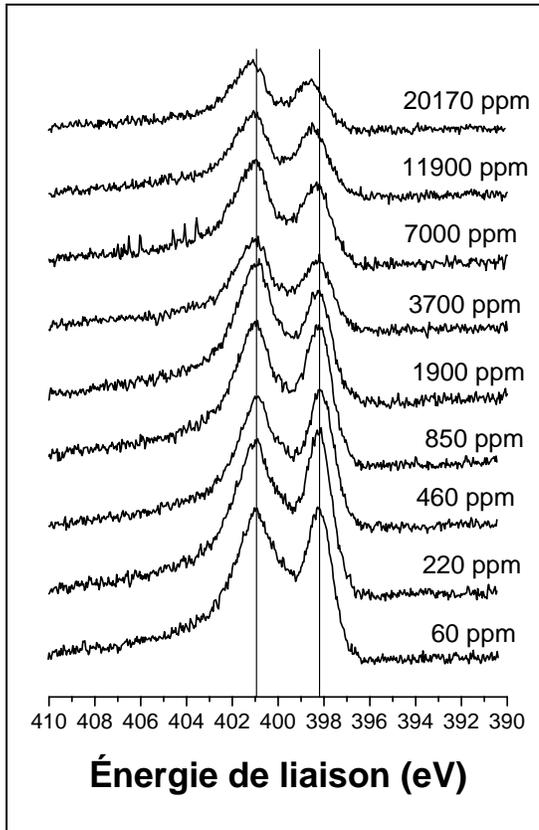


Figure IV-13 Spectre XPS N1s pour l'échantillon I-Fe-P pour différentes concentrations en fer après pyrolyse.

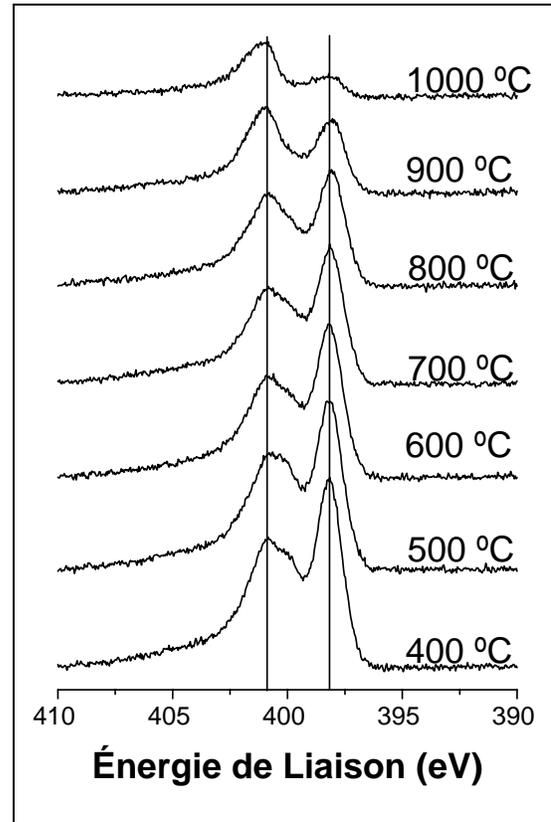


Figure IV-14 Spectre XPS N1s pour l'échantillon II-Fe(0.2)-Ac pour différentes températures de pyrolyse.

La Figure IV-15 montre la variation de la concentration des différents types d'azote par rapport à l'azote total pour II-Fe(0.2)-Ac et I-Fe-P ainsi que la variation du rapport de l'azote total sur le carbone en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(0.2)-Ac et en fonction de la variation de concentration pour I-Fe-P. Il est connu que lorsque des composés carbonés sont chauffés à haute température, ils perdent d'abord les fonctions contenant l'oxygène, puis à plus haute température celles contenant de l'azote

^[113]. La diminution du rapport N/C pour Fe-(0.2)-Ac peut-être expliquée par l'augmentation de la température de pyrolyse qui décroît la teneur en azote lors de la deuxième pyrolyse. Toutefois, nous n'avons aucune explication pour expliquer la diminution de la teneur en azote avec l'augmentation de la concentration en fer pour I-Fe-P. Il y a diminution des azotes pyridiniques à partir de 800 °C pour II-Fe(0.2)-Ac par rapport aux autres types d'azote. Ceci pourrait expliquer la chute de l'activité catalytique à partir de 800 °C pour ces échantillons. Pour I-Fe-P, aucune variation importante n'est observée dans la proportion des différents types d'azote mis à part une diminution du pic de nitrile.

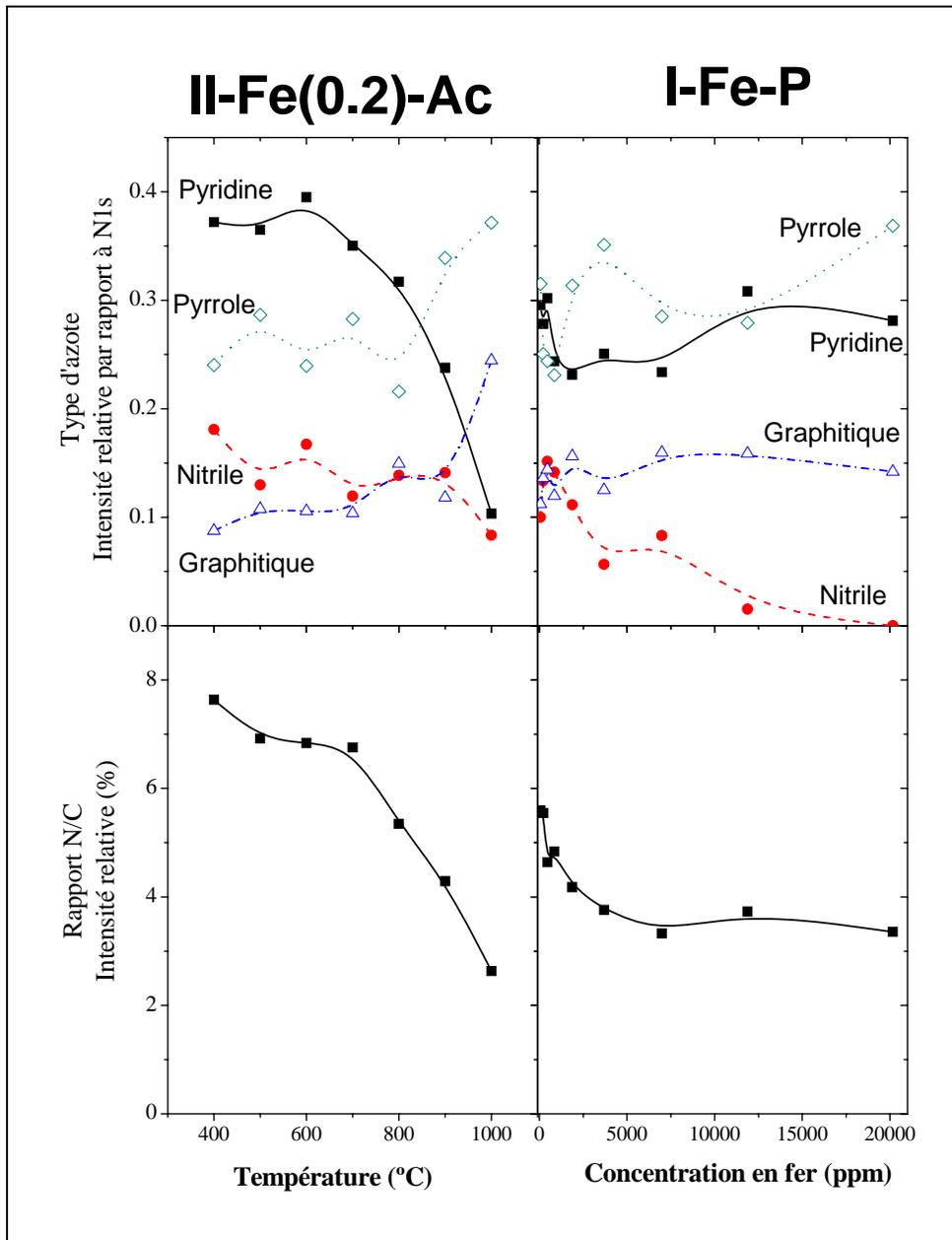


Figure IV-15 Évolution du rapport des différents types d'azote sur l'azote total et du rapport de l'azote total sur le carbone pour II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température et pour I-Fe-P en fonction de la concentration en fer.

B. Analyse ToF-SIMS.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si une corrélation peut être établie entre l'intensité relative d'un ion du spectre ToF-SIMS et l'activité catalytique de réduction de l'oxygène mesurée en EDR.

i. Analyse des spectres ToF-SIMS.

En analyse ToF-SIMS, pour effectuer une comparaison correcte des différents échantillons, il est nécessaire de prendre une intensité relative du pic d'un ion et non son intensité absolue. En effet, l'intensité absolue des mesures ToF-SIMS pour un ion peut varier d'un échantillon à l'autre non seulement à cause d'une différence de concentration de cet ion, mais aussi à cause de légères variations de configurations expérimentales (changement dans le courant d'ions incidents, endroit d'impact sur le détecteur, surface rugueuse du catalyseur, etc). Ceci est illustré à la Figure IV-16 pour les échantillons à base de Cl-FeTMPP en variation de température. Les courbes pour la somme de toutes les intensités ioniques (ΣI^+) pour les deux échantillons contenant 2000 ou 20000 ppm en fer sont différentes. Or entre ces deux échantillons, il n'y a que la quantité de métal qui varie et à priori cela ne devrait pas avoir une influence considérable sur l'allure de la courbe qui représente la somme de toutes les intensités. Les variations d'intensité de ces courbes en fonction de la température doivent être dues à des changements de configuration du système expérimental. Une autre preuve de l'influence des conditions expérimentales sur l'intensité absolue est donnée par la courbe $\Sigma FeN_xC_y^+$ qui suit la courbe ΣI^+ correspondante. A priori, il n'y a aucune raison pour que ces courbes se suivent puisque $\Sigma FeN_xC_y^+$ qui est la somme des intensités absolues de tous les ions qui contiennent simultanément le fer, l'azote et le carbone, représente moins de 0.5 % des intensités absolues de tous les ions. Donc, la variation observée en Figure IV-1B provient surtout de l'influence des conditions expérimentales. C'est pourquoi, il est nécessaire de normaliser

l'intensité du spectre par rapport à l'intensité d'un ion ou par rapport à la somme des intensités d'une série d'ions pour pouvoir permettre une comparaison entre échantillons.

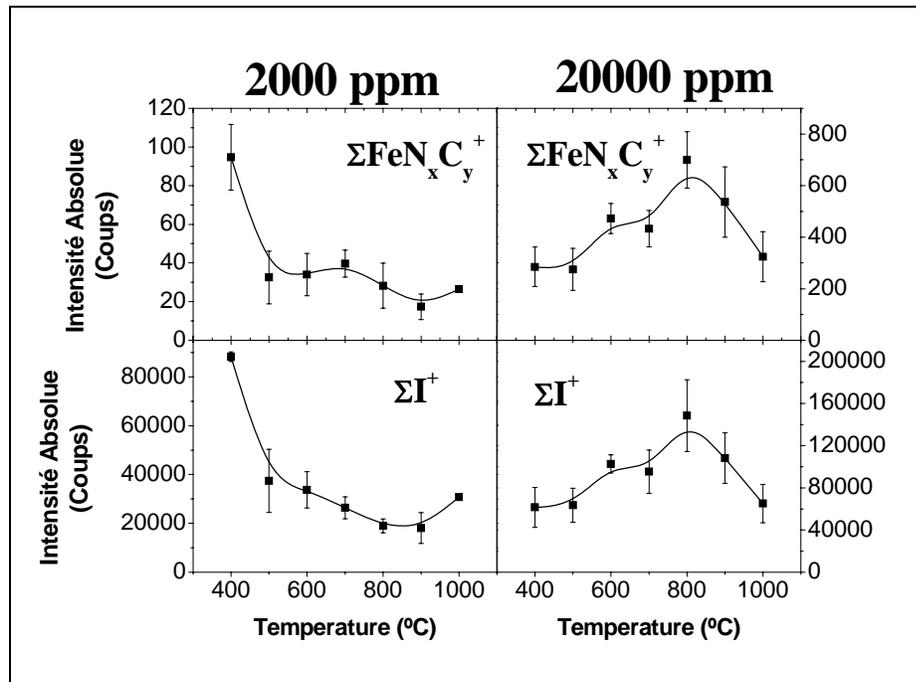


Figure IV-16 Changement dans l'intensité absolue ToF-SIMS de $\Sigma\text{FeN}_x\text{C}_y^+$ et de ΣI^+ pour des catalyseurs fabriqués avec deux teneurs de fer différentes (II-Fe(0.2)-P et II-Fe(2.0)-P).

La Figure IV-17 montre un spectre ToF-SIMS typique pour les ions positifs des échantillons analysés, en l'occurrence ici II-Fe(0.2)-Ac(800). Il y a présence de pics hydrocarbonés, de pics azotés et de pics avec du fer, le pic à 69 uma est celui du Ga^+ du faisceau primaire, et les pics à 113 et 115 uma sont ceux de l'indium du support.

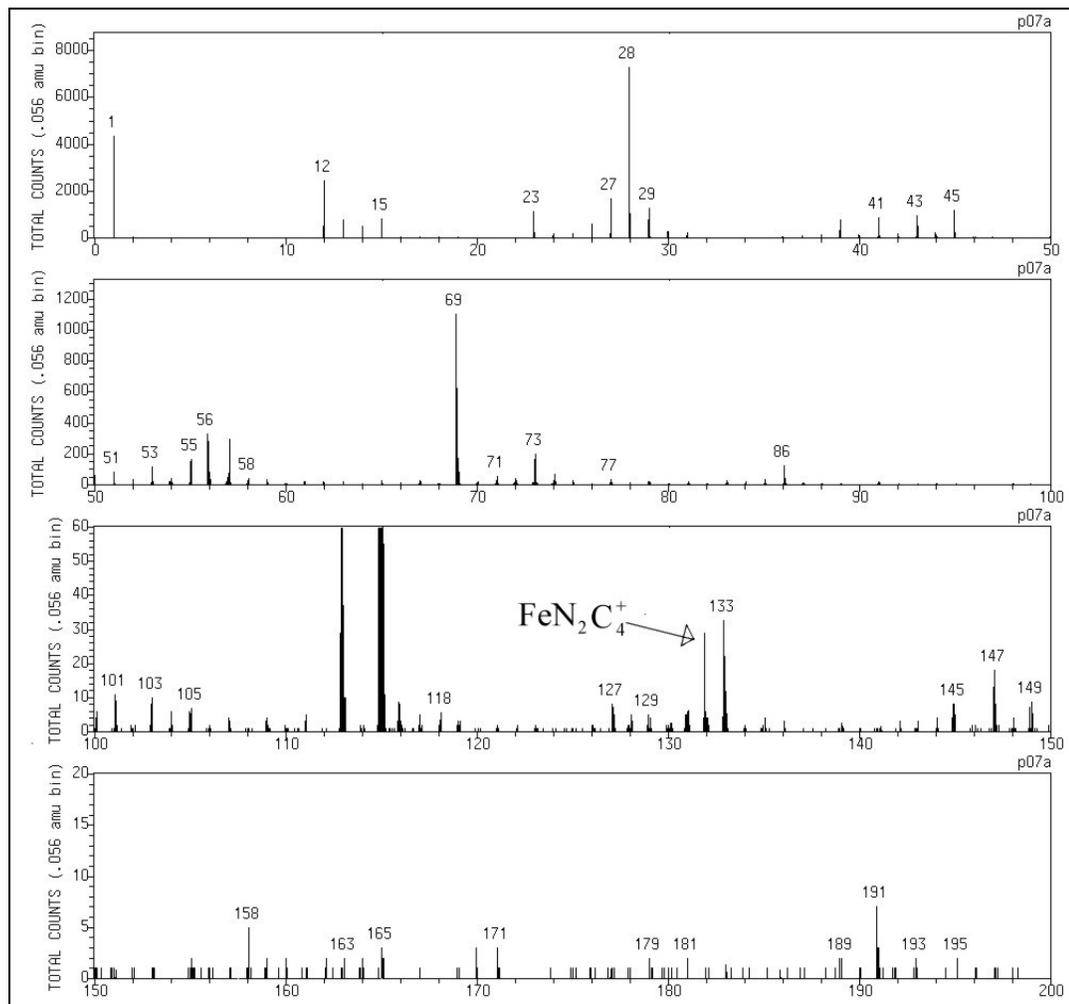


Figure IV-17 Spectre ToF-SIMS pour l'échantillon II-Fe(0.2)-Ac(800).

Quelques exemples typiques de variations de l'intensité relative d'ions positifs et négatifs en fonction de la température de pyrolyse sont donnés à Figure IV-18 et à la Figure IV-19. Les intensités sont normalisées par rapport au pic du carbone à 12 uma (unité de masse atomique). Aucun de ces ions ne semble suivre les variations de l'activité catalytique avec la température décrite en figure IV-3 pour ces catalyseurs. Les éléments carbonés restent constants ou diminuent avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Pour les éléments azotés, ils diminuent avec l'augmentation de la température.

Quant au fer, il disparaît progressivement de la surface avec l'augmentation de la température de pyrolyse, on ne retrouve pas d'ions avec plusieurs atomes de fer.

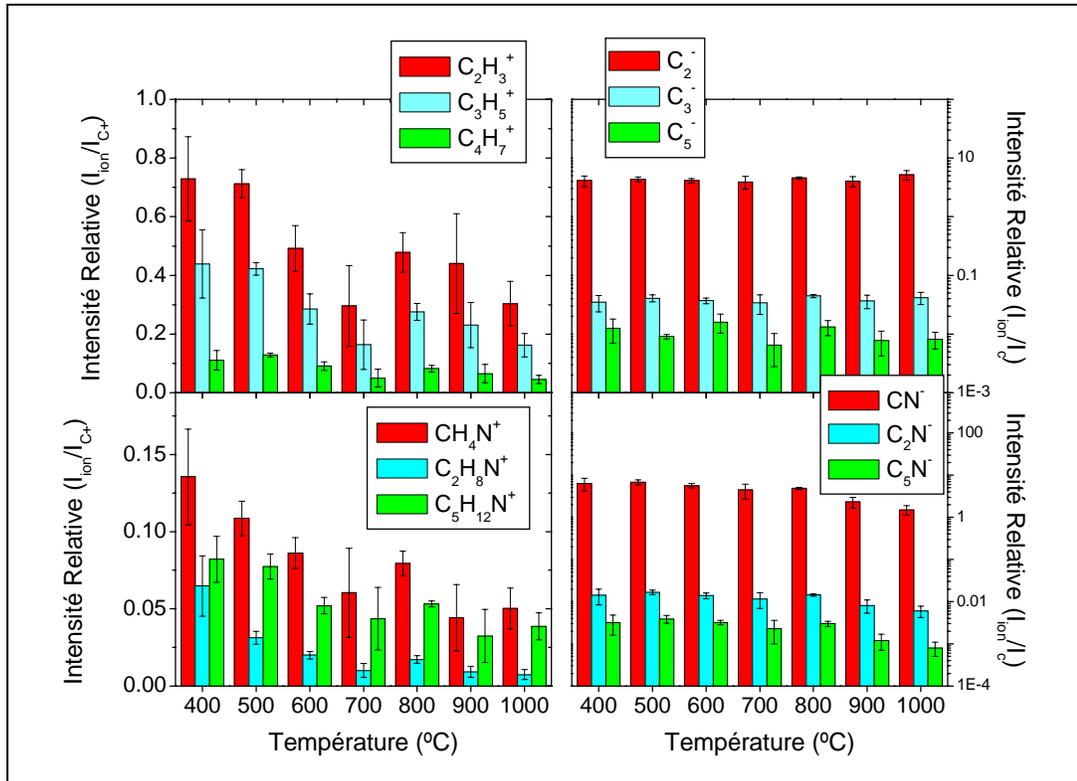


Figure IV-18 Intensité relative de différents ions sur les échantillons II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température de pyrolyse.

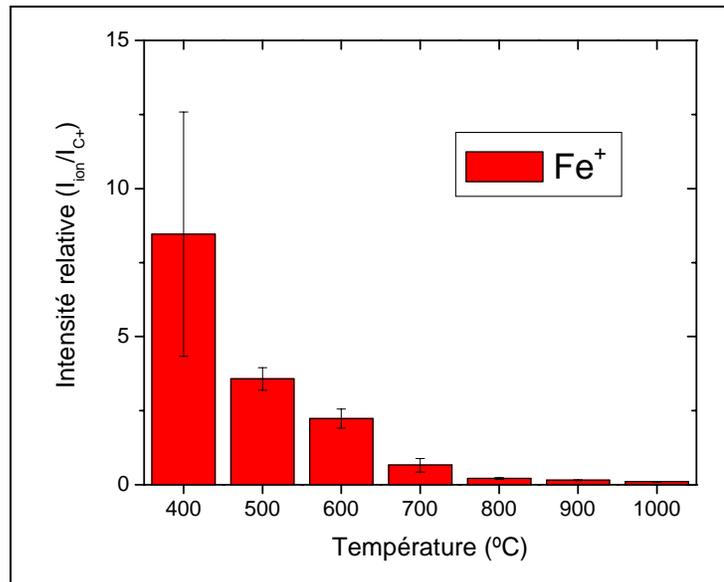


Figure IV-19 Intensité relative pour le fer pour les échantillons II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température de pyrolyse.

Comme il a été dit plus haut; le fer, le carbone, l'azote et le traitement thermique sont indispensables pour obtenir de l'activité catalytique. Donc, il apparaît nécessaire d'analyser des ions contenant simultanément ces trois éléments : FeN_xC_y^+ . Ces ions comprennent jusqu'à 4 atomes d'azote et 12 atomes de carbone. Au-delà il devient difficile d'attribuer sans ambiguïté un pic à un ion de ce type étant donné la faible intensité absolue de ces pics, quelques uma (unité de masse atomique). La normalisation de l'intensité de chaque ion s'effectue par rapport à la somme de l'intensité absolue de tous les ions du même type : $\Sigma\text{FeN}_x\text{C}_y^+$. Nous avons choisi cette somme, car elle permet d'observer la variation relative des différents ions de type FeN_xC_y^+ entre eux. De plus, comme le montre la Figure IV-20, la somme des ions FeN_xC_y^+ ($\Sigma\text{FeN}_x\text{C}_y^+$) sur le total des ions positifs (ΣI^+) est constante avec la température de pyrolyse et donc la variation des ions de type FeN_xC_y^+ par rapport à leur somme donne aussi la variation relative de ces ions par rapport au substrat.

$$I_{\text{relatif}} = \frac{FeN_x C_y^+}{\sum_{xy} FeN_x C_y^+}$$

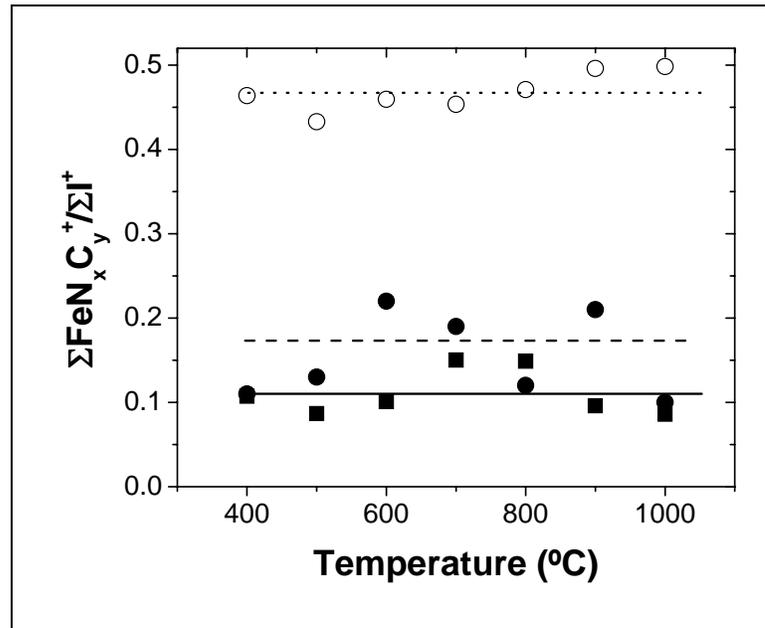


Figure IV-20 Pourcentage des ions de type $FeN_x C_y^+$ par rapport à la somme de tous les ions positifs en fonction de la température de pyrolyse : (●) pour II-Fe(0.2)-Ac, (■) pour II-Fe(0.2)-P et (○) pour II-Fe(2.0)-P.

La liste des ions $FeN_x C_y^+$ pour les échantillons de type II-Fe(0.2)-Ac en fonction de la température de pyrolyse est donnée au Tableau IV-3. Illustré par les cercles noirs à la Figure IV-20, l'ensemble de ces ions représente 0.17 ± 0.06 % de tous les ions positifs détectés en ToF-SIMS.

Tableau IV-3 Abondance relative en % des ions FeN_xC_y⁺ pour différentes températures de pyrolyse pour les catalyseurs II-Fe(0.2)-Ac.

Ions	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
FeNC ⁺	28.27	23.82	17.08	0.76	5.76	1.77	2.50
FeNC ₂ ⁺	0.78	0.00	1.61	2.63	0.00	0.40	2.50
FeNC ₃ ⁺	0.78	1.41	2.06	1.82	0.63	1.33	7.50
FeN ₂ C ⁺	14.94	7.78	4.80	2.38	1.56	2.56	3.75
FeN ₂ C ₂ ⁺	1.78	4.70	1.44	0.53	0.63	0.83	0.00
FeN ₂ C ₃ ⁺	0.40	1.26	0.53	1.85	0.00	0.93	12.50
FeN₂C₄⁺	23.92	26.93	46.95	64.89	78.38	76.38	49.86
FeN ₂ C ₅ ⁺	1.10	0.00	0.35	2.08	0.00	0.93	0.00
FeN ₂ C ₆ ⁺	1.47	0.00	0.64	0.53	1.32	0.40	0.00
FeN ₃ C ⁺	1.75	4.97	5.68	1.32	0.00	0.00	2.78
FeN ₃ C ₂ ⁺	0.00	1.36	0.00	0.00	1.32	0.42	0.00
FeN ₃ C ₃ ⁺	1.78	2.98	1.91	1.82	0.00	0.81	2.78
FeN ₃ C ₄ ⁺	0.00	1.10	0.00	1.06	0.00	0.00	0.00
FeN ₃ C ₅ ⁺	2.33	0.37	0.29	0.53	1.56	0.85	0.00
FeN ₃ C ₆ ⁺	2.64	0.47	0.35	0.76	1.56	0.00	2.78
FeN ₃ C ₇ ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00
FeN ₃ C ₈ ⁺	0.81	3.98	3.36	2.89	0.00	1.67	1.25
FeN ₃ C ₉ ⁺	7.33	3.29	1.16	0.76	0.63	3.06	4.03
FeN ₄ C ⁺	3.01	0.68	1.12	1.32	0.00	0.42	0.00
FeN ₄ C ₂ ⁺	0.34	1.31	1.67	2.38	0.00	0.93	0.00
FeN ₄ C ₃ ⁺	0.34	1.89	0.00	0.76	1.56	0.42	0.00
FeN ₄ C ₄ ⁺	0.72	0.52	1.08	0.00	0.00	0.42	2.50
FeN ₄ C ₅ ⁺	0.40	0.37	2.18	1.32	1.56	0.00	0.00
FeN ₄ C ₆ ⁺	0.00	0.00	0.00	0.53	0.00	0.40	1.25
FeN ₄ C ₇ ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeN₄C₈⁺	5.08	8.05	5.45	4.17	1.88	4.64	4.03
FeN ₄ C ₉ ⁺	0.00	1.72	0.29	1.60	0.00	0.00	0.00
FeN ₄ C ₁₀ ⁺	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeN ₄ C ₁₁ ⁺	0.00	0.00	0.00	1.32	0.00	0.00	0.00
FeN ₄ C ₁₂ ⁺	0.00	0.37	0.00	0.00	1.67	0.00	0.00

Ces ions peuvent être regroupés en familles d'ions contenant 1, 2, 3 ou 4 atomes d'azote. Pour pouvoir utiliser la masse d'information que représente le Tableau IV-3, nous devons ici faire l'hypothèse que tous les ions d'une même famille, c'est à dire tous les

ions contenant un Fe et le même nombre d'atomes d'azote (FeN ou FeN_2 ou FeN_3 ou FeN_4), proviennent d'une même structure.

Il nous est alors possible de faire la sommation des abondances relatives pour tous les ions d'une même famille (de FeN_3C_1^+ à FeN_3C_9^+ par exemple), ce qui réduit la contribution de chaque famille à une seule valeur d'abondance relative. La somme des intensités relatives des ions de chaque famille en fonction de la température de pyrolyse est représentée à Figure IV-21. Deux comportements différents apparaissent : le premier comprend les familles à 1, 3 et 4 atomes d'azote (les symboles noirs) qui suivent la même courbe, laissant penser qu'ils proviennent de la même structure, à savoir un ion Fe, coordonné à 4 azotes, le tout lié au carbone du support. Nous avons représenté cette structure par **FeN_4/C** . L'ion le plus représentatif de cette structure est FeN_4C_8^+ . Il s'agit d'une structure semblable au site catalytique que l'on retrouverait au cœur d'une porphyrine. Cette structure qui contient un ion Fe et 4 azotes peut engendrer par décomposition les familles d'ions qui comprennent soit 1 Fe et 3 azotes ou 1 Fe et 1 azote. Comme l'indique la figure IV-21, ces trois familles d'ions proviendraient donc toutes du même site catalytique FeN_4/C . En ce qui concerne la famille des ions FeN_2C_y^+ , son comportement est complètement différent du précédent. Il est représenté par les points ouverts sur la Figure IV-21. Ces ions viennent d'une autre structure catalytique, à savoir cette fois un ion Fe coordonné à deux azotes, le tout lié au carbone du support. Nous avons représenté cette structure par **FeN_2/C** . La famille à deux azotes ne provient pas de la structure à 4 azotes car si c'était le cas, nous observerions comme intensité relative le même comportement que les trois autres courbes. L'ion le plus représentatif de cette structure est FeN_2C_4^+ . Le site catalytique à deux atomes d'azotes représente jusqu'à 80 % des ions de type FeN_xC_y^+ pour une température de 700-800 °C.

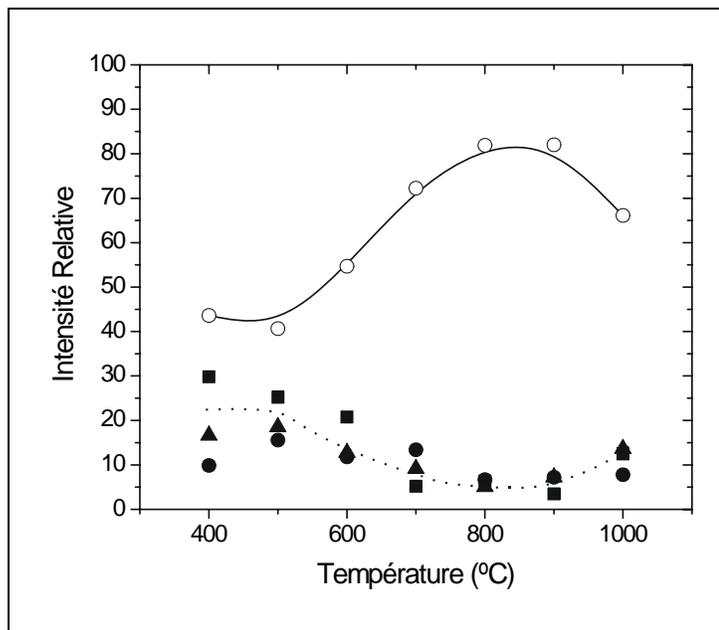


Figure IV-21 Intensité relative de $\Sigma\text{FeN}_2\text{C}_y^+$ (○), $\Sigma\text{FeN}_1\text{C}_y^+$ (■), $\Sigma\text{FeN}_3\text{C}_y^+$ (▲), $\Sigma\text{FeN}_4\text{C}_y^+$ (●) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(0.2)-Ac.

Cette structure avec deux azotes peut-être reliée à la structure de la 1,10 phénantroline (Figure IV-22), une molécule pouvant complexer le fer^{II} et le fer^{III} [114],[115],[116]. La structure de la phénantroline contient deux azotes pyridiniques le même type d'azote dont le pic d'énergie XPS se déplace avec la concentration en fer pour les échantillons de type I (voir section 2A). Il s'en suit qu'une structure catalytique de ce type est plausible; elle est représentée à la Figure IV-23 sur les bords d'une feuille de graphène. La coordination de la structure catalytique présentée sur la Figure IV-23 n'est pas complète. Il est cependant difficile de dire par quoi elle est complétée ; il se peut que ce soit des ligands CN (CN⁻ est un ion important dans les spectres ToF-SIMS) mais une structure plus complexe ne peut être exclue.

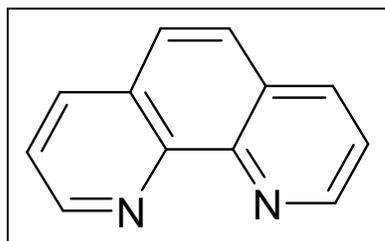


Figure IV-22 Schéma moléculaire de 1,10 phénantroline.

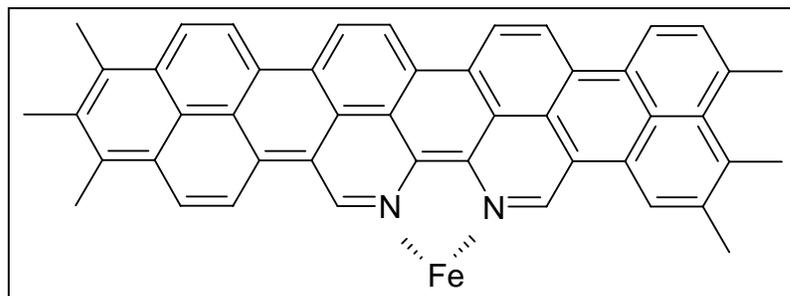


Figure IV-23 Structure possible pour le site FeN_2C_y^+ .

Pour les échantillons II-Fe(0.2)-P, les intensités relatives pour les ions de type FeN_xC_y^+ sont données au Tableau IV-4. À la Figure IV-20, les carrés noirs montrent que ces ions représentent 0.11 ± 0.04 % de tous les ions positifs. Le même regroupement par famille d'azote peut être effectué dans ce cas, donnant ainsi la Figure IV-24. Il en ressort, un site de type FeN_4/C regroupant les familles à 1, 3 et 4 atomes d'azotes (symboles noirs) et un site de type FeN_2/C avec la famille à 2 atomes d'azotes (cercles vides) . Toutefois, ici le site FeN_2/C ne représente plus que 50 % des ions de type FeN_xC_y^+ vers les 700-800 °C.

Tableau IV-4 Abondance relative en % des ions FeN_xC_y^+ pour différentes températures de pyrolyse pour les catalyseurs II-Fe(0.2)-P.

Ions	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
FeNC^+	18.39	15.75	14.01	5.56	7.63	15.39	21.67
FeNC_2^+	7.05	0.66	6.44	1.69	1.16	4.67	1.67
FeNC_3^+	4.99	6.51	2.68	3.38	7.55	5.33	6.67
FeN_2C^+	5.74	5.41	9.10	4.77	6.46	7.36	11.67
FeN_2C_2^+	2.23	1.11	0.00	0.71	3.06	1.67	5.00
FeN_2C_3^+	1.59	1.57	1.62	0.00	0.00	0.00	1.67
FeN_2C_4^+	10.11	11.04	20.23	43.09	34.68	8.00	6.67
FeN_2C_5^+	0.98	2.21	2.52	0.98	3.06	1.33	1.67
FeN_2C_6^+	0.94	2.87	2.19	2.45	1.26	6.00	3.33
FeN_3C^+	4.55	2.78	3.93	2.45	3.18	3.03	5.00
FeN_3C_2^+	1.10	1.70	0.68	0.00	1.19	0.00	0.00
FeN_3C_3^+	0.82	1.11	2.19	0.71	0.00	1.33	1.67
FeN_3C_4^+	3.62	4.34	2.11	4.67	4.47	4.33	5.00
FeN_3C_5^+	5.55	8.64	6.68	6.22	2.45	1.33	8.33
FeN_3C_6^+	1.47	0.45	0.94	0.71	0.68	0.00	0.00
FeN_3C_7^+	1.85	1.25	0.00	3.16	0.00	0.00	0.00
FeN_3C_8^+	3.08	1.25	1.51	1.47	1.77	1.67	1.67
FeN_3C_9^+	3.88	4.34	2.31	3.43	3.82	3.03	0.00
FeN_4C^+	2.86	1.11	0.68	2.13	0.68	7.39	0.00
FeN_4C_2^+	1.33	1.42	0.47	0.71	3.18	3.33	1.67
FeN_4C_3^+	3.14	6.04	2.21	2.22	1.26	4.33	3.33
FeN_4C_4^+	0.87	1.77	0.94	0.76	0.00	3.03	1.67
FeN_4C_5^+	0.76	1.42	1.99	0.00	0.00	3.03	1.67
FeN_4C_6^+	1.37	0.66	1.04	0.00	0.00	0.00	0.00
FeN_4C_7^+	1.18	0.00	0.69	0.00	1.26	0.00	0.00
FeN_4C_8^+	7.38	11.93	7.61	8.05	10.04	12.73	6.67
FeN_4C_9^+	1.89	0.00	3.70	0.00	1.16	1.67	1.67
$\text{FeN}_4\text{C}_{10}^+$	0.59	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00
$\text{FeN}_4\text{C}_{11}^+$	0.25	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{FeN}_4\text{C}_{12}^+$	0.47	2.67	1.04	0.00	0.00	0.00	1.67

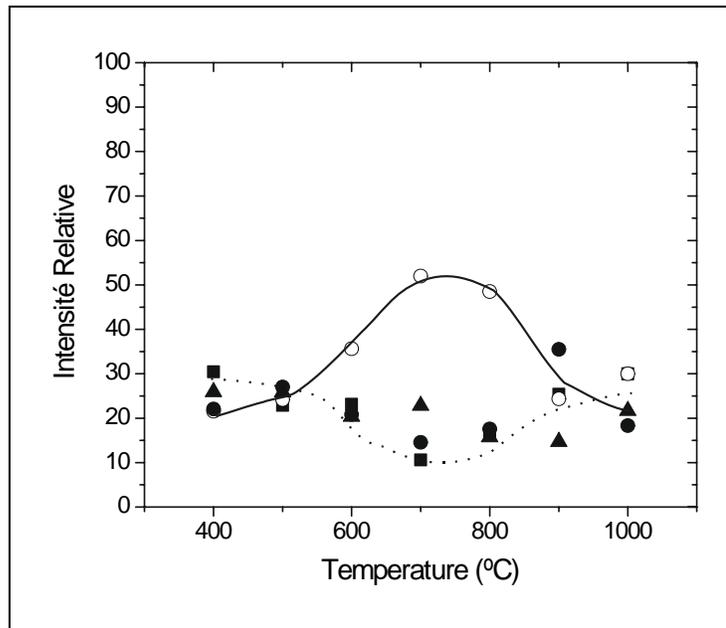


Figure IV-24 Intensité relative de $\Sigma\text{FeN}_2\text{C}_y^+$ (O), $\Sigma\text{FeN}_1\text{C}_y^+$ (■), $\Sigma\text{FeN}_3\text{C}_y^+$ (▲), $\Sigma\text{FeN}_4\text{C}_y^+$ (●) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(0.2)-P.

Pour les échantillons de type II-Fe(2.0)-P qui possèdent 10 fois plus de fer que les échantillons précédents, la somme des ions de type FeN_xC_y^+ représente 0.47 ± 0.03 % des ions totaux (Figure IV-20). Ceci est une augmentation d'un facteur 4 par rapport aux séries précédentes. Les ions provenant des échantillons de type II-Fe(2.0)-P peuvent être regroupés en quatre familles comme nous pouvons le voir au Tableau IV-5 et dont l'abondance relative en fonction de la température de pyrolyse est donnée en Figure IV-25. Nous allons continuer de supposer que les familles à 1, 3 et 4 atomes d'azote proviennent du site FeN_4/C et que la famille à 2 azotes provient du site FeN_2/C qui ne représente plus que 25 % des ions de type FeN_xC_y^+ . Nous allons expliquer plus loin pourquoi le comportement du site à deux azotes ne se distingue plus du comportement du site des autres familles.

Tableau IV-5 Abondance relative en % des ions FeN_xC_y^+ pour différentes températures de pyrolyse pour les catalyseurs II-Fe(2.0)-P.

Ions	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
FeNC^+	8.74	9.56	8.02	4.94	3.69	3.55	2.46
FeNC_2^+	3.93	3.49	3.01	2.82	2.42	2.58	2.01
FeNC_3^+	10.11	13.94	8.75	13.11	12.51	11.42	9.82
FeN_2C^+	5.40	2.91	4.62	2.89	1.37	1.54	1.49
FeN_2C_2^+	1.32	1.83	1.32	0.88	0.59	0.79	0.57
FeN_2C_3^+	2.35	1.45	1.12	1.54	1.69	1.31	3.70
FeN_2C_4^+	12.12	9.22	9.19	10.02	11.12	11.13	9.63
FeN_2C_5^+	1.69	2.51	3.60	3.72	4.05	4.16	3.80
FeN_2C_6^+	3.66	6.14	4.53	4.27	4.91	5.31	6.12
FeN_3C^+	2.03	1.45	1.89	1.27	1.95	2.33	2.67
FeN_3C_2^+	0.49	1.56	0.89	0.79	0.53	0.49	0.28
FeN_3C_3^+	4.91	5.77	13.38	13.82	15.26	15.32	13.32
FeN_3C_4^+	3.01	4.48	2.14	2.46	2.31	2.63	2.08
FeN_3C_5^+	5.51	5.18	4.54	4.95	5.55	5.43	6.29
FeN_3C_6^+	2.53	1.35	1.17	1.31	1.02	1.54	1.45
FeN_3C_7^+	0.95	0.79	0.42	1.00	0.34	0.32	0.64
FeN_3C_8^+	1.27	1.26	1.39	1.08	0.97	1.79	2.65
FeN_3C_9^+	6.97	5.74	6.78	8.14	9.11	8.06	11.03
FeN_4C^+	2.77	1.39	2.04	0.59	1.00	0.57	1.04
FeN_4C_2^+	1.40	0.09	1.42	0.59	0.65	0.60	0.12
FeN_4C_3^+	3.01	3.08	3.57	2.24	1.68	1.91	2.25
FeN_4C_4^+	2.27	0.72	0.82	0.41	0.55	1.25	0.60
FeN_4C_5^+	1.50	1.74	1.75	0.77	1.09	1.07	1.04
FeN_4C_6^+	0.15	0.27	0.34	0.79	0.39	0.37	0.45
FeN_4C_7^+	0.40	0.53	0.21	0.36	0.26	0.28	0.40
FeN_4C_8^+	4.30	6.05	6.31	5.43	4.34	4.05	3.56
FeN_4C_9^+	4.23	3.94	3.84	5.83	6.41	6.05	6.95
$\text{FeN}_4\text{C}_{10}^+$	1.73	2.17	1.97	2.62	2.40	2.83	2.33
$\text{FeN}_4\text{C}_{11}^+$	0.49	0.98	0.40	0.45	0.82	0.82	0.60
$\text{FeN}_4\text{C}_{12}^+$	0.76	0.41	0.59	0.90	1.01	0.52	0.64

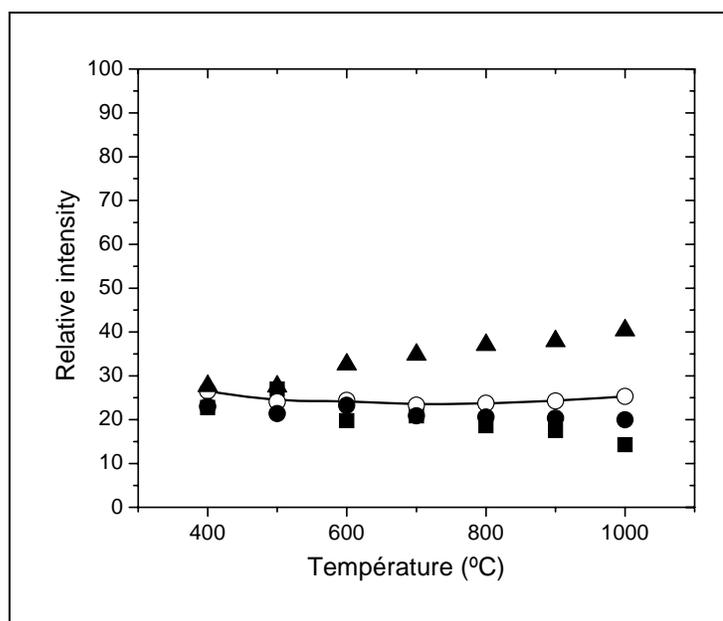


Figure IV-25 Intensité relative de $\Sigma\text{FeN}_2\text{C}_y^+$ (○), $\Sigma\text{FeN}_1\text{C}_y^+$ (■), $\Sigma\text{FeN}_3\text{C}_y^+$ (▲), $\Sigma\text{FeN}_4\text{C}_y^+$ (●) en fonction de la température de pyrolyse pour II-Fe(2.0)-P.

ii. Lien entre ToF-SIMS et Activité Catalytique.

L'analyse des spectres ToF-SIMS a montré qu'il existe deux structures regroupant le fer, l'azote et le carbone que nous avons identifiées à deux structures catalytiques : FeN_2/C et FeN_4/C . Y a t'il une corrélation entre l'abondance relative de ces deux catalyseurs particuliers et l'activité catalytique pour la réduction de l'oxygène ?

Commençons par l'analyse des pyrolyses de type II. La Figure IV-26 résume la variation d'intensité relative pour les deux types de site FeN_2/C (○) et FeN_4/C (*) pour les échantillons II-Fe(0.2)-Ac (A), II-Fe(0.2)-P (B), et II-Fe(2.0)-P (C).

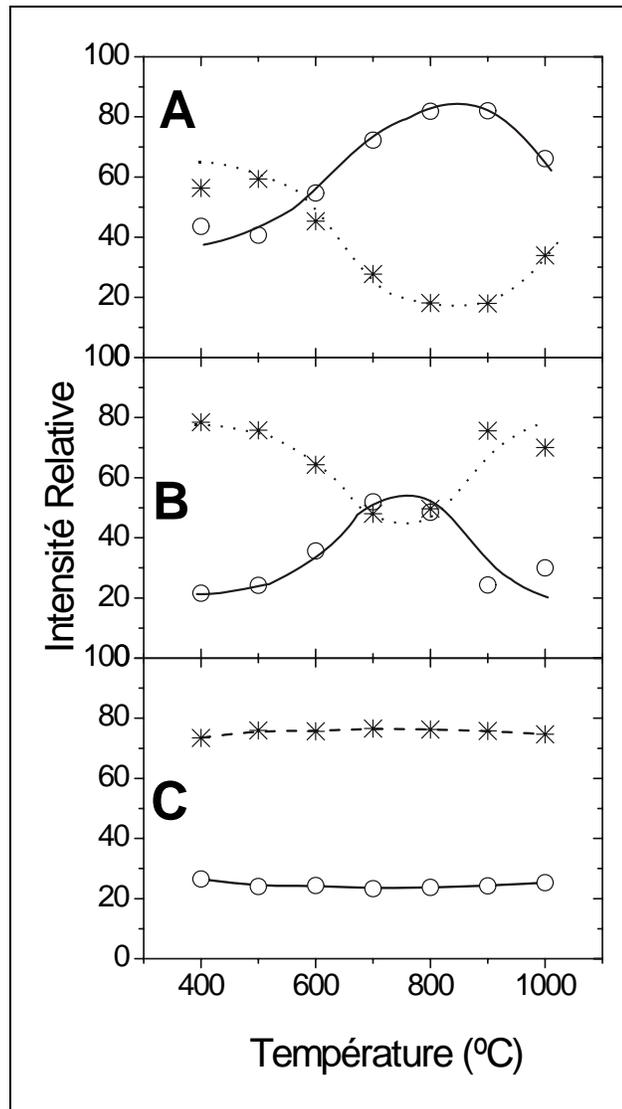


Figure IV-26 Intensité relative de FeN_2C_y^+ (O) et (*) : $\Sigma\text{FeN}_1\text{C}_y^+$ + $\Sigma\text{FeN}_3\text{C}_y^+$ + $\Sigma\text{FeN}_4\text{C}_y^+$ en fonction de la température de pyrolyse : (A) II-Fe(0.2)-AC, (B) II-Fe(0.2)-P, (C) II-Fe(2.0)-P.

Pour les échantillons de type II-Fe(0.2)-Ac, la variation du potentiel du pic de réduction de l'oxygène à 0 RPM (variation EDR) est donnée à la Figure IV-27 partie A. Il y a une corrélation évidente semblable entre la variation EDR et l'abondance relative de la structure catalytique de type FeN_2/C représenté par l'ensemble des ions de type FeN_2C_y^+ (O) et dont FeN_2C_4^+ (■) est l'ion principal. Ceci laisse à penser que la structure

de type FeN_2/C est la structure dominante liée à l'activité catalytique des catalyseurs de type II-Fe(0.2)-Ac. Toutefois, la structure de type FeN_4/C ne peut être exclue de l'activité catalytique puisque des macrocycles de type Fe-N₄ non pyrolysés sont actifs pour la réduction de l'oxygène^{[57],[58]}. Si FeN_4/C est actif, il ne contribue cependant que de façon mineure à l'activité catalytique globale.

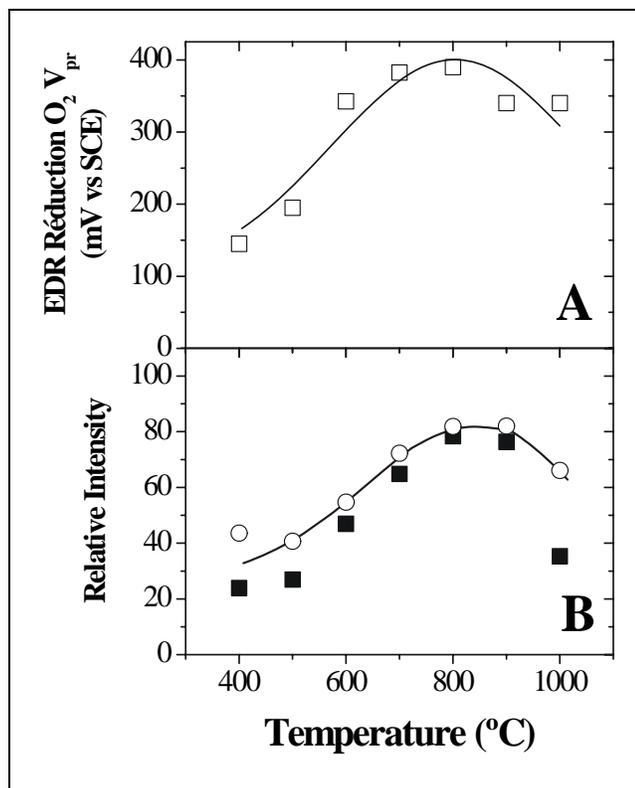


Figure IV-27 Comparaison pour II-Fe(0.2)-Ac entre l'activité catalytique en EDR (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS (FeN_2C_4^+ (■) et FeN_2C_y^+ (○)).

Pour les échantillons avec la porphyrine à une concentration en fer de 2000 ppm (II-Fe(0.2)-P) (Figure IV-28), l'allure de la courbe EDR ressemble aussi à celle de l'abondance relative de la famille FeN_2/C . Mais la corrélation est moins évidente que dans le cas des catalyseurs de type II-Fe(0.2)-Ac à la Figure IV-27.

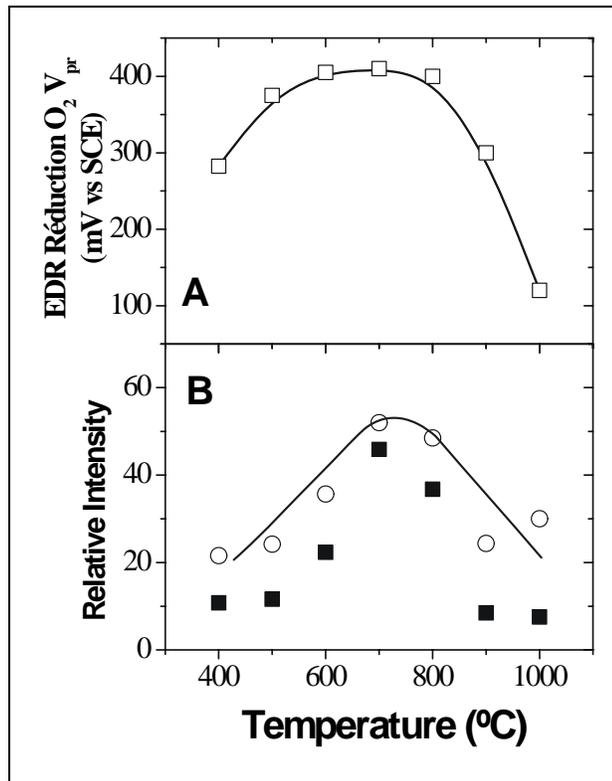


Figure IV-28 Comparaison pour II-Fe(0.2)-P entre l'activité catalytique en EDR (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS (FeN₂C₄⁺ (■) et FeN₂C_y⁺ (○)).

Une meilleure corrélation peut être obtenue si nous remplaçons l'évaluation EDR de l'activité catalytique par l'évaluation en pile à combustible, plus précisément si nous utilisons la densité de courant dans une pile à combustible mesurée à 0.7 V vs ERH (région dominée par l'activité catalytique) (Figure IV-29). Il existe en effet une relation linéaire entre la valeur de V_{pr} déterminée par EDR et le logarithme de la densité obtenue à 0.7V vs ERH dans la pile à combustible ^[120] (Figure III-9).

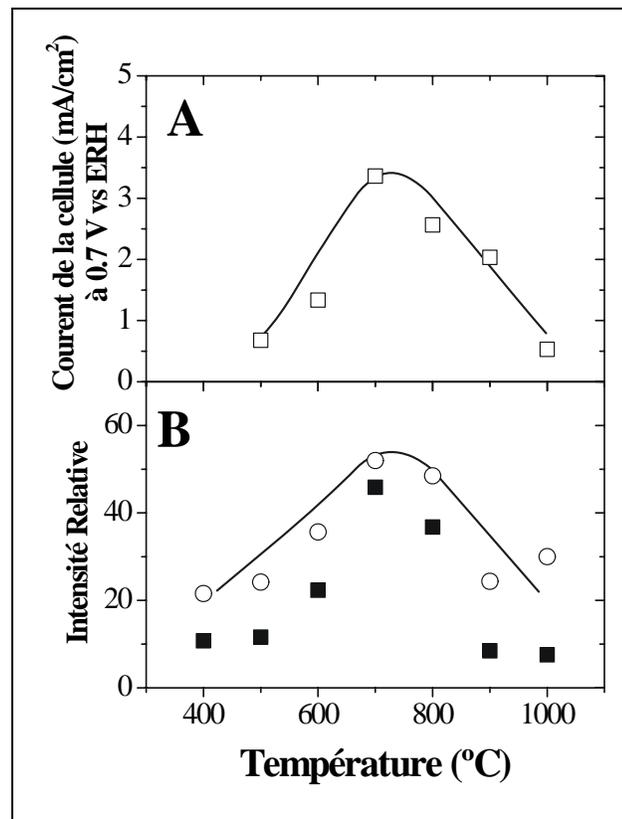


Figure IV-29 Comparaison pour II-Fe(0.2)-P entre la densité de courant en pile à combustible à 0.7 V vs ERH (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS (FeN_2C_4^+ (■) et FeN_2C_y^+ (○)).

Pour les échantillons à 20000 ppm en fer (II-Fe(2.0)-P), il n'y a aucune corrélation entre la densité de courant à 0.7 volt vs ERH en pile à combustible et l'intensité relative de la famille FeN_2/C (Figure IV-30).

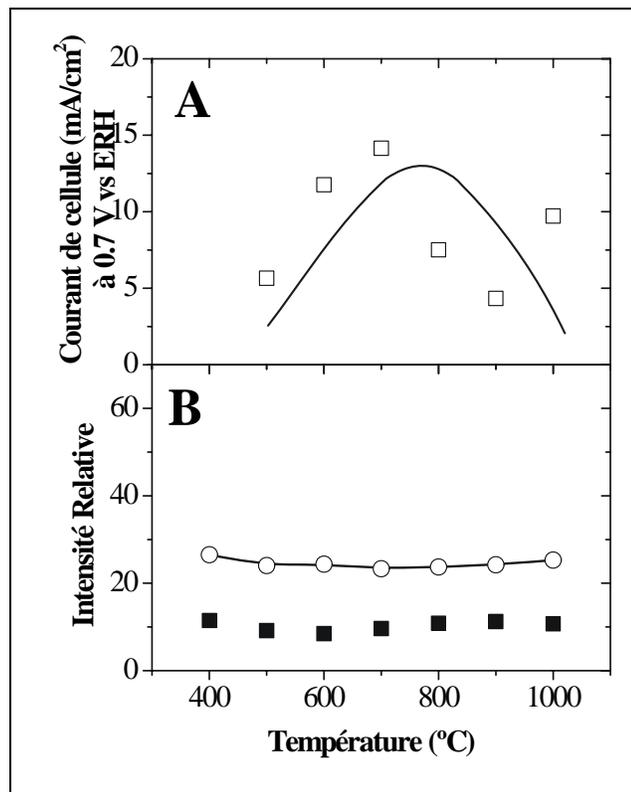


Figure IV-30 Comparaison pour II-Fe(2.0)-P entre le courant en pile à combustible à 0.7 V vs ERH (A) et l'intensité relative en ToF-SIMS (FeN_2C_4^+ (■) et $\text{FeN}_2\text{C}_\gamma^+$ (○)).

La perte de corrélation qui existait pour les échantillons ne contenant que 2000 ppm peut s'expliquer de manière plausible par le raisonnement suivant : partant du fait que la technique ToF-SIMS en mode statique analyse la première monocouche de surface, il est raisonnable de penser que les sites catalytiques ne se trouvent pas sur cette couche et qu'ils sont masqués par une couche poreuse de matériaux pyrolytiques formée au-dessus d'eux.

Cette hypothèse s'appuie sur le fait que pour obtenir 2 % en poids de fer, il faut 0.209 g de Cl-FeTMPP pour 0.5 g de support (P-PTCDA). La taille de la molécule de Cl-FeTMPP peut être considérée comme similaire à celle des molécules de tétracarboxyphényle porphyrine dont il a été démontré ^[118] qu'elles se plaçaient à une

distance de 1.9 ± 0.005 nm les une des autres (centre d'une molécule à centre d'une molécule adjacente). Donc, nous pouvons supposer que la molécule de Cl-FeTMPP couvre une surface de 3.61 nm^2 . Or la surface spécifique du P-PTCDA est de $236 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$. Le calcul montre que pour 20000 ppm en fer, la porphyrine couvre 4.7 fois la surface du carbone et cela en supposant qu'elle soit capable de couvrir entièrement les $236 \text{ m}^2/\text{g}$ de la surface du support, déterminée par BET. Il est connu que les phthalocyanines et les porphyrines ont tendance à s'empiler les unes sur les autres [117],[119]. C'est donc un matériau à plusieurs couches de porphyrines qui est pyrolysé. Cela laisse supposer que durant la pyrolyse une couche poreuse est constituée par les porphyrines se dégradant et interagissant entre elles, tandis que la couche de porphyrine en contact avec le support carboné fabrique les sites catalytiques. Ces sites catalytiques sont invisibles par la technique ToF-SIMS puisque la couche poreuse de matériau pyrolysé les recouvre. Si cette hypothèse est correcte, le spectre ToF-SIMS de II-Fe(2.0)-P doit ressembler à celui de la Cl-FeTMPP pyrolysée seule. Le Tableau IV-6 donne l'abondance relative des ions de type FeN_xC_y^+ pour Cl-FeTMPP non pyrolysé. Nous obtenons 25 % d'intensité relative pour la somme de tous les ions de type FeN_2C_y^+ . Un résultat semblable est obtenu à la Figure IV-30 pour II-Fe(0.2)-P. Si nous voulions être tout à fait exact, il faudrait faire la comparaison des intensités relatives à la Figure IV-30 avec du Cl-FeTMPP pyrolysé seul. Malheureusement, ce n'est pas possible, car la porphyrine sublime avant de se décomposer, si elle est non supportée. Nous pouvons remarquer aussi que l'ion FeN_2C_4^+ n'est pas l'ion principal de la fragmentation du Cl-FeTMPP. Il ne représente que 7 % des ions FeN_xC_y^+ comme le montre le tableau IV-6.

Tableau IV-6 Abondance relative en % des ions FeN_xC_y^+ pour Cl-FeTMPP.

Ions	Intensité Relative
FeNC^+	19.40
FeNC_2^+	10.28
FeNC_3^+	5.69
FeN_2C^+	4.21
FeN_2C_2^+	3.73
FeN_2C_3^+	3.69
FeN_2C_4^+	7.37
FeN_2C_5^+	3.26
FeN_2C_6^+	1.97
FeN_3C^+	2.75
FeN_3C_2^+	2.14
FeN_3C_3^+	4.13
FeN_3C_4^+	2.64
FeN_3C_5^+	2.35
FeN_3C_6^+	1.36
FeN_3C_7^+	1.76
FeN_3C_8^+	1.71
FeN_3C_9^+	2.64
FeN_4C^+	1.45
FeN_4C_2^+	2.00
FeN_4C_3^+	1.77
FeN_4C_4^+	0.66
FeN_4C_5^+	1.85
FeN_4C_6^+	1.55
FeN_4C_7^+	2.05
FeN_4C_8^+	2.74
FeN_4C_9^+	1.63
$\text{FeN}_4\text{C}_{10}^+$	1.18
$\text{FeN}_4\text{C}_{11}^+$	0.88
$\text{FeN}_4\text{C}_{12}^+$	1.15

L'ion le plus lourd du Tableau IV-6 est $\text{FeN}_4\text{C}_{12}^+$ dont la masse est de 256 uma. Il existe des ions de type FeN_xC_y^+ encore plus lourds (avec masse > 500 uma) qui sont plus

aisément repérables dans les spectres de Cl-FeTMPP que dans ceux des catalyseurs. Nous pouvons les détecter sans ambiguïté en comparant le spectre de Cl-FeTMPP avec celui de CoTMPP. En analysant le spectre du Cl-FeTMPP (Figure IV-31, A), un ion qui correspond à $(\text{FeTMPP} \pm x\text{H})^+$ est détecté à $789 \pm x$ uma. Le même type d'ion est détecté pour la CoTMPP (Figure IV-31, B) à $792 \pm x$ uma. Il correspond à $(\text{CoTMPP} \pm x\text{H})^+$. Si nous examinons maintenant les spectres de II-Fe(2.0)-P(900) et II-Co(2.0)-P(900) (Figure IV-32), nous détectons un ion avec une masse de 452 uma pour le catalyseur à base de fer et de 455 uma pour celui à base de cobalt. Le pic à une masse de 465 uma peut être attribué à un ion sans métal, car il ne change pas de masse d'un spectre à l'autre. Les ions à 452 et 455 uma sont les ions les plus lourds contenant du métal, à être détectés dans les deux catalyseurs.

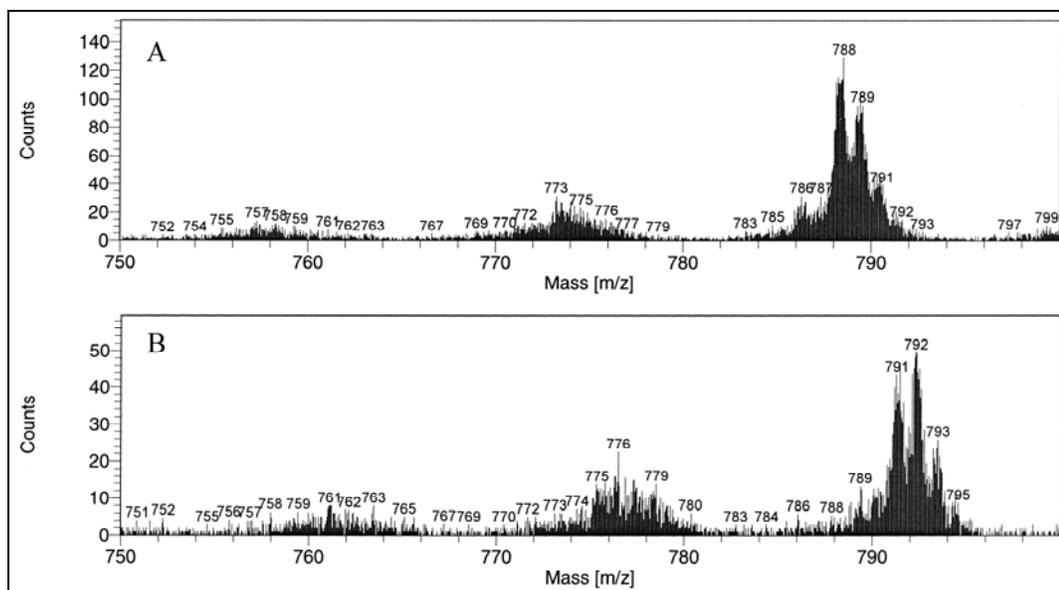


Figure IV-31 Spectres ToF-SIMS pour Cl-FeTMPP (A) et CoTMPP (B).

Ils n'ont pas été inclus dans l'analyse de l'importance relative des sites catalytiques pour laquelle l'ion le plus lourd considéré est $\text{FeN}_4\text{C}_{12}^+$. La contribution des ions plus lourds à l'abondance totale des ions de type FeN_xC_y^+ est très faible.

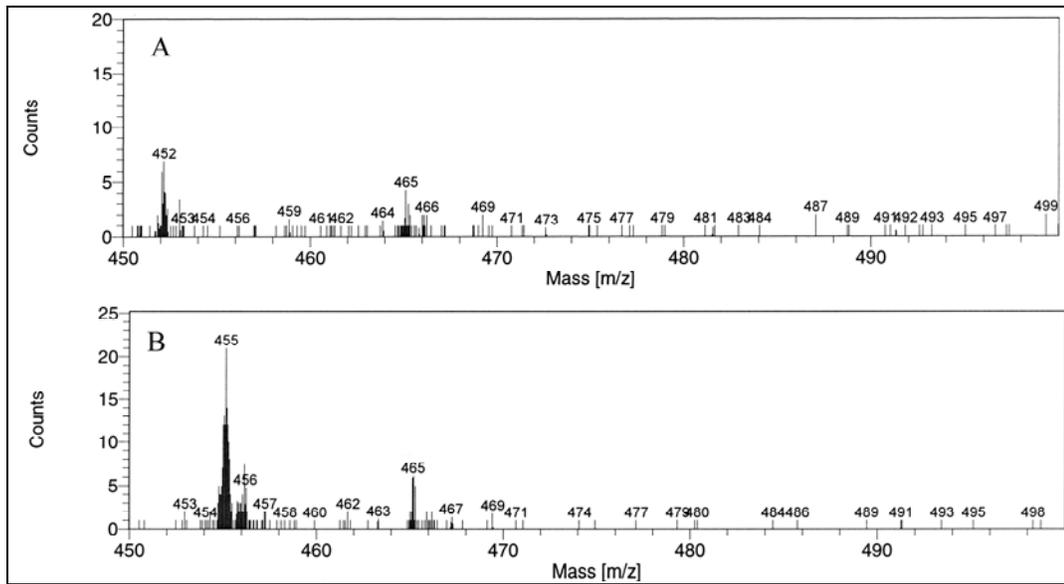


Figure IV-32 Spectre ToF-SIMS pour II-Fe(2.0)-P(900) (A) et II-Co(2.0)-P(900) (B).

En ce qui concerne les pyrolyses de type I, la Figure IV-33 montre la corrélation qui existe entre la position du pic de réduction en EDR (V_{pr}) (■) et l'intensité relative ToF-SIMS de $FeN_2C_y^+$ (○), pour les catalyseurs I-Fe(0.2)-P et I-Fe-P. Le site à 4 azotes (FeN_4/C) semble encore ne pas contribuer de manière significative à l'activité catalytique.

Pour la variation en température (I-Fe(0.2)-P), la corrélation entre l'abondance relative des ions en ToF-SIMS et les valeurs de V_{pr} en EDR existe sauf dans le domaine de température entre 600 et 800 °C ou une concentration élevée en $FeN_2C_y^+$ ne correspond qu'à une activité catalytique faible. Une explication possible est que le support carboné ne soit pas encore totalement formé dans ce domaine de température. Par conséquent, il n'aurait pas une bonne conductivité électrique dans ce même domaine, le PTCDA non pyrolysé étant un isolant électrique. Cela déprimerait les valeurs de V_{pr} de l'activité catalytique entre 600 et 800 °C.

Les échantillons de type I-Fe-Ac ne sont pas montrés, car l'analyse ToF-SIMS s'est avérée très difficile pour ces échantillons à cause de bruit important sur le spectre

ToF-SIMS qui engendre des écarts-types importants et donc empêche d'obtenir une analyse précise.

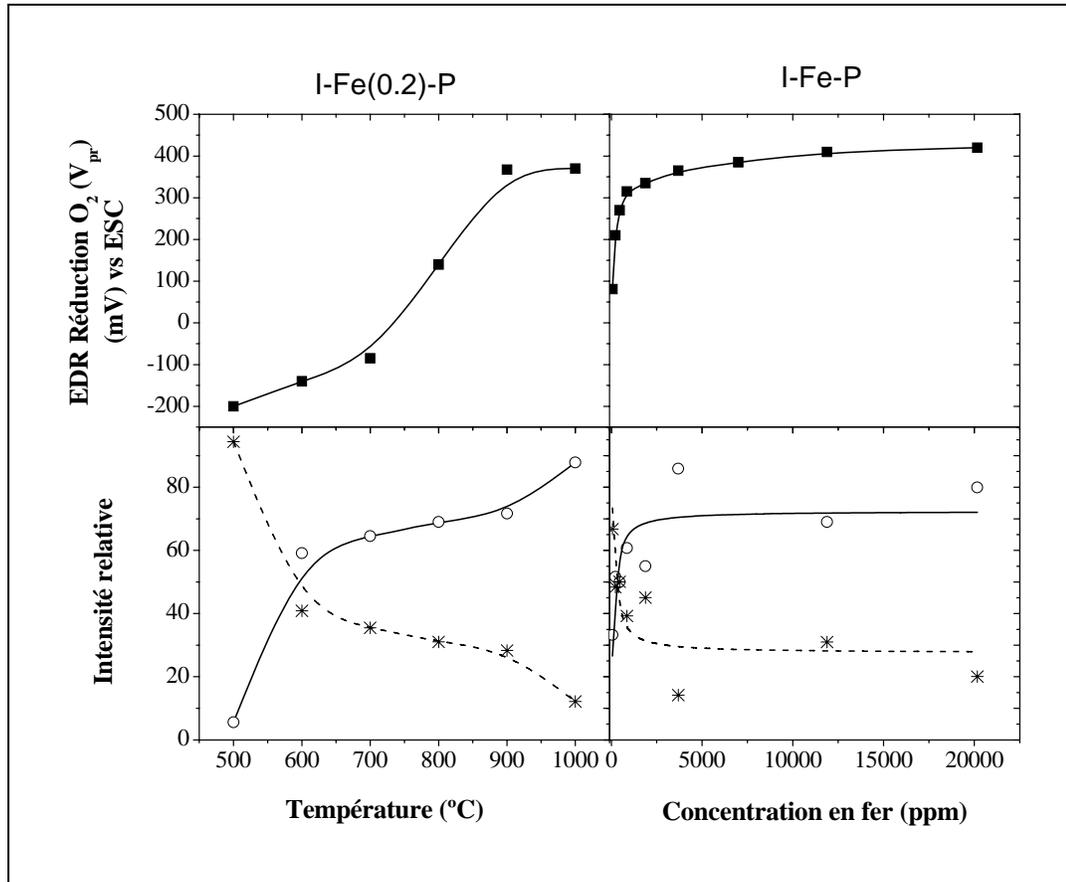


Figure IV-33 Position de V_{pr} en EDR et intensité relative ToF-SIMS pour $\Sigma FeN_2C_y^+$ (O) et $\Sigma FeN_1C_y^+ + \Sigma FeN_3C_y^+ + \Sigma FeN_4C_y^+$ (*) pour I-Fe(0.2)-P et I-Fe-P.

C. Conclusions.

Les analyses XPS nous montrent que le fer présent est à l'état oxydé. Il y a quatre types d'azote : pyrrolique, nitrile, pyridinique et graphitique. Le taux maximum d'azote par rapport au carbone est d'environ de 4 à 6 %. L'azote pyridinique représente environ 30 % des azotes totaux. Si nous regardons les échantillons comportant une variation de concentration, un déplacement du pic pyridinique détecté par XPS vers les énergies de

liaison plus élevées suggère une interaction entre ce type d'azote et l'ion Fe. Une variation de température de pyrolyse n'amène aucun changement significatif.

Dans les analyses ToF-SIMS, il s'avère nécessaire d'observer l'intensité relative des pics pour éviter toute influence dans l'intensité absolue des conditions expérimentales. Comme l'azote, le fer et le carbone sont indispensables pour obtenir une activité catalytique, il est nécessaire de suivre les variations d'intensité relative des ions de type FeN_xC_y^+ . L'élément de normalisation est la somme de tous ces ions $\Sigma\text{FeN}_x\text{C}_y^+$.

L'analyse des échantillons préparés suivant une pyrolyse de type II, nous montre que les ions de type FeN_xC_y^+ peuvent être séparés en deux familles, l'une contenant 2 azotes, représentée par les ions FeN_2C_y^+ dont FeN_2C_4^+ est l'ion majoritaire, l'autre comprenant 4 azotes représentée par les ions FeN_1C_y^+ , FeN_3C_y^+ et FeN_4C_y^+ et dont l'ion FeN_4C_8^+ est l'ion majoritaire. La structure catalytique à 2 azotes, représentée par **FeN₂/C**, peut être associée à une structure de type phénantroline. Nous ne connaissons par encore la coordination complète de cette structure. La structure catalytique à 4 azotes, représentée par **FeN₄/C**, peut être associée à une structure ressemblant au cœur d'une porphyrine. Ces deux structures sont présentes quelle que soit la méthode de préparation des catalyseurs. Pour les pyrolyses de type I, la structure à deux azotes, FeN_2/C , représente plus de 80 % des ions de type FeN_xC_y^+ . C'est le cas aussi pour les pyrolyses de type II avec l'acétate de fer pour une température de pyrolyse de 700-900 °C. Pour les catalyseurs de type II à 2000 ppm en fer avec la porphyrine, le site à deux azote, FeN_2/C , représente 50 % des ions à une température de pyrolyse de 700-800 °C. Pour les catalyseurs de type II à 20000 ppm en fer, nous supposons que les ions observés proviennent d'une structure poreuse formée au-dessus de la couche catalytique. Cette couche poreuse doit être due à la quantité de porphyrines à la surface de ces échantillons donnant 4-5 couches de porphyrines sur le carbone avant pyrolyse. Seule la couche en contact avec le carbone peut produire FeN_2/C .

La variation de l'activité catalytique, tant en EDR qu'en pile à combustible, est décrite par la variation de l'intensité relative du site à 2 azotes : FeN_2/C . Le site à 4 azotes semble lui n'avoir qu'une faible influence sur l'activité catalytique, sauf pour les catalyseurs de type II préparés à partir de la porphyrine et pour une température de pyrolyse comprise entre 400 et 600 °C. Le fait que le site à 2 azotes soit plus actif que le site à 4 azotes est peut-être lié au fait que le site à deux azotes pourrait être en meilleur contact électrique avec le plan graphitique du fait qu'il serait sur le bord du plan alors que le site à quatre azotes serait plus difficile à intégrer à la surface de la structure de graphène.

3. Nombre d'électrons échangés et stabilité.

Au paragraphe précédent, il a été démontré qu'il existait deux types de structure catalytique pour la réduction de l'oxygène. Une structure de type FeN_2 sur carbone (FeN_2/C) qui est une structure de type phénantroline dont nous ne connaissons pas encore la pleine coordination. Cette structure est représentée en ToF-SIMS par les ions de type FeN_2C_y^+ . Il y a une deuxième structure de type FeN_4 sur carbone (FN_4/C) qui peut être assimilée à celle du cœur d'une porphyrine. Cette structure est représentée par l'ensemble des ions de type FeN_1C_y^+ , FeN_3C_y^+ et FeN_4C_y^+ . Ces deux structures existent simultanément quelle que soit la température de pyrolyse et la procédure de préparation des échantillons.

La question maintenant est de savoir quelle est l'influence de ces deux structures sur le nombre d'électrons échangés lors de la réduction de l'oxygène (EDAR) et la stabilité des échantillons en pile à combustible ? C'est le point qui va maintenant être examiné.

A. Nombre d'électrons échangés.

Nous avons vu précédemment que les sites pour la réduction de l'oxygène peuvent être de deux types : FeN_4/C et FeN_2/C .

Dans les cinq figures qui suivent, nous allons comparer l'abondance relative des sites catalytiques de type FeN_2/C et FeN_4/C déterminée par ToF-SIMS, avec l'activité catalytique, ainsi qu'avec les valeurs du nombre d'électrons échangés et le % H_2O_2 produit lors de la réaction de réduction de l'oxygène. Pour les échantillons préparés suivant une procédure de type I (I-Fe-P) et qui sont représentés à la Figure IV-34, la partie A de la figure montre la variation de l'intensité relative ToF-SIMS des structures de type FeN_2/C (O) et de type FeN_4/C (*). L'abondance relative du site à 2 azotes croît rapidement pour atteindre un plateau avec plus de 80 % du total des ions FeN_xC_y^+ . L'activité de réduction de l'oxygène en EDR (partie B) tout comme le nombre d'électrons échangés (à -200 mV vs ESC) en EDAR (partie C) varient en fonction de la concentration en fer de la même manière que l'intensité relative de FeN_2C_y^+ . La partie D montre le pourcentage de peroxyde produit (à -200 mV vs ESC) qui est évidemment la courbe inverse du nombre apparent d'électrons échangé. Au départ, le P-PTCDA seul produit 20 % de peroxyde, et finalement, aux concentrations de 20000 ppm en fer, le site catalytique domine la réduction de l'oxygène en H_2O avec une production de moins de 5 % en peroxyde. Donc, plus le nombre de sites catalytiques augmente (l'intensité relative ToF-SIMS de FeN_2/C augmente avec la concentration en fer), plus la réduction de l'oxygène s'effectue sur les sites catalytiques plutôt que sur le support. Mais rien en ce moment ne nous permet d'affirmer que les sites catalytiques à 2 azotes ou à 4 azotes ne produisent pas aussi un peu de peroxyde. Il se peut aussi qu'un troisième site catalytique, un oxyde de fer repéré récemment dans ce type de catalyseur ^[120], soit aussi responsable du peroxyde produit.

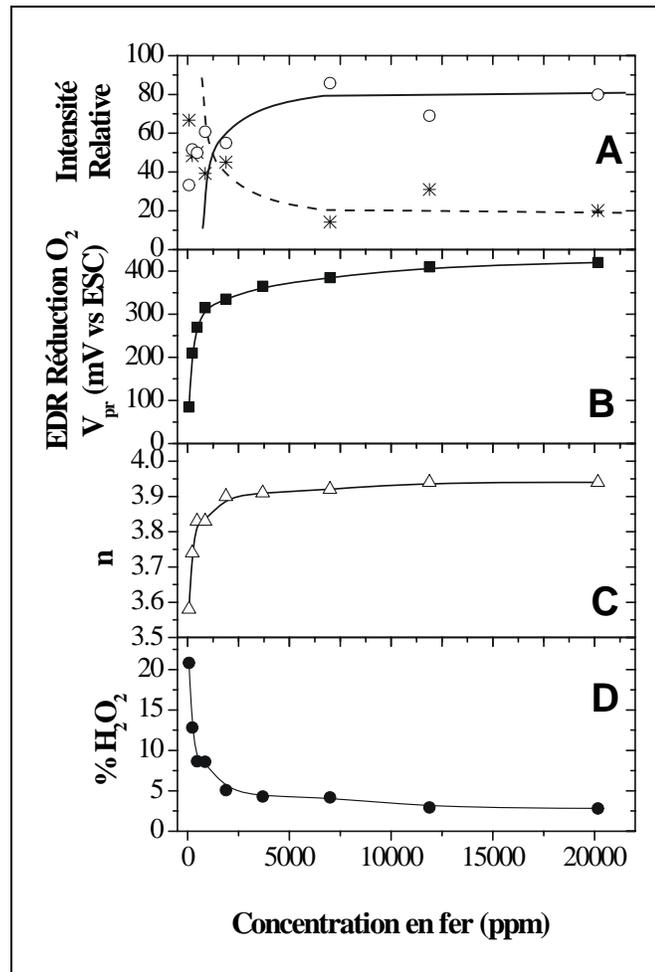


Figure IV-34 Échantillons I-Fe-P : Intensité relative de $FeN_2C_y^+$ (O), $FeN_1C_y^+ + FeN_3C_y^+ + FeN_4C_y^+$ (*) (A), EDR (B), Nombre d'électrons échangé (C), % H_2O_2 produit (D).

Le comportement des échantillons obtenus suivant la pyrolyse de type II est représenté aux figures IV-35 à 37 respectivement pour II-Fe(0.2)-Ac, II-Fe(0.2)-P et pour II-Fe(2.0)-P. Bien qu'il ait moins de sites catalytiques de type FeN_2/C pour II-Fe(0.2)-P que pour II-Fe(0.2)-Ac ou pour I-Fe-P, nous avons toujours une ressemblance entre la courbe d'intensité relative du site catalytique à deux azotes, la courbe d'activité catalytique ainsi que les valeurs de n et de % H_2O_2 .

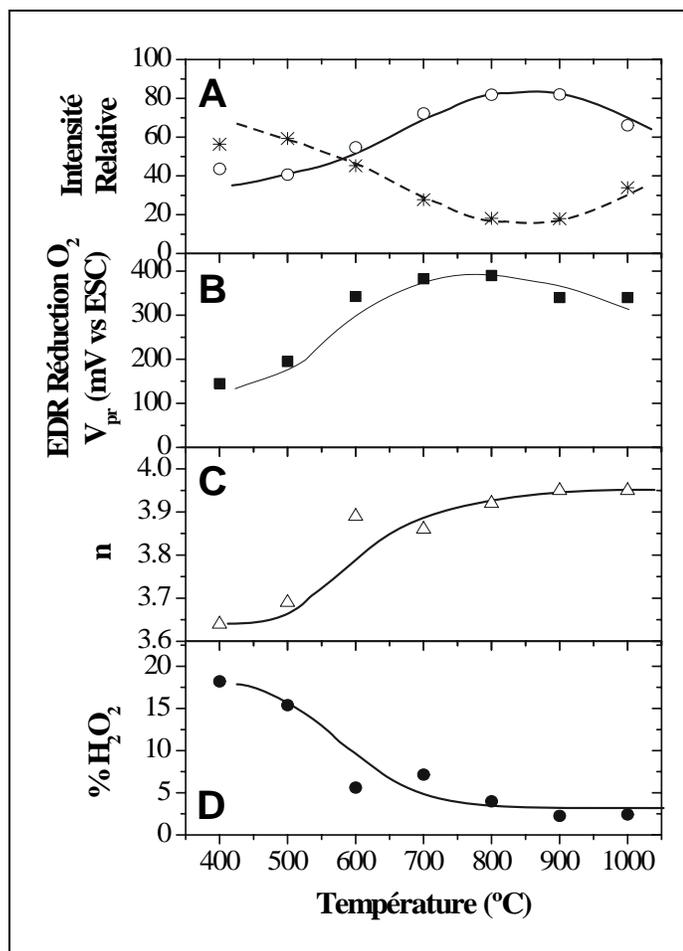


Figure IV-35 II-Fe(0.2)-Ac, A : Intensité relative de FeN₂C_y⁺ (O), FeN₁C_y⁺ + FeN₃C_y⁺ + FeN₄C_y⁺ (*), B : EDR, C : nombre d'électrons échangés, D : % H₂O₂ produit.

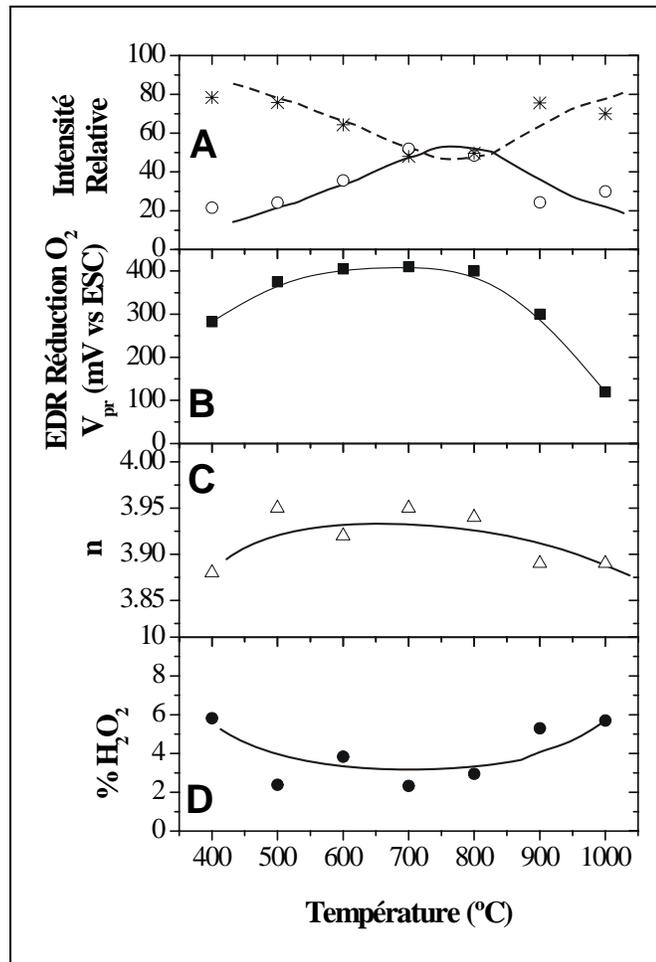


Figure IV-36 II-Fe(0.2)-P, A : Intensité relative de FeN₂C_y⁺ (O), FeN₁C_y⁺ + FeN₃C_y⁺ + FeN₄C_y⁺ (*), B : EDR, C : nombre d'électrons échangés, D : % H₂O₂ produit.

Pour les échantillons de type II-Fe(2.0)-P représentés à la Figure IV-37, nous avons expliqué dans la partie consacrée à l'analyse ToF-SIMS que les ions observés en ToF-SIMS proviennent de la multicouche de porphyrine décomposée durant la pyrolyse qui recouvre les sites catalytiques formés sur le support. Par conséquent dans ce cas, l'intensité relative observée en ToF-SIMS ne peut être reliée avec l'activité catalytique. Cependant, nous avons toujours une corrélation entre la courbe EDR (B) et le nombre d'électrons échangés (C) durant la réaction de réduction de l'oxygène ainsi qu'une corrélation inverse avec les valeurs de %H₂O₂.

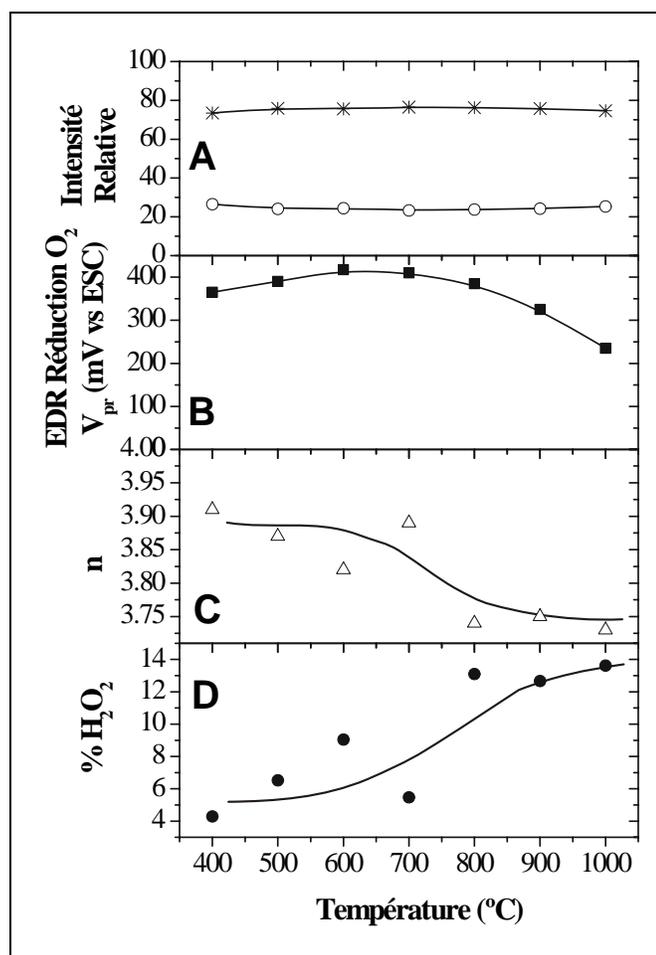


Figure IV-37 II-Fe(2.0)-P, A : Intensité relative de $FeN_2C_y^+$ (O), $FeN_1C_y^+ + FeN_3C_y^+ + FeN_4C_y^+$ (*), B : EDR, C : nombre d'électrons échangés, D : % H_2O_2 produit.

En résumé, la tendance générale pour les meilleurs catalyseurs est une production de peroxyde de $5 \pm 2\%$, ce qui est faible pour des catalyseurs à base de métaux non nobles et est comparable à la production de peroxyde par les catalyseurs au platine 2 % en poids sur carbone.

B. Stabilité des sites catalytiques.

i. Analyses en électrode tournante.

Nous venons de voir que la réaction de réduction de l'oxygène sur les différents catalyseurs produit une faible quantité de peroxyde, en moyenne 5 % pour les meilleurs catalyseurs. Maintenant, il est nécessaire de déterminer l'effet que peut avoir ce peroxyde sur l'activité catalytique. Pour observer cet effet, les échantillons ont été lavés avec 5 % de H_2O_2 en solution aqueuse de H_2SO_4 à pH 1 pendant 5 heures. Cette procédure est supposée imiter l'effet que peut avoir la génération de 5 % de peroxyde dans le voisinage du catalyseur lors de la réduction de l'oxygène en pile à combustible. Pour séparer l'effet du peroxyde de l'effet de H_2SO_4 seul, certains échantillons sont lavés uniquement dans une solution de H_2SO_4 à pH 1 pendant 5 heures. Les résultats de ce traitement sur l'activité catalytique sont représentés sur les Figures IV-38 et 39.

Premièrement en observant la Figure IV-38 pour les échantillons de type I lavés au peroxyde (\square), nous observons une diminution de l'activité catalytique par rapport aux échantillons non lavés (\blacksquare). Cette diminution de l'activité catalytique est pratiquement la même (comprise entre 50 et 100 mV) quelle que soit la concentration en fer. Elle est bien plus importante que le simple traitement avec une solution de H_2SO_4 (\star) qui semble avoir peu d'effet sur l'activité catalytique. Tous ces catalyseurs ont été obtenus à la température de pyrolyse de 900 °C.

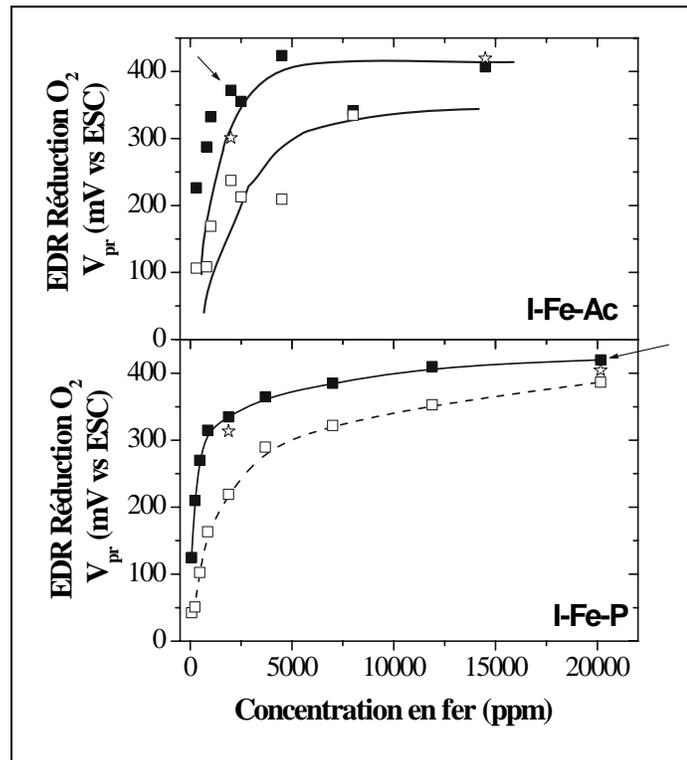


Figure IV-38 Influence du lavage à 5 % de peroxyde en H_2SO_4 pH1 pour la réduction de l'oxygène en EDR pour les échantillons de type I.

Pour les échantillons avec pyrolyse de type II et présentés à la Figure IV-39, nous constatons aussi une diminution de l'activité catalytique en traitant au peroxyde, mais l'ampleur de cette régression diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, et le traitement à l'acide seul a toujours moins d'effet que le traitement au peroxyde.

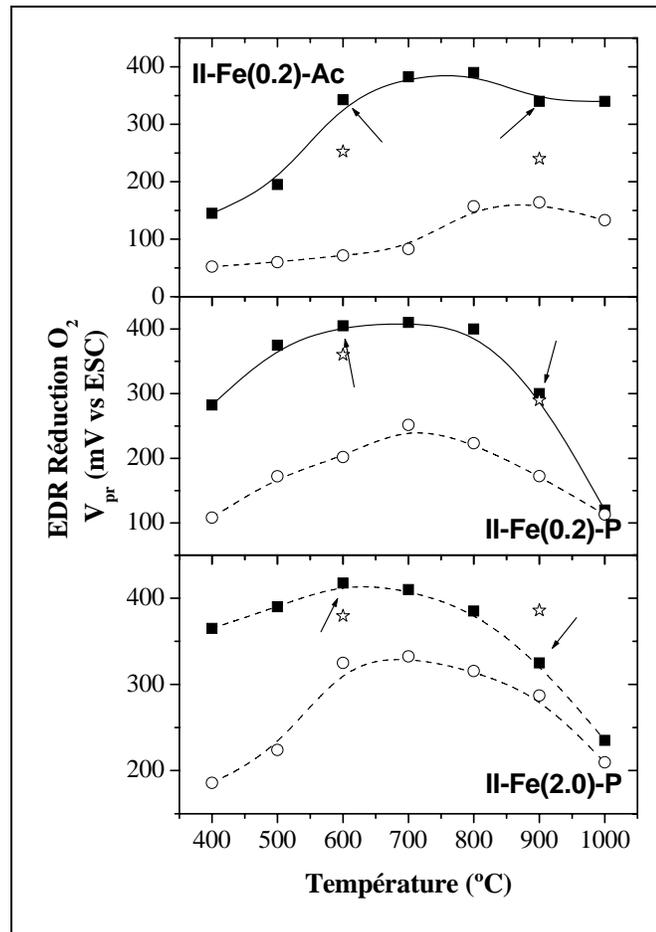


Figure IV-39 Influence du lavage à 5 % de peroxyde pour la réduction de l'oxygène en EDR pour les échantillons de type II.

Nous pouvons donc conclure que même le peu de peroxyde produit par les catalyseurs en cours de réaction est susceptible de faire diminuer l'activité catalytique de réduction de l'oxygène. Mais 5 % est le pourcentage de peroxyde produit par les catalyseurs les plus performants. Qu'en est-il si nous augmentons la concentration de peroxyde dans la solution de lavage ? Pour cela, des échantillons caractéristiques ont été choisis. Ils sont représentés par une flèche sur les figures IV-38 et IV-39. Ces échantillons ont été soumis à des concentrations croissantes en peroxyde de 5 à 30 % (toujours en solution de H₂SO₄ à pH 1), chaque lavage s'effectuant à partir d'un échantillon frais de catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure IV-40.

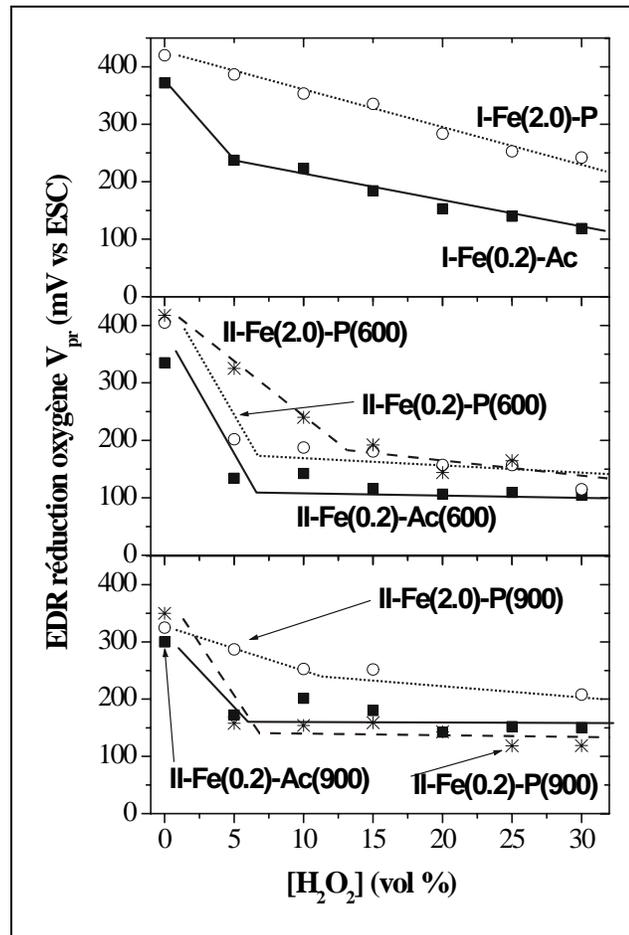


Figure IV-40 Influence du lavage avec peroxyde à différentes concentrations sur la position du pic de réduction de l'oxygène en EDR.

En analysant la Figure IV-40, nous constatons que les échantillons les moins touchés sont II-Fe(2.0)-P(900) et I-Fe(2.0)-P. La seule différence entre ces deux échantillons est le type de pyrolyse. Leur concentration élevée en fer (2.0 % en poids) semble importante pour la stabilité du catalyseur, puisque les catalyseurs avec 10 fois moins de fer, peu importe le type de pyrolyse, se comportent beaucoup moins bien face au peroxyde. Par ailleurs il ne semble pas que l'abondance relative de FeN_2/C soit un facteur important pour la perte d'activité. En effet, si nous revenons aux Figures IV-34 et IV-35, nous y voyons que les catalyseurs de type I-Fe(2.0)-P et II-Fe(0.2)-Ac obtenu à

900 °C ont la même valeur (80 %) d'abondance relative du site catalytique FeN_2/C , mais leur comportement face au peroxyde donné à la Figure IV-40 est bien différent.

Une autre variable importante est la température de pyrolyse. Plus celle-ci est élevée et moins le catalyseur est sensible au peroxyde. Pour s'en rendre compte, il suffit de comparer II-Fe(2.0)-P(600) et II-Fe(2.0)-P(900) à la Figure IV-40.

Que se passe-t-il au niveau du site catalytique lorsque celui-ci est attaqué par le peroxyde. Nous pourrions supposer que le peroxyde détruit le site, libérant le fer qui se retrouve en solution. Pour vérifier cette hypothèse, la quantité de fer dans les catalyseurs est analysée avant et après lavage par analyse par activation neutronique. Les résultats sont présentés au Tableau IV-7. Si nous plaçons en graphique la perte d'activité en EDR en fonction de la perte en fer, nous obtenons la Figure IV-41. Nous y voyons une relation linéaire entre la perte d'activité catalytique et le pourcentage de perte en fer des catalyseurs. La droite commence à environ 4 % de perte en fer, ce fer ne participe pas à l'activité catalytique. Deux points, II-Fe(0.2)-Ac(600) et II-Fe(2.0)-P(600), se trouvent en dehors de cette droite. Pour l'acétate, la faible température empêche une organisation complète des sites catalytiques sur le carbone. Et pour la porphyrine la faible température de pyrolyse avec la grande quantité de fer mène au même résultat. Le Tableau IV-7 indique aussi la perte en fer des échantillons en mesurant la concentration en fer par spectrophotométrie dans la solution de lavage. Nous observons que la perte en fer supposée des échantillons est plus faible que celle mesurée par activation neutronique. Cela indique que le fer est complexé par un élément qui forme un complexe plus stable qu'avec le KSCN. Ce complexe plus stable devrait être le site catalytique qui se serait détaché lors du lavage.

Tableau IV-7 Perte en fer par lavage à l'acide ou au peroxyde des différents échantillons.

Échantillons	Lavage H ₂ SO ₄ pH 1		Lavage H ₂ SO ₄ pH 1 + 5 % H ₂ O ₂	
	Activation neutronique (%)	Spectro-photométrie (%)	Activation neutronique (%)	Spectro-photométrie (%)
I-Fe(0.2)-Ac	12.93	< 5	17.37	< 5 %
II-Fe(0.2)-Ac-(600)	28.44	23.95	28.49	20.4
II-Fe(0.2)-Ac-(900)	15.88	8.9	17.63	9
II-Fe(0.2)-P-(600)	2.52	< 5	36.62	< 5
II-Fe(0.2)-P-(900)	12.65	< 5	13.09	< 5
II-Fe(2.0)-P-(600)	5.67	< 5	45.73	42
II-Fe(2.0)-P-(900)	14.35	9.85	27.67	30
I-Fe(2.0)-P	8.19	< 5	13.17	< 5

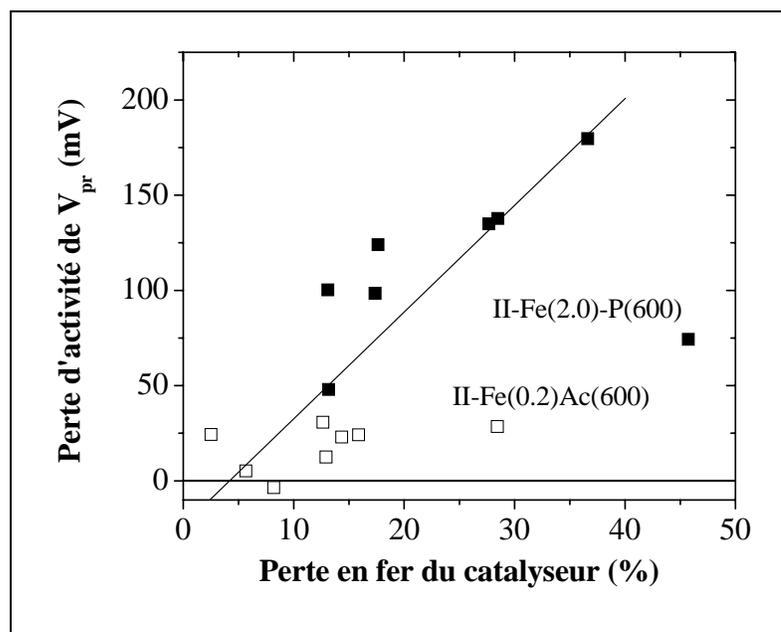


Figure IV-41 Perte d'activité des catalyseurs en fonction de la perte en fer des catalyseurs lors d'un lavage à l'acide ou au peroxyde

ii. Analyse en pile à combustible.

Tous les catalyseurs ont été testés en pile à combustible. Sur la Figure IV-42, se trouvent les courbes de polarisation en pile à combustible des meilleurs échantillons pour chaque type d'échantillon. Aux fins de comparaison, nous présenterons aussi sur la même figure la courbe de polarisation pour la AEM avec comme catalyseurs du Pt 2 % en poids sur carbone à la cathode. Il apparaît que ce sont les échantillons de type I qui sont les meilleurs, en accord avec les valeurs V_{pr} obtenues en EDR. Et parmi les échantillons de type I, ce sont ceux qui sont obtenus avec la porphyrine qui donnent le meilleur résultat.

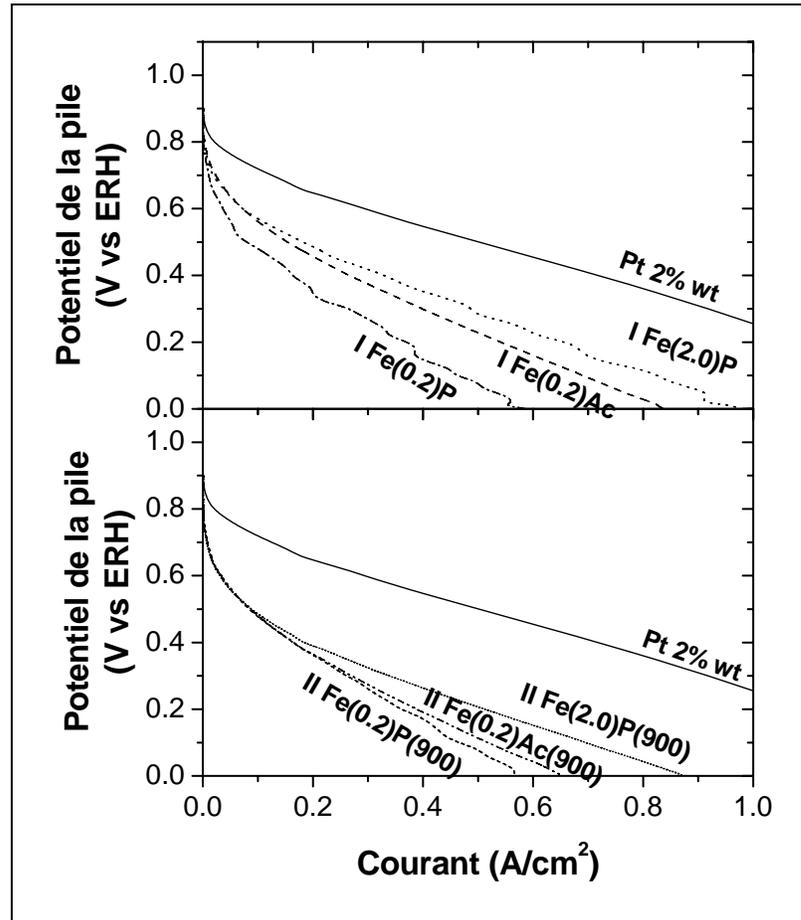


Figure IV-42 Courbe de polarisation des meilleurs catalyseurs pour chaque type d'échantillon.

L'échantillon I-Fe(0.2)-P a été testé en longue durée (600 heures ~ 25 jours) dans la pile à combustible de Globe-Tech. Le résultat du test est montré à la Figure IV-43. Nous y voyons une descente lente et continue du courant de notre meilleur catalyseur à 0.5 V vs ERH. Nous montrons aussi à titre de ligne de base, la courbe obtenue avec une AEM dont le catalyseur à la cathode est le P-PTCDA.

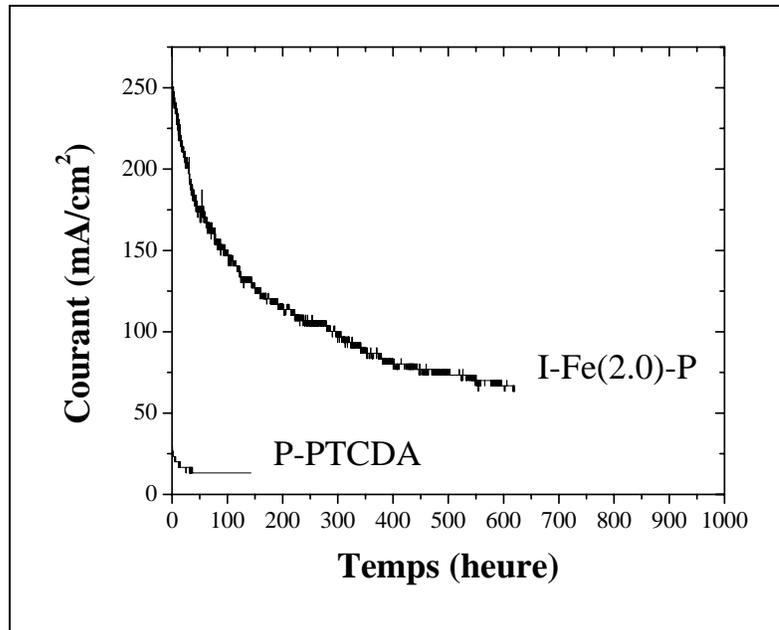


Figure IV-43 Test de stabilité en pile à combustible à 0.5 V vs ERH pour I-Fe(2.0)-P et P-PTCDA.

La Figure IV-44, présente les courbes de polarisation avant et après test de stabilité longue durée pour ces deux catalyseurs comparés au platine 2 % en poids. Il est clair que la performance de I-Fe(2.0)-P décline avec le temps ce qui est probablement relié à la production de peroxyde par ce catalyseur ou bien par le support carboné.

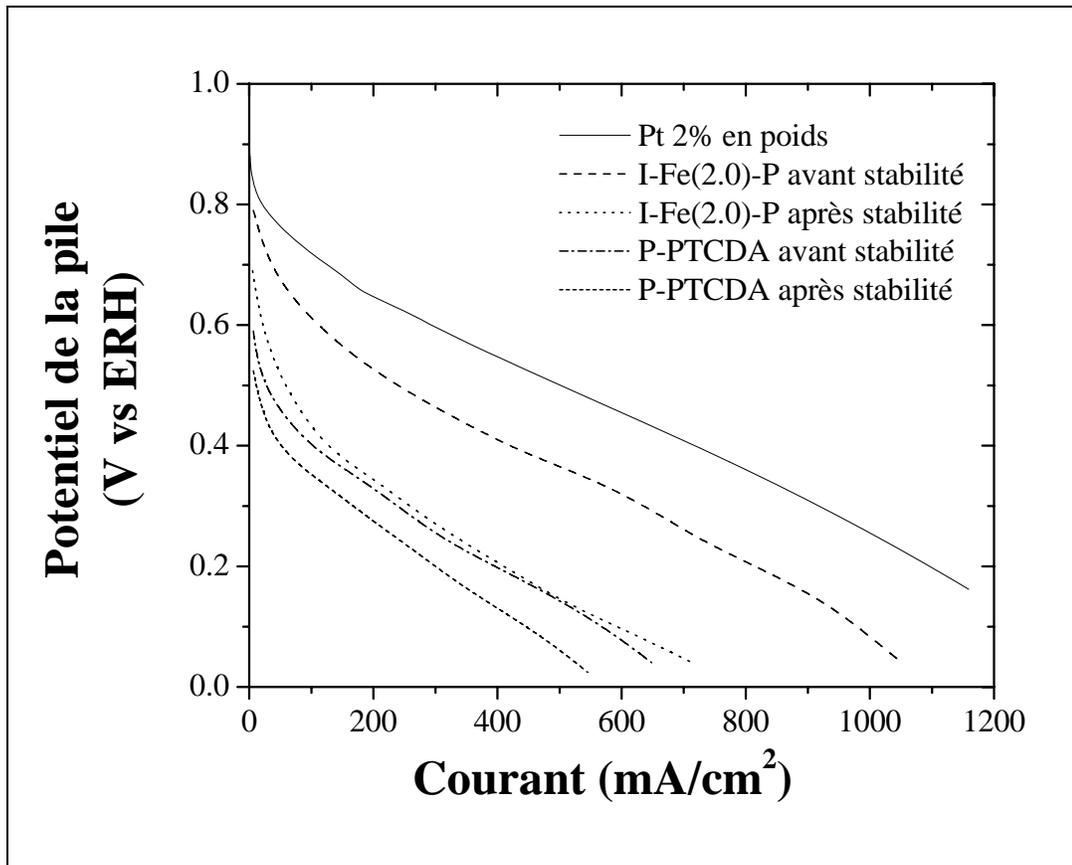


Figure IV-44 Courbes de polarisation des échantillons, avant et après test de stabilité en pile à combustible.

Le Tableau IV-7 montre que I-Fe(2.0)-P perd 13 % de fer lors d'un lavage au peroxyde. Est-ce que ce fer se retrouve dans la membrane ? Pour pouvoir déterminer la quantité de fer dans la membrane, les électrodes de l'AEM sont décollées en la trempant dans le méthanol pendant 30 sec. Puis un morceau de 1 cm² de la membrane est découpé et analysé en activation neutronique. Pour comparaison, nous analyserons aussi :

- (i) Un morceau de 1 cm² de Nafion propre.
- (ii) 1 cm² de la membrane de la AEM avec le P-PTCDA de façon à voir si le banc d'essai pouvait être une source de fer.

- (iii) Un morceau de 1 cm² ayant trempé dans 0.1 M FeCl₃ dissous dans une solution de H₂SO₄ à pH 1.

Les résultats de dosimétrie du fer dans le Nafion sont présentés au Tableau IV-8.

Tableau IV-8 Concentration (ppm) du fer et du soufre de membrane de Nafion dans différentes conditions.

Échantillons	Fer (ppm)	Soufre (ppm)
Nafion propre	< 30	24195
Nafion avec P-PTCDA	< 30	24630
Nafion avec I-Fe(2.0)-P	38 ± 8	23013
Nafion avec FeCl₃	14402	23704

Pour le Nafion avec le FeCl₃ un calcul de compétition d'occupation des sites SO₃⁻ par H⁺ ou Fe⁺⁺⁺ donne 15989 ppm en fer en se basant sur 0.91 équivalent H⁺ par kg de Nafion ^[121]. Les données pour le calcul sont :

- 1 cm² pèse 34.05 mg
- Nous supposons qu'un équilibre s'établit entre la solution et la membrane, avec ¼ des sites SO₃⁻ qui sont occupés par des H⁺ et les ¾ par le Fe⁺⁺⁺ puisque chaque ion de Fe⁺⁺⁺ monopolise 3 sites SO₃⁻.

La mesure (Tableau IV-8) donne 14402 ppm (0.490 mg de fer) ce qui est proche de la valeur théorique. Sur la cathode de l'AEM avec I-Fe(2.0)-P, on trouve 16.44 mg de mélange catalytique dont 50 % est du Nafion; donc il y a 8.22 mg de catalyseur dont 2 % en poids est du fer (0.1644 mg). Une perte de 13 % impliquerait 0.0211 mg de fer ce qui donnerait une concentration de 625 ppm pour 5 cm² et 125 ppm pour 1 cm². Nous nous situons un peu plus haut que ce qui est trouvé par l'activation neutronique (38 ppm). Cela

peut être dû au fait qu'une partie du fer ne reste pas dans la membrane et sort de la pile avec l'eau.

Pour l'ensemble de ces échantillons, la limite de détection de l'activation neutronique était estimée à 30 ppm. La conclusion de ces analyses est que les tests en pile montrent que l'activité catalytique de I-Fe(2.0)-P décroît avec le temps, que cette décroissance a été attribuée à l'effet du peroxyde sur le site catalytique, mais que cet effet ne libère pas le Fe de sa coordination puisqu'on ne le retrouve pas dans la membrane.

C. Conclusions.

L'analyse en EDAR des catalyseurs nous montre que le PTCDA pyrolysé produit autour de 20 % de peroxyde et que les meilleurs catalyseurs produisent autour de 5 à 10 % de peroxyde ce qui est comparable au peroxyde produit par le platine 2 % en poids sur carbone. La variation du nombre d'électrons échangés suit la courbe observée en EDR.

Dans le but d'imiter l'effet que peut avoir la production de 5 % de peroxyde dans le voisinage du site catalytique lors de la réduction de l'oxygène, les catalyseurs sont lavés avec 5 % de peroxyde dans une solution de H₂SO₄ à pH 1. Ces expériences montrent une diminution de 50 à 100 mV de l'activité catalytique pour les échantillons de type I. Cette diminution est plus importante, jusqu'à 200 mV, pour les catalyseurs de type II avec une température de pyrolyse entre 400 et 600 °C. La diminution est moins importante pour des températures de pyrolyse plus élevées ce qui peut être due à une meilleure intégration du site catalytique sur le support

Une augmentation de la concentration de peroxyde dans la solution de lavage, jusqu'à 30 %, nous montre une diminution rapide de l'activité catalytique pour les échantillons ayant de faibles concentrations en fer (2000 ppm). Les échantillons avec une

concentration plus élevée en fer (20000 ppm) ont une diminution de l'activité plus lente. Les catalyseurs avec une température de pyrolyse plus élevée sont aussi moins sensibles au peroxyde.

Il semblerait que la destruction du site catalytique par le peroxyde n'entraîne pas la libération du fer du site car une analyse par spectrophotométrie de la solution de lavage ne montre pas plus de fer que celui qui est entraîné par le lavage du catalyseur dans une solution d'acide seul.

Le test longue durée en pile à combustible de l'échantillon le plus résistant au lavage par le peroxyde et le plus actif pour la réduction de l'oxygène, I-Fe(2.0)-P, nous montre une décroissance lente et continue du courant à un potentiel de 0.5 V vs ERH. Cette décroissance peut être induite par l'effet nocif qu'a le peroxyde sur le catalyseur. Nous pensons qu'une grande proportion de ce peroxyde provient du support carboné. Il semble que la destruction du site catalytique par le peroxyde n'entraîne pas la perte de fer, puisque nous ne trouvons aucune trace significative de fer dans la membrane.

4. Essais d'amélioration de l'activité catalytique.

Ce dernier chapitre présente différentes tentatives pour améliorer l'activité catalytique des échantillons.

A. "Re-charger" les échantillons.

L'idée est d'utiliser comme support carboné, un catalyseur préparé avec l'acétate de fer par l'une ou l'autre méthode décrite précédemment, et de re-déposer de nouveau le même précurseur de Fe sur ce catalyseur puis de pyrolyser le tout. Une fois cet échantillon obtenu, il peut servir comme support carboné pour la fabrication d'un nouvel

échantillon, et ainsi de suite. Le Tableau IV-9 donne l'activité catalytique de réduction de l'oxygène mesurée en EDR pour l'échantillon I-Fe(0.2)-Ac qui a été chargé 4 fois de suite avec de l'acétate de fer (2000 ppm en concentration nominale). Les pyrolyses sont de type I (sous Ar + H₂ + NH₃ à 900 °C).

Tableau IV-9 Activité catalytique en EDR d'échantillons qui ont été rechargés plusieurs fois avec le même précurseur.

Numéro	Échantillons (support + concentration en fer (ppm))	Concentration finale en fer (ppm)	EDR : V_{pr} (mV vs ESV)
1	PTCDA + 400 ppm	2000	335
2	Numéro 1 + 2000 ppm	4000	355
3	Numéro 2 + 2000 ppm	8000	370
4	Numéro 3 + 2000 ppm	10000	380
5	Numéro 4 + 2000 ppm	12000	365

Une légère augmentation de l'activité catalytique est observée avec le nombre de fois que les échantillons sont rechargés. Mais il n'y a pas d'augmentation importante. Ceci semble normal, car lors du dépôt du précurseur sur un échantillon déjà actif, le précurseur peut venir se déposer sur des sites actifs et ainsi empêcher toute réduction de l'oxygène sur ces sites. Nous noterons que la valeur du plateau à V_{pr} ≈ 400 mV de la figure IV-1 n'a pas été dépassée. Nous n'avons donc pas poursuivi dans cette voie puisque aucune amélioration significative d'activité catalytique est observée.

B. Polyacrylonitrile (PAN).

Le PAN est un polymère qui est utilisé dans la fabrication de fibres de carbone. Cette fibre peut servir de support pour le site catalytique. De plus le PAN apporte de l'azote durant la pyrolyse. Mais, le problème est que le PAN pyrolysé donne des agrégats assez durs et difficiles à réduire en poudre fine. Ce support carboné n'est donc pas idéal pour une utilisation en pile à combustible.

De façon à pouvoir obtenir un support carboné plus friable, nous avons pensé à mélanger le PAN avec du PTCDA. Cette idée est basée sur l'observation que le PTCDA décompose, lors de la pyrolyse, les molécules qui y sont adsorbées (voir le chapitre 1 de la quatrième partie). Les catalyseurs sont obtenus en mélangeant le PTCDA et le PAN pour avoir une quantité de support carboné de 1 g avant pyrolyse. Le précurseur de fer utilisé est l'acétate de fer et les pyrolyses sont effectuées suivant le type I (Ar + H₂ + NH₃ à 900 °C). Le Tableau IV-10 donne les résultats pour la réduction de l'oxygène en EDR. Des activités catalytiques meilleures par rapport à I-Fe(0.2)-Ac et I-Fe(2.0)-P sont obtenues pour certains échantillons comme 0.25/0.75 (PAN/PTCDA) avec une concentration nominale en fer de 3200 ppm. Mais en pile à combustible, ce catalyseur ne dépasse le meilleur catalyseur (I-Fe(0.2)-Ac) (Figure IV-45) que dans la partie purement catalytique de la courbe de polarisation, c'est à dire pour des valeurs de courant entre 0 et 0.2 A/cm². Il s'agit probablement du même problème que celui mentionné en relation avec la Figure IV-2 : la granulation du catalyseur est importante pour donner un accès homogène à tous les sites catalytiques.

Tableau IV-10 Résultat EDR pour les échantillons avec comme support carboné le PAN.

PAN (g)	PTCDA (g)	Concentration nominale en fer (ppm)	EDR : V_{pr} (mV vs ESC)
0.18	0.82	1600	460
		3200	320
0.25	0.75	400	460
		800	320
		1600	450
		2400	465
		3200	480
		6400	455
0.5	0.5	1600	390
		3200	455
0.75	0.25	1600	355
		3200	400

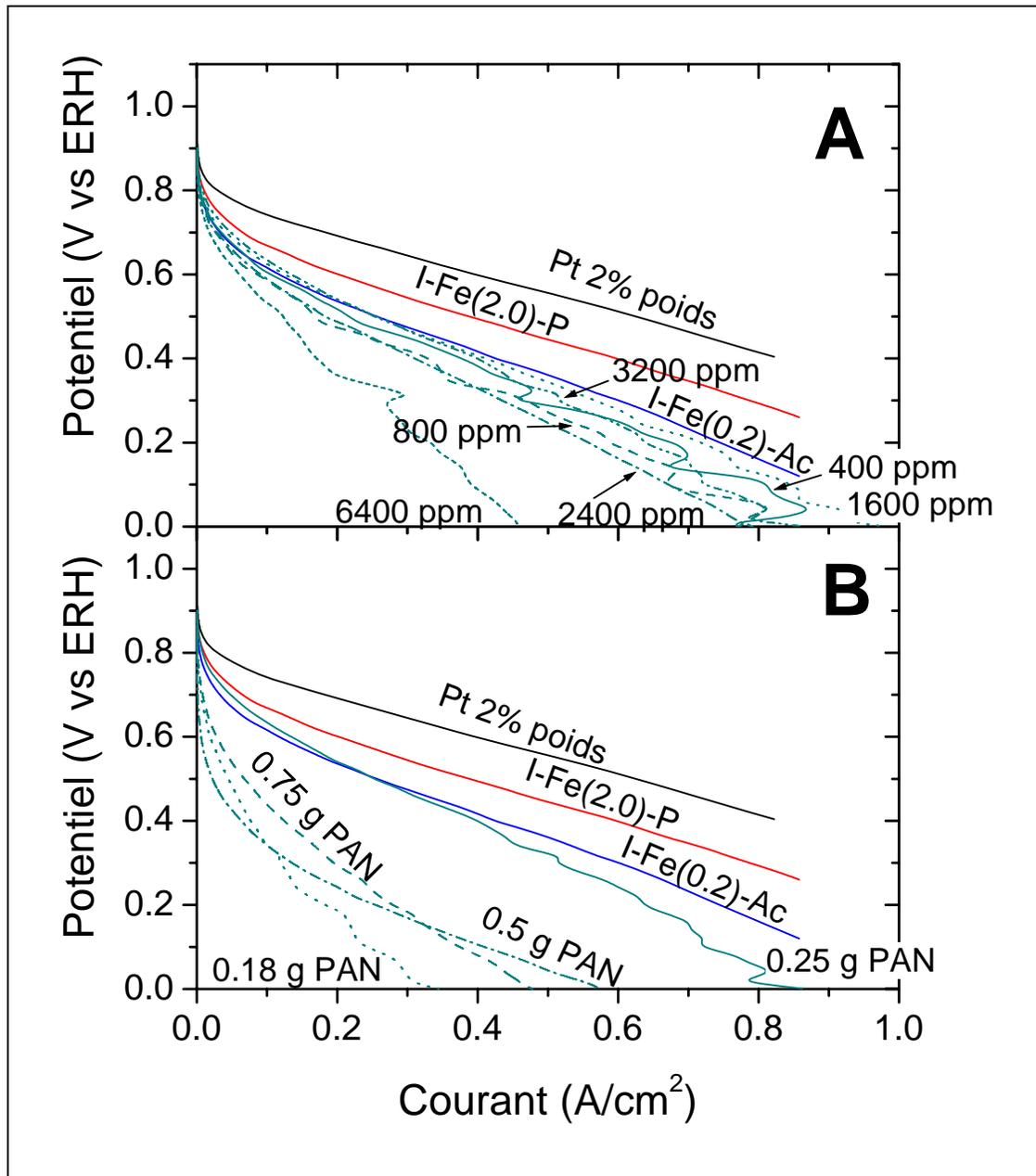


Figure IV-45 Courbes de polarisations obtenues lors des tests dans une pile à combustible pour les échantillons à base de PAN. (A) Effet de la variation en concentration nominale de fer pour 0.25/0.75 (PAN/PTCDA); (B) Effet de la variation en quantité de PAN pour une concentration nominale en fer de 3200 ppm.

C. Dérivés du PTCDA.

Comme la quantité d'azote sur le support carboné est un paramètre important lors de la fabrication d'un catalyseur actif pour la réduction de l'oxygène, nous avons pensé qu'il serait avantageux de fabriquer certains dérivés de PTCDA ^[122] comme le dérivé A, le dérivé B et le dérivé C. La Figure IV-46 représente le schéma moléculaire de trois modifications du PTCDA utilisées.

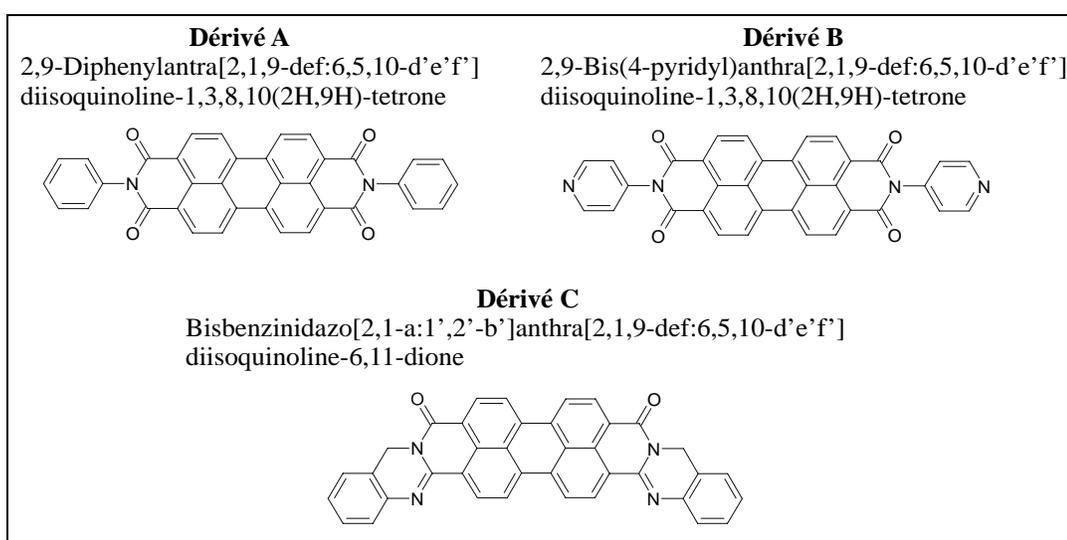


Figure IV-46 Schéma moléculaire des 3 types de PTCDA modifié utilisés comme support carboné.

Le Tableau IV-11 donne l'activité catalytique mesurée par EDR pour les différents catalyseurs fabriqués par pyrolyse à 900 °C selon une procédure de type I, c'est à dire en adsorbant l'acétate de fer sur le précurseur du carbone. Les gaz de réaction lors de la pyrolyse sont donnés dans le tableau.

Tableau IV-11 Activité catalytique mesurée par EDR des différents échantillons fabriqués à partir des trois types de PTCDA modifiés.

Précurseur de carbone	Concentration nominale en fer (ppm)	Gaz lors de la pyrolyse	V _{pr} (mV vs ESC)
Dérivé A	400	Ar + H ₂ + NH ₃	< 0
	400	Ar + H ₂	rien
	1600	Ar + H ₂ + NH ₃	227.5
Dérivé A + PTCDA (2g/2g)	400	Ar + H ₂ + NH ₃	415
	400	Ar + H ₂	rien
Dérivé A + PTCDA (0.5g/0.5g)	1600	Ar + H ₂ + NH ₃	430
Dérivé B	400	Ar + H ₂ + NH ₃	350,325
	400	Ar + H ₂	rien
	1600	Ar + H ₂ + NH ₃	250
Dérivé B + PTCDA (0.5g/0.5g)	1600	Ar + H ₂ + NH ₃	400
Dérivé C	400	Ar + H ₂ + NH ₃	Environ 200
	400	Ar + H ₂	Environ 200
	1600	Ar + H ₂ + NH ₃	325
Dérivé C + PTCDA (0.5g/0.5g)	400	Ar + H ₂ + NH ₃	Environ 0
	400	Ar + H ₂	Rien
	1600	Ar + H ₂ + NH ₃	420

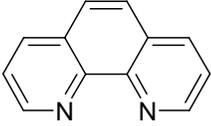
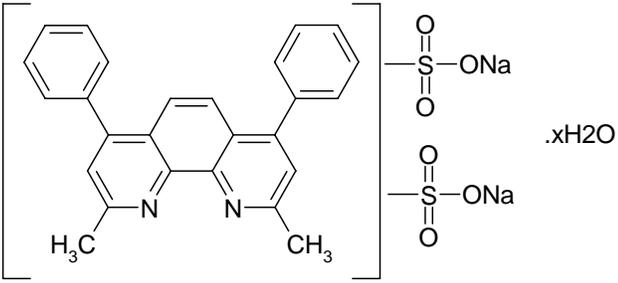
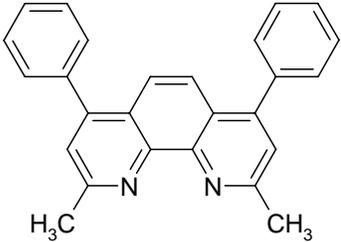
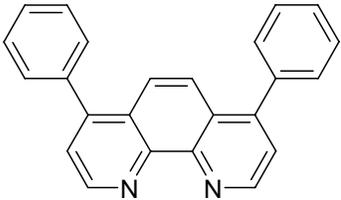
Nous n'avons pas effectué de tests en pile avec ces catalyseurs. Vu que les catalyseurs ne présentent pas de grand amélioration de l'activité catalytique sauf pour les concentration élevée en fer mais que ceux-ci dû aux agrégats ne présentent pas de bonne activité en pile à combustible, nous avons pas poursuivit dans cette voie.

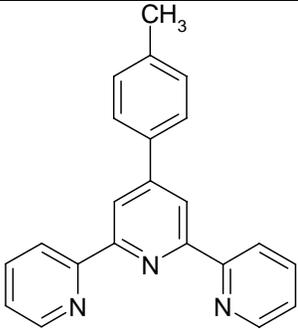
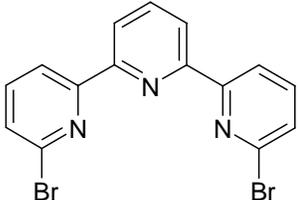
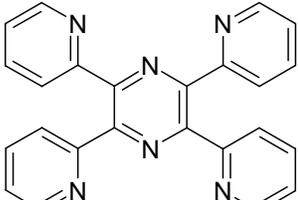
D. Phénantroline.

L'idée d'utiliser la phénantroline de fer est basée sur le fait que la structure de la phénantroline contient la structure du site catalytique à deux azotes, FeN₂/C. Or la phénantroline est un agent complexant du fer, et par ce fait, elle pourrait être utilisée avec l'acétate de fer lors de la préparation de catalyseurs. Ceux-ci sont préparés comme suit : l'acétate de fer est d'abord complexé par la phénantroline ; il faut trois phénantrolines

pour complexer un acétate de fer et donc on effectue un mélange avec trois fois plus de molécules de phénantroline que d'acétate de fer. Le complexe est adsorbé sur le PTCDA et le tout est pyrolysé suivant une pyrolyse de type I ($\text{Ar}+\text{H}_2+\text{NH}_3$ à $900\text{ }^\circ\text{C}$). Toutefois, un problème survient lors de la pyrolyse. En effet, il y a sublimation du complexe, avant d'atteindre la température de décomposition du PTCDA ($550\text{ }^\circ\text{C}$). Il en découle qu'il reste peu de phénantroline à même le support carboné lorsque celui-ci se forme. Les meilleures activités catalytiques s'obtiennent pour des concentrations nominales élevées en fer : 3200 à 6400 ppm. Et à ces concentrations, il y a formation de clusters métalliques rendant les catalyseurs moins performants en pile à combustible. Pour tenter de remédier à cette sublimation, des dérivés plus lourds de la phénantroline ont été utilisés. Le Tableau IV-12 donne les activités catalytiques mesurées en EDR des échantillons préparés avec ces différents dérivés à différentes concentrations en fer. Toutefois, tous rencontrent aussi le problème de sublimation, et ils ne donnent des activités catalytiques importantes que pour des concentrations élevées en fer (3200 à 6400 ppm). Cependant, l'ajout d'un agent complexant permet une meilleure dispersion de l'acétate de fer ce qui joue le même rôle que le macrocycle dans la porphyrine de fer. Si nous regardons les résultats en pile à combustible pour les catalyseurs avec une concentration nominale en fer de 3200 ppm, les courants sont proches des valeurs données par l'échantillon I-Fe(0.2)-Ac sans toutefois arriver à faire mieux. Seul l'échantillon avec comme agent complexant la diphenyle phénantroline arrive à égaler le I-Fe(0.2)-Ac en pile à combustible.

Tableau IV-12 Valeur de V_{pr} (EDR) pour différents catalyseurs à base d'acétate de fer à différentes concentrations en fer et avec différents agents complexants suivant une pyrolyse de type I.

Agents complexant	Concentration nominale en fer (ppm)	V_{pr} (mV vs ESC)
Phénantroline 	400 2000 3200 6400	318.75 368.4 365 422
Bathophenanthroline disulfonic acid Disodium salt hydrate 	400	314.5
Biphenyl dimethyl phenantroline 	400 3200 6400 12800	327 398 423 392
diphenyle phénantroline 	400 3200 6400 12800	312 409.5 407.5 340
4 methylphenyl terpyridine	400	305

Agents complexant	Concentration nominale en fer (ppm)	V _{pr} (mV vs ESC)
 <p>Chemical structure of 4-(4-methylphenyl)-2,6-bis(pyridin-2-yl)pyridine. It features a central pyridine ring substituted at the 2 and 6 positions with pyridin-2-yl groups, and at the 4 position with a 4-methylphenyl group.</p>		
<p>Dibromo terpyridine</p>  <p>Chemical structure of 2,6-dibromo-4,4'-bipyridine. It consists of two pyridine rings connected at their 4-positions, with bromine atoms attached to the 2-positions of each ring.</p>	400	372.5
<p>Tetra 2 pyridinyl pyrazine</p>  <p>Chemical structure of tetra(2-pyridinyl)pyrazine. It features a central pyrazine ring substituted at the 2 and 5 positions with two 2-pyridinyl groups each.</p>	400 3200	325 360

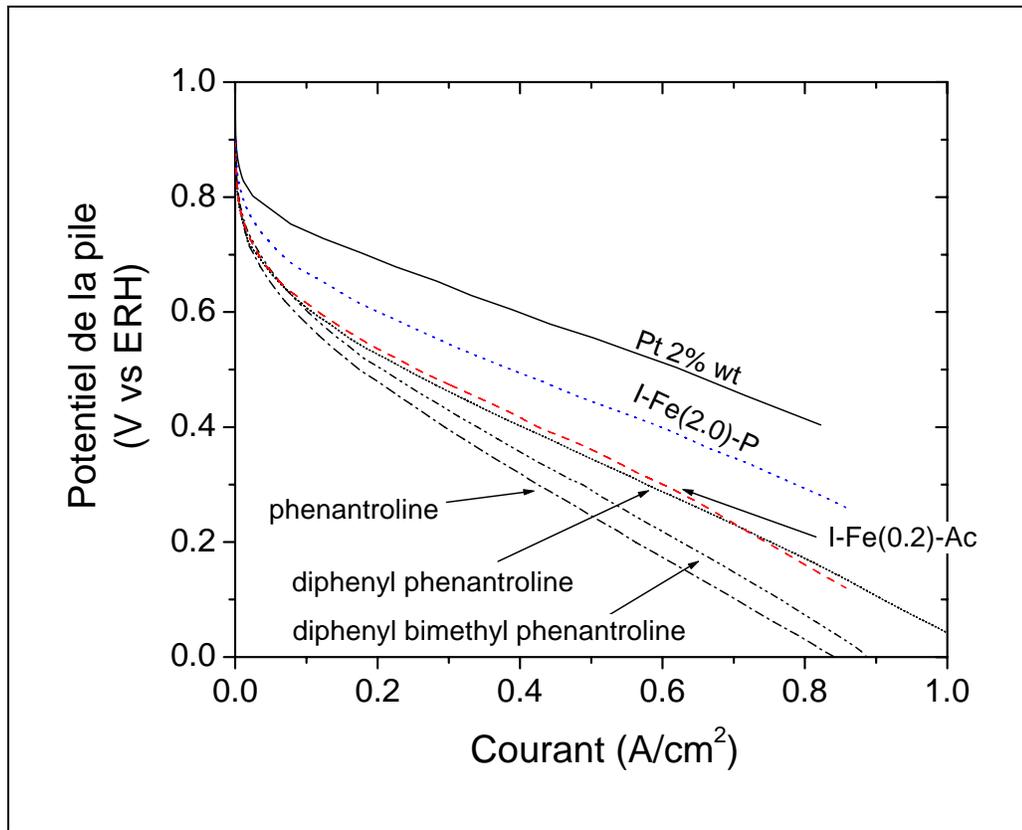


Figure IV-47 Courbe de polarisation obtenue pour différents catalyseurs à partir d'acétate de fer à une concentration de 3200 ppm en fer et complexé par différent type de phénantroline.

E. Conclusions.

Les différents essais pour améliorer l'activité catalytique de réduction de l'oxygène des catalyseurs ne se sont pas révélés efficaces.

Le fait de recharger les échantillons n'améliore pas l'activité catalytique. L'idée d'utiliser le PAN avec le PTCDA pour augmenter l'azote du support ne s'est pas révélée plus efficace, principalement à cause de la formation de granules des catalyseurs ce qui

donne des résultats médiocres en pile à combustible. Dans la même optique d'obtenir plus d'azote sur le support, l'utilisation de dérivés de PTCDA contenant de l'azote ne s'est pas révélé concluante. L'utilisation de molécules ressemblant au site catalytique à deux azotes s'est heurtée au problème de sublimation du complexe du fer obtenu avec la phénantroline et ce, avant la température de décomposition du PTCDA (550 °C). L'utilisation de dérivés de phénantroline plus lourds présentait aussi le problème de sublimation.

5^{ème} Partie.

Conclusions et Perspectives.

Cette thèse a permis de récolter des informations supplémentaires sur la structure des sites catalytiques et sur la stabilité des catalyseurs de précurseurs de fer adsorbés sur un composé carboné ou sur un précurseur de carbone.

Il est nécessaire de retenir que pour obtenir une activité catalytique quatre éléments sont indispensables : le fer, l'azote, le support carboné et une température de pyrolyse suffisante, supérieure à 800 °C pour les échantillons obtenus avec l'acétate de fer comme précurseur de fer et supérieure à 600 °C pour les échantillons obtenus avec la porphyrine de fer comme précurseur de fer.

Le PTCDA ou le P-PTCDA étaient respectivement le précurseur de carbone ou le support carboné. Ce support à base de PTCDA est meilleur que les noirs de carbone pour l'analyse ToF-SIMS, car le PTCDA pyrolysé contient moins d'impuretés que les noirs de carbone et les spectres ToF-SIMS ont un bruit de fond moindre. Il faut aussi mentionner que le PTCDA, quand il est pyrolysé, décompose (à partir de 500 °C) toute molécule adsorbée à sa surface. Pour les catalyseurs utilisant l'acétate de fer, une concentration supérieure à 5000 ppm en fer après pyrolyse amène à l'apparition d'agrégats métalliques nuisant à l'activité de réduction de l'oxygène en pile à combustible. Pour les échantillons utilisant la porphyrine de fer, la concentration en fer après pyrolyse peut monter jusque 20000 ppm en fer avant l'apparition d'agrégats nuisibles.

Les analyses par XPS indiquent que le fer sur les catalyseurs est présent à l'état oxydé. Pour les échantillons en variation de concentration en fer, les spectres XPS montrent que l'azote de type pyridinique joue un rôle dans la structure du catalyseur, car la position en énergie de son pic varie en fonction de la concentration en fer, montrant ainsi une interaction entre le fer et ce type d'azote. Pour les pyrolyses de type II, aucune variation significative ne peut être observée. Le taux maximum d'azote dans les catalyseurs est d'environ 4 à 6 % dont 30 % est de l'azote de type pyridinique.

Pour les analyses ToF-SIMS, il est nécessaire de regarder les intensités relatives pour éviter toute influence des conditions expérimentales d'analyse. Pour permettre une excellente détection, il est nécessaire, lors de la pyrolyse, qu'il n'y ait pas d'apparition d'éléments pouvant venir perturber l'interprétation des spectres ToF-SIMS. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'analyser les catalyseurs avec une faible quantité en fer pour éviter la formation d'agrégats de fer qui ne sont pas actifs pour la réduction de l'oxygène. Lorsque la porphyrine de fer est déposée à des concentrations telles qu'il y a formation de plusieurs couches de porphyrine sur le support carboné, il y a, lors de la pyrolyse, la création d'une couche poreuse, formée par la décomposition de la porphyrine, au-dessus des sites catalytiques empêchant toute analyse ToF-SIMS de ceux-ci. Finalement, pour trouver des informations sur le site catalytique, nous avons dû suivre la variation des ions de type FeN_xC_y^+ puisque le fer, l'azote et le carbone sont indispensables pour obtenir de l'activité catalytique.

Une fois toutes ces précautions prises, les analyses ToF-SIMS couplées aux résultats EDR montrent qu'il existe deux familles d'ions représentant deux structures catalytiques. Ces deux structures apparaissent à toutes les températures de pyrolyse (depuis 400 jusqu'à 1000 °C) quel que soit le précurseur et la méthode de fabrication utilisée.

- La première famille comprend les ions de type FeN_2C_y^+ . Ceux-ci représentent la structure catalytique **FeN₂/C** qui peut être associée à une structure de type phénantroline. La coordination complète de cette structure n'est pas encore connue.
- La deuxième famille comprend les ions de type FeN_1C_y^+ , FeN_3C_y^+ et FeN_4C_y^+ . Ceux-ci représentent la structure catalytique **FeN₄/C** qui peut être associée à une structure ressemblant au cœur d'une porphyrine.

Conclusions.

Pour les pyrolyses de type I, la famille FeN_2/C devient de plus en plus importante, jusqu'à 80 % des ions de type FeN_xC_y^+ , avec l'augmentation de concentration du précurseur de Fe. Pour les pyrolyses de type II, FeN_2/C est dominant pour les températures entre 700-900 °C dépendamment du précurseur; 800-900 °C pour l'acétate de fer et 700-800 °C pour la porphyrine. Pour les catalyseurs avec acétate de fer, le site FeN_2/C représente jusqu'à 80 % des ions FeN_xC_y^+ et jusqu'à 50 % pour les échantillons avec la porphyrine.

Pour la réduction de l'oxygène tant pour les tests en EDR que les tests en pile à combustible, c'est l'intensité relative du site FeN_2/C qui suit la variation de l'activité catalytique, le site FeN_4/C semblant avoir une faible influence sur l'activité catalytique. Toutefois, le site à 4 azotes a de l'influence importante seulement en EDR pour les échantillons pyrolysés de 400 à 600 °C suivant une pyrolyse de type II avec comme précurseur la porphyrine. Le fait que le site FeN_2/C soit plus actif que FeN_4/C est peut-être lié au fait que le site à deux azotes pourrait être en meilleur contact électrique avec le plan graphitique que le site à quatre azotes qui est plus difficile à intégrer à la structure de graphène.

Les expériences en EDAR montrent que les meilleurs catalyseurs produisent entre 5 et 10 % de peroxyde d'hydrogène. Le PTCDA pyrolysé seul produit autour de 20 % de peroxyde. La variation du nombre d'électrons échangé lors de la réaction de réduction de l'oxygène suit la même variation que celle de l'activité catalytique obtenue en EDR. Nous ne pouvons dire si le peroxyde est produit par un des sites catalytiques ou par le support carboné. Mais il y a de fortes présomptions qui montrent que le support carboné pourrait être à l'origine de la plupart du peroxyde.

L'analyse EDR des échantillons lavés au peroxyde, nous montre qu'il y a destruction des sites catalytiques par le peroxyde. Les catalyseurs ayant une grande concentration en fer sont moins sensibles au peroxyde. Le fait de pyrolyser à haute température rend aussi les catalyseurs moins sensibles au peroxyde. Il ne semble pas que

Conclusions.

le fer soit libéré par le site catalytique lors de sa destruction. Le test de longue durée en pile à combustible avec le meilleur catalyseur (I-Fe(2.0)-P) montre une décroissance lente et continue du courant qui est probablement induite par le peroxyde produit par le catalyseur ou le support carboné.

Les différentes expériences pour tenter d'améliorer l'activité catalytique, c'est à dire recharger les échantillons en précurseur de Fe, utiliser le PAN ou un dérivé de PTCDA pour avoir plus d'azote dans le support carboné, utiliser des molécules ressemblant au site catalytique, ne se sont pas révélées concluantes dans le sens qu'il n'a pas été possible de dépasser les résultats obtenus avec le meilleur précurseur de Fe : Cl-FeTMPP.

En vue d'obtenir plus d'informations sur la coordination des sites catalytiques, il faudrait réaliser des expériences de spectrométrie Mössbauer qui permettraient aussi de confirmer les résultats de ToF-SIMS. Des analyses de surface avant et après lavage à l'acide et au peroxyde nous permettraient de savoir ce qui se passe lorsque le peroxyde détruit le site. Pour aider à l'analyse du site catalytique, il serait aussi intéressant de trouver un moyen pour mettre plus d'azote pyridinique sur le support afin d'augmenter le nombre de sites notamment par l'utilisation de molécules azotées ne sublimant pas avant 550 °C qui est la température de décomposition du PTCDA.

Références.

- [1] International Energy Outlook 2002, Energy information administration, rapport : DOE/EIA-0484(2002), site internet : www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html.
- [2] M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas (2001), *Nature* **414**, 332-337.
- [3] L. Shlapbach and A. Züttel (2001), *Nature* **414**, 353-358.
- [4] W.R. Grove, *Phil. Mag., Ser. 3* **14** (1839) 127
- [5] K. Kordesch and G. Simader (1996), *Fuel Cells and their applications*, VCH.
- [6] Fuel Cell Handbook Version 5, US Department of Energy, October 2000.
- [7] B.C.H. Steele (2001), *Journal of Materials Science* **36**, 1053-1068.
- [8] J. Larminie and A. Dicks (2000). *Fuel Cell systems Explained*, John Wiley & Sons, LTD (Chichester).
- [9] A.M. Adams, F.T. Bacon and R.G.T. Watson, "Fuel Cell" edited by W. Mitchell Jr. (Academic Press, New York, 1963) pg 129.
- [10] Site web de IFC : www.ifc.com.
- [11] Kinoshita, K. (1992). *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, Inc. pg 32-43
- [12] G.H.J. Broers, PhD thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, 1958.
- [13] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 edition, 1992-1993, CRC press, p 5-19
- [14] A. J. Bard and L. R. Faulkner (1980). *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons.
- [15] S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski (1997). *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.* 5: 195-301.
- [16] Bloom H. Cutman F. (Eds.) (1981) *Electrochemistry*, Plenum Press p.121
- [17] Kinoshita, K. (1992). *Electrochemical oxygen technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- [18] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, section 5 pg 66-67, 73 edition, CRC press, 1992-1993.
- [19] Clefs CEA, "Nouvelles technologies de l'énergie" **44**, hiver 2000-2001, 41-47.
- [20] B. C. H. Steele and A. Heinzl (2001). *Nature* **414**, 345-352.
- [21] T. R. Ralph (1997). *Platinum Metals Rev.* **41**(3), 102-113.
- [22] N. Cunningham, D. Guay, J. P. Dodelet, Y. Meng, A. R. Hlil, and A. S. Hayb, *J. Electrochem. Soc.* **149**(7): A905-A911

- [23] M. W. Verbrugge (1989). *J. Electrochem. Soc.* **136**(2), 417-423.
- [24] J.-T. Wang, J. S. Wainright, R. F. Savinell and M. Litt (1996). *J. Applied Electrochem.* **26**, 751-756.
- [25] V. Tricoli (1998). *J. of Electrochem. Soc.* **145**(11), 3798-3801.
- [26] T. R. Ralph. and M. P. Hogarth (2002), *Platinum Metals Rev.* **46**(1), 3-14.
- [27] T. R. Ralph and M. P. Hogarth (2002), *Platinum Metals Rev.* **46**(3), 117-135.
- [28] McNicol, B.D. Rand, D.A.J. & Williams, K.R., (1999) *J. Power Source* **83**,15-31.
- [29] S. Hirano, J. Kim and S. Srinivasan (1997). *Electrochimica Acta* 42 (10), 1587-1593.
- [30] Alison Cowley and Mike Steel, *Platinum 2001*, Johnson Matthey, May 2001.
- [31] Tom Kendall, *Platinum 2002*, Johnson Matthey, May 2002.
- [32] K. Kinoshita, (1992). *Electrochemical oxygen technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- [33] J. Lipkowski and P. N. Ross (1998). *Electrocatalysis*, Wiley-VCH.
- [34] E. Yeager, (1984). *Electrochimica Acta* **29**(11), 1527-1537.
- [35] E. Yeager, (1986). *J. Mol. Catal.* **38**, 5.
- [36] Niedrach, (1967), US Patent 3, 297, 484.
- [37] E.J. Taylor, E.B. Anderson, N.R.K. Vilambi, (1992) *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L45-L46.
- [38] A. J. Appleby, and E. B. Yeager (1986). *Energy* **11**, 137-152.
- [39] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and A. Redondo (1988). *Journal of Power Sources* **22**, 359-375.
- [40] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo and S. Srinivasan (1988). *J. Electrochem. Soc. : Electrochemical science and technology* **135**(9): 2209-2214.
- [41] M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara and A. Ohta (1998). *J. Electrochem. Soc.* **145**(11), 3708-3713.
- [42] R. O'Hayre, S.-J. Lee, S.-W. Cha and F. B. Prinz (2002). *Journal of Power Sources* **109**, 483-493.
- [43] A. T. Haug, R. E. White, J. W. Weidner, W. Huang, S. Shi, T. Stoner and N. Rana (2002). *J. Electrochem. Soc.* **149**(3), A280-A287.
- [44] N. Zheng, Y. Zeng, P. G. Osborne, Y. Li, W. Chang and Z. Wang (2002). *J. Applied Electrochem.* **32**, 129-133.
- [45] R. Janiski, *Nature* 1964, **201**, 1212.
- [46] J.H. Zagal, (1992) *Coordination Chemistry Reviews*, **119**, 89-136.

- [47] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, P. Ballone and M. Parrinello (1997). *J. Phys. Chem. A* **101**, 8914-8925.
- [48] J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval and F. Anson (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3027-6036.
- [49] J. P. Randin, (1974). *Electrochimica Acta* **19**, 83-85.
- [50] F. Beck, (1977) *J. Appl. Electrochem.* **7** 191.
- [51] J. Zagal, P. Bindra and E. Yeager (1980). *J. Electrochem. Soc.* **127**(7), 1506-1517.
- [52] J.A.R. van Veen, C. Visser, (1979) *Electrochimica Acta* **24** 921.
- [53] J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, C.J. Kroese, J.G.F. Coolegem, N. De Wit, H.A. Colijn, (1981) *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **85** 693.
- [54] J. H. Zagal, M. Gulppi, M. Isaacs, G. Cardenas-Jiron and M. J. Aguirre (1998). *Electrochimica Acta* **44**, 1349-1357.
- [55] J. Zagal, M. Paez, A.A. Tanaka, J.R. dos Santos and C.A. Linkous, (1992) *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 13.
- [56] R. P. Kingsborough, and T. M. Swager (2000). *Chem. Mater.* **12**, 872-874.
- [57] T. Sawaguchi, T. Matsue, K. Itaya and I. Uchida (1991). *Electrochimica Acta* **36**(3/4), 703-708.
- [58] K. Shigehara and F. C. Anson (1982). *J. Phys. Chem.* **86**, 2776-2783.
- [59] H. Kalish, J. E. Camp, M. Stepien, Lechoslaw, Latos-Grazynski and A. L. Balch (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11719-11727.
- [60] H. Jahnke, M. Schoenborn, and G. Zimmerman, in *Electrocatalysis* M.W. Breiter ed., Princeton: Electrochem. Soc. (1974) p. 303.
- [61] A. Van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, and E. Barendrecht, (1986) *J. Electroanal. Chem.* **205**, 233.
- [62] A. Widelöv and R. Larsson, (1992). *Electrochimica Acta*, **37**, 187.
- [63] B. Van Wingerden, J.A.R. van Veen, and C.T.J. Mensch, (1988) *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, **84**, 65 .
- [64] D. Scherson, A. A. Tanaka, S.L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E.B. Yeager and R.P. Lattimer, (1986). *Electrochimica Acta*, **31**, 1247.
- [65] S. L. Gojkovic, S. Gupta and R. F. Savinell (1998). *J. Electrochem. Soc.* **145**(10), 3493-3499.
- [66] G. Gruenig, K. Wiesener, S. Gamburzev, I. Iliev, A. Kaisheva, (1983), *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 155-162.
- [67] R. Franke, D. Ohms and K. Wiesener, (1989). *Electroanal. Chem.*, **260**, 63-73

- [68] A. Biloul, P. Guerec, M. Savy, G. Scarbeck, S. Besse and J. Riga (1996). *J. Applied Electrochem.* **26**, 1139-1146.
- [69] P. Guerec, A. Biloul, O. Contamin, G. Scarbeck, M. Savy, J. Riga, L. T. Weng and P. Bertrand (1997). *J. Electroanal. Chem.* **422**, 61-75.
- [70] H.P. Dhar, R. Darby, and V.Y. Young, and R.E. White, (1985) *Electrochimica Acta*, **30**, 423-429.
- [71] G. Lalande, R. Côté, G. Tamizhmani, D. Guay, J. P. dodelet, L. Dignard-Bailey, L. T. Weng and P. Bertrand (1995). *Electrochimica acta* **40**(60), 2635-2646.
- [72] G. Faubert, G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng, P. Bertrand and G. Dénès (1996). *Electrochimica Acta* **41**(10), 1689-1701.
- [73] J.A.R. Van Veen, J.F. van Baar, and K.J. Kroese, (1981) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 2827-2843.
- [74] A.L. Wijnoltz, PH.D. thesis, Technische Universiteit Eindhoven, (1995), ISBN 90-386-0384-3, 97.
- [75] A. Widelov, (1993). *Electrochimica Acta* **38**(17): 2493-2502.
- [76] D. A. Scherson, S. L. Gupta, C. Fierro, E. B. Yeager, M. E. Kordesch, J. Eldridge, R. W. Hoffman and J. Blue (1983). *Electrochimica Acta* **28**(9), 1205-1209.
- [77] G. Lalande, G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J. P. dodelet, L. T. Weng and P. Bertrand (1996). *Journal of Power Sources* **61**, 227-237.
- [78] A. Tanaka, S. L. Gupta, et al. (1991). *Structural Effect in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry*, Case Western Reserve University, The Electrochemical society, p 555-572
- [79] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred and E. Yeager (1989). *J. Applied electrochem.* **19**, 19-27.
- [80] G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Dénès and P. Bertrand (1998). *Electrochimica Acta* **43**(3-4), 341-353.
- [81] M. C. M. Alves, J. P. Dodelet, D. Guay, M. Ladouceur and G. Tourillon (1992). *J. Phys. Chem.* **96**, 10898-10905.
- [82] Y. Yoshida, S. Shida, Ohsuna, (1994) *J. Appl. Phys.*, **76**, 4553.
- [83] S. Subramoney (1998) *Adv. Mater.*, **10**, 1157.
- [84] G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng and P. Bertrand (1997). *Electrochimica Acta* **42**(9), 1379-1388.
- [85] R. Côté, G. Lalande, D. Guay and J. P. Dodelet (1998). *J. Electrochem. Soc.* **145**(7), 2411-2418.
- [86] H. Wang, R. Côté, G. Faubert, D. Guay and J. P. Dodelet (1999). *J. Phys. Chem. B* **103**, 2042-2049.

- [87] G. Faubert, R. Côté, J. P. Dodelet, M. Lefèvre and P. Bertrand (1999). *Electrochimica Acta* **44**, 2589-2603.
- [88] P. He, M. Lefèvre, G. Faubert and J. P. Dodelet (1999). *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2**, 243-251.
- [89] T. Okada, M. Gokita, M. Yuasa and I. Sekine (1998). *J. Electrochem. Soc.* **145**(3), 815-822.
- [90] T. Sawaguchi, T. Itabashi, T. Matsue and I. Uchida (1990). *J. Electroanal. Chem.* **279**, 219-230.
- [91] G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Dénès, C. Poleunis and P. Bertrand (1998). *Electrochimica Acta* **43**(14-15), 1969-1984.
- [92] J. Fournier, G. Lalande, R. Côté, D. Guay and J.-P. Dodelet (1997). *J. Electrochem. Soc.* **144**(1), 218-226.
- [93] G. Wei, J. S. Wainright and R. F. Savinell (2000). *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **3**(2), 121-129.
- [94] A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J. A. R. v. Veen and S. C. Tang (1999). *Electrochimica Acta* **45**, 379-386.
- [95] S. L. Gojkovic, S. Gupta, et al. (1999). *J. Electroanal. Chem.* **462**, 63-72.
- [96] G.-Q. Sun, J.-T. Wang, S. Gupta and R. F. Savinell (2001). *J. Applied Electrochem.* **31**, 1025-1031.
- [97] S. Gupta, D. Tryk, S. K. Zecevic, W. Aldred, D. Guo and R. F. Savinell (1998). *J. Applied Electrochem.* **28**, 673-682.
- [98] R. Jiang and D. Chu (2000). *J. Electrochem. Soc.* **147**(12), 4605-4609.
- [99] A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher and J. A. R. v. Veen (1998). *Electrochimica Acta* **43**(21-22), 3141-3152.
- [100] S. L. Gojkovic, S. Gupta and R. F. Savinell (1999). *Electrochimica Acta* **45**, 889-897.
- [101] T. Okada, M. Yoshida, T. Hirose, K. Kasuga, T. Yu, M. Yuasa and I. Sekine (2000). *Electrochimica Acta* **45**, 4419-4428.
- [102] D. Briggs, Brown A., Vickerman, J.C. in *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [103] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger and R. J. Behm (2001). *J. Electroanal. Chem.* **495**, 134-145.
- [104] Gaston Charlot, "Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions", MASSON, 1983, p195-202.
- [105] L.Y. Johansson, R. Larsson, J. Blomquist, C. Cederström, S. Grapengiesser, U. Helgeson, L.C. Moberg, M. Sundbom, (1974) *Chem. Phys. Lett.* **24**, 508.

- [106] A.R. Sethuraman, J.M. Stencel, A.M. Rubel, B. Calvin, C.R. Hubbard, (1994) *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 443.
- [107] J. Choudhury, S.O. Saied, J.L. Sullivan, A.M. Abbot, (1989) *J. Phys. D* **22** 1185.
- [108] J. Schwartz, P.W. Jahn, L. Wiedman, A. Benninghoven, (1991) *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 238.
- [109] J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulin, Q. Zhu and K. M. Thomas (1995). *Carbon* **33**(11), 1641-1653.
- [110] J. Casanovas, J. M. Ricart, J. Rubio, F. Illas and J. M. Jiménez-Mateos (1996). *J. Americal Chem. Soc.* **118**, 8071-8076.
- [111] J. M. J. Mateos and J. L. G. Fierro (1996) *Surface and Interface Analysis* **24**, 223-236.
- [112] D. Briggs and M.P. Seah "Practical surface Analysis", John Wiley & Sons, Chichester, 1983, p 471.
- [113] Atamny, F.; Blöcker, J.; Dübotzky, A.; Kurt, H.; Timpe, O.; Loose, G.; Mahdi, W.; Schlögl, R. *Molecular Physics* 1992, **76**, 851
- [114] B. Zak, (1958). *Clinica Chimia Acta* **3**, 328-334.
- [115] A. A. Alexiev and A. H. Stoyanova (1988). *Analytical letter* **21**(8), 1515-1532.
- [116] J.Clark, L. (1962). *Analytical Chemistry* **34**(3), 348-352.
- [117] D. Jiang Zhao B., Huang H., Xie Y., Pan G., Min E. (2000) *Applied Catalysis A: General*, **192**, 1.
- [118] S. B. Lei, C. Wang, S. X. Yin, H. N. Wang, F. Xi, H. W. Liu, B. Xu, L. J. Wan and C. L. Bai (2001). *J. Phys. Chem. B* **105**, 10838-10841.
- [119] W. I. White, (1978). *Aggregation of porphyrins and metalloporphyrins. The porphyrins, physical chemistry part C. D. Dolphin. V: 303-335.*
- [120] F. Jaouen, S. Marcotte, J.P. Dodelet, G. Lindbergh, *J. Phys. Chem. B* (2003), **107**, 1376-1386.
- [121] T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, F. Uribe and S. Gottesfeld. *Solid State ionics* **60** (1993) 199.
- [122] G. Tamizhmani, J. P. dodelet, R. Côté D. Gravel (1991) *Chemistry of Materials* **3**, 1046-1053.

Annexes A : Électroplaquage en or des plaques de cuivres.

Les bancs d'essai pour piles à combustible utilisent une AEM comprise entre deux serpentins de graphite maintenus en étroit contact avec la AEM par deux plaques de cuivre qui servent également à récolter le courant produit aux électrodes. Pour éviter toute corrosion de ces plaques de cuivre, nous avons été amenés à les plaquer avec de l'or. Voici la procédure à suivre pour l'électroplaquage.

En premier lieu, il est nécessaire de nettoyer les plaques de cuivre. D'abord, sabler très finement les plaques de cuivre de façon à les rendre très lisses (aller jusqu'à la pâte de diamant à 1 μm). Puis placer les plaques respectivement 5 min dans un bain ultrason avec de l'acétone puis du méthanol puis dans d-H₂O afin de les laver. Ensuite pour enlever les oxydes, il faut les tremper dans un bain d'acide nitrique assez concentré de façon à observer à l'œil un début de réaction de dissolution. Puis passer les plaques sous l'eau pour arrêter la corrosion.

Deuxièmement, il est nécessaire de plaquer d'abord une couche de nickel sur le cuivre pour assurer le bon contact avec l'or. Pour cela, un bain est préparé comme suit : Prendre 1 litre de d-H₂O dont on descend le pH à 2 avec de l'acide acétique, puis on remonte le pH à 4 avec du NaOH (solution tampon), placer du NiCl₂ dans la solution (environ 24 gr, solution 0.1 M). Pour tenir la plaque dans la solution utiliser des crochets en cuivre. Connecter la plaque avec l'électrode de travail, placer l'électrode de référence (ESC) toujours assez loin de la contre-électrode (ruban de platine) sinon cela ne plaque pas. Déplacer la contre-électrode le long de la surface pour plaquer. Le potentiel appliqué est -0.8 à -0.9 vs ESC de façon à obtenir un courant entre 0.2 et 0.4 A. Eviter la formation de trop de bulles sur le cuivre, utiliser un barreau magnétique pour agiter la solution. Retourner la plaque pour effectuer le plaquage du Ni de l'autre côté. Une fois terminé, rincer à l'eau. Si la plaque noircit, arrêter et vérifier le pH.

Troisièmement, pour l'électroplacage de l'or, placer la plaque dans la solution Autronex[®] N. Le potentiel cathodique étant de 3 V, on devrait déjà voir de l'or se déposer. Appliquez un potentiel entre -1 et -1.2 V vs ESC de façon à obtenir un courant entre 0.1 et 0.4 A. Attention, le plaquage s'effectue rapidement. Il faut veiller à ne pas rester trop longtemps au même endroit sinon la plaque noircit surtout si le courant est trop fort. Utiliser un barreau magnétique pour agiter la solution.

Annexes B : Programme d'acquisition de la courbe de polarisation en pile à combustible.

Le programme est écrit pour tourner sur headstrt de chez EG&G.

Lignes du programme	Commentaires
DCL	Réinitialisation du potentiostat
SIE 3	Collection du courant et potentiel
AR 1	Autorange on
DCV 0	Stocke les données à la courbe 0
PAM 2	Moyennes les points sélectionnés de l'échantillonnage
MM 1	Active le mode rampe
INTRP 0	Tourne l'interpolation off
MR 2	8000 dans les commande vertex = 2 Volt
TMB 10000	Intervalle de temps entre chaque points en μ s
S/P 3000	Nombre de points de chaque échantillonnage
SEL 2900 2998	Zone de points pour la moyenne de l'échantillonnage
FP 0	Premier point de la courbe
LP 49	Dernier point de la courbe
INITIAL 0 3600	
VERTEX 1 3600	Point 1 = 0.9 Volt
VERTEX 2 3520	Point 2 = 0.88 Volt
VERTEX 3 3480	Point 3 = 0.87 Volt
VERTEX 4 3440	Point 4 = 0.86 Volt
VERTEX 5 3360	Point 5 = 0.84 Volt
VERTEX 6 3280	Point 6 = 0.82 Volt
VERTEX 7 3200	Point 7 = 0.8 Volt
VERTEX 8 3120	Point 8 = 0.78 Volt
VERTEX 9 3040	Point 9 = 0.76 Volt
VERTEX 10 2960	Point 10 = 0.74 Volt
VERTEX 11 2880	Point 11 = 0.72 Volt
VERTEX 12 2800	Point 12 = 0.7 Volt
VERTEX 13 2720	Point 13 = 0.68 Volt
VERTEX 14 2640	Point 14 = 0.66 Volt
VERTEX 15 2560	Point 15 = 0.64 Volt
VERTEX 16 2480	Point 16 = 0.62 Volt
VERTEX 17 2400	Point 17 = 0.6 Volt
VERTEX 18 2320	Point 18 = 0.58 Volt
VERTEX 19 2240	Point 19 = 0.56 Volt
VERTEX 20 2160	Point 20 = 0.54 Volt
VERTEX 21 2080	Point 21 = 0.52 Volt

Annexes.

Lignes du programme	Commentaires
VERTEX 22 2000	Point 22 = 0.5 Volt
VERTEX 23 1920	Point 23 = 0.48 Volt
VERTEX 24 1840	Point 24 = 0.46 Volt
VERTEX 25 1760	Point 25 = 0.44 Volt
VERTEX 26 1680	Point 26 = 0.42 Volt
VERTEX 27 1600	Point 27 = 0.4 Volt
VERTEX 28 1520	Point 28 = 0.38 Volt
VERTEX 29 1440	Point 29 = 0.36 Volt
VERTEX 30 1360	Point 30 = 0.34 Volt
VERTEX 31 1280	Point 31 = 0.32 Volt
VERTEX 32 1240	Point 32 = 0.31 Volt
VERTEX 33 1200	Point 33 = 0.3 Volt
VERTEX 34 1120	Point 34 = 0.28 Volt
VERTEX 35 1040	Point 35 = 0.26 Volt
VERTEX 36 960	Point 36 = 0.24 Volt
VERTEX 37 880	Point 37 = 0.22 Volt
VERTEX 38 800	Point 38 = 0.2 Volt
VERTEX 39 720	Point 39 = 0.18 Volt
VERTEX 40 640	Point 40 = 0.16 Volt
VERTEX 41 560	Point 41 = 0.14 Volt
VERTEX 42 480	Point 42 = 0.12 Volt
VERTEX 43 400	Point 43 = 0.1 Volt
VERTEX 44 320	Point 44 = 0.08 Volt
VERTEX 45 240	Point 45 = 0.06 Volt
VERTEX 46 160	Point 46 = 0.04 Volt
VERTEX 47 80	Point 47 = 0.02 Volt
VERTEX 48 40	Point 48 = 0.01 Volt
VERTEX 49 0	Point 49 = 0 Volt
NC	Initialise le DAC
CELL 1	Tourne Cell ON
P 5	5 s de pause
TC	Prend la courbe de polarisation
WCD;CELL 0	Tourne Cell OFF quand la courbe est finie
GOSUB 51000:	Transfert des données vers le programmes
GOSUB 52000:	Sauve le donnée et sort de la routine

Annexes C : Articles publiés.



PERGAMON

Electrochimica Acta 44 (1999) 2589–2603

 ELECTROCHIMICA
Acta

Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of Fe^{II} acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride

G. Faubert^a, R. Côté^a, J.P. Dodelet^{a,*}, M. Lefèvre^b, P. Bertrand^b

^a*INRS-Énergie et Matériaux, 1650 Blvd. Lionel Boulet, C.P. 1020, Varennes, Que., Canada J3X 1S2*

^b*PCPM, Université Catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

Received 27 July 1998; received in revised form 7 October 1998

Abstract

Catalysts for O₂ reduction in acidic media were prepared from the pyrolysis of Fe acetate adsorbed on perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) in Ar:H₂:NH₃ ambient. The amount of adsorbed Fe acetate ranged from 0 to 25600 ppm Fe nominal. Catalysts are obtained when the pyrolysis temperature is at least 800°C, but 900°C gives the best results. RDE analysis demonstrates that the catalytic activity increases first with the Fe content but levels off for Fe contents larger than 5000 ppm (0.5 wt% Fe). GDE measurements in a single membrane electrode assembly indicate that the polarization curve obtained with a catalyst containing 0.2 wt% Fe is similar to the one obtained for 2 wt% Pt. The prepared catalysts have been characterized by neutron activation analysis, XRD, TEM, ToF SIMS and XPS. From these characterizations, one may conclude that an oxidized state of Fe and pyridinic type nitrogen are both involved in the composition of the catalytic site for O₂ reduction obtained at high pyrolysis temperature. Pyridinic type nitrogens account for about 1/3 of the N1s signal detected by XPS at the surface of the catalyst. Beyond 0.5 wt% Fe, a plateau is reached in the catalytic activity because Fe in excess begins to form aggregates containing metallic and/or carbidic iron that are detectable by TEM and XRD. These aggregates have no catalytic activity for O₂ reduction. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Oxygen reduction; Electrocatalysis; Non-noble metal; PEM

1. Introduction

The high efficiency, high power density and the very low environmental impact of the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) make it an attractive power source for transportation, portable and stationary applications [1–4]. PEFCs are electrochemical power generators that function at low pH (Nafion is a perfluoropolymer sulfonic acid with a gross equivalent concentration of about 0.1 M H⁺ [5]) and so to this day, only noble metals like Pt and its alloys have been found suitable as catalysts for the hydrogen oxidation and oxygen re-

duction reactions in commercial prototypes. Of the two electrochemical reactions occurring in PEFCs, O₂ reduction is the one exhibiting the largest overpotential even on Pt-based catalysts (over 0.3 V for moderate current densities [3–6]).

There has been important activity in recent years in oxygen electrochemistry to improve the catalytic activity of existing catalysts and to develop non-noble metal based electrocatalysts for oxygen reduction in acidic medium [7]. The catalytic properties of N₄-Co macrocycles for oxygen reduction were discovered by Jasinski more than 30 years ago [8]. This first discovery has been followed by a second one about 20 years ago demonstrating that the heat treatment of N₄-metal macrocycles enhances both the catalytic activity and the stability of these materials [9]. This led to worldwide

* Corresponding author. Tel.: +1-450-929-8142; fax: +1-450-929-8198; e-mail: dodelet@inrs-ener.quebec.ca

OXYGEN REDUCTION CATALYSTS FOR POLYMER ELECTROLYTE
FUEL CELLS FROM THE PYROLYSIS OF VARIOUS TRANSITION METAL ACETATES
ADSORBED ON 3,4,9,10-PERYLENETETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE

P. He, M. Lefèvre, G. Faubert and J. P. Dodelet*

INRS-Énergie & Matériaux, 1650 Blvd. Lionel Boulet, C.P. 1020,
Varembes, Québec, Canada, J3X 1S2

Abstract: Various transition metal^{II} acetates (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu) have been adsorbed on perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) then pyrolyzed at 900°C in Ar : H₂ : NH₃ ambient. For each material, the electrocatalytic activity for the reduction of oxygen has been measured by rotating disk electrode. The catalytic activity increases according to the following sequence: Mn < Cr < Co < Fe-based materials. For each metal, the electrocatalytic activity rises quickly with the metal content up to about 5000 ppm, then saturates. Ni- and Cu-based materials do not catalyse the electroreduction of oxygen. The performance of the catalysts have also been tested in H₂/O₂ fuel cells at 80°C. For the Cr-, Mn-, Fe-, and Co-based catalysts, XPS measurements at the N1s edge indicate the occurrence of an interaction between pyridinic type nitrogens and the metal in an oxidized state. A similar but less important interaction is also observed for nitrile type nitrogens. These interactions do not exist for Ni and Cu-based materials.

Key words: Oxygen electroreduction; Electrocatalysis; Non-noble metal; PEM fuel cells

1. INTRODUCTION

The use of non-noble metal catalysts for the electrochemical reduction of oxygen is of interest for H₂/O₂ Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) and for Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs). On the one hand, Pt is an expensive metal of low abundance that would be interesting to replace with a catalyst based on a more common metal. On the other hand, it is known that one of the problems of DMFCs using Nafion membranes is the permeability of Nafion to methanol which gets oxidized at the cathode, lowering the power of the fuel cell by interference with oxygen reduction [1, 2]. One solution to this problem would be to use non-noble metal-based catalysts able to reduce oxygen but that are inert towards methanol oxidation [3, 4].

It has been demonstrated by several authors [5 - 24] that N₄-Metal macrocycles with Metal = Fe or Co, adsorbed on carbon and heat-treated at various temperatures are catalysts for O₂ reduction in acidic medium (the nanopore liquid in humidified Nafion membranes is essentially a concentrated acid solution [25]). The best electrocatalytic activities have been shown to occur in the pyrolysis temperature range comprised between 500

and 700°C. In that temperature range, the catalytic site is N₄-Metal, bound to the carbon support [12, 26]. The use of these catalysts in H₂/O₂ PEFC single electrode membrane assemblies revealed that they were unstable and that pyrolysis temperatures exceeding 800°C are necessary to obtain stable currents [19, 27]. At these pyrolysis temperatures, the catalytic site is not N₄-Metal anymore [28]. Its nature is still controversial.

It is not necessary to start with complex N₄-Metal macrocycles adsorbed on carbon to obtain catalysts for the reduction of oxygen in highly acidic medium. It is possible to use another metal precursor like an acetate salt, for instance. Summarizing the results obtained for the catalysts generated at high pyrolysis temperature with metal precursors other than N₄-Metal macrocycles [29 - 37], it was concluded that the synthesis of stable non-noble metal based electrocatalysts requires the following four ingredients:

- A transition metal like Fe, Co or Cr.
- A source of nitrogen which may be: (i) a solid co-adsorbed with the metal precursor; (ii) N groups on a modified carbon support or (iii) a N-containing gas introduced in the reactor.
- A source of carbon (either carbon resulting from the pyrolysis of the molecular precursors or the conducting carbon

* Author to whom correspondence should be addressed.

Fax: +1 450 929-8198; e-mail: dodelet@inrs-ener.quebec.ca

FUNCTIONALITIES OF A Fe-BASED CATALYST EVIDENCED BY ToF-SIMS IN RELATION WITH THE ELECTROREDUCTION OF OXYGEN IN POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS

M. Lefevre¹, J-P Dodelet^{1†}, P. Bertrand²

1. INRS-Énergie et Matériaux, 1650 Blvd Lionel Boulet, C.P. 1020, Varennes, Quebec,
Canada J3X 1S2.
2. PCPM, Université Catholique de Louvain, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgium

1. Introduction

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) are highly efficient and low polluting electrochemical power systems based on the oxidation of hydrogen by oxygen. They are of interest for mobile and stationary applications[1-3]. PEFCs' commercial prototypes use Pt-based catalysts to oxidize hydrogen and reduce oxygen. However, Pt is an expensive metal of low abundance and it would be advantageous to replace Pt with non-noble metal electrocatalysts. In that respect, it has been demonstrated that catalysts for the electrochemical reduction of oxygen are obtained from N₄-Metal macrocycles such as Fe or Co porphyrins when these macrocycles are adsorbed on carbon black and are pyrolyzed at 500-700 °C in an inert atmosphere [4-6]. The catalytic site obtained in that temperature range has a N₄-Metal structure bound to the carbon support [5]. It is efficient but unstable in fuel cells. The stability of these catalysts is drastically improved when the same precursors are pyrolyzed at higher temperatures ≥ 800 °C [7]. In that case, the N₄-Metal site is destroyed. The structure of the new catalytic site is still unknown. Catalytic activity and probably the same catalytic site are also obtained by pyrolyzing at elevated temperature various metal precursors adsorbed on carbon black in the presence of an adsorbed or of a gaseous nitrogen precursor [8].

Recently we discovered that it is possible to generate simultaneously the carbon support and the catalytic site by pyrolyzing at 900 °C in NH₃, Fe^{II} acetate adsorbed on perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA; Fig. 1). In this work, Fe^{II} acetate will be adsorbed onto PTCDA and pyrolyzed in NH₃ at various temperatures ranging between 400 and 1000 °C in order to vary the catalytic activity. The same samples have been analyzed by ToF SIMS in order to find an eventual trend between some of the detected ions and the catalytic activity and therefore to obtain structural information on the high temperature catalytic site for

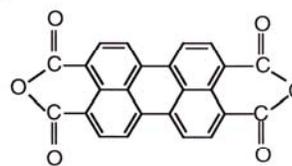


Fig. 1 Molecular structure of 3,4,9,10 perylene tetracarboxylic dianhydride.

[†] Corresponding Author : dodelet@inrs-ener.quebec.ca

O₂ Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors

M. Lefèvre and J. P. Dodelet*

INRS-Énergie et Matériaux, C. P. 1020, Varennes, Que., Canada, J3X 1S2

P. Bertrand

PCPM, Université Catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Received: July 7, 2000; In Final Form: September 7, 2000

Catalytic activity for O₂ electroreduction in acidic medium has been studied. Catalysts have been produced by pyrolyzing perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) combined with Fe and N precursors. The Fe precursors used in this work are either Fe^{II} acetate or Cl-Fe^{III} Tetramethoxyphenyl porphyrin (Cl-FeTMPP). The N precursors are NH₃ and/or Cl-FeTMPP. To be able to vary the catalytic activity, two synthesis procedures have been used, varying either the heat-treatment temperature or the Fe content of the pyrolyzed materials. All the catalysts have been studied by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF SIMS) in order to find out if the relative intensity of one or several secondary ions was following the changes observed in the catalytic activity. Only one ion, FeN₂C₄⁺, may be considered as the signature of the catalytic site generated in this work. It has been detected in all prepared catalysts, whatever the Fe precursor or the synthesis procedure was used. It is proposed that this ion is produced under ToF SIMS analysis from part of a 1,10 phenanthroline-type structure, which is itself part of the catalytic site. This catalytic site is probably the same as the one obtained by the pyrolysis at high temperature (≥ 800 °C) of N₄-Fe macrocycles adsorbed on carbon black. RDE and PEM fuel cell tests demonstrate that the most performing catalysts are those containing 2 wt % Fe as Cl-FeTMPP and 0.2 wt % Fe as Fe acetate. Increasing the Fe content beyond these limits mainly generates catalytically inactive Fe clusters and interferes with the characterization of the high-temperature active site.

Introduction

In the preface of the Proceedings of the Symposium on Oxygen Electrochemistry held by the Electrochemical Society in 1995, the Editors (R. R. Adzic, F. C. Anson, and K. Kinoshita) wrote that: "Despite progress achieved in recent years, the electrochemical reactions of oxygen, in particular oxygen reduction, continue to be a challenge for electrochemists because of the complex kinetics and the need for better electrocatalysts. [...] The most notable need remains the improvement of the catalytic activity of the existing electrocatalysts and the development of new and better non noble metal electrocatalysts".¹ This statement is still true today and applies in particular to catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. H₂/O₂ PEM fuel cells are electrochemical power generators that function at the low pH of the Nafion protonic membrane (Nafion is a perfluoropolymer sulfonic acid with a gross equivalent concentration of about 0.1M H⁺).² The use of an acidic reaction medium in PEM fuel cells has for consequence that, to this day, only noble metals such as Pt and its alloys have been found suitable as catalysts for oxygen reduction reaction in commercial prototypes. Even so, the cathode activation potential easily reaches values over 0.3 V (over 25% of the open circuit potential) for moderate current densities.³ Nonnoble metals are subject to rapid corrosion in the acidic medium of PEM fuel cells, but nonnoble metal chelates might provide an interesting way to obtain catalysts

for O₂ reduction at low pH. It is therefore important to develop these catalysts because Pt is an expensive metal of low abundance (the Pt supply in 1998 was 5400 ounces troy or about 168 000 Kg),⁴ but also because in Direct Methanol Fuel Cells (another type of PEM fuel cells based on the direct electro-oxidation of methanol instead of hydrogen), a fraction of the methanol fuel is able to diffuse across the membrane to end up in the cathode compartment.² There, methanol is oxidized at a mass transport limited rate on the Pt-based catalyst interfering strongly with the oxygen electroreduction occurring at the same electrode.

Since Jasinski's discovery of the catalytic properties of Co phthalocyanine for oxygen reduction, more than 30 years ago,⁵ several authors have demonstrated that N₄-Metal macrocycles (tetra-aza-annulenes, porphyrins, and phthalocyanines) with Metal = Fe or Co, adsorbed on carbon and heat-treated at various temperatures are catalysts for the reduction of O₂ in acidic medium.^{6–28} Furthermore, contrary to Pt, the same catalysts do not show activity for the oxidation of methanol.^{29–32} The best electrocatalytic activities have been shown to occur in the pyrolysis temperature range comprised between 500 and 700 °C. In that temperature range, the catalytic site is N₄-Metal bound to the carbon support.^{15,33} It will be labeled the low-temperature site. However, the use of these catalysts in a single membrane electrode assembly of a H₂/O₂ PEM fuel cell revealed that the low-temperature site is unstable and that pyrolysis temperatures ≥ 800 °C are necessary to obtain more stable catalysts with, however, a lower catalytic activity.^{23,34} At these

* To whom correspondence should be sent. dodelet@inrs-enr.quebec.ca

Molecular Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Evidence for the Simultaneous Presence of Two Active Sites in Fe-Based Catalysts

M. Lefèvre and J. P. Dodelet*

INRS-Énergie et Matériaux, C. P. 1020, Varennes, Québec, Canada, J3X 1S2

P. Bertrand

PCPM, Université Catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Received: January 29, 2002; In Final Form: April 20, 2002

Three catalysts for the electroreduction of oxygen have been prepared by pyrolyzing between 400 and 1000 °C two iron precursors (Fe acetate or Fe porphyrin) adsorbed on a synthetic carbon made from the pyrolysis of PTCDA (perylene tetracarboxylic dianhydride) in a H₂/NH₃/Ar atmosphere. One Fe loading (0.2 wt %) has been used for the catalyst made from the salt precursor. Two Fe loadings (0.2 and 2.0 wt %) have been used for the catalyst made from the porphyrin precursor. These three catalysts have been analyzed by ToF SIMS and RDE (or GDE) in order to find correlations between ions detected by ToF SIMS and the catalytic activity. These correlations provide information about the number and the structure of the catalytic sites, which are active in these materials. By following the variation of FeN_xC_y⁺ ions, it is found that (i) two different catalytic sites exist simultaneously in all catalysts made with the Fe salt or the Fe porphyrin; (ii) one site, named FeN₄/C, is at the origin of three families of FeN_xC_y⁺ ions: FeN₄C₈⁺, FeN₃C₇⁺, and FeN₁C₇⁺. The most representative ion of that site is FeN₄C₈⁺. The other site, labeled FeN₂/C, is at the origin of the family of FeN₂C_y⁺ ions. The most representative ion of that site is FeN₂C₄⁺; (iii) the abundance of FeN₂/C goes through a maximum for catalysts pyrolyzed between 700 and 900 °C. When Fe acetate is the Fe precursor, FeN₂/C may represent up to 80% of the catalytic sites, while this falls to a maximum of about 50% when Fe porphyrin is the precursor; (iv) FeN₂/C is more electrocatalytically active than FeN₄/C; (v) at high porphyrin loading (2.0 wt % Fe), the catalytic sites bound to the carbon support are covered with a porous layer of pyrolyzed Fe porphyrin.

Introduction

Non-noble metal catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells are a subject of current interest. As PEM fuel cells function at about pH = 1,¹ it is, therefore, not possible to use cathode catalysts made of non-noble metal particles, which would rapidly corrode in such acidic conditions. However, it has been known for several years that N₄-metal macrocycles (tetraazaannulenes, porphyrins, and phthalocyanines) and other N₄-metal chelates with metal = Fe or Co, adsorbed on carbon and heat-treated at various temperatures, are catalysts for the reduction of O₂ in acidic medium.^{2–29} The best electrocatalytic activities were shown to occur in the pyrolysis temperature range between 500 and 700 °C. In that temperature range, it has been proposed that the catalytic site is N₄-metal bound to the carbon support.^{11,30} This site has been named “the low-temperature catalytic site”.³¹ Another catalytic site, labeled “the high-temperature catalytic site”,³¹ has also been detected at pyrolysis temperatures ≥ 800 °C.^{31–43} The complete structure of this second site is not yet known. However, some information about its formation and its composition has been collected. So far, it is known that:

(i) C, N, and Fe (or Co) are necessary to obtain that catalytic site. C is either carbon black or activated carbon. A carbon precursor may also be used as, for instance, polyacrylonitrile

(PAN³³) or perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA^{31,44,45}). The precursor of N may be NH₃^{31,44,45} or CH₃CN,^{38,48} or N-containing molecules such as N₄-Me macrocycles. The precursor of Fe (or Co) may be an Fe (or Co) macrocycle but it may also be an Fe (or Co) salt as in refs 33, 43, and 44.

(ii) From XPS experiments on Fe-based catalysts,^{44,45} it is known that, to obtain a catalyst, the nitrogen atoms on the carbon support have to be of the pyridinic type (N contributing one π electron to the conjugation of the graphene plane of the carbon support and having two other electrons in an n orbital).

(iii) From Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF SIMS) on Fe-based catalysts,³¹ it is also known that the pyridinic-type nitrogens have to be in a structure of the phenanthroline type (see Figure 1), to be able to coordinate the Fe ion in the catalytic site. When such nitrogen atoms exist on the carbon support, adding Fe ions (even 50 ppm) induces catalytic activity. Increasing the Fe content increases the concentration of the catalytic sites until all nitrogens of the phenanthroline type are coordinated with Fe. This site saturation occurs around 0.5 wt % Fe, when Fe acetate is used as Fe precursor⁴⁴ and around 2 wt % Fe, when a porphyrin like Cl-Fe tetramethoxyphenyl porphyrin (Cl-FeTMPP) is used as Fe precursor.³¹ Increasing the Fe content further produces Fe metal (and/or carbide) particles that induce graphitization around them.⁴⁶ These particles are catalytically inactive.³⁶

ToF SIMS experiments have been performed and correlated with Rotating Disk Electrode (RDE) or Gas Diffusion Electrode

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: dodelet@inrs-ener.uqubec.ca