
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Les méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux sont présentées dans cette section. La structure cristalline des aérogels de dioxyde d'étain ainsi que celle des nanoparticules de platine déposées sur leur surface a été caractérisée par diffraction des rayons X. La morphologie des aérogels a été visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et analysée par sorption d'azote. La microscopie électronique à balayage est peu adaptée pour visualiser des nanoparticules de diamètre de 3 à 4 nm. Des analyses de microscopie électronique en transmission ont alors été réalisées sur les électrocatalyseurs.

Des mesures de composition chimique semi-quantitatives ont été réalisées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et par spectroscopie photoélectronique X (XPS) pour avoir des informations sur la teneur en dopant ainsi que sa répartition au sein de la matrice SnO₂. Pour les électrocatalyseurs, les chargements en platine a été quantifiés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Enfin les mesures de conductivité électronique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance et par mesure de la tension sous courant à l'aide d'une cellule dédiée mise en place dans cette étude que nous détaillerons par la suite.

I.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE

I.1.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées en utilisant un diffractomètre pro X'Pert, Philips (Cu Ka de $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Le diffractomètre a été exploité à 45 kV et 30 mA. Les données ont été recueillies avec un pas de 0,05 ° sur un intervalle de 20 ° à 90 ° en mode 2- θ avec un compteur de pixels.

I.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La morphologie des aérogels a été visualisée par Microscope Electronique à Balayage (MEB) en utilisant un modèle Supra 40 de la marque ZEISS, avec une colonne Gemini fonctionnant à 3,00 kV. Les poudres d'oxyde sont déposées sur des bandes de carbone adhésives conductrices. Les oxydes n'étant pas suffisamment conducteurs, ils ont été revêtus d'une couche de platine d'une épaisseur de quelques nm, déposée en utilisant un quorum (Q150T), pour éviter les effets de charges.

I.1.3. SORPTION D'AZOTE

Pour obtenir des données complémentaires chiffrées sur les morphologies, des analyses de sorption d'azote ont été effectuées (Micromeritics ASAP 2020). Les échantillons ont d'abord été dégazés pendant 120 min à une température de 100 ° C et une pression de 10 µmHg. Les surfaces spécifiques ont été calculées sur la base du modèle BET (du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmett et Teller). Ce modèle est une extension de la théorie de Langmuir. Les distributions de tailles de pores ont été calculées en appliquant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à la partie des isothermes correspondant à la désorption. Les volumes microporeux ont été évalués à partir de la construction t-plot en utilisant la corrélation de Harkins-Jura.

En ce qui concerne la détermination de la distribution de la taille des pores à l'aide de cette technique, nous avons supposé que les échantillons étaient suffisamment résistants mécaniquement après calcination pour résister aux tensions exercées au cours de l'analyse.

I. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les électrocatalyseurs ont été observés par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM, High Resolution Transmission Electronic Microscopy) ou avec le mode HAADF / STEM (High-angular dark field scanning TEM) à l'aide d'un microscope FEI-Tecnaï Osiris fonctionnant à 200 kV et équipés d'un système Super-X (4 détecteurs au silicium Drift) optimisé pour des hautes vitesses de mesure X-EDS. La poudre a été dispersée dans de l'isopropanol et une goutte a été déposée sur une grille de *lacey MET*.

Ces mesures ont toute été réalisées au CEA/Liten de Grenoble.

I.2. COMPOSITION CHIMIQUE

I.2.1. EDX / XPS

La composition chimique en volume a été analysée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) en utilisant un microscope électronique à balayage Philips XL30 fonctionnant à 15 kV.

La composition chimique de surface a été analysée par spectroscopie photoélectronique X (XPS) en utilisant un système Thermo Scientific K-alpha. Le spectromètre est équipé d'une source monochromatique $AlK\alpha$ et une énergie *flood-gun* faible pour la compensation de charge. La taille du spot ellipsoïde est d'environ 350 µm x 700 µm.

I.2.2. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

Afin d'obtenir la charge en platine réelle dans nos électrocatalyseurs, des mesures de spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ont été effectuées. Les électrocatalyseurs ont été préalablement plongés dans de l'eau régale pendant 20 heures pour dissoudre le platine. Une centrifugation a alors été effectuée pour séparer le support, non dissout, et la solution de Pt a été recueillie. Cette solution a été injectée dans l'appareillage (Perkin Elmer) avec un mélange air/acétylène. La charge en Pt a été calculée en se basant sur une courbe d'étalonnage obtenue préalablement par l'intermédiaire de solutions de platine étalons.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble.

CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE

I.3.1. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE-XEROGELS

Pour les analyses de spectroscopie d'impédance, un potentiostat biologic-HCP803 a permis d'appliquer à la fois un courant continu et un courant alternatif avec des fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz, un potentiel de 200 mV et une amplitude de 100 mV.

La cellule de mesure est constituée de deux électrodes de surface 0.0346 cm^2 , voir **Figure 35**.



Figure 35: Cellule de mesure pour les analyses de spectroscopie d'impédance

I.3.2. MESURE DE TENSION SOUS COURANT - CELLULE DEDIEE

La réalisation de pastilles étant difficile, voire impossible sans l'ajout d'agent démoulant, pour les échantillons aérogels de SnO₂, une cellule de mesure de conductivité « maison » a été utilisée. Celle-ci est constituée de deux électrodes en cuivre de surface 0,785 cm² entourées d'une bague en Téflon. Les échantillons ont été introduits entre ces deux électrodes (voir **Figure 36**). Un potentiostat biologic-HCP803 a été utilisé pour appliquer successivement un courant de 105 mA, -105 mA et 400 mA et la tension a été mesurée pour chaque courant. La cellule a été placée sous presse et les mesures ont été réalisées sous pression de 0 kg. cm⁻², 6,37 × 10² kg. cm⁻² et 12,74 × 10² kg. cm⁻² (en appliquant respectivement 0 kg, 500 kg et 1000 kg). Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante.

La conductivité (σ) a été calculée en suivant la formule $\sigma = e / (R \times S_{\text{électrode}})$, où e est l'épaisseur de l'échantillon, R la résistance mesurée et $S_{\text{électrode}}$ la surface de l'électrode ($S_{\text{électrode}} = 0,785 \text{ cm}^2$).



Figure 36: Photo de la cellule maison assemblée (gauche) et désassemblée (droite)

II. MESURES DES PERFORMANCES DES ELECTROCATALYSEURS

Dans le cadre de cette thèse, deux méthodes ont été utilisées pour caractériser les performances électrochimiques pour la réaction de réduction de l'oxygène de nos électrocatalyseurs à base de dioxyde d'étain : par électrode à disque tournant et sur banc de test monocellule.

Les mesures de surfaces spécifiques électrochimiques actives, notées S_{Pt} , et les activités catalytiques massiques ont dans un premier temps été mesurées sur électrode à disque tournant. Bien que n'ayant pas lieu dans les conditions de fonctionnement des PEMFC, cette première série d'analyse, ne nécessitant « que » 5 mg d'électrocatalyseur, permet de juger de l'efficacité des différents types de support de catalyseur utilisé ainsi que de la méthode de dépôt des nanoparticules de platine. Les électrocatalyseurs possédant les meilleures performances électrochimiques pour l'ORR ont été sélectionnées et ensuite analysés sur banc de test monocellule simulant les conditions de fonctionnement des PEMFCs.

II.1. ELECTRODE A DISQUE TOURNANT (RDE)

Des mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'une électrode à disque tournant (EDT), ou encore appelée RDE pour Rotating Disk Electrode, technique mise en place au laboratoire dans le cadre de cette thèse.

Des encres catalytiques ont alors été formulées comme suit. L'électrocatalyseur et le Nafion® ont été dispersés dans de l'eau (plus une petite quantité d'isopropanol dans le cas de Pt/C) et passés sous ultrasons (Elma S40, 140 W) jusqu'à l'obtention d'une encre catalytique homogène. Les encres catalytiques ont été formulées de sorte à obtenir toujours la même charge de Pt sur l'électrode de travail, $60 \mu\text{g}_{Pt} \cdot \text{cm}_{geom}^{-2}$. Les quantités de Nafion® ont été ajustées afin d'obtenir la même épaisseur de film sur le support ($2 \text{mg}_{Nafion} / \text{m}_{support}^2$) quelle que soit sa surface spécifique.

II.1.1. PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage RDE est représenté sur la **Figure 37**.

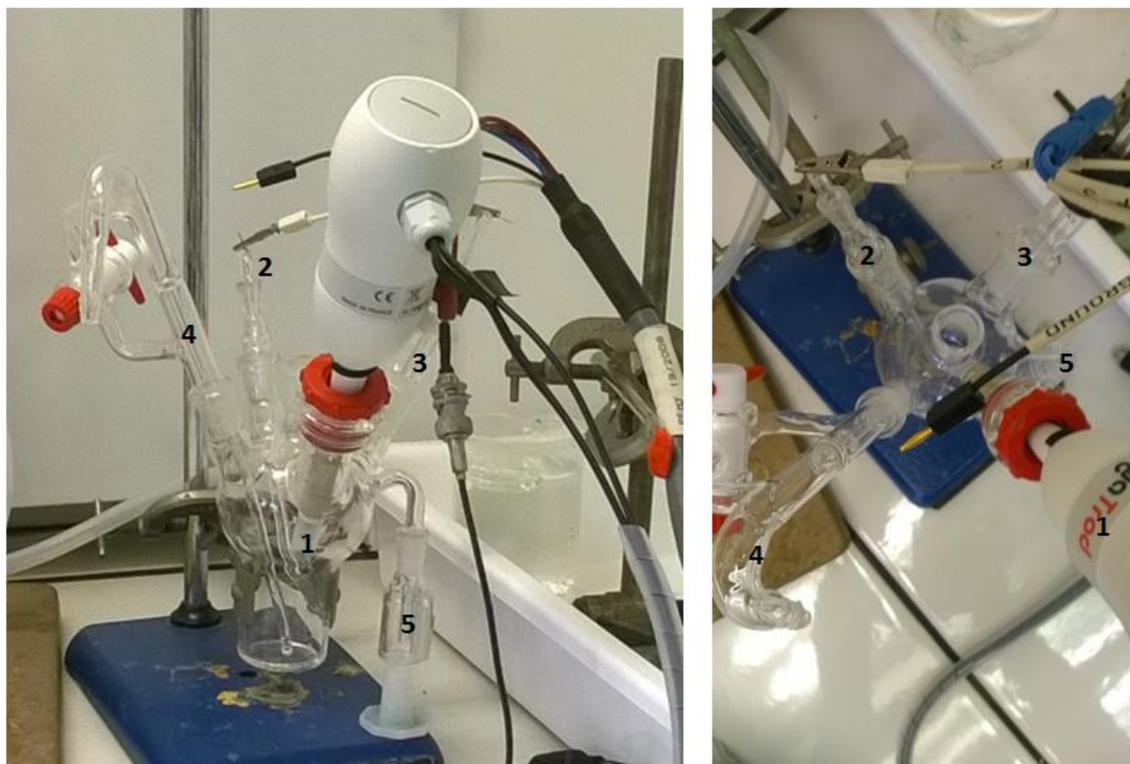


Figure 37: Photos du montage RDE

Les quatre électrodes qui constituent le montage sont :

- **(1)** Une électrode de travail (WE) à disque tournant. L'embout utilisé est du carbone vitreux (surface géométrique de 0.196 cm²)
- **(2)** Une électrode de référence normale à hydrogène (ENH) munie d'une garde. La préparation de cette électrode est détaillée en ANNEXE 1: *Protocole de préparation de l'électrode de référence*
- **(3)** Une contre-électrode de platine (fil)

Ce montage comprend aussi une arrivée de gaz **(4)** réglée pour permettre aux gaz d'être injectés au sein de la cellule soit en bullage dans l'électrolyte, soit en balayage du ciel de la cellule, où le gaz arrive au-dessus de l'électrolyte pour ne pas perturber les mesures. Pour être sûr de toujours être en balayage, un bulleur **(5)** est ajouté au montage.

L'électrolyte est constitué d'une solution de H₂SO₄ à 0.1 M dans l'eau ultrapure, préparée par dilution de d'acide sulfurique ultrapur (96% %, VWR).

II.1.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Avant chaque mesure, les électrodes de travail doivent être polies afin d'obtenir une surface parfaitement plane sans impuretés provenant de mesures antérieures. Pour cela, une pâte diamantée de 1 μm est appliquée sur la surface des électrodes, des 8 sont alors tracés (10 fois) sur un tissu de polissage, puis l'électrode est tournée d'un quart de tour, jusqu'à faire un tour complet. Des lavages à l'acétone, à l'éthanol et enfin à l'eau sont réalisés. A chaque lavage, les électrodes sont passées sous ultrason (Elma S40, 140 W) pendant 15 min.

Toute la verrerie est laissée dans l'acide de Caro (voir Annexe 2 pour le protocole de synthèse), au moins 24 h. Les électrodes en Pt sont quant à elles plongées dans l'acide de Caro seulement 30 min (car le Pt dissocie l'acide de Caro). Cette durée est par ailleurs aussi suffisante pour les électrodes de travail en carbone. Tout le matériel est ensuite rincé à l'eau ultrapure 5 fois.

II.1.2.1. PREPARATION DE L'ELECTRODE DE TRAVAIL

L'électrode de travail, constituée des électrocatalyseurs à caractériser, est préparée comme suit. 40 μL de l'encre catalytique préalablement formulée sont déposés avec soin sur partie en carbone vitreux de l'embout, voir **Figure 38**. Le tout est placé à l'étuve à 110 $^{\circ}\text{C}$ jusqu'à totale évaporation du solvant. Cette opération est réalisée une nouvelle fois de sorte à déposer un total de 80 μL d'encre catalytique.



Figure 38: 40 μL d'encre catalytique déposé sur l'embout de l'électrode de travail.

Cette électrode est ensuite placée sur le support RDE relié avec un fil de platine pour assurer la conductivité électrique.

II.1.2.2. PREPARATION DE LA CELLULE

La cellule de RDE est remplie de l'électrolyte de sorte à ce que la moitié de l'embout en téflon de l'électrode de travail soit immergé et les électrodes (E_{ref} , CE, WE) sont branchées au potentiostat (biologic-HCP803). Un potentiel de 0.4 V vs. ENH (potentiel d'abandon) est appliqué entre chaque mesure.

II.1.2.3. MESURE DE LA SURFACE ELECTROCHIMIQUE ACTIVE (ECSA) - VOLTAMETRIES CYCLIQUES SOUS ARGON,

Pour ces mesures, un bullage à l'argon est préalablement effectué pendant 15 min pour saturer à l'Ar la solution d'électrolyte. Le flux d'argon est ensuite placé en balayage du ciel de la cellule et les voltammogrammes peuvent être enregistrés pour des potentiels balayant un intervalle compris entre 0.05 V et 1.23 V vs. ENH à une vitesse $v_b = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 15 voltammogrammes sont réalisés à la suite.

II.1.2.4. MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE POUR LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE - VOLTAMETRIES CYCLIQUES SOUS OXYGENE

Pour ces mesures, un bullage à l'O₂ est préalablement effectué pendant 15 min pour saturer à l'O₂ la solution d'électrolyte. L'électrode de travail est soumise à une vitesse de rotation de 400 tours par minute et le flux d'O₂ est placé en balayage du ciel de la cellule. Le voltammogramme peut alors être enregistré pour des potentiels balayant un intervalle compris entre 1.05 V et 0.4 V vs. ENH à une vitesse de 5 mV. s⁻¹. Ce balayage est réalisé de nouveau deux fois pour conditionner l'électrode de travail. Les mesures peuvent alors être réalisées. Un voltammogramme est enregistré successivement à des vitesses de rotation de 400, 900, 1600 et 2500 tours par minute. Afin que l'électrolyte soit toujours saturé, un bullage en O₂ est réalisé pendant 60 secondes entre chaque voltammogramme.

II.1.3. EXPLOITATION DES RESULTATS

Les analyses RDE permettent de calculer, entre autre, deux grandeurs représentatives des performances électrochimiques des électrocatalyseurs. Comme nous le décrirons en détail dans la partie qui suit, les surfaces électrochimiques actives et les activités catalytiques massiques pour l'ORR sont calculées à partir des courbes de voltamétrie cyclique obtenues respectivement sous argon et sous oxygène.

II.1.3.1 CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU PLATINE (S_{Pt})

La **Figure 39** représente une courbe de voltammétrie cyclique enregistrée sous argon pour un électrocatalyseur de référence, Pt/HSAC (référence TEC10E40E de la société TANAKA). Ce type de courbe permet de faire la distinction entre les réactions induites par le balayage de potentiel positif et celles induites par le balayage de potentiel négatif. Pour les réactions réversibles, les mêmes pics, de sens opposé et légèrement décalés, seront observés des deux côtés.

Lors du passage en balayage de potentiels positif les courbes de voltammétrie cyclique comportent une région correspondant à la désorption des hydrogènes, noté H_{upd} (UPD pour underpotential desorption), entre 0,05 V et 0,40 V vs. ENH. Markovic' et al. ont étudié la relation entre l'orientation des plans cristallins du platine et la position des pics correspondant à la désorption des H_{upd} en milieu acide [202]. La **Figure 40** montre alors que la forme des voltamogrammes est différente selon l'orientation des plans cristallins du platine. L'orientation (110) induit la présence d'un pic à 0.12 V vs ENH alors que l'orientation (100) induit la formation de deux pics, un à 0.27 V vs. ENH et l'autre à 0.39 V vs. ENH. L'orientation (111) n'induit quant à elle aucun pic significatif dans la zone de potentiels comprise entre 0.05 V et 0.4 V vs ENH.

Ces résultats permettent de montrer que le platine présent au sein de l'électrocatalyseur TEC10E40E est composé des orientations cristallines (110) et (100).

Une zone correspondant à la formation d'oxyde de surface à des potentiels compris entre 0,75 V et 1,2 V vs. ENH est aussi observable sur la **Figure 39**. Un pic peu intense peut être observé entre 0.5 et 0.8 V vs. ENH et correspond à la formation de groupement quinone/hydroquinone à la surface du carbone.

En retour, lors du passage en balayage de potentiels négatif la réduction de l'oxyde de surface se produit pour des potentiels compris entre 1,2 V et 0,45 V vs. ENH. Il a été montré que lorsque la taille des particules de platine diminue, les groupements oxygénés adsorbés à la surface du platine sont plus difficilement désorbable. Le pic de potentiel est alors décalé vers les bas potentiels [30, 32, 33]. L'adsorption des ions hydrogène produit un pic de courant entre 0,40 V et 0,05 V vs. ENH.

Enfin dans la zone de potentiel comprise entre 0,4 V et 0.6 V vs. ENH un courant quasi-constant est mesuré. Ce courant correspond à la zone dite de double couche, (phénomènes capacitifs).

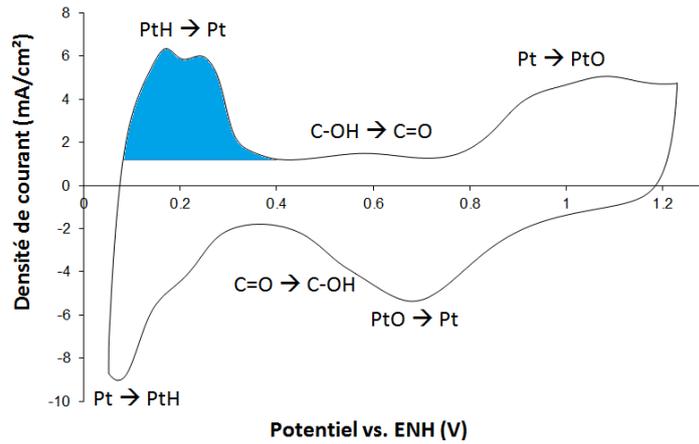


Figure 39: Courbe de voltammétrie cyclique réalisée sur TEC10E40E à température ambiante avec H₂SO₄ 0.1 M pour électrolyte.

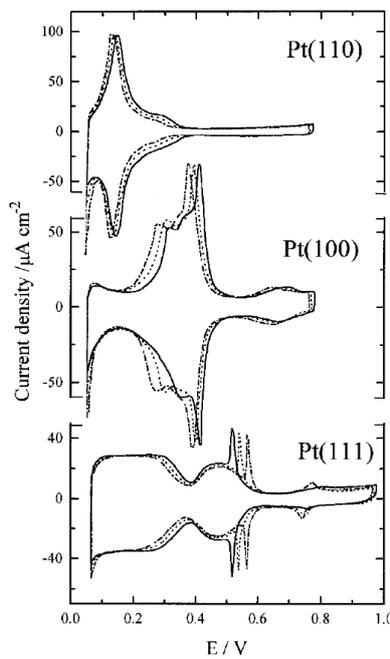


Figure 40: Voltammétries cycliques réalisées sur du Pt (hkl) monocristallin obtenues en RDE en électrolyte H₂SO₄ 0.05 M

Dans la littérature, l'ECSA, qui représente la surface électrochimique active et devrait donc en toute rigueur s'exprimer en m², est souvent confondue avec la surface spécifique du platine dont l'unité est le m²/g_{Pt}. Dans la suite de ce mémoire nous utiliserons le terme de surface spécifique du platine S_{Pt}. Cette grandeur est obtenue par la formule (45).

$$S_{Pt} = \frac{Q_H}{m_{Pt} \cdot qH} \quad (45)$$

q_H correspond à la coulométrie spécifique de la désorption d'une monocouche d'hydrogène sur le platine cristallin. Il est admis que dans le cas du platine polycristallin cette grandeur est égale à $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [202-204]. Cette valeur a été prise considérant les valeurs de coulométrie spécifique calculées pour chaque orientation des plans cristallins du platine ($225 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour (100), $241 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour (111) et $147 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour (110))

m_{Pt} (en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) représente le chargement en platine déposé sur l'électrode de travail.

Q_H (en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{électrode}}$) correspond à la charge coulombique spécifique nécessaire à la désorption des ions hydrogène. Un seul électron est engagé (Un atome d'hydrogène adsorbé pour un atome de platine), Q_H peut donc s'écrire comme (46) ou encore comme (47)

$$Q_H = \int I \cdot dt \quad (46)$$

$$Q_H = \int \frac{1}{v_b} \cdot I \cdot dE \quad (47)$$

v_b , la vitesse de balayage, étant une constante, celle-ci peut être sortie de l'intégrale, ce qui donne la formule (48).

$$Q_H = \frac{1}{v_b} \int I \cdot dE \quad (48)$$

Or $\int I \cdot dE$ peut être calculée en intégrant la partie de la courbe de voltammétrie cyclique correspondant à la désorption des hydrogènes comprise entre 0.05 V et 0.4 V vs. ENH (partie bleutée sur la **Figure 39**).

Il est à noter que les analyses de CO stripping, considérées comme plus précises et largement utilisées pour déterminer les surfaces électrochimiques actives des électrocatalyseurs Pt/C, ne peuvent pas être utilisées [205]. Les surestimations des S_{Pt} mesurées sont alors vraisemblablement dues aux interactions Pt/support ainsi qu'au fait que le matériau SnO_2 est capable de catalyser la réaction d'oxydation CO, *IV.2.3. Application pour la catalyse hétérogène*.

II.1.3.2. CALCUL DES ACTIVITES CATALYTIQUES MASSIQUES

Lors du balayage en potentiel, l'oxygène préalablement dissout dans l'électrolyte va se réduire à la surface de l'électrode de travail.

Dans le cas d'une réaction cinétiquement limitée par le transfert d'électron, la densité de courant cathodique J_c résultant de la réaction considérée peut s'écrire selon l'équation (49) et selon (50_1) ou (50_2) si la réaction est limitée par les phénomènes de diffusion [206] :

$$J_c = nFk_h C_{O_2}^S \quad (49)$$

$$J_c = nFD_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \quad (50_1)$$

$$J_c = nFD_{O_2} \frac{C_{O_2}^b - C_{O_2}^s}{\delta} \quad (50_2)$$

Où :

n est le nombre d'électrons transférés,

F la constante de Faraday (96487 C.mol⁻¹),

πr^2 est la surface géométrique de l'électrode de travail,

k_h représente la constante cinétique du transfert d'électron,

$C_{O_2}^s$ et **$C_{O_2}^b$** sont les concentrations en oxygène respectivement à la surface de l'électrode et au sein de l'électrolyte,

D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène,

δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion à la surface de l'électrode de travail.

Toujours pour les espèces ayant une faible diffusivité δ peut être décrit selon l'équation (51)

$$\delta = \frac{D_{O_2}^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{6}}}{0.620\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (51)$$

Où :

v est la viscosité cinématique de la solution d'électrolyte

ω représente la vitesse de rotation de l'électrode de travail.

Pour la réaction de réduction de l'oxygène, notons deux cas, (i) pour les fortes surtensions négatives appliquées ($E_{app} \ll E^0_{O_2/H_2O}$), $C^s_{O_2}$ tend vers 0 et le courant cathodique est limité par la diffusion de l'oxygène (ii) pour les faibles surtensions négatives appliquées (E_{app} légèrement inférieur à $E^0_{O_2/H_2O}$), $C^s_{O_2}$ tend vers $C^b_{O_2}$, le courant cathodique est alors limité par le transfert d'électron. Cela peut être observable sur la **Figure 41**, représentant les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sous oxygène pour l'électrocatalyseur TEC10E40E avec les 4 vitesses de rotation de l'électrode de travail. Chacune des courbes présente un palier de saturation pour les fortes surtensions négatives appliquées. Ce palier de saturation est donc dû aux limitations de diffusion et prend logiquement des valeurs absolues de densité de courant plus grandes avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode de travail.

L'expression générale représentant l'expression du courant cathodique correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène (équation (52)) peut alors être décrite en combinant les équations (49) et (50_2) pour éliminer C^s_A . L'équation ainsi obtenue est aussi appelée équation de Koutecky-Levich.

$$J_c = \frac{nFD_{O_2}C^b_{O_2}}{\delta + \frac{D_{O_2}}{k_h}} \quad (52)$$

L'équation (4) peut alors aussi s'écrire selon les équations (53_1) et (53_2).

$$\frac{1}{J_c} = \frac{\delta}{nFD_{O_2}C^b_{O_2}} + \frac{1}{nFk_hC^b_{O_2}} \quad (53_1)$$

$$\frac{1}{J_c} = \frac{v^{\frac{1}{6}}}{0.62nFD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}C^b_{O_2}} + \frac{1}{nFk_hC^b_{O_2}} \quad (53_2)$$

Les équations (53) permettent ainsi de différencier les contributions du courant de diffusion (partie gauche) et du courant de cinétique du transfert d'électron (partie droite).

Ainsi, on peut écrire :

$$\frac{1}{J_c} = \alpha \frac{1}{\omega^{\frac{1}{2}}} + \beta \quad (54)$$

$$\alpha = \frac{v^{\frac{1}{6}}}{0.62nFD_{O_2}^{\frac{2}{3}}C_{O_2}^b} \quad (55)$$

$$\beta = \frac{1}{nFk_hC_{O_2}^b} = \frac{1}{J_k} \quad (56)$$

$$\frac{1}{J_{diff}} = \frac{v^{\frac{1}{6}}}{0.62nFD_{O_2}^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}C_{O_2}^b} \quad (57)$$

A potentiel appliqué fixe, les points de la courbe $1/J_c = f(1/\omega^{1/2})$ obtenus pour différentes valeur de vitesse de rotation de l'électrode de travail, dans notre cas 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm (ces valeurs représentent les carrés de respectivement 20, 30, 40 et 50), devraient être alignés. La droite ainsi générée, de coefficient directeur α (équation (55)) coupe l'axe des ordonnées en β (équation (56)), proportionnel à $1/k_h$. En connaissant la charge massique de platine déposé sur l'électrode de travail, cela permet donc de remonter à l'activité catalytique massique de l'électrocatalyseur.

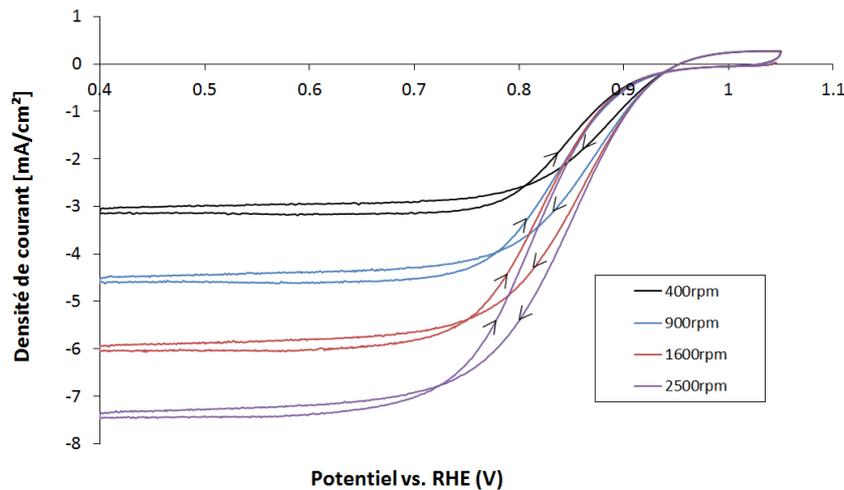


Figure 41: Courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur le TEC10E40E pour des vitesses de rotation de l'électrode de travail de 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm, à température ambiante avec H₂SO₄ 0.1 M pour électrolyte.

II.2. BANC DE TEST MONO-CELLULE

Les électrocatalyseurs présentant les meilleures performances catalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène en électrode à disque tournant ont été utilisés pour préparer les cathodes des AMEs. Après leur formation (décrite au *Chapitre 5*), les performances et la durabilité des AMEs ont été évaluées sur un banc de test mono-cellule. La partie qui suit consiste à décrire les caractéristiques des appareillages constituant ce banc. Les protocoles de test, c'est-à-dire les courbes de voltamétrie cyclique, les mesures de résistance et les tests de vieillissement accéléré, seront détaillés.

Pour être testés, les AMEs sont introduits dans une cellule intégrant des plaques graphites permettant l'arrivée et la sortie des gaz, le chauffage et le passage des électrons.

La cellule est alors connectée au banc de test mono-cellule, illustré sur la **Figure 42**.

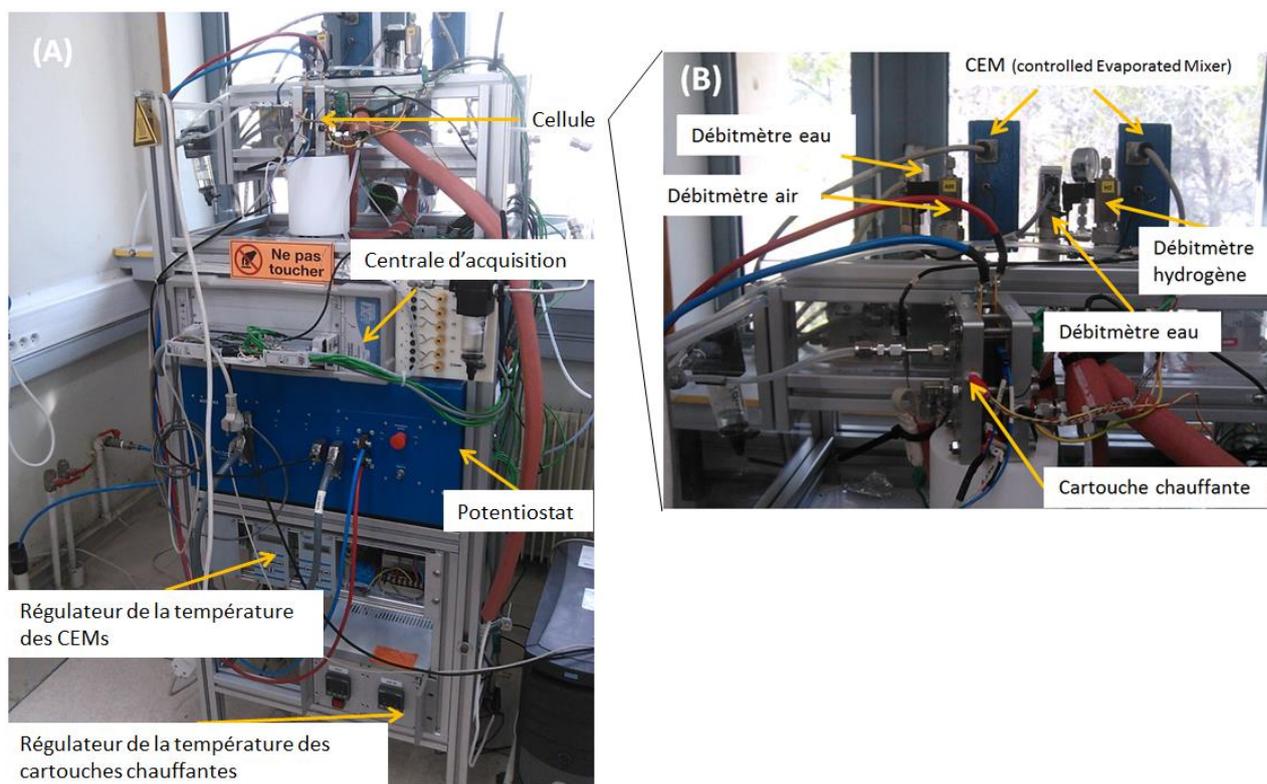


Figure 42: Photos du banc de test monocellule

Lors de ces tests les gaz (hydrogène et air) sont injectés dans la cellule par l'intermédiaire de débitmètres, ou RDM pour Régulateurs de Débit Massique. Les débits de gaz injectés sont proportionnels au courant électrique que débite la cellule et aux stœchiométries appliquées. Ils sont calculés selon la formule générale (57).

$$Q_{gaz} = \frac{I}{n_{e-} \cdot F} \lambda_{gaz} \quad (57)$$

Avec :

Q_{gaz} : Débit de gaz (en mol/s)

I : Intensité débitée (A)

n_{e-} : Nombre d'électrons mis en jeu dans les demis équations d'oxydoréduction

F : constante de Faraday (F = 96485 C/mol)

λ_{gaz} : Sur-stœchiométrie imposée sur les gaz d'entrée

Les débits de gaz injectés à l'anode suivent donc la formule (58) et ceux injectés à la cathode suivent la formule (59).

$$Q_{H_2} = \frac{I}{2 \cdot F} \lambda_{H_2} \quad (58)$$

$$Q_{air} = \frac{1}{0.21} \frac{I}{4 \cdot F} \lambda_{O_2} \quad (59)$$

Le débit d'eau injecté (en mol/s) est calculé par la formule (60).

$$Q_{v,eau} = \frac{R_H P_0(T)}{P_{tot} - R_H P_0(T)} Q_{gaz} \quad (60)$$

Avec :

R_H : Humidité relative souhaitée

P₀(T) : Pression de vapeur saturante de l'eau

P_{tot} : Pression totale

L'eau liquide est alors évaporée et mélangée au gaz au niveau des CEM (Controlled Evaporated Mixer), puis envoyée dans le compartiment correspondant de la cellule.

Les caractéristiques limites des différents appareils de ce banc sont :

- Débitmètre hydrogène : 2 à 20 NL/h
- Débitmètre eau coté hydrogène : 0.7 à 7 g/h
- Débitmètre air : 10 à 100 NL/h
- Débitmètre eau coté air : 2.8 à 28 g/h
- Potentiostat (intensité maximale pouvant être acceptée) : 80 A soit 3.2 A/cm²

Il est alors possible de calculer les limites du banc en fonction de la densité de courant, pour les conditions fixées suivantes $T = 80^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 1.5 \text{ bar}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.2$, $\lambda_{\text{air}} = 2.5$, $R_{\text{H}} = 100 \%$.

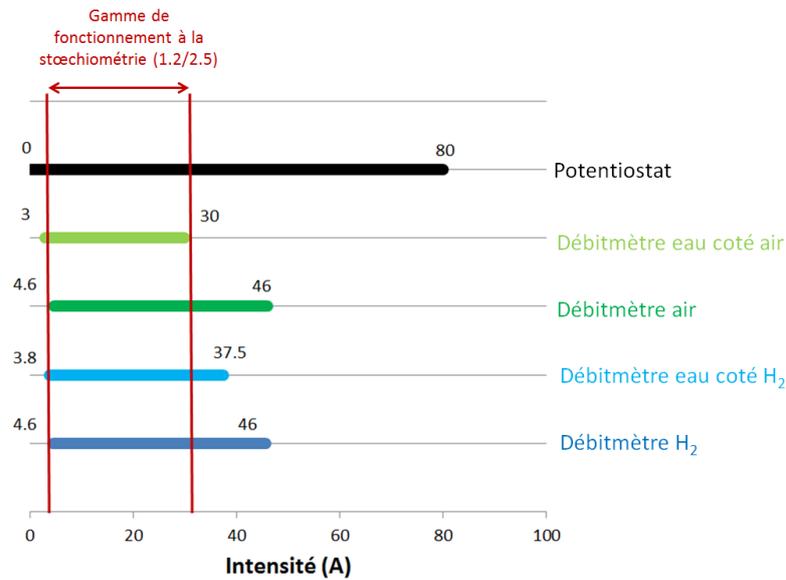


Figure 43: Illustration des gammes de fonctionnement en densité de courant des différents appareils

La **Figure 43** montre que la limite basse de courant est imposée par les débitmètres air et hydrogène. En dessous de 4.6 A les conditions stœchiométriques ($\text{H}_2 / \text{air} = 1.2 / 2.5$) ne peuvent donc pas être respectées. Les analyses ayant lieu à des valeurs de courant inférieures à 4.6 A se feront en sur-stœchiométrie. Cela ne devrait toutefois pas avoir d'impact significatif sur les analyses. Aux faibles courants, les performances de la cellule sont limitées par la cinétique de transfert de charge de la réaction de réduction de l'oxygène.

La limite haute de courant (30 A) est, quant à elle, imposée par le débitmètre eau du côté de la cathode. A des courants supérieurs, une humidité relative de 100 % ne peut donc plus être assurée.

