



HAL
open science

Étude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie

Benoît Guenot

► **To cite this version:**

Benoît Guenot. Étude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie. Chimie. Univ. Montpellier, 2017. Français. NNT: . tel-01684435

HAL Id: tel-01684435

<https://hal.umontpellier.fr/tel-01684435v1>

Submitted on 15 Jan 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale n°459

Sciences Chimiques Balard

Et de l'unité de recherche **Institut Européen des Membranes**

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des Matériaux**

Présentée par **Benoit Guenot**

**Étude de matériaux catalytiques pour la
conversion électrochimique de l'énergie**

Soutenue le 5 Mai 2017 devant le jury composé de

M. Pierre MILLET	Professeur, Université de Paris-Sud	Rapporteur
M. Frédéric MAILLARD	Chargé de Recherche, Université de Grenoble	Rapporteur
M. Samuel BERNARD	Directeur de Recherche, Université de Montpellier	Examineur
M. Marc CRETIN	Professeur, Université de Montpellier	Directeur de thèse
M. Christophe COUTANCEAU	Professeur, Université de Poitiers	Directeur de thèse
M. Claude LAMY	Professeur, Chargé de Mission CNRS	Invité
M. Roger MILLY	Ingénieur, SOPRANO by COMECA	Invité

Sommaire

Table des acronymes et unités	7
Introduction générale	9
Chapitre 1 – Bibliographie	13
1. L'hydrogène : un vecteur énergétique alternatif	14
1.1 Filière hydrogène	14
1.2 Production	14
1.2.1 Production à partir des hydrocarbures	14
1.2.2 Production à partir de la biomasse	15
1.2.3 Production à partir de l'eau	16
1.3 Stockage	16
1.3.1 Stockage en phase gazeuse à haute pression	17
1.3.2 Stockage en phase liquide	17
1.3.3 Stockage solide sous forme d'hydrures	17
2. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	18
2.1 Considérations thermodynamiques	18
2.2 Les technologies d'électrolyseurs	20
2.2.1 Electrolyse alcaline	22
2.2.2 Electrolyse à haute température à oxyde solide	22
2.2.3 Electrolyse acide PEM	24
2.3 Considérations cinétiques dans le cas de l'électrolyse PEM de l'eau	27
3. La technologie PEM pour renforcer le vecteur d'énergie hydrogène	30
3.1 La pile à combustible type PEM (PEMFC)	30
3.2 La pile à combustible régénératrice unitaire (URFC) type PEM	32
4. Matériaux d'électrodes et conception d'une électrode bifonctionnelle à oxygène	36
4.1 Les couches de diffusion de gaz (GDL)	37
4.2 Les supports de catalyseur	38
4.3 Les électrocatalyseurs	41
4.3.1 Pour l'électrode à hydrogène	41
4.3.2 Pour l'électrode à oxygène	42
4.4 Etude de cas d'une électrode bifonctionnelle à oxygène (BOE)	43
5. Production d'hydrogène par électrolyse de composés organiques	46

5.1	Les composés organiques sources d'hydrogène.....	46
5.2	Considérations thermodynamiques.....	48
5.3	Considérations cinétiques	51
6.	Orientation de l'étude et plan du manuscrit.....	53
 Chapitre 2 – Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation		55
1.	Méthodes de synthèse de nanoparticules.....	56
1.1	Synthèse « water in oil »	56
1.2	Synthèse « polyol ».....	58
2.	Caractérisations physico-chimiques.....	60
2.1	Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)	60
2.2	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	61
2.3	Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)	62
2.4	Mesure de surfaces spécifiques par analyses BET.....	62
3.	Caractérisations électrochimiques.....	63
3.1	Matériel.....	63
3.2	Méthodes d'analyse	67
4.	Banc d'électrolyse.....	69
4.1	Composition du banc d'électrolyse.....	69
4.2	Elaboration des électrodes et des AME	70
4.2.1	Elaboration de la cathode	70
4.2.2	Elaboration de l'anode	71
4.2.3	Préparation de l'AME	71
 Chapitre 3 – Catalyseurs pour l'électrolyse de l'eau		73
1.	Méthodes de synthèse des oxydes de ruthénium et d'iridium	74
2.	Protocole de synthèse et résultats préliminaires pour RuO ₂	77
2.1	Protocole de synthèse	77
2.2	Résultats préliminaires.....	78
2.2.1	Voie hydrothermale	78
2.2.2	Voie solvothermale	89
3.	Optimisation de la synthèse de RuO ₂ par un plan d'expériences.....	91
3.1	Facteurs étudiés.....	91
3.2	Méthodologie du plan d'expériences	92
3.3	Réponses étudiées	95
3.4	Synthèse des résultats.....	97

3.5	Vérification du plan d'expériences	104
4.	Vers la synthèse d'oxydes mixtes de ruthénium et d'iridium.....	110
4.1	Synthèse de l'oxyde mixte $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$	110
4.2	Caractérisations de l'oxyde mixte	110
4.3	Estimation de la durabilité	114
5.	Conclusions et perspectives	116
Chapitre 4 – Supports de catalyseurs non carbonés, vers un catalyseur bifonctionnel		119
1.	Catalyseur de référence : Pt/C	120
1.1	Détermination de la surface électrochimiquement active	121
1.2	Détermination des paramètres cinétiques pour l'ORR	122
2.	Matériaux supports non carbonés	128
2.1	Le nitrure de titane en tant que support de catalyseur	128
2.1.1	Choix de la méthode de synthèse	128
2.1.2	Identification de la teneur massique en platine adaptée au support	132
2.1.3	Caractérisations électrochimiques des catalyseurs Pt/TiN	135
2.2	Le carbonitrure de titane en tant que support de catalyseur	140
2.2.1	Synthèse des catalyseurs Pt/TiCN	140
2.2.2	Caractérisation électrochimique du catalyseur Pt/TiCN	141
2.3	Choix d'un support pour une électrode à oxygène bifonctionnelle	143
3.	Vers un catalyseur bifonctionnel pour l'oxygène	144
3.1	Voie percolation par RuO_2	144
3.2	Voie IrRuO_2 support de catalyseur	146
4.	Conclusions et perspectives	150
Chapitre 5 – Production d'hydrogène par électrolyse de composés organiques.....		153
1.	Démarche expérimentale et présentation des articles	154
1.1	Caractérisation de l'anode Pt-Ru	155
1.2	Electrolyse du méthanol et du diméthoxyméthane	156
1.3	Présentation des articles	156
2.	Discussion, conclusions et perspectives	200
Conclusion générale		205
Références bibliographiques.....		211

Table des acronymes et unités

AME	– Assemblage Membrane Electrodes	
BOE	– Bifunctional Oxygen Electrode	(Electrode bifonctionnelle à oxygène)
DMFC	– Direct Methanol Fuel Cell	(Pile à combustible à méthanol direct)
DMM	– Diméthoxyméthane	
GDB	– Gaz Diffusion Backing	(Support de la couche de diffusion des gaz)
GDL	– Gaz Diffusion Layer	(Couche de diffusion des gaz)
HER	– Hydrogen Evolution Reaction	(Réaction de dégagement de l'hydrogène)
HOR	– Hydrogen Oxidation Reaction	(Réaction d'oxydation de l'hydrogène)
PEM	– Proton Exchange Membrane	(Membrane échangeuse de protons)
PEMEC	– Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell	(Cellule d'électrolyse PEM)
PEMFC	– Proton Exchange Membrane Fuel Cell	(Pile à combustible PEM)
MEA	– Membrane Electrodes Assembly	(Assemblage Membrane Electrodes)
MPL	– MicroPorous Layer	(Couche microporeuse)
OER	– Oxygen Evolution Reaction	(Réaction de dégagement de l'oxygène)
ORR	– Oxygen Reduction Reaction	(Réaction de réduction de l'oxygène)
RDE	– Rotating Disk Electrode	(Electrode à disque tournant)
RFC	– Regenerative Fuel Cell	(Pile à combustible régénératrice)
URFC	– Unitized Regenerative Fuel Cell	(Pile à combustible régénératrice unitaire)
C	– Capacité spécifique en $F.g^{-1}$	
E	– Potentiel d'électrode en V	
j	– Densité de courant en $mA.cm^{-2}$	
j_0	– Densité de courant d'échange en $mA.cm^{-2}$	
R	– Résistance en ohm	
SEA	– Surface Electrochimiquement Active en $m^2.g^{-1}$	
U_{cell}	– Tension de cellule d'électrolyse en V	
v	– vitesse de variation linéaire du potentiel en $mV.s^{-1}$	

Introduction générale

Nous vivons aujourd'hui dans un contexte de transition énergétique imposé par le rythme de vie de l'Homme. L'avènement de l'ère industrielle et la modernisation incessante de notre cadre de vie conduisent à une demande énergétique mondiale en constante augmentation. Ceci est par ailleurs accentué par l'augmentation de la population et l'émergence de pays en voie de développement. La production énergétique à l'échelle de la planète suit donc une course effrénée pour satisfaire cette demande croissante.

A ce jour, les ressources naturelles fossiles – en particulier le pétrole, le charbon et le gaz naturel – sont les principales sources d'énergie qui permettent de répondre à la demande mondiale. En revanche ces ressources sont épuisables et ne se renouvellent pas à l'échelle de la vie humaine. De plus, leur exploitation génère dans la plupart des cas du dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Il est par conséquent indispensable de réduire l'utilisation de ces ressources fossiles. Une alternative se trouve dans la filière nucléaire, mais les ressources naturelles fissibles, notamment l'uranium, sont également limitées et la haute technicité des installations ne permet pas une exploitation sans risque de cette source d'énergie partout dans le monde. Ainsi, pour des raisons écologiques et pour pallier à l'épuisement des ressources naturelles, une période de transition énergétique a débuté ces dernières années.

L'objectif de cette transition est de remplacer progressivement ces sources d'énergie problématiques par des sources dites renouvelables qui sont par définition inépuisables. Les principales sources renouvelables considérées sont l'hydraulique, le solaire, l'éolien, la géothermie et la biomasse. En particulier, le solaire et l'éolien connaissent une exploitation accrue grâce au développement des panneaux photovoltaïques et des éoliennes, respectivement. Par ailleurs, un autre attrait de ces sources est la possibilité de décentraliser la production d'énergie. Cependant ces sources renouvelables présentent la particularité d'être intermittentes, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas disponibles en permanence. De nouvelles problématiques concernant le stockage de l'énergie ont donc émergé. En effet, nous ne contrôlons pas la production d'énergie avec les sources intermittentes comme nous le ferions avec une centrale nucléaire ou à charbon par exemple. Il apparaît donc nécessaire de récupérer et stocker l'énergie produite en excès par rapport à la demande du moment. Inversement, nous devons être capables de restituer cette énergie lorsque les sources intermittentes ne sont pas disponibles et ne couvrent plus la demande.

Le vecteur énergétique auquel nous avons généralement recours pour stocker et utiliser l'énergie produite est l'électricité. D'importants efforts de recherche sont mis en œuvre pour permettre son stockage à grande échelle avec notamment des batteries et des super-condensateurs. Une autre approche consiste à convertir cette énergie électrique sous forme chimique pour faciliter son stockage.

Dans ce cas, le vecteur énergétique de choix est le dihydrogène. Ce gaz, composé de deux atomes d'hydrogène, est souvent appelé hydrogène par abus de langage. Le développement des technologies liées à la production et à la conversion de l'hydrogène est par conséquent un point central dans la valorisation des énergies intermittentes.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte de démocratisation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Les systèmes électrochimiques de conversion de l'énergie étudiés sont l'électrolyseur et la pile à combustible. Une attention particulière est portée sur l'élaboration et l'utilisation des matériaux catalytiques constituant les électrodes de ces systèmes.

Chapitre 1

Bibliographie

Ce chapitre consiste en une étude bibliographique dont les principaux centres d'intérêt sont la pile à combustible alimentée en hydrogène et l'électrolyseur alimenté en eau. Dans un premier temps, quelques généralités sur l'hydrogène rappelleront son intérêt en tant que vecteur énergétique. Ensuite, les principales techniques d'électrolyse pour générer l'hydrogène à partir de l'eau seront succinctement présentées, avant de centrer le reste de cette étude sur les cellules à membrane échangeuse de protons. Le fonctionnement de systèmes réversibles (pile à combustible/électrolyseur) sera détaillé en portant une attention particulière aux matériaux adaptés pour leur conception. Enfin, la génération d'hydrogène par l'oxydation de composés organiques en lieu et place de l'eau sera brièvement étudiée, notamment pour des considérations énergétiques.

1. L'hydrogène : un vecteur énergétique alternatif

1.1 Filière hydrogène

Les principaux vecteurs d'énergie employés par l'homme jusqu'à présent sont l'électricité et la chaleur. Leur stockage est cependant problématique ; par exemple, dans le cas de l'électricité, il est limité par la capacité des batteries. Dès 1923, l'idée d'une économie centrée sur l'hydrogène est évoquée [1]. Il s'agit effectivement d'un combustible intéressant : sa densité d'énergie massique d'environ 33 kWh.kg⁻¹ est très importante et l'élément hydrogène est présent de façon abondante sur Terre. Cependant il est très peu accessible naturellement à l'état de corps pur : le dihydrogène gazeux. Les quelques sources d'hydrogène naturel se situent au niveau de zones volcaniques, parfois au fond des océans. Leur exploitation reste intéressante mais ne pourra jamais couvrir la consommation croissante en hydrogène. En pratique, l'hydrogène est essentiellement d'origine artificiel et doit être produit avant utilisation, si bien que l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique et non une source d'énergie à proprement parler.

L'intérêt de ce manuscrit sera porté sur l'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Il est cependant important de noter que, sur les 60 millions de tonnes d'hydrogène produites par an, une majeure partie trouve son application dans les industries chimique et pétrolière avec notamment la synthèse d'ammoniac et le raffinage pétrolier.

1.2 Production

Pour produire le dihydrogène, il faut dans un premier temps une source d'hydrogène, c'est-à-dire un composé contenant des atomes d'hydrogène. Dans un deuxième temps, une source d'énergie est nécessaire pour dissocier le composé de départ et obtenir le dihydrogène et divers sous-produits. L'origine des sources d'hydrogène et d'énergie permet de déterminer l'impact de l'hydrogène produit sur l'environnement. Les sources principales d'hydrogène sont les hydrocarbures, la biomasse et l'eau.

1.2.1 Production à partir des hydrocarbures

Environ 96% de l'hydrogène produit provient d'hydrocarbures, le gaz naturel étant la matière première dominante [2]. Plusieurs procédés de conversion existent. L'oxydation partielle des hydrocarbures en est un exemple, mais la technique la plus employée est le vaporeformage [3]. Elle consiste à mélanger

des hydrocarbures gazeux et de l'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel. La réaction a lieu à haute température (600 à 800°C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bars) et permet l'obtention d'un gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O). Pour un hydrocarbure quelconque, la réaction peut s'écrire :



Dans le cas particulier du méthane, principale constituant du gaz naturel, la réaction s'écrit :



Une deuxième étape correspond à la conversion du monoxyde de carbone produit lors de la décomposition de l'hydrocarbure. Elle est couramment appelée « water gas shift » et a pour équation :



Ce procédé conduit à un mélange gazeux contenant principalement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone mais également du monoxyde de carbone, de la vapeur d'eau et les réactifs n'ayant pas réagi, notamment du méthane. Il est donc impératif de séparer et purifier le mélange de gaz obtenu pour isoler l'hydrogène. Cette technique, par sa consommation d'hydrocarbure, est fortement émettrice de gaz à effets de serre.

1.2.2 Production à partir de la biomasse

La biomasse est une excellente réserve d'atomes d'hydrogène dont le bilan carbone est nettement plus intéressant que les hydrocarbures habituellement utilisés. Une fois de plus, plusieurs procédés permettent de produire de l'hydrogène [4]. Deux approches se distinguent. D'une part, à partir de déchets hautement fermentescibles, il est possible de produire du biogaz par méthanisation ou digestion anaérobie. Ce biogaz est composé en grande partie de méthane qui peut être reformé pour obtenir de l'hydrogène. D'autre part, les déchets de type ligno-cellulosiques, peu fermentescibles, peuvent être valorisés par des procédés thermo-chimiques conduisant à l'obtention de gaz de synthèse (mélange H₂ et CO) puis à un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone suite à une étape de « water gas shift ». La production d'hydrogène à partir de la biomasse apparaît attractive mais elle n'est pas encore la voie de valorisation privilégiée. En effet, la biomasse est plus souvent valorisée sous forme de biocarburant.

1.2.3 Production à partir de l'eau

La molécule d'eau étant composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène, elle est une source d'hydrogène particulièrement intéressante. Elle est en effet abondante sur Terre et sa dissociation ne conduit pas à l'émission de gaz à effet de serre. Des méthodes de dissociation par thermochimie existent [5] mais elles ne sont pas industrialisées. La principale technique de production d'hydrogène à partir de l'eau est l'électrolyse qui consiste en une méthode électrochimique de décomposition de l'eau. L'apport d'un courant électrique permet la décomposition de l'eau selon la réaction :



Le fonctionnement de l'électrolyse sera détaillé dans les parties suivantes de cette étude. L'électrolyse ne représente que quelques pourcents de la production mondiale d'hydrogène, mais l'hydrogène obtenu est bien souvent de grande pureté [6]. A l'échelle industrielle, l'électrolyse chlore-soude [7] est le principal producteur d'hydrogène par électrolyse, l'hydrogène étant dans ce cas un co-produit de la synthèse du chlore. Le développement de ces techniques connaît un regain d'intérêt avec l'essor des énergies renouvelables. L'électrolyse présente notamment une forte complémentarité avec les énergies intermittentes telles que l'éolien ou le solaire [8]. L'hydrogène joue alors entièrement son rôle de vecteur énergétique. En effet, l'électricité produite par une éolienne ou une centrale photovoltaïque peut être utilisée pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. Avec un stockage adéquat, cet hydrogène pourra être utilisé ultérieurement pour restituer de l'énergie. Cette énergie pourra être thermique dans le cas d'une combustion ou bien électrique en mettant en jeu une pile à combustible.

1.3 Stockage

Pour assurer son rôle de vecteur énergétique, l'hydrogène doit pouvoir être stocké dans les meilleures conditions. Son importante densité d'énergie massique est cependant pénalisée par sa faible densité volumique et sa très basse température de liquéfaction. D'importants efforts doivent donc être consacrés à son stockage pour emmagasiner une quantité d'énergie donnée dans un volume raisonnable. Une deuxième difficulté vient de la taille de la molécule d'hydrogène. En effet l'atome d'hydrogène est le plus petit atome de la classification périodique. Le système de stockage doit rester parfaitement étanche en toutes circonstances. Plusieurs voies de stockage, plus ou moins coûteuses, se sont développées.

1.3.1 Stockage en phase gazeuse à haute pression

La méthode la plus directe est le stockage sous forme de gaz comprimé. Les bouteilles classiques en acier remplies à 200 bars sont fonctionnelles mais ne permettent de stocker que 14 kg.m^{-3} d'hydrogène contre 100 kg.m^{-3} de méthane dans les mêmes conditions. La masse volumique de l'acier est également contraignante pour les applications mobiles telles que les voitures à pile à combustible. Pour cela, des réservoirs à très haute pression de 350 bars voire 700 bars ont été développés avec des matériaux composites. La succession de différentes couches permet d'assurer l'étanchéité et la tenue mécanique à la pression.

1.3.2 Stockage en phase liquide

Pour un stockage stationnaire, il peut être intéressant de stocker l'hydrogène sous forme liquide. L'hydrogène est cependant le gaz le plus difficile à liquéfier après l'hélium : il doit être refroidi et maintenu à une température inférieure à $-252,8^\circ\text{C}$. Ce type de stockage engendre des coûts énergétiques supplémentaires non négligeables liés au refroidissement et à la liquéfaction.

1.3.3 Stockage solide sous forme d'hydrures

Le stockage solide principalement sous forme d'hydrures métalliques permet de s'affranchir des risques liés aux hautes pressions des stockages en phase gaz ou liquide. Le principe repose sur la chimisorption réversible de l'hydrogène à la surface d'un métal ou d'un alliage pour former l'hydrure correspondant. Cette réaction est exothermique. La désorption est endothermique, c'est-à-dire qu'il faudra apporter de la chaleur pour libérer l'hydrogène stocké. L'hydrure de magnésium sous forme de nanomatériau est actuellement le procédé le plus abouti pour ce type de stockage [9].

L'hydrogène est en voie de devenir un vecteur énergétique de premier choix. Ses solutions de stockage sont en constante évolution. Sa production avec une pureté satisfaisante requiert l'utilisation de l'électrolyse, mais cette technique a connu des progrès considérables ces dernières années et est désormais mature. Nous allons nous intéresser davantage à la production d'hydrogène par électrolyse.

2. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

2.1 Considérations thermodynamiques

La production d'hydrogène par décomposition de l'eau, selon la réaction globale :



avec les données thermodynamiques dans l'état standard (25°C, p= 1 bar, activité = 1) :

$$\Delta_r H^\circ = + 285,8 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_r S^\circ = + 163 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; \Delta_r G^\circ = + 237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

nécessite l'apport d'une énergie extérieure correspondant à l'enthalpie de dissociation $\Delta_r H^\circ = + 286$ kJ/mole d'eau. La réaction n'est pas spontanée car l'enthalpie libre $\Delta_r G^\circ$ est positive. Cette décomposition peut être réalisée par électrolyse, ce qui nécessite un apport d'énergie électrique $\Delta_r G$, ainsi qu'une énergie thermique $T\Delta_r S$ tel que :

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S \quad (5)$$

Une première tension, dite thermodynamique, peut être définie à partir de $\Delta_r G$. Il s'agit de la tension minimale thermodynamique pour que la réaction puisse avoir lieu et elle ne prend en compte que l'énergie électrique à apporter. Une deuxième tension, dite thermoneutre, est définie cette fois par rapport à $\Delta_r H$ et prend en compte la totalité de l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu.

$$\Delta_r G = nFE_{\text{Thermodynamique}} \quad (6)$$

$$\Delta_r H = nFE_{\text{Thermoneutre}} \quad (7)$$

Où E représente la tension d'électrolyse. Cela conduit, dans les conditions standards, aux valeurs suivantes :

$$E_{\text{Thermodynamique}}^0 = \frac{\Delta_r G^0}{2F} \approx 1,23 \text{ V}$$

$$E_{\text{Thermoneutre}}^0 = \frac{\Delta_r H^0}{2F} \approx 1,48 \text{ V}$$

En pratique, lorsque la tension de cellule est inférieure à la tension thermoneutre, un apport d'énergie supplémentaire est nécessaire pour que la réaction ait lieu. Pour des tensions de cellule supérieures à la tension thermoneutre, la réaction a lieu et génère de la chaleur. Les valeurs usuelles des tensions de cellules industrielles sont de l'ordre de 1,6 à 2,1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 59 à 77 % (en se rapportant à la tension thermodynamique standard de 1,23 V). La consommation

électrique des électrolyseurs industriels (auxiliaires compris) est généralement de l'ordre de 4 à 6 kWh/Nm³, au lieu de l'énergie théorique $W_e = 237,2 \text{ kJ/mole} \approx 33 \text{ kWh/kg}$ ou $2,94 \text{ kWh/Nm}^3$.

L'augmentation de la température de fonctionnement a deux effets importants. Le tracé des grandeurs thermodynamiques de décomposition de l'eau à l'état gazeux en fonction de la température absolue T (Figure 1) montre que $\Delta_r H$ augmente légèrement tandis que $\Delta_r G$ et $Q = T \Delta_r S$ sont des fonctions quasi-linéaires de T , respectivement décroissante et croissante. La diminution linéaire de $|\Delta_r G|$ entraîne la décroissance linéaire de la tension thermodynamique de la cellule à l'équilibre. Pour l'électrolyse, la conséquence directe est la diminution de la fraction d'énergie électrique $\varepsilon = \Delta_r G / \Delta_r H$ nécessaire pour dissocier l'eau. A titre d'exemple, pour l'eau à l'état gazeux, cette fraction vaut 94,5 % à 25°C contre 72,9% à 927°C. Cela permet d'économiser près d'un tiers d'énergie électrique à condition d'avoir une source de chaleur à disposition.

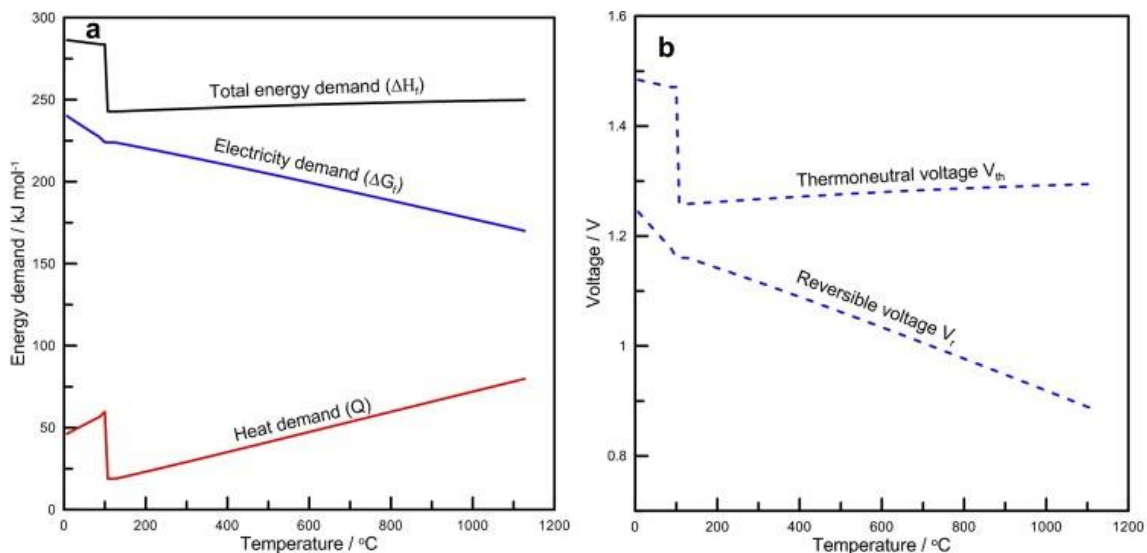


Figure 1 : Évolution des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S (= Q)$ (a) et évolution des tensions thermoneutre et thermodynamique (b) en fonction de la température à une pression de 1 atm [10].

Le deuxième effet est une accélération des réactions électrochimiques par activation thermique, ce qui engendre notamment une diminution des surtensions liées au système lent O_2/H_2O . Les considérations cinétiques relatives à ces réactions sont détaillées dans la partie 2.3.

2.2 Les technologies d'électrolyseurs

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode, conducteurs électroniques) reliées à un générateur extérieur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique). Différentes technologies existent. Elles diffèrent par le type de structure (monopolaire ou bipolaire) des cellules et par la nature de l'électrolyte utilisé.

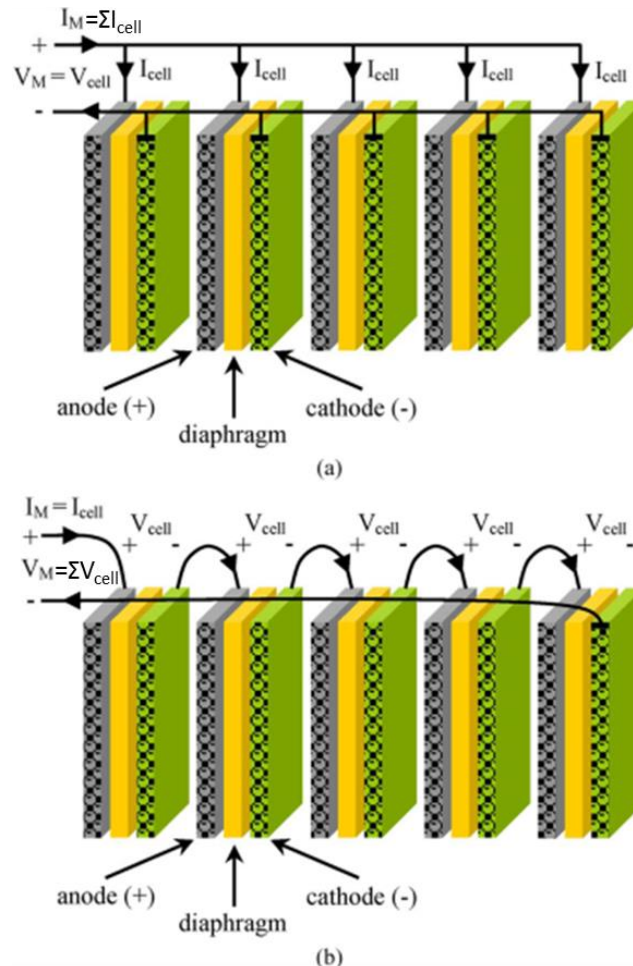


Figure 2 : Configuration d'un module d'électrolyse: (a) module unipolaire ou connexion en parallèle des cellules, (b) module bipolaire ou connexion en série des cellules [12].

La cellule d'électrolyse est l'élément de base du système électrochimique de production d'hydrogène. Les cellules peuvent être connectées en parallèle ou en série pour former les modules d'électrolyse (Figure 2). Lorsque le module d'électrolyse est constitué par des cellules connectées en parallèle, les électrodes de chaque cellule sont reliées aux bornes d'alimentation du générateur. Cette configuration, dans laquelle chaque électrode a une polarité unique, est nommée monopolaire ou unipolaire. Par ailleurs, lorsque le module est constitué de cellules connectées en série, un courant

identique circule à travers les cellules. Dans ce cas, chaque électrode, à l'exception des électrodes terminales, a deux polarités, positive et négative, selon les deux cellules auxquelles elle appartient. Cette configuration est appelée bipolaire, et le module est également connu sous le nom d'empilement de cellules ou "stack" [11]. Il est important de préciser que chaque électrode bipolaire est en fait constituée de deux électrodes, l'anode (pôle positif) et la cathode (pôle négatif), physiquement réunies par l'intermédiaire d'un collecteur de courant, qui est généralement constitué d'un treillis ou de plaques de matériaux tels que le graphite ou l'acier inoxydable.

Les électrolyseurs qui comprennent un module d'électrolyse monopolaire sont désignés comme des électrolyseurs réservoir ou monopolaire. Lorsque le module est bipolaire, ils sont désignés comme électrolyseurs filtre-presse ou bipolaire [11, 13]. Chaque type d'électrolyseurs a ses propres avantages et inconvénients. Les électrolyseurs monopolaires sont plus simples et robustes, bien qu'ils occupent un volume plus important. En parallèle, la tension de chaque cellule est la même, égale à la tension du module et l'intensité traversant chaque cellule s'additionne pour donner l'intensité du module. Ces électrolyseurs sont donc alimentés par une faible tension (1,8 à 2,5 V) et une intensité très élevée, dépendante de la gamme de production d'hydrogène. Inversement, les électrolyseurs bipolaires sont plus compacts et, en série, les tensions de cellules s'additionnent pour donner la tension du module, et le même courant traverse chaque cellule du module. L'alimentation se fait dans ce cas avec une tension plus élevée, mais avec un courant bien plus faible directement lié à la vitesse de production d'hydrogène souhaitée. La plupart des fabricants ont développé leurs électrolyseurs à partir de modules d'électrolyse bipolaires, car ils sont considérés comme plus appropriés que les électrolyseurs monopolaires pour la production d'hydrogène.

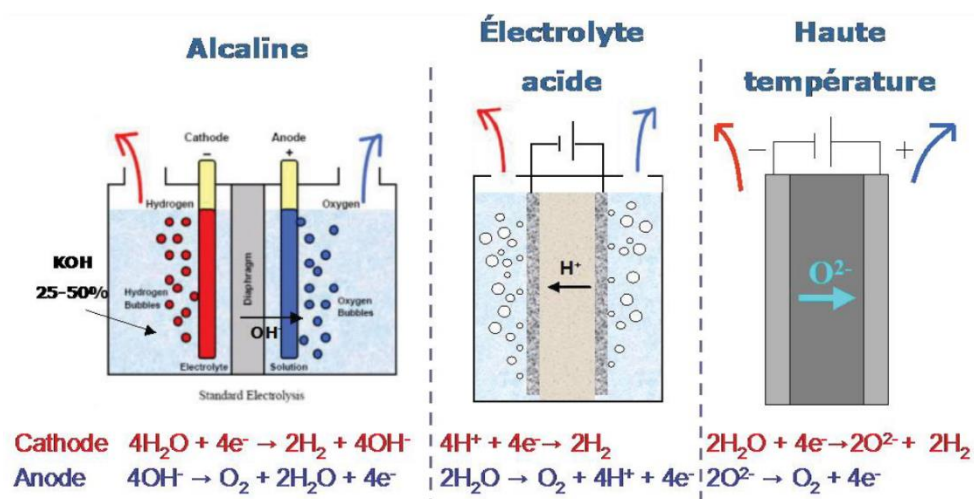


Figure 3: Schémas de différents systèmes électrochimiques pour la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau [14].

Les différentes technologies diffèrent également par la nature de l'électrolyte (Figure 3) qui peut être :

- une solution aqueuse basique
- une membrane polymère échangeuse de protons
- une membrane céramique conductrice d'ions O^{2-}

2.2.1 Electrolyse alcaline

Les réactions électrochimiques impliquées à l'anode (Eq 8) et à la cathode (Eq 9) sont :



L'électrolyse alcaline est le procédé le plus mature, employé dans l'industrie. Les électrolyseurs se présentent en modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm³/h d'hydrogène) [15], utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure à niveau de température équivalent et de meilleur contrôle des impuretés tels que les chlorures et les sulfates. Un diaphragme perméable à l'eau et imperméable aux gaz sépare les compartiments anodiques et cathodiques. Il engendre cependant une chute ohmique qui limite la densité de courant applicable à ce système. L'inertie de l'électrolyte alcalin, liée à la faible mobilité des ions hydroxydes et aux fortes concentrations utilisées, impose une utilisation en régime stationnaire pour des performances optimales. Ce système ne paraît pas adapté à la captation des énergies intermittentes.

2.2.2 Electrolyse à haute température à oxyde solide

Les cellules d'électrolyse à oxyde solide (SOEC) permettent de réaliser l'électrolyse de l'eau vapeur à haute température (600 à 900°C), ce qui pourrait conduire à des rendements énergétiques plus élevés par rapport aux électrolyseurs à basse température. La plupart des travaux relatifs aux SOEC ont été réalisés avec des piles à oxyde solide (SOFC) fonctionnant dans le mode inverse [16, 17].

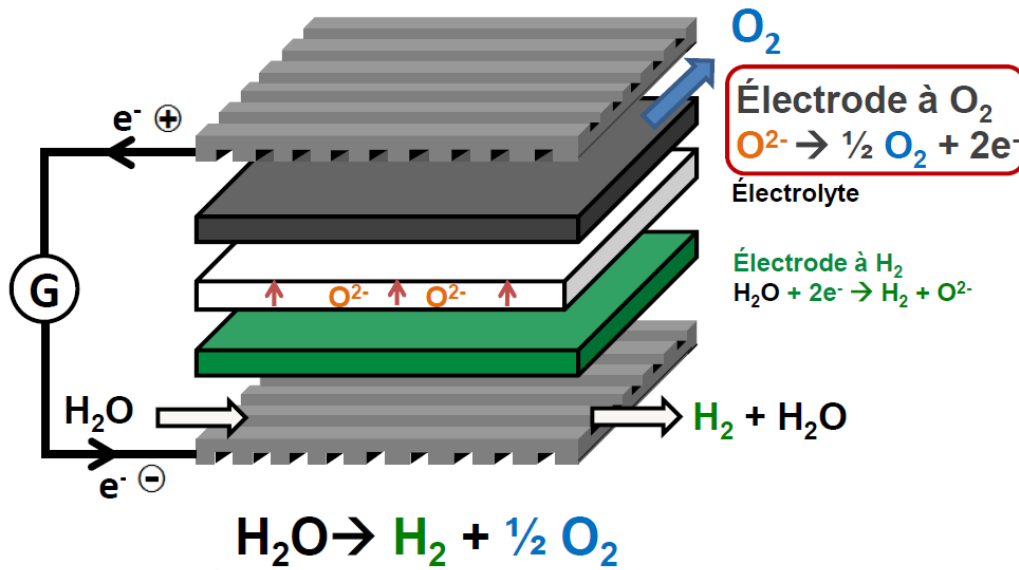


Figure 4 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse SOEC.

Le principe de fonctionnement d'une cellule de SOEC est montré sur la figure 4. La vapeur d'eau est introduite dans le compartiment cathodique où elle est réduite pour produire de l'hydrogène selon la réaction (10). Les anions oxydes O^{2-} générés à la cathode par la réduction de l'eau se déplacent à travers l'électrolyte solide vers l'anode, où ils sont oxydés selon la réaction (11) pour former de l'oxygène et libérer des électrons qui passent dans le circuit extérieur :



Ces réactions se produisent à des électrodes en contact avec une phase gazeuse, ce qui rend l'optimisation de la zone interfaciale de contact entre les électrodes et les espèces chimiques gazeuses plus difficile [18]. Cela résulte du caractère poreux des électrodes des SOEC. Comme pour les SOFC, un film mince étanche aux gaz (YSZ) d'oxyde de zirconium (ZrO_2) stabilisé par de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) est généralement utilisé comme électrolyte oxyde solide. Ce matériau présente une bonne conductivité ionique aux températures de fonctionnement élevées (700 à 900°C) selon un mécanisme qui implique les lacunes d'oxygène présentes dans le réseau d'oxyde mixte. La cathode est généralement un cermet – composite composé d'un squelette en céramique et d'une matrice métallique – constitué par un mélange de nickel et d'YSZ. L'anode est usuellement un composite de YSZ et de perovskites, tels que des manganites ($LaMnO_3$), des ferrites ($LaFeO_3$) ou des cobaltites ($LaCoO_3$) de lanthane partiellement substitué par du strontium pour promouvoir des défauts structuraux et électroniques qui augmentent l'activité électro-catalytique [19, 20].

L'électrolyse de l'eau-vapeur se développe dans le but de réduire la consommation d'énergie électrique, et donc, les coûts d'exploitation des électrolyses conventionnelles de l'eau liquide [21]. Ce fait résulte de considérations thermodynamiques étudiées dans la partie 2.1. En effet l'énergie électrique consommée, Δ_rG , diminue de manière significative lorsque la température augmente alors que l'énergie totale de dissociation de l'eau, Δ_rH , n'augmente que très légèrement (Figure 1). Le coefficient d'énergie TΔS est apporté par la chaleur extérieure. Les caractéristiques de l'électrolyse à haute température rendent cette technologie très attrayante pour produire de l'hydrogène quand une source de chaleur à haute température est disponible (réacteur nucléaire, géothermie). Le principal obstacle pour ses applications industrielles résulte de la stabilité limitée des cellules d'électrolyse [16]. La dégradation des cellules à oxydes solides est plus rapide dans les électrolyseurs que dans les piles à combustible. Certains des problèmes clairement identifiés sont le vieillissement de l'électrolyte et la désactivation des électrodes.

2.2.3 Electrolyse acide PEM

L'utilisation de membranes polymères échangeuses d'ions dans les systèmes électrochimiques remonte à la fin des années 1950 aux États-Unis et coïncide avec la course à l'espace. En 1966, General Electric a développé le premier électrolyseur d'eau basé sur le concept d'une conduction protonique en utilisant une membrane polymère comme électrolyte. En 1978, cette compagnie a commencé à commercialiser les premiers électrolyseurs d'eau de ce type [22, 23]. Cette technologie de membrane est aussi appelée membrane échangeuse de protons (PEM – Proton Exchange Membrane), et, moins fréquemment, électrolyte polymère solide (SPE) [23, 24].

Dans les électrolyseurs PEM, l'électrolyte est une membrane polymère étanche au gaz, de faible épaisseur (< 200 μm d'épaisseur) avec une structure réticulée et un caractère fortement acide en raison de la présence de groupes fonctionnels sulfonique (R-SO₃H). Ces groupements sont responsables de la conductivité protonique du matériau par un mécanisme d'échange d'ions [25]. La membrane la plus couramment utilisée pour l'électrolyse de l'eau est le Nafion® (marque déposée de DuPont).

Les modules d'électrolyseurs PEM ont en général une configuration bipolaire, dans laquelle la connexion électrique entre les cellules est réalisée au moyen de plaques bipolaires qui jouent également un rôle important dans l'évacuation des gaz générés. L'anode, la cathode et la membrane constituent l'assemblage membrane-électrodes (AME). Les catalyseurs d'électrodes sont généralement constitués de métaux nobles tels que le platine à la cathode et l'iridium à l'anode [22].

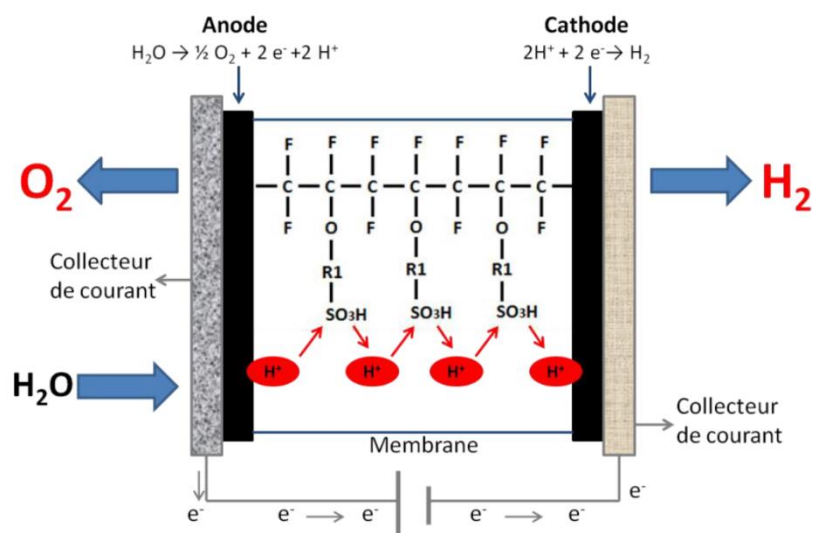


Figure 5 : Principe d'une cellule à membrane échangeuse de protons fonctionnant en en électrolyseur (PEMEC).

Le principe de fonctionnement d'une cellule PEM d'électrolyse de l'eau est représenté sur la figure 5. À l'anode, l'eau est oxydée selon la réaction (12) (OER – Oxygen Evolution Reaction) pour produire de l'oxygène, des électrons et des protons. Les protons traversent la membrane pour atteindre la cathode où ils sont réduits selon la réaction (13) (HER – Hydrogen Evolution Reaction) par les électrons venant du circuit extérieur en produisant de l'hydrogène gazeux qui s'échappe par le collecteur cathodique.



Les électrolyseurs PEM sont commercialement disponibles pour des applications de production à faible échelle. Le débit d'hydrogène maximum est de l'ordre de 30 Nm³ / h avec une consommation électrique de l'ordre de 170 kW [26]. Ces appareils peuvent fonctionner à des densités de courant bien plus grandes que dans le cas des électrolyseurs alcalins, pouvant atteindre des valeurs supérieures à 2,0 A/cm² [13]. Les rendements énergétiques vont de 48% à 65% environ. La présence de la membrane polymère limite les températures d'électrolyse à des valeurs généralement inférieures à 80°C. Certains modèles peuvent atteindre des pressions jusqu'à 85 bars [27]. Cela est dû au caractère compact des modules d'électrolyse ainsi qu'aux propriétés structurales des AME, qui peuvent supporter de grandes différences de pression entre les compartiments d'électrodes. Cela permet, par exemple, la production d'hydrogène à 35 bars et d'oxygène à la pression atmosphérique permettant ainsi d'éviter les dangers de la manipulation d'oxygène à haute pression [13, 27].

La pureté de l'hydrogène, plus élevée que dans les électrolyseurs alcalins, est généralement supérieure à 99,99% vol. (dans certains cas jusqu'à 99,999% vol.) sans la nécessité d'équipements auxiliaires de purification [28]. Par ailleurs, la très faible perméabilité gazeuse des membranes polymères diminue le risque de formation de mélanges inflammables, si bien qu'un fonctionnement à très haute densité de courant est possible.

Une caractéristique intéressante des électrolyseurs PEM est leur possibilité de travailler dans des régimes variables d'alimentation électrique (sources intermittentes d'énergie). Ceci est dû au fait que le transport des protons à travers la membrane polymère répond rapidement aux fluctuations de puissance. Ceci est en contraste avec les électrolyseurs alcalins, où le transport ionique dans les électrolytes liquides montre une plus grande inertie [13].

Bien que disponibles commercialement, les électrolyseurs PEM ont quelques inconvénients qui nécessitent une attention particulière dans le court terme. Le principal problème est peut-être leurs coûts d'investissement élevés, principalement associés à la membrane et aux métaux nobles des catalyseurs d'électrodes. Les électrolyseurs PEM présentent, en outre, des durées de vie plus courtes que dans la technologie alcaline. Enfin, leur capacité de production d'hydrogène devra être augmentée de manière significative à long terme [22].

Tableau 1 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau [29].

Technologie	Milieu alcalin	SOEC	PEM
Avantages	Catalyseur non noble Technologie industrialisée	Coût en énergie électrique moindre	Densité de courant élevée
		Fonctionnement à haute pression	Système compact Pureté des gaz produits
		Catalyseur non noble Système compact	Fonctionnement à haute pression
		Faible densité de courant	Fragilité des céramiques Milieu acide
Inconvénients	Diaphragme	Durabilité	Catalyseurs nobles
	Electrolyte liquide	Apport de chaleur	Coût de la membrane
	Régime stationnaire		

Les avantages et inconvénients des trois technologies d'électrolyse succinctement présentées sont résumés dans le Tableau 1. La suite de ce manuscrit se concentrera sur la technologie PEM pour sa meilleure compatibilité avec l'exploitation des sources d'énergie intermittentes.

2.3 Considérations cinétiques dans le cas de l'électrolyse PEM de l'eau

Les valeurs thermodynamiques décrites en partie 2.1 ont permis de déterminer la tension minimale requise pour la réaction de dissociation de l'eau ($E_{\text{Thermodynamique}}$). Toutefois, les paramètres cinétiques de la réaction n'ont pas été pris en compte lors de ce calcul. En réalité la tension de cellule (U_{Cellule}) à appliquer doit être supérieure à $E_{\text{Thermodynamique}}$. Des phénomènes de surtension sont présents, notamment à l'anode pour le dégagement de O_2 , et sont responsables des diminutions de performances électriques.

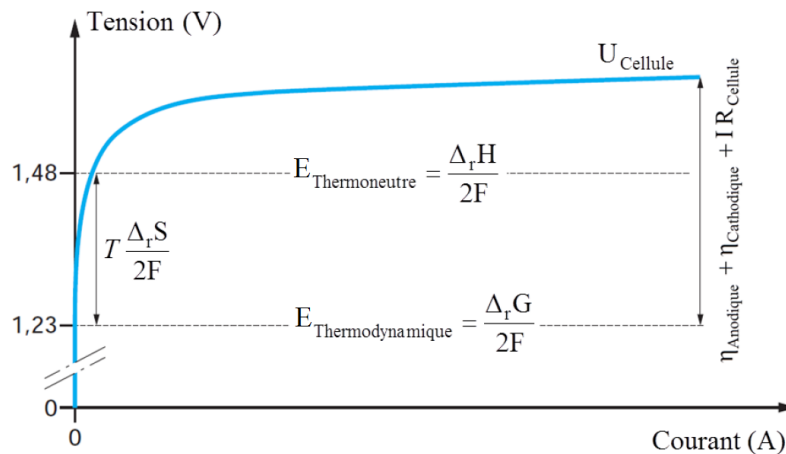


Figure 6 : Schéma d'une courbe caractéristique tension en fonction du courant pour la réaction d'électrolyse de l'eau (adaptée à partir de la référence [30]).

La surtension est définie comme la différence entre le potentiel appliqué à une électrode lors de son fonctionnement pour une réaction d'oxydation ou réduction et la valeur du potentiel thermodynamique pour cette même réaction. De plus, des résistances ohmiques pour chaque élément composant la cellule sont à prendre en compte lors de la mise sous tension. La tension globale de la cellule s'exprime de la façon suivante :

$$U_{\text{Cellule}} = E_{\text{Thermodynamique}} + \eta_{\text{Anodique}} + \eta_{\text{Cathodique}} + I R_{\text{Cellule}} \quad (14)$$

avec $E_{\text{Thermodynamique}}$ la tension réversible d'électrolyse, η_{Anodique} et $\eta_{\text{Cathodique}}$ les surtensions anodique et cathodique respectivement. R_{Cellule} représente la résistance globale de la cellule d'électrolyse

(résistance des collecteurs de courant, des connections, des câbles, de l'électrolyte polymère et des couches catalytiques anodique et cathodique). Donc $I_{R_{cellule}}$ représente la chute ohmique provoquée par la présence des résistances. Les deux surtensions ainsi que la chute ohmique varient en fonction des densités de courant appliquées à la cellule d'électrolyse. L'ensemble de ces données thermodynamiques et cinétiques sont représentées sur la Figure 6.

La vitesse d'une réaction électrochimique est contrôlée par le processus de transfert d'électrons en l'absence de limitation par transport de matière. En considérant une réaction d'oxydoréduction générale (Eq 15), la relation de Butler-Volmer (Eq 16) permet de déterminer la densité de courant de cette réaction.



$$j = j_0 \left(\frac{[\text{Red}]_{\text{El}}}{[\text{Red}]_{\text{Sol}}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) - \frac{[\text{Ox}]_{\text{El}}}{[\text{Ox}]_{\text{Sol}}} \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \right) \quad (16)$$

avec n le nombre d'électrons échangés, $[\text{Red}]_{\text{El}}$ et $[\text{Ox}]_{\text{El}}$; $[\text{Red}]_{\text{Sol}}$ et $[\text{Ox}]_{\text{Sol}}$ les concentrations des espèces réductrice et oxydante au voisinage de l'électrode et au sein de la solution respectivement, j_0 la densité de courant d'échange, α et β les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique, respectivement. La somme de ces coefficients ($\alpha + \beta$) est égale à 1 pour une réaction électrochimique simple.

En considérant qu'il n'y a pas de gradient de concentration (transport rapide des réactifs et produits) entre l'électrolyte et l'électrode, l'équation (16) peut être simplifiée :

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \right) \quad (17)$$

Pour une réaction globalement d'oxydation, la composante cathodique est négligeable et l'équation (17) donne :

$$j = j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \quad (18)$$

De même, pour l'étude d'une réaction de réduction :

$$j = j_c = -j_0 \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \quad (19)$$

Les équations (18) et (19) mènent aux équations de Tafel correspondantes (Eq 20 et 21) :

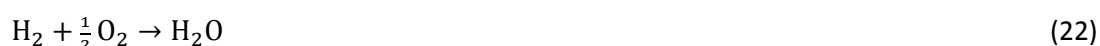
$$\eta_a = a \ln j + b \quad \text{avec} \quad a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad b = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln j_0 \quad (20)$$

$$\eta_c = a' \ln |j| + b' \quad \text{avec} \quad a' = \frac{RT}{\beta n F} \quad \text{et} \quad b' = -\frac{RT}{\beta n F} \ln j_0 \quad (21)$$

Ces équations de Tafel relient la surtension à la densité de courant d'une réaction d'oxydation ou de réduction. Elles permettent de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction et notamment la densité de courant d'échange j_0 , les termes αn et βn (produit des coefficients de transfert de charges par le nombre d'électrons échangés) et les pentes de Tafel a et a' . La densité de courant d'échange j_0 renseigne sur le type de cinétique, lente ou rapide, d'une réaction. Dans le cas de l'électrolyse PEM de l'eau, les surtensions anodiques sont importantes car la réaction d'oxydation de l'eau présente une cinétique dite lente. En revanche, le couple H^+/H_2 est un couple rapide, les surtensions cathodiques seront donc faibles. Afin de réduire les surtensions anodiques qui baissent le rendement de l'électrolyse, il est nécessaire d'optimiser le catalyseur et/ou d'augmenter la température du milieu réactionnel.

3. La technologie PEM pour renforcer le vecteur d'énergie hydrogène

Les électrolyseurs conçus autour de la technologie PEM représentent la voie la plus prometteuse pour générer de l'hydrogène à partir des sources intermittentes d'énergie renouvelable. Pour remplir son rôle de vecteur énergétique, l'hydrogène qui a été produit puis stocké peut alimenter une pile à combustible chargée de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. A l'opposé de l'électrolyseur, la réaction qui se produit est la suivante :



Une cellule électrochimique élémentaire convertit directement l'énergie chimique de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène (c'est-à-dire la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$) en électricité [31]. Les électrons libérés à l'anode (pôle négatif de la cellule) par l'électro-oxydation de l'hydrogène passent dans le circuit externe en produisant une énergie électrique W_e telle que :

$$W_e = -\Delta_r G = nFE_{\text{Cellule}} \quad (23)$$

Les électrons atteignent la cathode (pôle positif de la cellule) où ils réduisent l'oxygène.

3.1 La pile à combustible type PEM (PEMFC)

La PEMFC est actuellement la technologie la plus avancée de pile à combustible, et elle peut être utilisée dans plusieurs applications (espace, véhicule électrique, groupes auxiliaires de puissance, centrales électriques stationnaires, appareils électroniques portatifs). Une PEMFC élémentaire comporte plusieurs éléments et composants [32] : l'assemblage membrane-électrodes (AME), les plaques bipolaires (qui assure la distribution des réactifs et le contact électrique avec la cellule suivante), des joints pour assurer l'étanchéité aux réactifs et des plaques terminales (Figure 7). L'électrolyte est, comme pour l'électrolyse PEM, une membrane polymère échangeuse de protons telle que le Nafion®. L'assemblage membrane-électrodes est constitué de cette membrane de faible épaisseur (10 à 200 μm), sur les deux côtés de laquelle sont pressées les structures d'électrodes (anode à hydrogène et cathode à oxygène). La structure d'électrode comprend plusieurs couches : une première couche en papier ou en tissu de carbone pour renforcer la structure (GDB – Gas Diffusion Backing), sur laquelle sont enduites une couche microporeuse (MPL – MicroPorous Layer), et ensuite la couche de catalyseur (CL – Catalytic Layer). Cette couche catalytique est directement en contact avec la membrane protonique. L'association du backing (GDB) et de la MPL forme la couche de diffusion de gaz (GDL – Gas Diffusion Layer).

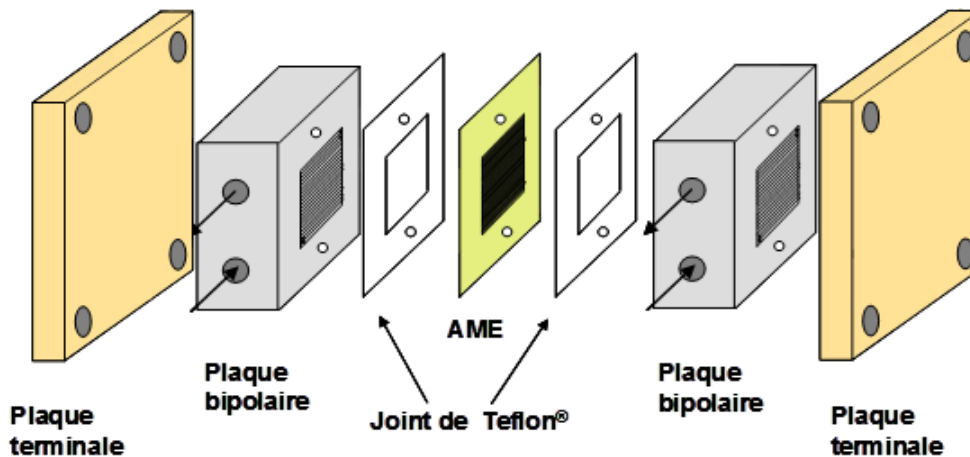


Figure 7 : Représentation schématique d'un cœur de PEMFC.

L'oxydation de l'hydrogène a lieu à l'anode selon la réaction (24) (HOR – Hydrogen Oxidation Reaction) et libère des électrons qui parcourent le circuit extérieur et des protons qui traversent l'électrolyte polymère. La réduction de l'oxygène se produit à la cathode selon la réaction (25) (ORR – Oxygen Reduction Reaction).



Une cellule élémentaire délivre une tension de cellule comprise entre 0,5 et 0,9 V (au lieu d'une force électromotrice théorique de 1,23 V, dans les conditions standards) selon la valeur de la densité de courant de travail, de sorte que de nombreuses cellules élémentaires, connectées électriquement par des plaques bipolaires, sont assemblées entre elles (en série et / ou en parallèle) pour atteindre la tension nominale (par exemple 48 V pour les véhicules électriques) et la puissance de la pile à combustible.

L'un des principaux problèmes des PEMFCs fonctionnant à basse température (20 à 80°C) est la vitesse relativement faible de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode. La recherche de nouveaux électrocatalyseurs plus actifs pour la réduction de l'oxygène est donc un point important pour le développement des PEMFCs [33].

La réalisation de l'assemblage membrane-électrodes (AME) est un point crucial pour construire un système pile à combustible ayant de bonnes caractéristiques. Le procédé actuellement utilisé consiste à presser à chaud (à 130°C et 35 kg cm⁻²) les structures d'électrode sur la membrane polymère (Nafion®). Cela donne des résultats peu reproductibles (en termes de résistance d'interface), et cela

est difficile à industrialiser.

Les plaques bipolaires, qui séparent les deux électrodes de cellules voisines (une anode d'une cellule, et une cathode de l'autre), ont un triple rôle :

- assurer la conductivité électronique entre 2 cellules voisines,
- permettre la distribution des réactifs aux sites catalytiques des électrodes, et évacuer les produits de réaction,
- assurer la gestion thermique à l'intérieur de la cellule en évacuant l'excès de chaleur.

Les plaques bipolaires sont habituellement fabriquées avec du graphite usiné non poreux ou par emboutissage de plaques métalliques résistantes à la corrosion. Les canaux de distribution sont gravés dans ces plaques. Des mousses métalliques peuvent également être utilisées pour distribuer les réactifs.

3.2 La pile à combustible régénératrice unitaire (URFC) type PEM

Les électrolyseurs et les piles à combustible de type PEM présentent de grandes similitudes (Figure 8). Le cœur de cellule possède la même structure d'assemblage membrane-électrodes. La membrane protonique la plus utilisée reste dans les deux cas le Nafion®. Bien que les réactions soient différentes, l'électrode négative où intervient l'hydrogène présente la même composition à base de platine métallique dispersé sur un support de noir de carbone. En effet le platine catalyse aussi bien la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR – Hydrogen Oxidation Reaction) que la réduction des protons (HER – Hydrogen Evolution Reaction). Seule l'électrode positive à oxygène varie d'un système à l'autre : son potentiel varie fortement d'un mode de fonctionnement à l'autre et les catalyseurs usuellement utilisés sont différents (platine pour la pile à combustible et à base d'iridium pour l'électrolyseur).

Ce rapprochement permet d'envisager des systèmes électrochimiques capables de fonctionner alternativement comme électrolyseur ou comme pile à combustible. Ce type de système est nommé pile à combustible régénératrice (RFC – Regenerative Fuel Cell) [34]. Dans le mode d'électrolyse, le dispositif génère de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'électricité et de l'eau, et dans le mode de pile à combustible il produit de l'électricité et de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène stockés. La pile à combustible régénératrice est donc un dispositif de stockage d'énergie semblable à une batterie rechargeable, avec de l'hydrogène (et éventuellement de l'oxygène) comme moyen de stockage. Contrairement aux systèmes de batterie, la pile à combustible régénératrice sépare les composants de génération de la puissance de ceux du stockage de l'énergie. La puissance de sortie du

Le système est déterminé par la taille du stack de piles à combustible et sa capacité énergétique correspond à la taille du sous-système de stockage de l'hydrogène et de l'oxygène.

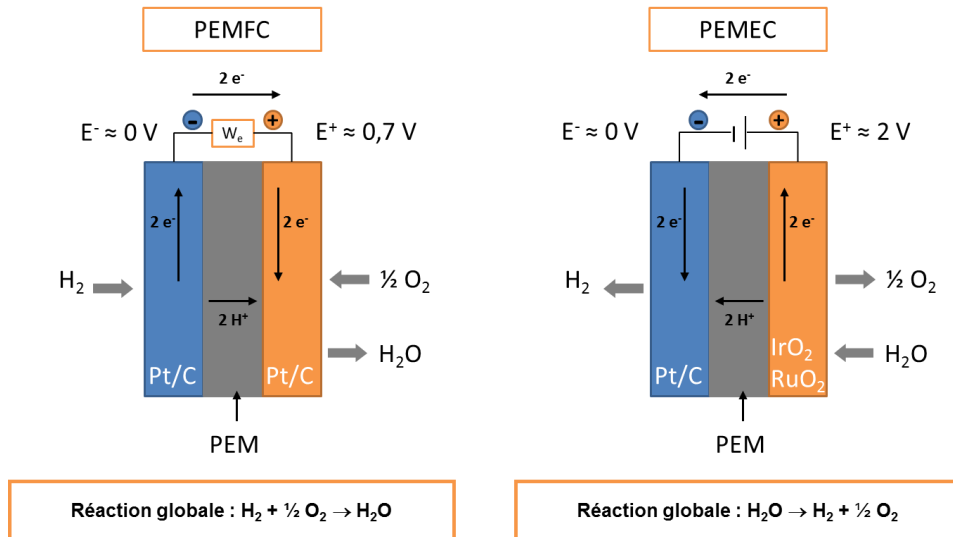


Figure 8 : Représentation schématique d'une PEMFC et d'une PEMEC.

Les fonctions de l'électrolyseur et de la pile à combustible peuvent être intégrées dans un empilement unique de cellules (stack unitaire) ou deux stack distincts (stack discret) peuvent être utilisés (Figure 9). Dans la pile à combustible régénératrice unitaire (URFC), les deux fonctions de l'électrolyseur et de la pile à combustible sont réalisées dans un stack unique qui peut fonctionner alternativement dans chaque mode.

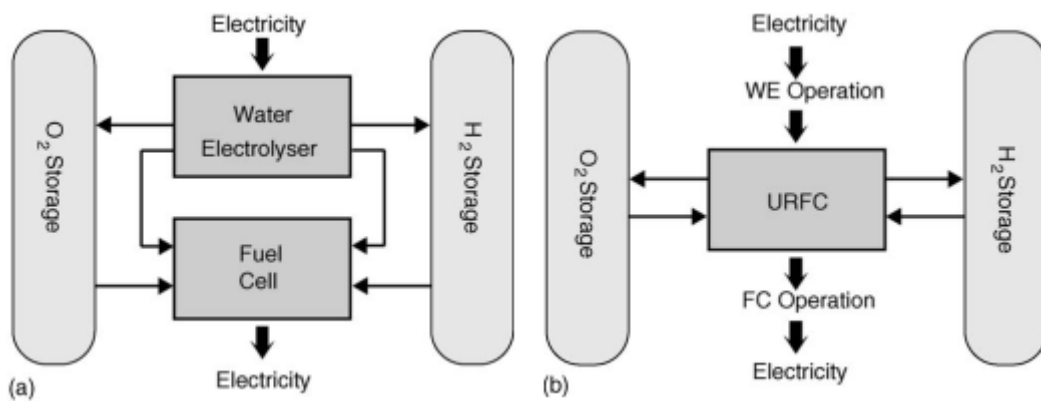


Figure 9 : Schéma de principe d'un système de pile à combustible régénératrice H₂/O₂ : (a) RFC – Regenerative Fuel Cell ; (b) URFC – Unitized Regenerative Fuel Cell [34].

Les électrolyseurs et piles à combustible type PEM sont des technologies matures. Ce n'est pas le cas des URFCs qui sont au stade de la recherche et requièrent encore de nombreuses optimisations avant leur possible commercialisation [35].

Dans une conception typique d'une URFC, chaque électrode est toujours en contact avec le même gaz, hydrogène ou oxygène, et la polarisation électrique de la cellule est inversée lorsque le système change de mode de fonctionnement. Par conséquent, si l'appareil fonctionne comme un électrolyseur, l'électrode à oxygène est l'anode (pôle +) et l'électrode à hydrogène est la cathode (pôle -). Si l'appareil fonctionne comme une pile à combustible, l'électrode à oxygène est la cathode (pôle +) et l'électrode à hydrogène est l'anode (pôle -). Il est donc important, lors de la conception des électrodes pour URFCs, que les deux électrodes soient conçues de telle façon qu'elles ne se dégradent pas lorsqu'elles sont utilisées dans un environnement oxydant.

Une autre approche [36, 37] consiste à utiliser une électrode comme anode quel que soit le mode de fonctionnement et la deuxième électrode conservera de la même manière son rôle de cathode. Ainsi, la cathode sera en contact avec l'oxygène en mode pile à combustible (pôle +) et avec l'hydrogène en mode électrolyseur (pôle -). Et inversement pour l'anode, elle sera le pôle positif en contact avec l'oxygène en mode électrolyseur et elle deviendra le pôle négatif en contact avec l'hydrogène en mode pile à combustible (Figure 10).

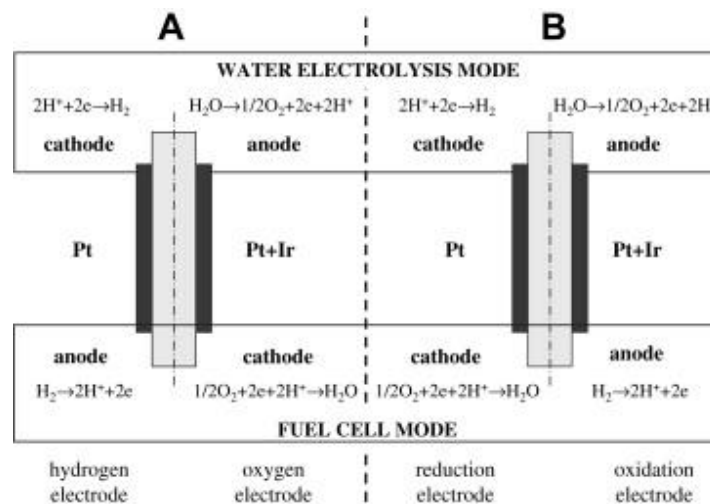


Figure 10 : Représentation des deux types d'URFCs. (A) Electrodes réversibles à hydrogène et oxygène ; (B) Electrodes à fonction redox fixe : électrode à oxydation et à réduction [36].

Ce deuxième type d'URFC rend la gestion des gaz plus difficile et impose des précautions supplémentaires, telles que des purges complètes entre chaque changement de mode, pour ne pas obtenir de mélanges oxygène – hydrogène potentiellement explosifs. La suite de cette étude se concentrera sur la configuration (A) à électrodes réversibles (Figure 10).

L'utilisation d'un stack unitaire est très intéressante pour des raisons de compacité et de coût du système mais il n'est alors plus possible de gérer des puissances de charge et de décharge très différentes. Par ailleurs, la conception d'une électrode d'électrolyseur est fondamentalement différente de la conception d'une électrode de pile à combustible. Alors que l'anode de l'électrolyseur (électrode à oxygène) est généralement conçue pour être noyée, la cathode de la pile à combustible (électrode à oxygène) doit repousser l'eau. Le fonctionnement avec de l'oxygène pur d'une électrode noyée ou partiellement noyée peut être possible, en particulier à pression élevée, mais le fonctionnement avec de l'air peut engendrer des limitations sévères dues au transport de matière, même à de très faibles densités de courant. De ce fait, la conception d'une URFC peut être plus facile pour les applications où l'oxygène est stocké et utilisé, tandis que des unités discrètes peuvent être un meilleur choix lorsque l'air est utilisé dans le mode de fonctionnement en pile à combustible.

La principale difficulté concernant le développement du cœur de cellule d'une URFC apparaît être la conception de l'électrode à oxygène. Comme le souligne la figure 8, l'électrode à hydrogène est similaire pour les deux modes de fonctionnement, mais l'électrode à oxygène diffère par sa composition, que ce soit au niveau de l'électrocatalyseur ou de la couche de diffusion. Pour rendre l'URFC compétitive, il est impératif de concevoir une électrode bifonctionnelle à oxygène (BOE – Bifunctional Oxygen Electrode) capable de catalyser aussi bien l'OER que l'ORR.

4. Matériaux d'électrodes et conception d'une électrode bifonctionnelle à oxygène

Deux problèmes sont rencontrés lors de la conception des structures d'électrodes pour les systèmes URFC, notamment pour l'électrode à oxygène. Pour les piles à combustible PEM, du papier carboné ou un tissu de carbone très hydrophobes sont généralement adoptés comme matériaux de la couche de diffusion de gaz (GDL) de l'électrode, tandis que la couche catalytique (CL) utilise des charbons actifs (e.g. carbone Vulcan XC-72) comme support des catalyseurs (Figure 11). Cependant, ils ne peuvent pas être utilisés comme GDL dans une URFC pour les deux raisons suivantes : premièrement, les matériaux carbonés ont tendance à se corroder aux potentiels élevés de l'électrode à oxygène lors du fonctionnement en électrolyseur ; deuxièmement, les GDL doivent assurer un bon équilibre entre les propriétés hydrophobes et hydrophiles à la fois pour la pile à combustible et pour l'électrolyse de l'eau. D'une part, le fonctionnement en pile à combustible exige que la GDL de l'électrode à oxygène ait des propriétés hydrophobes pour empêcher le noyage des canaux, et d'autre part, l'électrolyse de l'eau exige que la GDL ait des propriétés hydrophiles pour alimenter en eau l'électrode à oxygène [38].

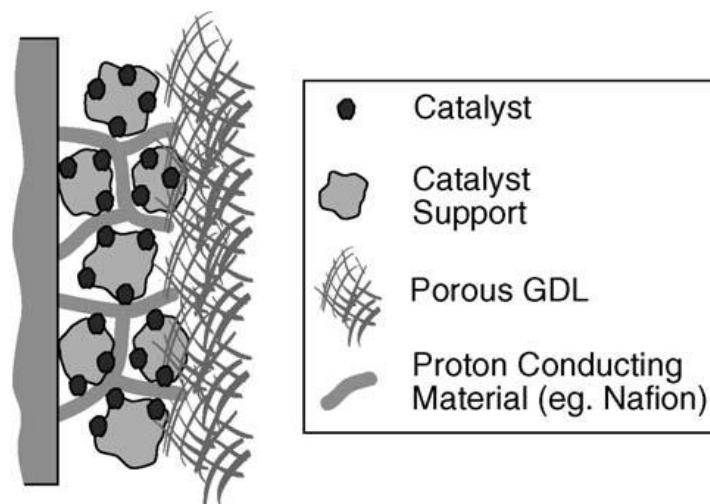


Figure 11 : Schéma d'une interface membrane-électrode typique dans une URFC [34].

Une autre limitation intervient lors du choix de l'électrocatalyseur. En effet, celui-ci doit permettre la catalyse de l'OER et de l'ORR avec les plus petites surtensions possible. Une solution est de mélanger un catalyseur de l'OER avec un catalyseur de l'ORR. En outre, une électrode efficace doit avoir chaque particule de catalyseur en contact avec au moins une autre particule de conducteur électronique de sorte qu'un chemin électronique continu vers le collecteur de courant électrique existe. Elle contient

également un réseau ionique continu reliant chaque particule de catalyseur à la membrane (Figure 11) pour assurer le transfert des protons vers/depuis la membrane. Du Nafion® en solution est généralement appliqué sur la couche catalytique pour assurer cette conductivité ionique. Les matériaux envisagés pour répondre à ces problématiques sont détaillés dans les parties suivantes.

4.1 Les couches de diffusion de gaz (GDL)

Il est essentiel de développer une couche de diffusion de gaz en matériau poreux pour assurer une distribution uniforme et l'évacuation des gaz réactifs et de l'eau dans toute la structure de l'électrode. Toutes les surfaces de la membrane et des catalyseurs sont ainsi en contact avec les réactifs. Le matériau doit également être conducteur afin d'assurer un contact électrique ininterrompu entre le collecteur de courant et les électrodes. Dans les piles à combustible PEM conventionnelles, ceci est communément réalisé par une structure poreuse de carbone, usuellement du papier carbone ou du tissu de carbone. Sur ce substrat carboné, appelé GDB (Gaz Diffusion Backing), est généralement déposée une couche microporeuse (MPL) constituée d'un mélange de charbon actif et de PTFE afin de contrôler l'hydrophobicité de la GDL (Figure 12).

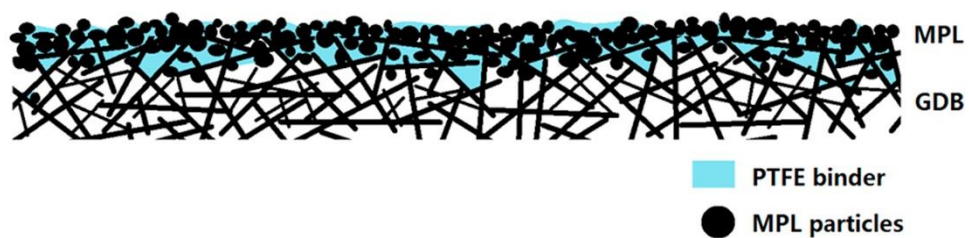
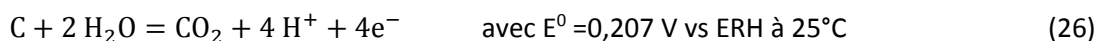


Figure 12 : Représentation d'une GDL.

Ceci n'est cependant pas adapté pour une utilisation à long terme dans une structure d'électrode URFC par suite de l'oxydation du carbone au cours de l'électrolyse de l'eau selon l'équation (26) :



Même si la vitesse d'oxydation est faible, sur un temps d'utilisation long, suffisamment de carbone aura été consommé, diminuant ainsi les contacts électriques dans l'AME et favorisant la perte de particules catalytiques par détachement, et donc affectant les performances de la cellule. La couche de diffusion de gaz d'une URFC est donc généralement constituée d'un tissu métallique, d'une feuille de métal perforée ou d'une mousse métallique. Cependant, des études s'intéressent également à la protection des GDL en carbone pour poursuivre leur utilisation dans les URFC. Cette protection consiste souvent en une couche d'oxyde d'iridium [39] ou d'iridium métallique [40] supposée capter les espèces oxydantes avant qu'elles n'atteignent la couche de diffusion carbonée.

Dans une PEMFC conventionnelle la GDL est généralement hydrophobe pour permettre l'évacuation de l'eau de la cellule. Dans les URFCs, comme mentionné plus haut, la GDL doit assurer un équilibre approprié entre les propriétés hydrophiles et hydrophobes [38]. Plusieurs méthodes ont été développées pour surmonter ces problèmes en utilisant notamment des électrodes comprenant des structures multicouches complexes [41, 42].

Iloroi et al. [43] ont examiné l'utilisation du titane, qui est un matériau résistant à la corrosion et conducteur électronique dans des environnements très anodiques et hautement acides, comme la GDB des URFCs. Dans cette étude, plusieurs GDBs de titane recouvertes de différentes quantités de PTFE hydrophobe ont été préparées et testées. L'étude a révélé que le contenu hydrophobe de la GDL hydrogène n'a pas d'effet sur la performance de la cellule, tandis que la quantité de PTFE de la GDL oxygène a modifié les performances de l'URFC de manière significative. Plus récemment Ito et al. [44] ont étudié la dispersion d'une couche de PTFE sur des feutres de titane et l'effet de cette GDL modifiée sur les performances de l'URFC.

4.2 Les supports de catalyseur

L'importance du support de catalyseur n'est plus à démontrer. Typiquement, un support fournit une surface physique pour la dispersion de petites particules métalliques, ce qui est nécessaire pour obtenir une grande surface spécifique. Un bon support de catalyseur respecte les propriétés suivantes :

- Surface spécifique élevée pour assurer la dispersion du catalyseur
- Conductivité électronique élevée pour assurer le transport des électrons entre le catalyseur et la couche de diffusion
- Stabilité électrochimique, notamment résistance à l'oxydation
- Stabilité chimique, notamment en milieu acide
- Stabilité thermique

Dans les PEMFC, le carbone est généralement utilisé comme support conducteur car il est neutre vis-à-vis des réactions d'oxydo-réduction intervenant dans la cellule et il présente peu d'interactions avec les particules métalliques supportées [45, 46]. Le carbone en tant que support a été introduit principalement afin de réduire les charges en métaux nobles à l'intérieur des cellules. Les charges ont effectivement été réduites d'environ 7 mg.cm⁻² à 0.1-0.2 mg cm⁻² dans les piles à combustible hydrogène / oxygène de type PEM [47]. Différentes formes de matériaux carbonés sont utilisables [48], la plus commune est le carbone Vulcan XC72 qui se présente sous la forme de nanosphères d'environ 50 nm de diamètre et possède une surface spécifique de l'ordre de 250 m².g⁻¹. Cependant, l'oxydation

du carbone (Eq 26) à la cathode de la pile à combustible limite la durée de vie pratique du catalyseur supporté : les particules métalliques supportées se détachent et s'agglomèrent, réduisant la surface de catalyseur. Des potentiels élevés à l'électrode à oxygène des URFCs fonctionnant en mode électrolyseur conduisent à une corrosion d'autant plus rapide du carbone.

Des travaux ont été rapportés sur l'utilisation de supports non carbonés dans les PEMFC afin d'améliorer la durabilité du catalyseur [49]. Les alternatives proposées sont généralement des céramiques de type oxyde, carbure ou nitrure. Les dérivés du titane ont été extensivement étudiés, et notamment le dioxyde de titane, TiO_2 , qui est peu coûteux et présente une excellente résistance à la corrosion. Cependant l'oxyde stœchiométrique n'est pas conducteur, la présence de Ti^{3+} est nécessaire pour observer une conductivité de type métallique. Pour cela, il faut créer des lacunes en oxygène ou procéder au dopage de l'oxyde par d'autres éléments.

L'oxyde sous-stœchiométrique est métastable et forme des phases dites de Magnéli [50] qui peuvent s'écrire sous la forme $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec n entier strictement supérieur à 3. La phase d'ordre 4, Ti_4O_7 , est réputée pour présenter la plus grande conductivité électronique. Ces phases étaient commercialisées sous la forme d'un mélange des phases d'ordre 4 à 10 sous le nom Ebonex. Les propriétés de support de catalyseur de ces matériaux ont été évaluées à de nombreuses reprises [51-62], principalement comme support de platine pour l'ORR. Plusieurs difficultés ont été rencontrées avec ces matériaux. Premièrement, ils sont généralement élaborés par traitement réducteur de TiO_2 à haute température et leur surface spécifique est par conséquent très réduite : de l'ordre de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [56]. Deuxièmement, leur stabilité électrochimique est réduite en milieu fortement oxydant et à potentiel élevé : dans les conditions de dégagement de l'oxygène au-dessus de 1,6 V vs ERH dans une solution H_2SO_4 0,5 M, une perte progressive de courant est observée [61]. Cela s'explique par l'oxydation en surface du composé sous-stœchiométrique jusqu'à sa forme stœchiométrique TiO_2 qui est non conductrice et empêche le transfert d'électrons entre le catalyseur et le reste de l'électrode.

L'autre approche pour rendre conducteur l'oxyde de titane consiste à le doper avec d'autres éléments. Le plus couramment étudié est le niobium [61, 63-71], quelques études ont également été réalisées avec un dopage au tantale [63, 72]. Ces matériaux peuvent être préparés avec des procédés qui ne requièrent pas de traitement thermique important. Des surfaces spécifiques intéressantes pour la dispersion de catalyseur ont été relevées : de l'ordre de $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [71] voire même $175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [72]. Le taux de dopage varie de 10 à 25% molaire. La conductivité a été mesurée à $1,11 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{Ti}_{0,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_2$ [70]. De la même façon que pour les oxydes sous stœchiométriques, la durabilité semble meilleure que celle des supports carbonés, mais une perte de conductivité progressive est observée.

Elle peut être attribuée à la migration de l'élément dopant à la surface des particules, ce qui conduit à un retour au TiO_2 non conducteur.

Toujours basé sur le titane, le nitrure de titane, TiN , est également le sujet de nombreuses études récentes [73-82]. En effet, il est résistant à la corrosion et sa conductivité électronique est élevée : $4,0 \text{ S.cm}^{-1}$ contre $1,2 \text{ S.cm}^{-1}$ pour du noir de carbone [49]. Ces propriétés en font un excellent candidat de support de catalyseur. Avasarala et al. [74] ont réalisé une étude détaillée de la durabilité de catalyseurs de type Pt/TiN avec des particules de TiN de 20 nm de diamètre présentant une surface spécifique de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ils ont conclu que le catalyseur se dégradait uniquement par des mécanismes d'agglomération de particules de platine, tandis que les catalyseurs classiques de type Pt/C se dégradent également par corrosion du support. Yang et al. [81] ont étudié l'effet de la forte interaction métal-support causée par le nitrure de titane sur le platine. Ils ont montré que le support TiN provoque un changement dans la structure électronique du platine métallique et cela induit de meilleures activités catalytiques vis-à-vis de l'ORR. Ils ont cependant relevé de faibles conductivités pour leurs échantillons de TiN . En effet, la valeur de conductivité donnée plus haut ($4,0 \text{ S.cm}^{-1}$) est valable pour un échantillon massif, cette valeur doit être inférieure dans le cas d'un solide fortement divisé. Pour contourner ce problème, ils ont ajouté du noir de carbone à leur encre catalytique pour assurer la conductivité de la couche catalytique. Cet ajout de matériaux conducteurs pour palier à la conductivité insuffisante du support TiN peut être retrouvé dans l'étude de Shintani et al. [80]. Ils ont utilisé du noir d'acétylène comme particules conductrices pour assurer la conductivité dans l'ensemble de l'électrode par un phénomène de percolation électronique. Enfin, Zhang et al. [83] ont montré que les fonctions Ti-OH qui se forment à la surface du nitrure de titane aident à éliminer le monoxyde de carbone adsorbé sur le platine, ce qui limite grandement l'empoisonnement au CO auquel les catalyseurs à base de platine sont très sensibles.

Les carbures et carbonitrides de titane, TiC et TiCN , ont des propriétés proches de TiN et ont gagné de l'intérêt comme potentiels supports de catalyseurs [82, 84-89]. Leur conductivité électronique est souvent liée à la proportion de carbone libre dans leur structure. Ces types de support peuvent donc s'avérer bien plus sensibles à l'oxydation que le nitrure de titane.

Les supports à base de titane sont très fréquemment rencontrés dans la littérature. Quelques alternatives sont toutefois étudiées. Le carbure de tungstène, WC , est conducteur et présente une très grande résistance chimique [49, 90]. Mais il est sensible à l'oxydation. L'oxyde d'étain, SnO_2 , a souvent été envisagé comme support, mais il est peu stable et est souvent dopé. L'ATO (Antimony Tin Oxide) – l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine – a donné des résultats encourageants comme support de catalyseur pour les applications PEMEC [91] et URFC [92].

Les oxydes de ruthénium et d'iridium font partie des rares oxydes présentant naturellement une conductivité de type métallique sans dopage. Comme il s'agit d'oxydes stœchiométriques, ils ne sont pas sensibles à l'oxydation. Ils apparaissent être d'excellents candidats comme support de catalyseurs. Mais ils sont excessivement coûteux pour être envisagés uniquement dans cette optique. Comme nous le verrons dans la partie suivante (4.3), ce sont d'excellents catalyseurs pour l'OER. Leur utilisation comme support peut alors être envisagée s'ils jouent également le rôle de catalyseur. Pour réduire leur coût mais conserver leurs propriétés intéressantes, Patru et al. [93] ont utilisé un oxyde mixte d'iridium et de titane commercialisé par Umicore comme support de platine pour une application PEMFC. Cet oxyde mixte doit contenir suffisamment d'oxyde d'iridium pour assurer la conductivité électronique et l'oxyde de titane permet d'accroître la surface de support à moindre coût. Cette approche est tout à fait envisageable pour une application URFC.

4.3 Les électrocatalyseurs

Le rôle d'un électrocatalyseur est de catalyser une réaction électrochimique. Il s'agit souvent de métaux, les métaux nobles en particulier présentent des propriétés très intéressantes dans ce domaine. Il s'agit ici de catalyse hétérogène et il est alors primordial de maximiser la surface de catalyseur pour obtenir une activité catalytique élevée. Comme nous l'avons vu précédemment, des supports sont utilisés pour disperser ces catalyseurs et éviter leur agglomération. L'électrocatalyseur consistera souvent en une dispersion de nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre.

4.3.1 Pour l'électrode à hydrogène

Il y a eu de nombreuses études sur les électrocatalyseurs pour les URFCs. La majorité d'entre elles se concentrent sur le développement d'un catalyseur approprié pour l'électrode à oxygène et examinent brièvement la conception de l'électrode à hydrogène [94-98].

Cela résulte de la cinétique favorable des réactions d'oxydation et de dégagement de l'hydrogène sur le platine, qui est connu pour être l'un des meilleurs catalyseurs de l'électrode à hydrogène [99], si bien que de fortes densités de courant sont obtenues à des surtensions faibles. Il n'y a pas de limitation par le transport de matière et le seul problème de l'électrode à hydrogène est sa sensibilité à l'empoisonnement [100].

4.3.2 Pour l'électrode à oxygène

Le choix de l'électrocatalyseur est une étape importante du développement d'une électrode à oxygène. Nous verrons dans un premier temps quels sont les meilleurs catalyseurs pour l'ORR d'une part et pour l'OER d'autre part. Dans un deuxième temps, nous analyserons les catalyseurs bi-fonctionnels proposés dans la littérature.

4.3.2.1 Catalyseur pour l'ORR

Le catalyseur de choix pour l'ORR reste le platine [101]. Ses alliages avec notamment le palladium [102] ou des métaux de transition tels que le fer [103], le cobalt, le nickel, ou encore le cuivre [104], conduisent à de légers gains d'activité vis-à-vis de l'ORR par rapport au platine seul.

4.3.2.2 Catalyseur pour l'OER

Le ruthénium et l'iridium sont reconnus pour être les métaux présentant les meilleures activités catalytiques vis-à-vis de l'OER [105]. Ils sont d'autant plus efficaces sous leur forme d'oxyde IrO_2 et RuO_2 [106]. RuO_2 est reconnu pour son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'OER, mais il s'avère peu stable. En revanche, IrO_2 présente une activité moindre mais est nettement plus stable [107]. De nombreuses études s'intéressent de près à ces deux oxydes et en particulier à leur mélange dans des structures plus ou moins complexes afin de profiter de la stabilité d' IrO_2 et de l'activité catalytique de RuO_2 [108-112].

4.3.2.3 Catalyseur bi-fonctionnel

Les catalyseurs les plus utilisés pour l'électrode bi-fonctionnelle à oxygène reposent sur des combinaisons de métaux nobles, en particulier du platine, de l'iridium et du ruthénium, ainsi que leurs oxydes [113]. Plusieurs études ont été menées pour déterminer la meilleure combinaison de catalyseurs pour la BOE. Chen et al. [114] ont examiné 715 combinaisons différentes de cinq éléments (Pt, Ru, Os, Ir et Rh) pour évaluer leur activité et leur stabilité en tant que catalyseur bi-fonctionnel. Ils ont déterminé que la zone pauvre en iridium du ternaire Pt-Ru-Ir présente les plus hautes activités catalytiques vis-à-vis de l'OER et de l'ORR tout en conservant une résistance à la corrosion convenable. Leur composition la plus efficace est $\text{Pt}_{4,5}\text{Ru}_4\text{Ir}_{0,5}$ est plus performante qu'un classique mélange Pt-Ir. Rivas et al. [115] aboutissent aux mêmes conclusions. En revanche, Yim et al. [116,117] ont obtenu des résultats contradictoires en comparant les propriétés catalytiques de Pt, Pt-Ir, Pt-Ru, Pt-Ru-Ir, Pt-RuO₂

et Pt-IrO₂. En effet, ils ont trouvé que le platine seul est le plus efficace en mode pile à combustible tandis que Pt-Ir et Pt-IrO₂ sont les plus performants en mode électrolyseur. De plus, concernant Pt_{4,5}Ru₄Ir_{0,5}, il présente un comportement similaire à Pt-Ru dans cette étude. Ils ont cependant en commun le fait que le ruthénium et ses oxydes sont instables dans les conditions opératoires de la BOE [118]. Cela explique le grand nombre d'études de catalyseurs bi-fonctionnels orientées vers Pt-Ir et Pt-IrO₂ [119-125].

4.4 Etude de cas d'une électrode bifonctionnelle à oxygène (BOE)

Une électrode à oxygène bi-fonctionnelle novatrice composée d'électrocatalyseurs (Pt/TiO₂ et Ir/TiO₂) supportés sur de l'oxyde de titane et d'une GDL résistante à la corrosion a été développée par Huang et al. pour des applications aux URFCs [120]. La GDL résistante à la corrosion est constituée d'un substrat de carbone conventionnel et d'une couche microporeuse protectrice (MPL) de nitrure de titane sur lequel est dispersé de l'iridium (Ir-TiN). Parmi les différentes compositions préparées de Pt-Ir, le catalyseur Pt₈₅Ir₁₅ (avec un rapport pondéral Pt / Ir de 85/15) a montré l'activité catalytique la plus élevée vis-à-vis de l'ORR et de l'OER.

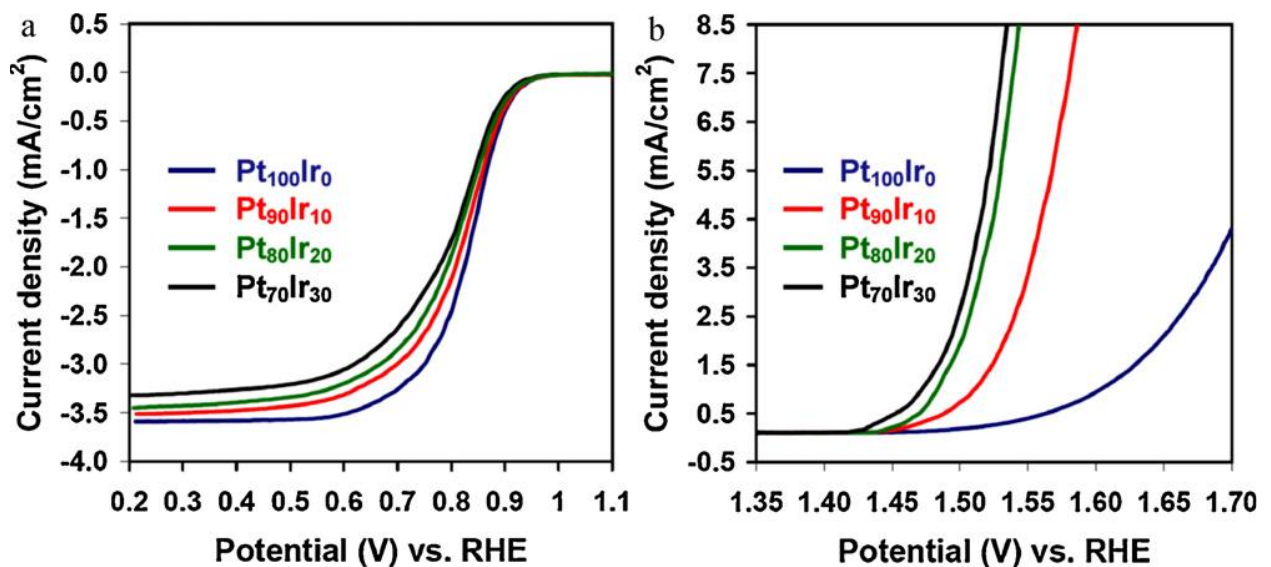


Figure 13 : Courbes de polarisation $j(E)$ en fonction de la composition Pt-Ir pour les électrocatalyseurs Pt-Ir/TiO₂ à température ambiante dans une solution H₂SO₄ 0,5 M avec une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹ et une vitesse de rotation de l'électrode de 900 tours par minute 90 et 100 μg cm⁻² de catalyseurs pour l'ORR (a) et l'OER (b), respectivement.

La figure 13a montre les courbes de polarisation de l'ORR pour les différentes compositions de Pt-Ir. L'ORR est une réaction sous contrôle mixte cinétique et diffusionnel dans la zone de potentiels entre 0,95 V et 0,60 V, suivie d'une région où le courant limite de diffusion ($\sim 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$) est observé. De plus, le catalyseur Pt₇₀Ir₃₀ a montré la plus faible activité pour la réduction de l'oxygène en raison de la faible activité du catalyseur Ir pour l'ORR. La figure 13b montre l'activité vis-à-vis de l'OER des catalyseurs Pt-Ir/TiO₂ selon leur composition. Le potentiel du début de l'OER (E_{onset}) pour le catalyseur Pt₁₀₀Ir₀ est d'environ 1,55 V, alors que l' E_{onset} pour le catalyseur Pt₇₀Ir₃₀ est d'environ 130 mV plus négatif que pour le catalyseur pur de Pt. Les études sur l'OER ont montré que parmi les divers catalyseurs composites Pt-Ir/TiO₂, la vitesse de dégagement de l'oxygène augmente de manière significative avec l'augmentation de la teneur en Ir jusqu'à 30% en masse.

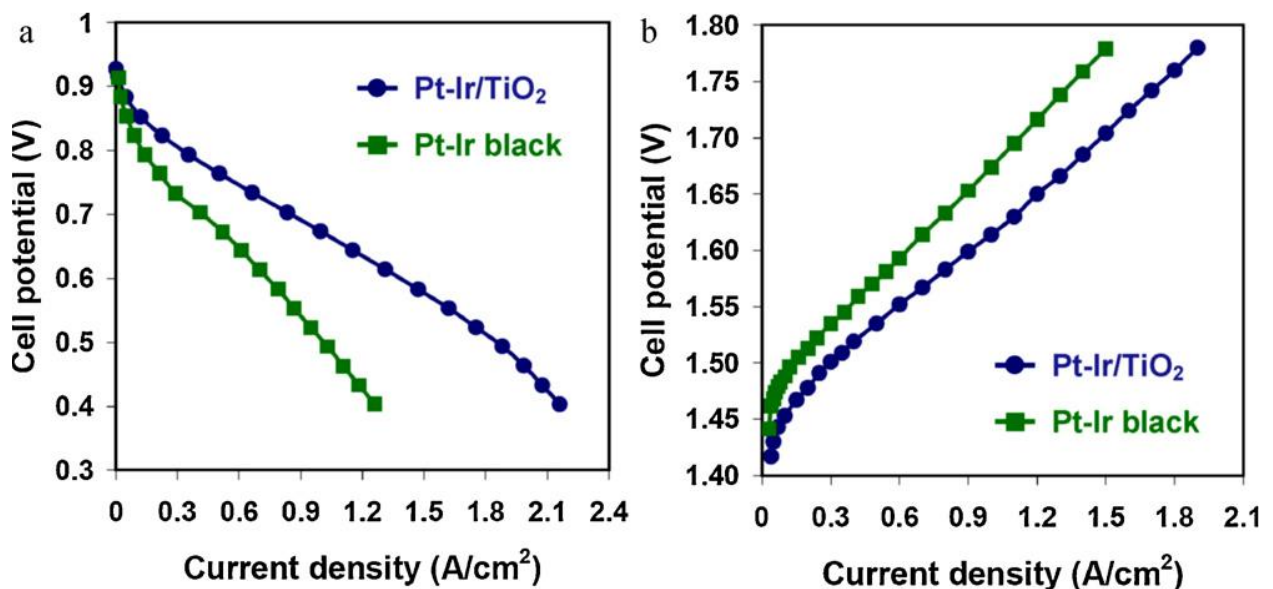


Figure 14 : Courbes de polarisation d'une pile à combustible PEM (a) et d'un électrolyseur de l'eau (b) avec des catalyseurs bi-fonctionnels pour l'électrode à oxygène : Pt-Ir/TiO₂ et noir de Pt-Ir. Charge en catalyseurs: 0,5 mg_{Pt} cm⁻² à l'électrode à hydrogène ; 1,0 mg_{Pt-Ir} cm⁻² (Pt/Ir = 85/15) à l'électrode à oxygène) ; débits H₂ et O₂: 150 mL min⁻¹, H₂O: 20 mL min⁻¹; humidité: 100% RH; température: 80°C.

La figure 14 montre les courbes de polarisation de l'URFC utilisant des catalyseurs Pt-Ir/TiO₂ supportés et des noirs de Pt-Ir non supportés comme catalyseurs bi-fonctionnels de l'électrode à oxygène. Dans le mode de fonctionnement en pile à combustible (Fig.14a), l'électrocatalyseur Pt-Ir/TiO₂ conduit à des densités de courant de 1,38 A.cm⁻² à 0,60 V et une densité de puissance maximum de 0,93 W.cm⁻². Les performances obtenues avec l'électrode de noir de Pt-Ir sont beaucoup plus faibles en raison des particules de catalyseur plus grandes et agglomérées pour les catalyseurs non supportés. Une densité

de courant de de $0,74 \text{ A.cm}^{-2}$ à $0,6 \text{ V}$ est obtenue, ce qui est à peu près la moitié de celle obtenue lors de l'utilisation de Pt-Ir/TiO₂ en tant que catalyseur. Dans le mode électrolyseur de l'eau (Figure 14b), les performances des catalyseurs supportés Pt-Ir/TiO₂ sont supérieures à celles obtenues avec le noir de Pt-Ir non supporté. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour les catalyseurs bi-fonctionnels noirs de Pt/Ir rapportés dans la littérature [36, 37]. Avec l'augmentation de la densité de courant de fonctionnement, la différence de la tension de cellule entre les catalyseurs supportés et non supportés à une densité de courant donnée a également augmenté.

Les résultats des tests en URFC ont montré que le rendement global de la conversion d'énergie (ϵ_{global}) avec des catalyseurs supportés Pt-Ir/TiO₂ (soit 42%) était significativement plus élevé que celui avec des noirs de Pt-Ir non supportés (soit 30%). Le support TiO₂ fournit des grandes surfaces pour la dispersion uniforme des particules de catalyseur. L'augmentation des performances de l'URFC a été attribuée à la dispersion uniforme et à une meilleure utilisation des catalyseurs de métaux nobles. De plus, la stabilité des performances en cyclage de l'URFC a été significativement améliorée par l'utilisation de couches protectrices d'Ir-TiN, ce qui supprime quasiment la corrosion du substrat carboné de la GDL en particulier au cours de l'électrolyse de l'eau. Nous pouvons cependant émettre des réserves concernant le support TiO₂ qui n'est pas conducteur électronique. Ce type de support devrait conduire à de fortes chutes ohmiques qui ne sont pas observées lors de cette étude. Le taux de charge important (60_w%) en platine sur le support et la MPL constituée de nitrure de titane et d'iridium métallique apparaissent être suffisants pour assurer le transfert d'électrons du catalyseur au collecteur de courant.

5. Production d'hydrogène par électrolyse de composés organiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la consommation électrique des électrolyseurs alimentés en eau reste bien supérieure à l'énergie théorique de $2,7 \text{ kWh.Nm}^{-3}$ associée à la tension thermodynamique de $1,23 \text{ V}$: généralement 4 à 6 kWh.Nm^{-3} correspondant à des tensions d'électrolyse de $1,5$ à 2 V . Cela est principalement dû à la cinétique lente de l'OER qui conduit à une importante surtension anodique. Outre cette surconsommation électrique, le potentiel élevé de l'électrode à oxygène a un impact négatif sur sa durabilité. En effet, ce milieu très oxydant accélère la dégradation des matériaux constituant l'électrode, même lorsque ceux-ci s'avèrent résistants à l'oxydation. Cela est d'autant plus vrai pour une URFC et son électrode à oxygène qui contient du platine et présente une conception plus complexe.

La tension de cellule élevée de l'électrolyseur est donc pénalisante vis-à-vis de la consommation énergétique et de la durabilité. Plusieurs solutions sont envisageables pour réduire cette tension de cellule. Augmenter la température du système en est une. Mais la technologie PEM reste limitée par l'utilisation d'une membrane qui doit conserver un niveau d'hydratation suffisant pour assurer sa conductivité ionique. Il est donc difficile de dépasser 80 à 100°C sur des cellules utilisant des membranes de type Nafion. Concevoir la cellule de telle sorte que sa résistance globale soit la plus faible possible permet de minimiser la contribution de la chute ohmique dans la tension de cellule. Une autre approche consiste à réduire la surtension anodique en optimisant l'électrocatalyseur pour l'OER. Ceci sera présenté dans le chapitre 3, mais comme nous le verrons ces optimisations ne permettent de gagner que quelques dizaines de millivolts sur la surtension anodique et par conséquent sur la tension de cellule. Ce gain est certes bénéfique mais son impact sur la consommation électrique et la dégradation reste limité. Une dernière approche, plus radicale, consiste à utiliser une source d'hydrogène autre que l'eau.

5.1 Les composés organiques sources d'hydrogène

Des composés organiques riches en hydrogène peuvent conduire à la génération d'hydrogène pur par leur reformage, notamment par voie électrochimique [126-128]. Idéalement, ces composés pourraient être issus de la biomasse pour réduire l'impact environnemental de l'hydrogène produit. Les acides carboxyliques, les alcools et les sucres peuvent être considérés comme des sources d'hydrogène. Dans cette optique, l'acide formique [129-130], le méthanol [131-138], l'éthanol [139-140], le glycérol [141-142] et le glucose [143] ont déjà été l'objet d'études approfondies. L'intérêt de ces composés

organiques pour la production d'hydrogène par électrolyse vient de leur potentiel standard très faible. Il est souvent proche de 0 V vs ESH tandis que celui de l'eau vaut 1,23 V vs ESH. Cela conduit à des tensions de cellule inférieures lors de leur décomposition par oxydation électrochimique par rapport à l'électrolyse de l'eau. Cependant, de la même façon qu'avec l'eau, de fortes surtensions d'oxydation sont observables en fonctionnement et requièrent l'emploi d'un électrocatalyseur optimisé pour leur oxydation afin de réduire ces surtensions (Figure 15).

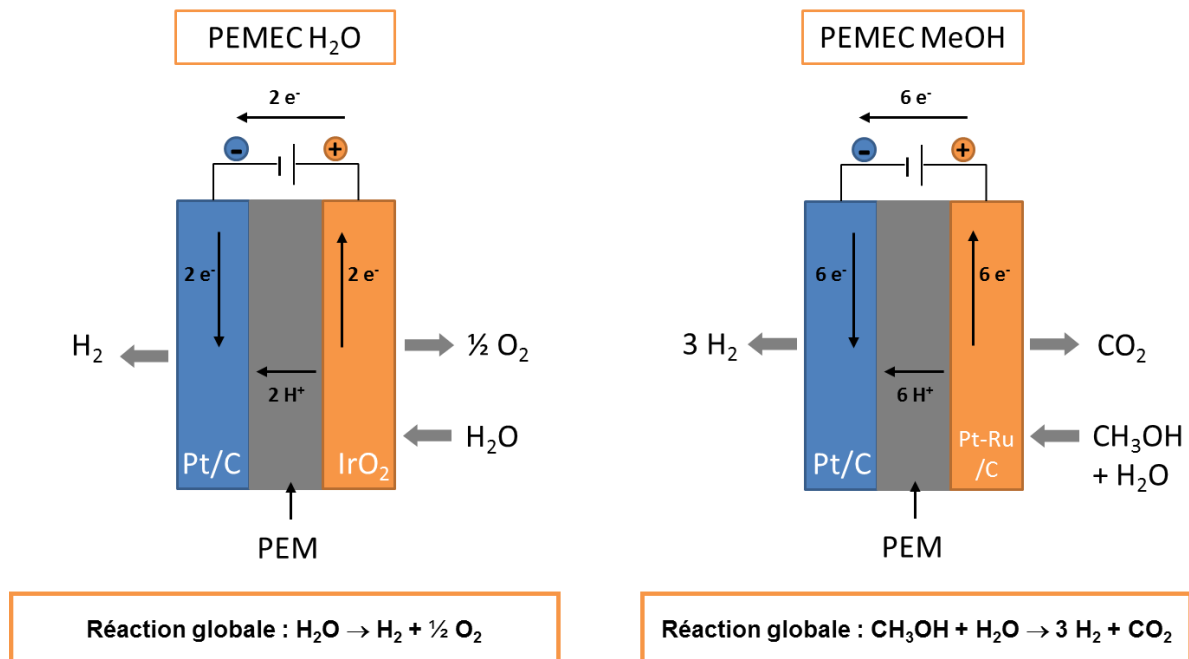


Figure 15 : Représentation schématique d'une PEMEC alimentée en eau et d'une PEMEC alimentée en méthanol. La conception est similaire, seul l'électrocatalyseur change.

L'oxydation électrochimique de certains de ces composés est étudiée depuis de nombreuses années pour leurs applications dans les piles à oxydation directe (DOFC – Direct Oxydation Fuel Cell), en particulier le méthanol pour la DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) et l'éthanol pour la DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell). Les progrès réalisés dans la conception d'une DMFC sont par conséquent utiles pour le développement d'un électrolyseur alimenté en méthanol (Figure 16).

Les éthers et polyéthers tels que le diméthyléther (DME), le diméthoxyméthane (DMM) ou encore le triméthoxyméthane (TMM) sont également intéressants pour ces applications. Ils sont issus du méthane ou du méthanol et peuvent être obtenus par la conversion du gaz de synthèse (mélange de CO et H₂). Ce gaz de synthèse peut par ailleurs être obtenu par la pyrolyse ou la gazéification de composés de la biomasse [144-145], si bien que les produits générés ont un impact réduit sur

l'environnement. Leur intérêt réside dans l'absence de liaisons C-C qui rend leur oxydation complète en CO₂ plus aisée que pour les alcools, à l'exception du méthanol. En effet, ces composés ne comportent que des liaisons C-H et C-O qui sont plus faciles à cliver. Parmi ces polyéthers, le DMM, en particulier, peut être produit directement à partir du méthanol [146-147] et son utilisation comme combustible dans une DOFC a déjà été étudiée [148-152]. La suite de cette étude se concentrera davantage sur le méthanol et le DMM.

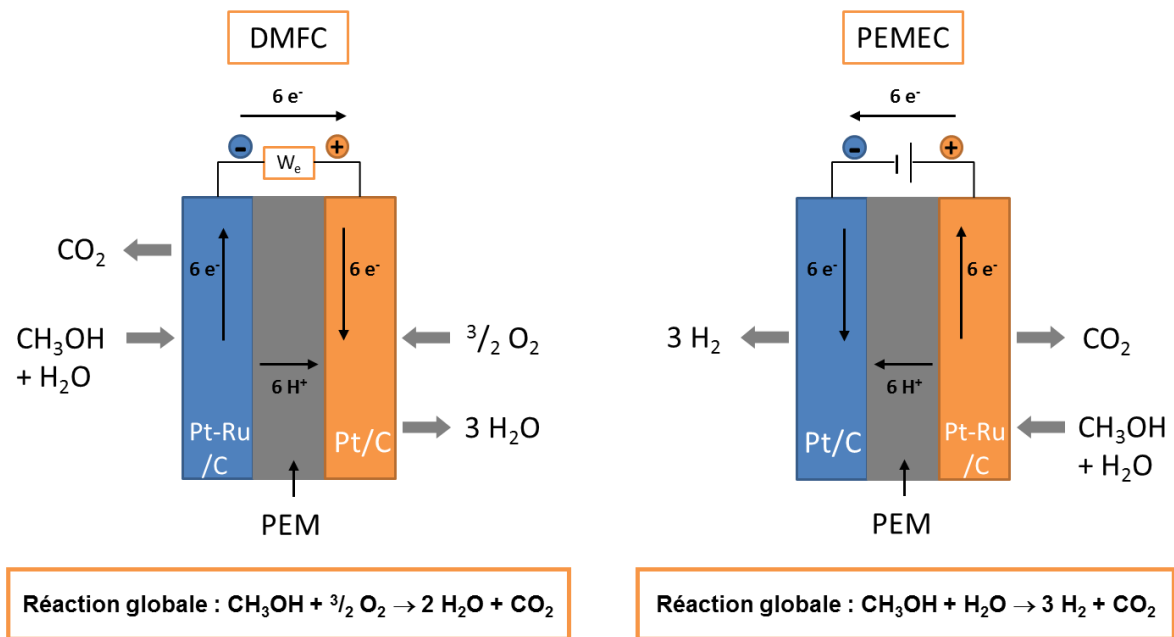


Figure 16 : Représentation schématique d'une DMFC et d'une PEMEC alimentées en méthanol. L'électrocatalyseur anodique permettant l'oxydation du méthanol est le même dans les deux systèmes.

5.2 Considérations thermodynamiques

Considérons dans un premier temps l'oxydation électrochimique du méthanol dans une PEMEC (Figure 15). A l'anode, le méthanol sera oxydé selon la réaction suivante :



Les électrons parcourent le circuit extérieur et les protons traversent la membrane avant d'être réduits à la cathode selon la réaction déjà rencontrée lors de l'étude de l'électrolyse de l'eau :



La réaction globale d'électrolyse est alors :



La réaction (28) est la réaction de vaporeformage du méthanol qui est usuellement réalisée à haute température. Dans l'électrolyseur, cette réaction aura lieu à basse température par voie électrochimique. Les données thermodynamiques standards relatives à la réaction (28) sont les suivantes :

$$\Delta_r H^0 = 131,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r G^0 = 9,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'énergie à apporter pour produire une mole d'hydrogène est donc de $131,5/3 = 43,8 \text{ kJ}$, contre 286 kJ dans le cas de l'électrolyse de l'eau. Le potentiel de l'anode dans les conditions standards vaut :

$$E_a^+ = \frac{\Delta_r G^0}{6F} = 0,016 \text{ V vs ESH}$$

Le potentiel de la cathode à hydrogène étant voisin de 0 V vs ESH , la tension d'électrolyse à l'état standard peut être calculée :

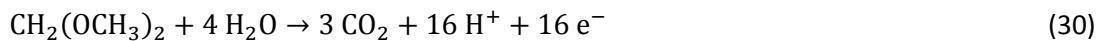
$$U_{\text{cell}}^0 = E_a^+ - E_c^- \approx 0,016 \text{ V}$$

Pour rappel, la tension d'électrolyse de l'eau dans l'état standard est $1,23 \text{ V}$. La tension de cellule théorique pour l'électrolyse du méthanol est donc bien inférieure à celle de l'eau. Nous pouvons nous attendre à une consommation d'énergie moindre pour la production d'hydrogène. L'énergie consommée peut être exprimée en $\text{kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$ en fonction de la tension de cellule :

$$W_e = \frac{I \Delta t}{V_{\text{H}_2}} U_{\text{cell}} = \frac{2F}{3600 V_m \times 10^3} U_{\text{cell}} \approx 2,19 U_{\text{cell}} \text{ en kWh} \cdot \text{Nm}_{\text{H}_2}^{-3} \quad (29)$$

avec $V_m = 24,465 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ le volume molaire (à 25°C et 1 atm) et U_{cell} , la tension de cellule exprimée en V .

L'électrolyse du DMM repose sur les mêmes principes que celle du méthanol. Le DMM est oxydé à l'anode selon la réaction :



Les protons traversent la membrane et sont réduits à la cathode selon la réaction (13). La réaction globale de décomposition électrochimique du DMM en hydrogène et dioxyde de carbone est donc la suivante :



La réaction (31) est, comme pour le méthanol, similaire à la réaction de vaporeformage, mais elle peut se produire à température ambiante. Les données thermodynamiques de la réaction (31) sont :

$$\Delta_r H^0 = 340,6 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r G^0 = -5,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Un apport d'énergie extérieur de $340,6/8 = 42,6$ kJ sera nécessaire pour produire une mole d'hydrogène, contre 286 kJ dans le cas de l'eau. Le potentiel de l'anode vaut :

$$E_a^+ = \frac{\Delta_r G^0}{16F} = -0,004 \text{ V vs ESH}$$

La tension thermodynamique de la décomposition électrochimique du DMM sera par conséquent très faible et même négative :

$$U_{\text{cell}}^0 = E_a^+ - E_c^- \approx -0,004 \text{ V} \approx 0,00 \text{ V}$$

Les données thermodynamiques associées à la décomposition électrochimique du méthanol et du DMM sont résumées dans le tableau 2 avec les données de l'éthanol et de l'eau pour comparaison.

Tableau 2 : Données thermodynamiques associées à la décomposition électrochimique de différents composés dans une PEMEC, avec la tension thermodynamique, l'énergie consommée et la quantité d'hydrogène formé lors de l'oxydation complète de la source d'hydrogène.

	$\Delta_r G^0$ / kJ.mol ⁻¹	$\Delta_r H^0$ / kJ.mol ⁻¹	$E^0_{\text{Thermodynamique}}$ / V	W_e^0 / kWh.Nm ⁻³	n H ₂ / mol
Eau	237,2	285,8	1,229	2,695	1
Méthanol	9,3	131,5	0,016	0,035	3
Ethanol	97,6	348,0	0,084	0,184	6
DMM	-5,6	340,6	0,00	0,00	8

A partir de considérations purement thermodynamiques, la production d'hydrogène par électrolyse paraît bien moins consommatrice en énergie électrique lorsque la source d'hydrogène est un composé organique et non l'eau. Il est cependant nécessaire de prendre en compte la cinétique des réactions électrochimiques et les surtensions qui y sont associées afin de s'en assurer.

5.3 Considérations cinétiques

La thermodynamique est largement favorable pour l'oxydation de ces composés organiques. Mais les limitations cinétiques rencontrées pour l'électrolyse de l'eau le sont également pour l'électrolyse de composés organiques. En effet, la cinétique du couple O_2/H_2O est lente et une importante surtension anodique est observée en fonctionnement. Il en est de même pour les composés organiques considérés et la tension de cellule en fonctionnement à des densités de courant élevées est bien supérieure à la tension d'équilibre thermodynamique calculée dans la partie précédente. Ceci est illustré sur la figure 17 en considérant le méthanol comme exemple.

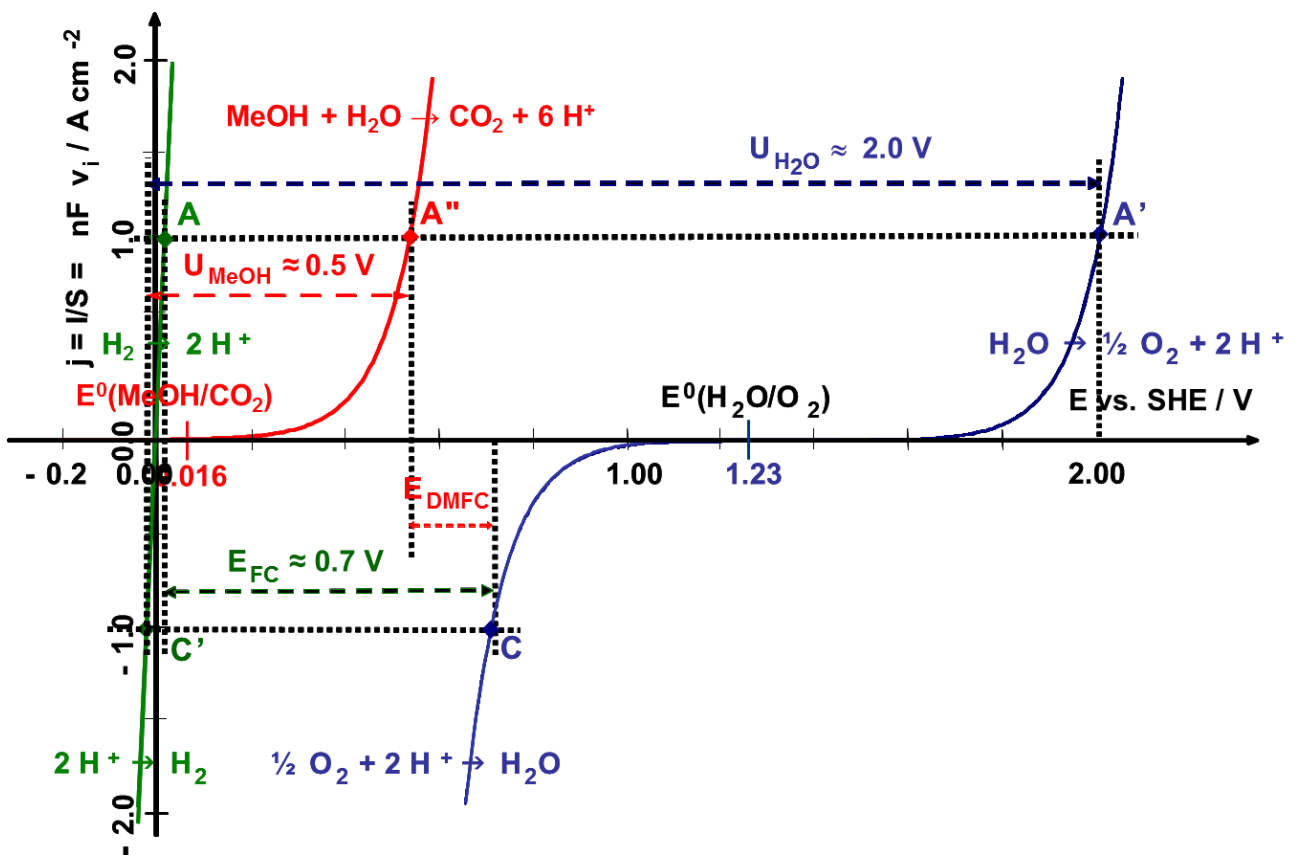


Figure 17 : Représentation des densités de courant théoriques suivant la loi de Butler-Volmer pour l'oxydation de l'eau, l'oxydation du méthanol, la réduction de l'oxygène et la réduction des protons. U_{MeOH} , $U_{\text{H}_2\text{O}}$, E_{DMFC} et E_{FC} sont respectivement les tensions de cellule pour l'électrolyse du méthanol, l'électrolyse de l'eau, la pile directe à méthanol et la pile à hydrogène pour une densité de courant de 1 A.cm^{-2} .

Malgré d'importantes surtensions anodiques, la tension de cellule U_{MeOH} attendue pour l'électrolyse du méthanol devrait être bien inférieure à la tension de cellule rencontrée lors de l'électrolyse de l'eau. Il est cependant nécessaire d'utiliser un électrocatalyseur adapté pour réduire autant que possible cette surtension. Le platine permet l'oxydation du méthanol, mais la décomposition de celui-ci génère dans un premier temps du CO qui est un poison reconnu des catalyseurs à base de platine. La recherche d'électrocatalyseurs pour cette application s'est donc rapidement tournée vers des mélanges métalliques et notamment un mélange de platine et de ruthénium dans le cas du méthanol. Le ruthénium participe à l'élimination du CO et le catalyseur Pt-Ru en proportions atomiques 4:1 est reconnu comme étant le plus efficace pour l'oxydation électrochimique du méthanol [153]. Les catalyseurs bimétalliques à base de platine et de ruthénium ont également prouvé leur efficacité pour l'oxydation du DMM [149-150].

6. Orientation de l'étude et plan du manuscrit

L'hydrogène est un vecteur énergétique crucial pour l'exploitation des énergies intermittentes. L'URFC à membrane échangeuse de proton est une technologie qui doit être développée pour affirmer l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. Pour rendre cette technologie mature, l'un des points clés est la conception d'une électrode bifonctionnelle à oxygène. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la synthèse de catalyseurs à base d'oxydes de ruthénium et d'iridium pour accroître les performances électrocatalytiques pour l'OER. Ces travaux sont l'objet du Chapitre 3. Dans un deuxième temps, nous nous pencherons sur la problématique des supports de catalyseurs dans le Chapitre 4. Nous considérerons notamment des supports à base de titane et en particulier le nitrure de titane sur lequel sera dispersé du platine pour catalyser l'ORR. Les catalyseurs préparés pour l'OER et l'ORR permettront d'étudier, dans le Chapitre 4 également, la réversibilité d'une électrode à oxygène.

La génération d'hydrogène de grande pureté est nécessaire pour l'essor des piles à combustible basse température qui sont sensibles à l'empoisonnement, notamment par CO. L'électrolyse de l'eau en milieu acide produit de l'hydrogène pur, mais la consommation d'énergie électrique reste cependant très élevée. Nous étudierons l'électrolyse du méthanol et du diméthoxyméthane en vue d'obtenir de l'hydrogène pur avec une consommation d'énergie électrique moindre. Ce point est traité dans le Chapitre 5.

Avant d'étudier les résultats présentés dans les Chapitres 3 à 5, le Chapitre 2 a pour objectif de détailler les procédures expérimentales et les techniques d'analyse mises en œuvre dans ces travaux de thèse. Les Chapitres 3 à 5 renvoient donc à plusieurs reprises vers le Chapitre 2.

Chapitre 2

Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Ce chapitre résume les principaux protocoles opératoires et méthodes de caractérisation employés dans ce manuscrit. Dans un premier temps, les méthodes générales de synthèse de nanoparticules sont présentées. Ensuite, les méthodes de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques sont détaillées. Enfin, une explication du fonctionnement du banc d'électrolyse utilisé conclut ce chapitre.

1. Méthodes de synthèse de nanoparticules

Différentes voies de synthèse de nanoparticules métalliques et oxydes ont été étudiées. Les nanoparticules d'oxyde de ruthénium et d'oxyde d'iridium pour la catalyse de l'oxydation électrochimique de l'eau ont été élaborées par une voie hydrothermale en autoclave. Cette méthode de synthèse et son optimisation à l'aide d'un plan d'expériences sont détaillées dans le Chapitre 4.

Par ailleurs, des catalyseurs supportés à base de platine pour la réduction de l'oxygène ont été élaborés. La préparation de nanoparticules de platine métallique et leur dispersion sur différents types de supports ont mis en jeu deux approches différentes : une voie par microémulsion dite « water in oil » et une synthèse en milieu éthylène glycol dite « polyol ».

1.1 Synthèse « water in oil »

Le principe de cette voie de synthèse de nanoparticules repose sur l'utilisation de micelles inverses formées à l'aide de tensioactifs [154-155]. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles possédant une partie polaire hydrophile et une partie apolaire hydrophobe. En présence d'une phase organique majoritaire et d'une phase aqueuse, ces composés tensioactifs sont localisés à l'interface entre les deux phases. Avec un ratio phase aqueuse / tensioactifs adapté, ils peuvent se regrouper sous forme de sphères de quelques nanomètres de diamètre piégeant la phase aqueuse : il s'agit de micelles inverses (Figure 1). Cette dispersion de nano-gouttes d'eau dans un solvant organique est une microémulsion.

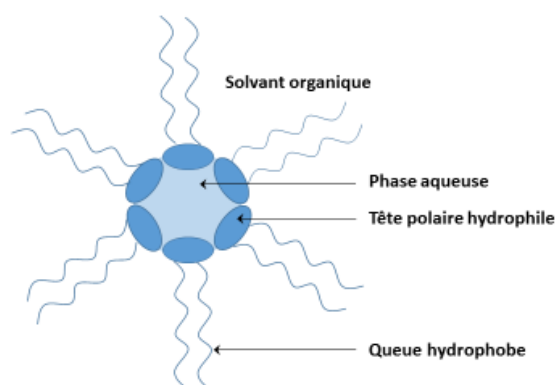


Figure 1 : Représentation d'une micelle inverse.

Chaque micelle peut être considérée comme un nano-réacteur. Les sels métalliques précurseurs sont solubles en phase aqueuse, si bien que les cations métalliques peuvent être piégés à l'intérieur des micelles. L'ajout d'un réducteur fort permet la réduction de la phase aqueuse : les cations métalliques conduisent au métal de degré d'oxydation 0 et l'eau est réduite en hydrogène. La microémulsion de sels métalliques dans le solvant organique devient donc une suspension colloïdale de nanoparticules métalliques (Figure 2). La taille des particules métalliques formées dépend de la taille des micelles emprisonnant la solution aqueuse de cations métalliques. La taille des micelles peut être contrôlée via le rapport molaire entre le tensioactif et l'eau.

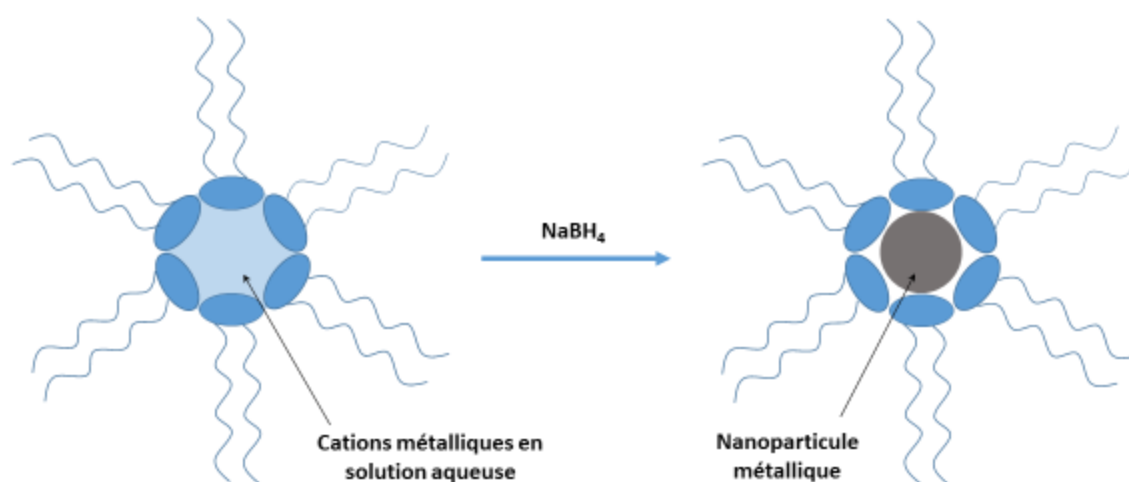


Figure 2 : Représentation du principe de fonctionnement de la synthèse « water in oil ».

En pratique, le solvant organique utilisé est l'heptane. Le tensioactif est un polyéthylène glycol dodécyl éther dont le nom commercial est le Brij®L4 (Figure 3). Pour la préparation de nanoparticules de platine, le sel précurseur est l'acide hexachloroplatinique hexahydraté $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Enfin, le borohydure de sodium NaBH_4 est choisi comme réducteur.

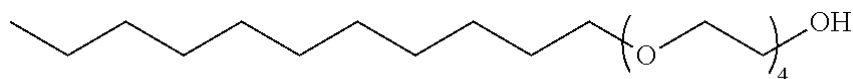


Figure 3 : Formule développée du Brij®L4.

Dans un premier temps, 1,6 mL d'une solution aqueuse à 0,1 M en Pt(+IV) sont ajoutés à un mélange constitué de 37,0 g d'heptane et de 16,1 g de Brij®L4. Après homogénéisation, le platine en solution est réparti uniformément dans les micelles formées par le Brij L4. L'ajout de 100 mg de NaBH_4 entraîne

la réduction des cations métalliques de la phase aqueuse et l'obtention de la suspension de nanoparticules de platine. La quantité souhaitée de support est ajoutée à la suspension et l'ensemble est homogénéisé à l'aide d'un bain à ultrasons. L'ajout d'acétone permet de déstabiliser la suspension, les nanoparticules décantent et se dispersent sur le support. La poudre chargée obtenue est récupérée par filtration sur une membrane PVDF hydrophile 0,22 μm (Durapore® de Millipore) après plusieurs lavages à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau. Un traitement thermique à 200°C permet d'éliminer les dernières traces de produits organiques pouvant polluer le catalyseur supporté.

Cette méthode a plusieurs avantages. Elle est rapide à mettre en œuvre et demande peu de matériel. Elle est applicable à une grande gamme de métaux, il suffit de disposer d'un sel précurseur soluble dans l'eau. Et elle permet l'obtention d'alliages métalliques en solubilisant plusieurs sels métalliques différents. Il faut cependant que les interactions entre le support et les nanoparticules soient suffisantes pour favoriser l'accroche des nanoparticules sur le support lors de la déstabilisation de la suspension. Un support qui se disperse mal dans le solvant utilisé, ici l'heptane, entrainera une mauvaise dispersion du catalyseur sur le support.

1.2 Synthèse « polyol »

Une deuxième approche consiste à utiliser un polyol en tant que solvant et réducteur des sels métalliques précurseurs. Cette voie de synthèse est connue pour permettre l'obtention de nanoparticules métalliques [156]. Les glycols sont des polyols convenables pour cette synthèse. L'éthylène glycol est privilégié pour ses propriétés stabilisatrices permettant de limiter l'agglomération des nanoparticules métalliques formées au cours de la réduction.

La première étape consiste à solubiliser le sel métallique précurseur dans l'éthylène glycol, rendre le milieu alcalin par ajout de soude, puis à porter l'ensemble à reflux. La déshydratation de l'éthylène glycol conduit à la formation d'acétaldéhyde permettant la réduction des ions métalliques. Par ailleurs, le milieu alcalin favorise la formation de glycolates chargés négativement. La répulsion électrostatique qui en découle a un effet stabilisateur sur les nanoparticules formées et entrave leur agglomération. Par conséquent, une suspension stable de nanoparticules métalliques dans un mélange d'éthylène glycol et de produits d'oxydation est obtenue après reflux.

Les travaux d'Avasalara et al. [73-74] ont été une source d'inspiration pour la définition du protocole de synthèse. En pratique, pour l'élaboration de nanoparticules de platine supportées, une solution à 1 $\text{g}_{\text{Pt}} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'éthylène glycol est préparée par dissolution de l'acide hexachloroplatinique $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le pH est ajusté à 11 par ajout d'une solution de soude 1 M dans l'éthylène glycol. La

quantité appropriée de support est ajoutée et dispersée à l'aide d'un bain à ultrasons. Le reflux à 160°C est réalisé sous bullage d'azote afin d'éviter l'oxydation des particules métalliques par l'oxygène de l'air. Deux méthodes de chauffage ont été utilisées et mènent à des résultats similaires : un bain d'huile et un four à micro-ondes. Seule la durée du reflux change : 2 heures avec le bain d'huile contre 5 minutes avec le four à micro-ondes. Après refroidissement de la suspension de nanoparticules métalliques et de support, de l'acide chlorhydrique est ajouté jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 6. Cela a pour but de réduire l'effet stabilisateur des glycolates. Une grande quantité d'eau est ensuite ajoutée sous ultrasons afin de déstabiliser la suspension, les nanoparticules métalliques commencent à décanter et se dispersent sur le support. Le support chargé en platine est récupéré par filtration sur membrane PVDF hydrophile 0,22 μm après plusieurs lavages à l'eau chaude pour éliminer les traces de composés organiques. La poudre est enfin séchée quelques heures en étuve à 80°C.

Cette méthode de synthèse ne fonctionne pas avec tous les métaux et la formation d'alliages n'est pas aussi aisée qu'avec la méthode « water in oil ». Cependant, la mise en suspension du support est facilitée dans l'éthylène glycol. La viscosité de l'éthylène glycol peut en être la cause. La dispersion des nanoparticules métalliques sur le support sera ainsi plus aisée. Toutefois, il est nécessaire que le support ne soit pas modifié par les conditions réductrices du milieu pendant l'étape de reflux.

2. Caractérisations physico-chimiques

Les nanomatériaux élaborés et les supports de catalyseurs étudiés ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse complémentaires.

2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline de la matière. Le diffractomètre utilisé est un X'Pert Pro de PANalytical. Il est équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde de la raie K_{α} vaut 1,54 Å et d'un détecteur en ligne X'Celerator. L'alimentation du tube à rayons X est fixée à 20 mA et 40 kV. Le goniomètre, en configuration θ - θ , balaie de 20° à 70° en 2θ avec un pas de 0,033° et un temps d'accumulation de 120 s.

L'échantillon sous forme de poudre est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. Les familles de plans réticulaires caractéristiques de la matière à l'état cristallin causent la diffraction du faisceau incident. Il en découle des phénomènes d'interférences constructives et destructives entre les faisceaux de rayons X diffractés. Chaque pic observé sur le diffractogramme est le résultat d'interférences constructives liées à la diffraction sur une famille de plans réticulaires définie par ses indices de Miller (hkl). La relation de Bragg permet de relier la position angulaire du pic et la distance inter-réticulaire caractéristique de la famille de plans réticulaires correspondante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = p\lambda$$

avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire de la famille de plan d'indices de Miller (hkl), θ la position angulaire du pic correspondant, p l'ordre d'interférence (seules les interférences d'ordre 1 sont considérées) et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Les distances inter-réticulaires sont liées aux paramètres de maille de la structure cristalline ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) par la relation générale suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^*}}$$

$$\text{avec} \quad a^* = \frac{1}{a \sin \beta \sin \gamma^*} \quad b^* = \frac{1}{b \sin \gamma \sin \alpha^*} \quad c^* = \frac{1}{c \sin \alpha \sin \beta^*}$$

$$\text{et} \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \gamma \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \gamma \sin \beta} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

Dans le cas particulier des structures quadratiques ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) la relation précédente peut être simplifiée et donne :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

La structure cristalline des matériaux élaborés est complètement définie une fois que le type de réseau a été identifié et que tous les paramètres de maille ont été calculés.

Dans un deuxième temps, en connaissant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction, la relation de Debye - Scherrer permet d'estimer la taille du domaine cristallin dans la direction perpendiculaire à la famille de plans réticulaires considérée :

$$L_{hkl} = \frac{K \lambda}{H \cos \theta}$$

avec L_{hkl} la longueur des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans d'indices (hkl), K une constante de valeur 0,9 pour le cas étudié, H la largeur à mi-hauteur exprimée en radians du pic correspondant à la famille de plans d'indices (hkl) et θ la position angulaire du même pic. Si l'échantillon est monocristallin, la taille des cristallites sera proche de la taille des particules obtenues. Dans le cas d'un matériau polycristallin, aucune indication n'est donnée sur la taille des particules.

2.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet de visualiser la taille et la morphologie de particules de très faible dimension, jusqu'à l'échelle du nanomètre. Ce type de microscope est équipé d'un canon à électrons qui va bombarder l'échantillon à analyser. Si celui-ci est suffisamment fin, une partie du faisceau d'électrons sera transmise à travers l'échantillon et sa détection permet de constituer une image plus ou moins contrastée du matériau traversé.

En plus de l'imagerie, cette analyse peut être couplée à de la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX – Energy-Dispersive X-ray). Si leur énergie est suffisante, une partie des électrons bombardant l'échantillon peut ioniser le matériau en arrachant des électrons de cœur de la couche K. Pour rétablir la structure électronique, des électrons des couches supérieures L et M comblent les lacunes de la couche K. Ce changement de niveau d'énergie de l'électron s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie est égale à la différence entre les niveaux d'énergie des couches de départ et d'arrivée. Ces niveaux d'énergie sont caractéristiques de l'élément chimique étudié. Un détecteur de photons X relève l'énergie des photons émis et il est ainsi possible de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon, localement, au niveau de la zone bombardée par le faisceau d'électrons.

Un microscope JEOL modèle JEM 2100 (200 keV) avec un canon LaB₆ a été utilisé pour visualiser les nanoparticules élaborées. Sa résolution maximale est de 0,2 nm. Les échantillons à étudier sont dispersés dans de l'éthanol, puis une goutte chargée de nanoparticules est déposée sur une membrane en carbone surmontée d'une grille en cuivre. Après séchage à température ambiante, la grille peut être insérée dans le porte-échantillon et l'échantillon peut être analysé.

2.3 Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

L'analyse thermo-gravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon exposé à une augmentation de température contrôlée. La perte de masse peut être reliée à la déshydratation pour les oxydes de ruthénium et d'iridium élaborés par voie hydrothermale. Il est ainsi possible d'évaluer la teneur en eau de ces oxydes. Avec une approche différente, la perte de masse des catalyseurs Pt/C est liée à l'oxydation du carbone et à son évacuation sous forme de CO₂. Ce résultat permet d'évaluer le taux de charge en platine sur le support carboné.

L'équipement utilisé pour ces analyses est un Q600 SDT de TA instruments. 5 à 10 mg de poudre à analyser sont insérés dans un creuset en alumine préalablement taré. La rampe de température du four est 5 °C.min⁻¹ et l'analyse est menée sous flux d'air.

2.4 Mesure de surfaces spécifiques par analyses BET

La méthode BET (Brunauer – Emmett – Teller) permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon et en particulier des nanomatériaux. Elle a été utilisée pour caractériser les matériaux envisagés pour supporter le platine. La dispersion homogène de nanoparticules sera plus aisée sur un support présentant une surface spécifique importante. La référence concernant les catalyseurs Pt/C est le carbone vulcan XC72 dont la surface spécifique est de l'ordre de 250 m².g⁻¹.

Cette technique d'analyse repose sur l'adsorption, puis la désorption, d'une monocouche atomique de gaz à la surface de l'échantillon. L'appareil utilisé est un ASAP2000 de Micromeritics, le gaz adsorbé est l'azote.

3. Caractérisations électrochimiques

3.1 Matériel

3.1.1 Potentiostat

Toutes les caractérisations électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat SP-150 de marque BioLogic. Il est capable de fournir 800 mA et est contrôlé par le logiciel EC-Lab.

3.1.2 Cellule à 3 électrodes

A l'exception des caractérisations menées sur les AME dans une monocellule de 5 cm², les caractérisations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule en verre à trois électrodes (Figure 4).

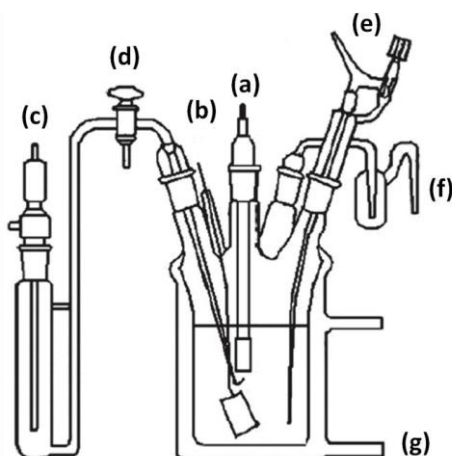


Figure 4 : Représentation schématique d'une cellule d'électrolyse à 3 électrodes.

Elle est composée des éléments suivants :

- (a) Electrode de travail, décrite en partie 3.1.4
- (b) Contre électrode : plaque de carbone vitreux dont la surface est très supérieure à celle de l'électrode de travail pour ne pas limiter le passage du courant. Elle est reliée au potentiostat par un fil d'or.
- (c) Electrode de référence : Electrode Réversible à Hydrogène (ERH) décrite en partie 3.1.4

- (d) Pont de Luggin : permet la connexion entre l'électrode de référence et le reste de la cellule sans risquer la contamination de l'électrode de référence et la déviation de son potentiel.
- (e) Barboteur permettant, au choix, de faire buller un gaz dans l'électrolyte ou de maintenir un flux gazeux à la surface de l'électrolyte. Dégazer l'électrolyte par bullage d'azote permet de s'affranchir des courants relatifs à la réduction de l'oxygène dissout.
- (f) Bulleur permettant l'évacuation du flux gazeux apporté par le barboteur et donnant un contrôle visuel sur le débit de gaz.
- (g) Vase à double paroi permettant de thermostatier l'intérieur de la cellule par le passage d'un fluide caloporteur. La cellule est thermostatée à 25°C pour toutes les analyses.

Pour s'approcher au plus près des conditions expérimentales dans les cellules de pile à combustible ou d'électrolyse, l'acide sulfurique a été retenu comme électrolyte pour toutes les analyses. En effet, la membrane de type Nafion apporte une forte acidité liée à ses groupements sulfonés. Une solution à 0,5 mol.L⁻¹ est préparée à partir d'une solution concentrée (96%) Suprapur de provenance Merck. Il est toutefois important de noter que les anions HSO₄⁻ libres dans l'électrolyte peuvent être adsorbés à la surface du platine. Ceci bloque en partie la surface du catalyseur et peut minimiser l'évaluation de la surface active. Ce n'est pas le cas avec les groupements sulfonés du Nafion : ceux-ci sont fixés sur le polymère et ne peuvent pas être adsorbés sur le platine.

3.1.3 Nettoyage de la verrerie

Un soin particulier est apporté à la propreté de la verrerie. Afin de s'affranchir de contaminations organiques ou métalliques qui pourraient engendrer des courants parasites lors des analyses, deux types de lavages sont réalisés. La verrerie neuve est lavée quelques heures à l'eau régale (1/3 acide nitrique, 2/3 acide chlorhydrique en volume). Ce lavage n'est réalisé que lors de la première utilisation si la verrerie est par la suite bien entretenue.

Pour éliminer les contaminations organiques et métalliques provenant de précédentes caractérisations, la cellule entière subit régulièrement un nettoyage au permanganate acide. Pour cela, la cellule et ses accessoires sont plongés pendant plusieurs heures dans une solution d'acide sulfurique environ 12,5% contenant du permanganate de potassium. La verrerie recouverte d'une couche d'oxyde de manganèse est ensuite rincée par l'acide de Caro dilué (H₂SO₄ 25%, H₂O₂ 10%). Elle est rincée une dernière fois avec de l'eau ultra-pure avant d'être ébouillantée dans un bain d'eau ultra-pure. La verrerie est conservée remplie d'eau ultra-pure jusqu'à utilisation.

3.1.4 Electrodes

La préparation des électrodes requiert une attention particulière pour assurer la reproductibilité des résultats.

3.1.4.1 Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une ERH (Electrode Réversible à Hydrogène) qui met en jeu le couple H^+/H_2 et dont le potentiel dépend du pH du milieu :

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$$

Pour l'électrolyte considéré (H_2SO_4 0,5 M) son potentiel sera proche de 0 V. Tous les potentiels seront exprimés par rapport à cette référence. Son potentiel ne dévie pas pendant son utilisation car elle n'est jamais traversée par un courant grâce au montage à trois électrodes. Cette électrode consiste en un fil de platine en contact avec l'électrolyte et une atmosphère d'hydrogène (Figure 5).



Figure 5 : Electrode réversible à hydrogène – un fil de platine piégé dans une pièce creuse en verre.

La pièce en verre est tout d'abord rincée à l'eau ultra-pure puis remplie d'électrolyte à l'aide d'une pompe à vide. Un générateur 9 V est utilisé pour produire l'hydrogène localement sur le fil de platine par électrolyse de l'eau. L'hydrogène est piégé dans l'électrode et chasse l'excédent d'électrolyte. Un fil d'or sert d'électrode positive pour le dégagement d'oxygène.

3.1.4.2 Electrodes de travail

Deux supports ont été utilisés suivant le type d'analyse à réaliser. Les caractérisations des nanoparticules de platine supportées sont faites sur un disque de carbone vitreux poli de 3 mm de diamètre inséré dans une pièce en PTFE. La surface géométrique de cette électrode est donc de 7,08 mm². Les potentiels étudiés ne dépassent pas 1,5 V. Elle peut être utilisée comme électrode à disque tournant (RDE – Rotating Disk Electrode). Ce type de montage est nécessaire pour l'étude de la réduction de l'oxygène afin de ne pas être limité par la diffusion de l'oxygène dissout dans l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode (Figure 6).

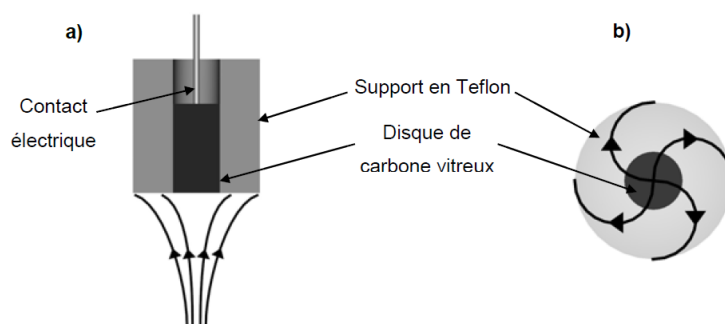


Figure 6 : Représentation schématique de la convection de l'électrolyte sur un embout d'électrode tournante : a) vue en coupe de côté, b) vue de dessous.

Concernant les caractérisations des oxydes de ruthénium et d'iridium, les potentiels étudiés peuvent aisément atteindre 1,9 V lorsque la réaction d'oxydation de l'eau est observée. Le carbone vitreux n'est pas stable à de tels potentiels et l'électrode utilisée dans ce cas est une plaque d'or de 0,4 cm². Elle a été initialement traitée par l'eau régale afin d'éliminer les éventuelles impuretés en surface et elle est stockée dans l'acide sulfurique concentré. Avant chaque dépôt, elle subit 50 cycles entre 0,05 V et 1,6 V à 500 mV.s⁻¹ afin de nettoyer sa surface et 5 cycles à 20 mV.s⁻¹ permettent de vérifier sa propreté.

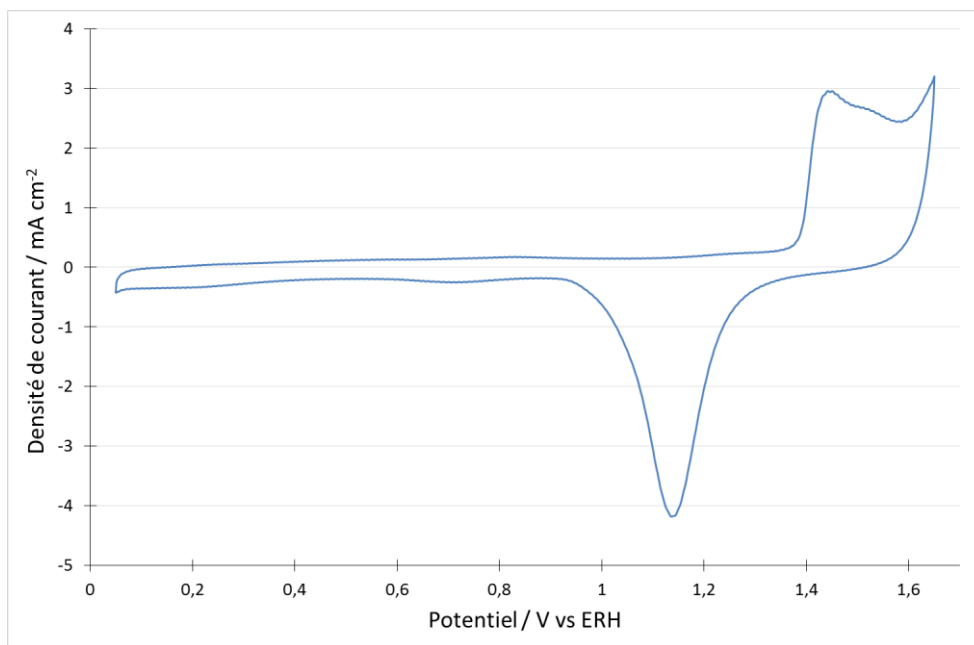


Figure 7 : Voltammogramme enregistré à 500 mV.s⁻¹ dans l'électrolyte H₂SO₄ 0,5 M à 25°C de la plaque d'or utilisée comme support d'électrode.

Les courants anodiques observés (Figure 7) correspondent dans un premier temps à l'oxydation de l'or puis à la réaction de dégagement d'oxygène au-delà de 1,6 V vs ERH. Le pic cathodique entre 1,1 et 1,2 V vs ERH est lié à la réduction de la couche d'oxyde d'or qui s'est formée en surface. La plaque d'or considérée propre lorsque le voltammogramme présente l'aspect observé sur la Figure 7.

3.1.4.3 Encres catalytiques

Des encres catalytiques sont préparées pour déposer les catalyseurs sur les différents supports. Les catalyseurs étudiés sont dispersés dans l'eau ultra-pure. Il est difficile d'obtenir des suspensions stables avec les oxydes ou les supports plus lourds que le carbone. Aussi, la concentration massique des encres est limitée à 2 mg.mL^{-1} . Habituellement, pour les encres à base de Pt/C, du Nafion en solution dans un alcool aliphatique est ajouté à la formulation. Cependant, les suspensions d'oxydes et de supports non carbonés sont rapidement déstabilisées lors de l'ajout de Nafion. Dans ce cas, la formulation ne comportera que la poudre catalytique et l'eau ultra-pure.

Un volume défini de l'encre homogène est déposé sur le support (carbone vitreux ou plaque d'or) à l'aide d'une micro-seringue. Si le Nafion n'était pas inclus dans la formulation de l'encre, une goutte de la solution de Nafion commerciale (5_{wt}% dans les alcools aliphatiques, Sigma Aldrich) diluée à 0,5_{wt}% dans l'eau ultra-pure est ajoutée après séchage du dépôt de catalyseur. Plusieurs dépôts successifs peuvent être réalisés pour atteindre le taux de charge désiré.

3.2 Méthodes d'analyse

3.2.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique permet de caractériser les phénomènes et réactions ayant lieu à la surface de l'électrode, et en particulier à l'interface entre l'électrocatalyseur et l'électrolyte. Une variation linéaire de potentiel entre deux bornes bien définies est imposée à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. En réponse à cette variation de potentiel, le courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode est enregistré. L'électrode de référence n'étant traversée par aucun courant, son potentiel reste inchangé pendant l'analyse. Les deux bornes sont usuellement choisies à l'intérieur du domaine de stabilité du matériau étudié et de l'électrolyte. Un voltammogramme est obtenu lorsqu'un cycle complet est réalisé : augmentation du potentiel de la borne inférieure à la borne supérieure, puis retour à la borne inférieure. La forme du voltammogramme dépend du choix

des bornes, de la vitesse de variation du potentiel et des phénomènes intervenant à la surface de l'électrode de travail.

Les courants observés sont la somme de contributions faradiques – liées aux réactions d'oxydo-réduction – et de contributions capacitives dues à la nature du matériau et à la double couche à l'interface électrode/électrolyte. Par convention, les courants positifs correspondent à des oxydations tandis que les courants négatifs sont relatifs aux réactions de réduction.

En pratique, les catalyseurs à base de platine ont été étudiés entre 0,05 V et 1,45 V vs ERH. Plusieurs cycles à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sont réalisés pour nettoyer la surface et stabiliser le voltammogramme. Puis plusieurs cycles plus lents, à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sont enregistrés pour caractériser plus finement le catalyseur. Les oxydes de ruthénium et d'iridium ont été cyclés entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH à différentes vitesses de variation de potentiel, de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, afin de calculer leur capacité et d'estimer leurs charges.

3.2.2 Polarisation linéaire

La technique de polarisation linéaire est très similaire à la voltammétrie cyclique. Elle en diffère par deux points : d'une part le potentiel évolue d'une borne à l'autre, sans faire de cycles ni de répétitions ; d'autre part, le potentiel final peut être en dehors du domaine de stabilité du matériau ou de l'électrolyte. L'objectif est d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique à la surface de l'électrode. L'oxydation de l'eau en oxygène sur les oxydes de ruthénium et d'iridium a été étudiée de cette manière en partant du potentiel initial de 1,1 V vs ERH et en montant jusqu'à 1,9 V vs ERH avec une vitesse de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. De même, la réduction de l'oxygène en eau sur le platine a été observée en diminuant le potentiel de 1,1 V à 0,3 V vs ERH toujours à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le tracé de la droite de Tafel – $\log(j)$ en fonction de la surtension – permet de calculer la densité de courant d'échange et la pente de Tafel, et d'en déduire le coefficient de transfert de charge.

3.2.3 Chronopotentiométrie – mesures galvanostatiques

Ce type d'analyse consiste à imposer un courant fixe et enregistrer les variations du potentiel au cours du temps. Elle permet de contrôler la stabilité des catalyseurs en cellule à trois électrodes. Cette méthode est également intéressante pour les tests sur banc d'électrolyse, en montage à deux électrodes. La tension de cellule après stabilisation est enregistrée pour une densité de courant donnée. En multipliant ces mesures pour plusieurs densités de courant différentes, il est alors possible de tracer la courbe de polarisation de l'électrolyseur.

4. Banc d'électrolyse

4.1 Composition du banc d'électrolyse

Les caractérisations des AME (assemblages membrane électrodes) et l'étude de l'oxydation du méthanol et du diméthoxyméthane ont été menées avec le banc d'électrolyse représenté Figure 8.

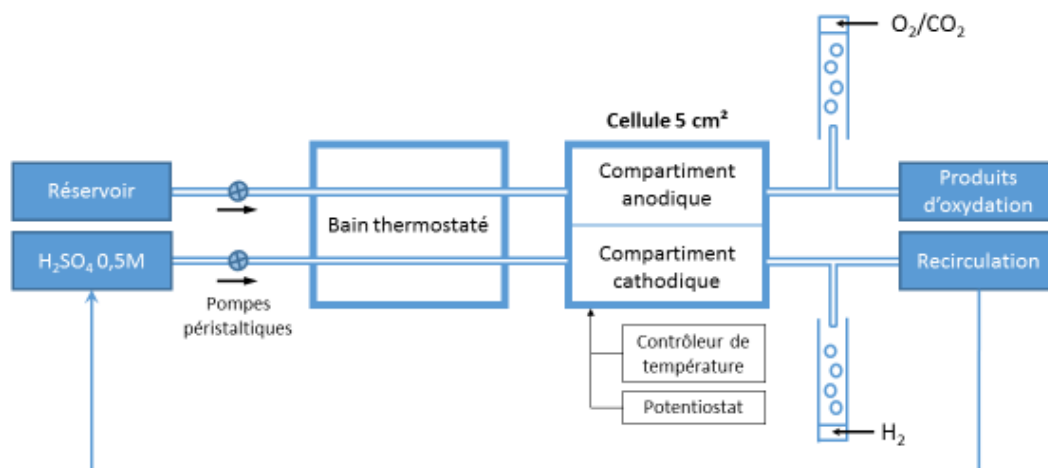


Figure 8 : Représentation schématique du banc d'électrolyse utilisé.

Le composant central est une cellule électrochimique de marque ElectroChem (Figure 9) qui peut accueillir des AME de 5 cm^2 . Elle est composée de deux plaques terminales plaquées or (1) équipées de pads thermiques (2) et de deux plaques bipolaires en composite graphite/résine (3) avec des canaux gravés en serpentins sur une surface de 5 cm^2 . Deux joints souples (4) assurent l'étanchéité entre les plaques bipolaires et l'AME.

La cellule est connectée au potentiostat/galvanostat BioLogic SP-150 en considérant le compartiment anodique comme électrode de travail. La contre électrode et l'électrode de référence sont court-circuitées et connectées au compartiment cathodique. Un contrôleur de température équipé d'un thermocouple est chargé de réguler la température de la cellule via les pads thermiques. Les deux compartiments sont alimentés par des flux liquides préchauffés à l'aide d'un bain thermostaté. Les liquides sont entraînés par deux pompes péristaltiques. La pompe du circuit anodique débite $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour éviter une consommation excessive de réactifs tout en permettant une accumulation raisonnable des produits de réaction. Le circuit cathodique circule en boucle fermée, la pompe ne présente donc pas cette restriction et son débit est fixé à $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Cela permet d'évacuer au plus

vite l'hydrogène formé dans le compartiment cathodique et d'avoir une lecture plus précise du volume généré. Les gaz produits lors de l'électrolyse sont récupérés dans deux burettes renversées et le volume dégagé est lu par déplacement d'eau.

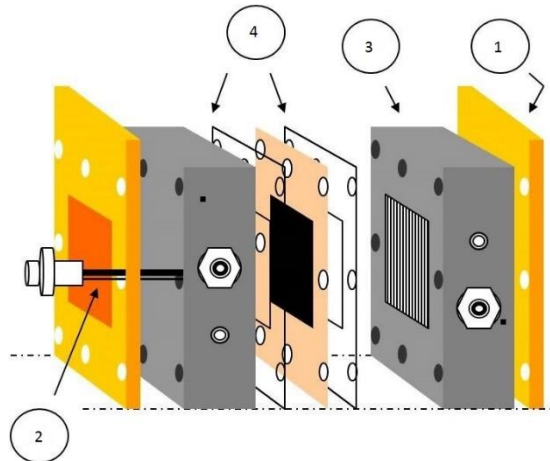


Figure 9 : Représentation schématique de la cellule électrochimique ElectroChem de 5 cm².

4.2 Elaboration des électrodes et des AME

Les électrodes sont préparées par dépôt puis séchage d'une encre catalytique sur le collecteur de courant ou sur la couche de diffusion gazeuse le cas échéant.

4.2.1 Elaboration de la cathode

Dans un premier temps, il faut préparer la couche de diffusion sur laquelle va être déposée l'encre catalytique. Pour cela, du carbone Vulcan XC72 est dispersé dans un volume suffisant d'isopropanol par agitation. Une émulsion de PTFE diluée dans l'eau est ensuite ajoutée goutte à goutte et toujours sous agitation pour obtenir une suspension homogène. La teneur en PTFE visée est de 20_{wt}% par rapport au carbone. La suspension est déposée au pinceau sur du tissu carbone qui fait office de collecteur de courant. Après dépôt de quatre couches et séchage, la couche de diffusion est prête pour recevoir l'encre catalytique.

La quantité de catalyseur Pt/C adéquate est dispersée dans un mélange d'eau et d'isopropanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Du Nafion est ajouté pour obtenir 20_{wt}% de Nafion par rapport au catalyseur.

Enfin, cette encre est déposée sur la couche de diffusion préalablement préparée. Le taux de chargement retenu est de $0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. Après séchage, l'électrode est prête pour l'assemblage.

4.2.2 Elaboration de l'anode

L'anode a une composition différente et ne doit pas contenir de carbone. Une couche de diffusion n'est pas nécessaire pour l'électrode positive d'un électrolyseur. En effet, le compartiment est rempli d'électrolyte et le réactif, l'eau, sera toujours en contact avec le catalyseur. L'encre catalytique sera donc directement déposée sur le collecteur de courant qui est une plaque poreuse de titane métallique.

Le taux de chargement en oxyde est de $1 \text{ mg}.\text{cm}^{-2}$. La quantité adéquate d'oxyde est dispersée dans un mélange eau – isopropanol puis déposée sur la plaque de titane. Après séchage, une solution diluée de Nafion est déposée par-dessus le catalyseur pour obtenir un taux de Nafion de $20_{\text{wt}}\%$ par rapport à l'oxyde.

4.2.3 Préparation de l'AME

Une fois les deux électrodes prêtes, une membrane Nafion 115 est hydratée en la plongeant dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ à 60°C pendant quelques heures. L'AME peut ensuite être réalisé par pressage à chaud des deux électrodes sur la membrane à 125°C avec une pression de $35 \text{ kg}.\text{cm}^{-2}$ pendant 3 minutes.

Chapitre 3

Catalyseurs pour l'électrolyse de l'eau

L'élaboration de nouveaux électrocatalyseurs à base d'oxyde de ruthénium pour l'oxydation de l'eau sera l'objet de ce chapitre. Dans un premier temps, une brève étude bibliographique mentionnera les méthodes de synthèse couramment employées. Une première approche permettra de vérifier la faisabilité de la méthode envisagée : la voie hydrothermale. Un plan d'expérience sera ensuite mené afin d'optimiser la synthèse de RuO_2 pour favoriser son activité vis-à-vis de l'OER d'une part, et pour sa potentielle utilisation comme support d'autre part. Enfin, des oxydes mixtes de ruthénium et d'iridium seront brièvement étudiés.

1. Méthodes de synthèse des oxydes de ruthénium et d'iridium

De nombreuses méthodes permettent la synthèse d'oxydes de ruthénium ou d'iridium actifs pour la catalyse de l'OER. La voie polyol décrite dans le chapitre 2 conduit généralement à l'obtention de particules métalliques, mais elle peut être adaptée pour obtenir des oxydes [157]. La méthode Pechini [158] repose sur la décomposition thermique d'un précurseur polymère, la nature de l'atmosphère lors du traitement thermique influe sur la nature des particules obtenues : métalliques ou oxydes. La voie de fusion d'Adams consiste en l'oxydation de précurseurs métalliques en milieu nitrate fondu [159]. Les voies colloïdales conduisant à des particules métalliques comme la méthode « water in oil » présentée dans le chapitre 2 sont également valables en ajoutant un traitement thermique oxydant pour convertir le métal en oxyde. Les nanoparticules oxydes obtenues par voie sol-gel [160] sont amorphes et nécessitent un traitement thermique supplémentaire afin d'obtenir le matériau cristallin. Le constat est le même pour les dépôts en couche mince comme la pulvérisation cathodique [161], l'oxyde est amorphe sans traitement thermique ultérieur. Outre le peu de contrôle sur la morphologie des particules obtenues, ces méthodes présentent l'inconvénient de nécessiter un traitement thermique. Une hausse de température permet la croissance des cristallites mais conduit à la diminution de la surface spécifique de l'oxyde [160]. Or ce paramètre est capital pour une utilisation en tant qu'électrocatalyseur, l'activité du catalyseur étant directement liée à sa surface.

La synthèse par voie hydrothermale d'oxyde de ruthénium a déjà été étudiée mais uniquement pour des applications visant les supercondensateurs [162-165]. Ce type de synthèse est réalisé dans un autoclave, récipient étanche capable de supporter une pression élevée, afin de dépasser la température d'ébullition du solvant employé. Dans le cas de l'eau, cela permet de réaliser des traitements thermiques supérieurs à 100°C en milieu aqueux. Ces températures et pressions élevées rendent possible l'obtention de matériaux cristallins sans recours à un recuit sous air. Cela est avantageux par rapport à une synthèse sol-gel qui conduit généralement à des matériaux amorphes. Ce même type de traitement sous air, ou sous une quelconque atmosphère gazeuse, conduit bien souvent à l'agglomération de particules et au frittage qui réduit la surface spécifique du matériau. Cette voie de synthèse a été extensivement étudiée pour la préparation de divers oxydes, notamment les oxydes de titane TiO_2 [166-167] ou de zinc ZnO [168]. L'ajustement des propriétés du milieu réactionnel permet de contrôler la taille et la morphologie des cristaux. Les propriétés en question sont notamment le pH du milieu, la concentration en ions, l'ajout de tensioactifs, la nature du solvant et bien entendu la température et la pression. Des structures cristallines exotiques telles que des fleurs composées de nano-bâtonnets peuvent être obtenues avec les paramètres adéquats. Le solvant est très souvent l'eau, mais des solvants organiques peuvent être employés, on parlera alors de synthèse

solvothermale. Xiao et al. [78] ont préparé des nanotubes de TiO_2 par voie solvothermale à l'aide d'un mélange d'éthylène glycol, d'isopropanol et d'alcool benzylique. Des travaux préliminaires inspirés de Zhang et al. [167] ont conduit dans le cadre de cette thèse à l'obtention de nano-bâtonnets de TiO_2 de phase rutile (Figure 1).

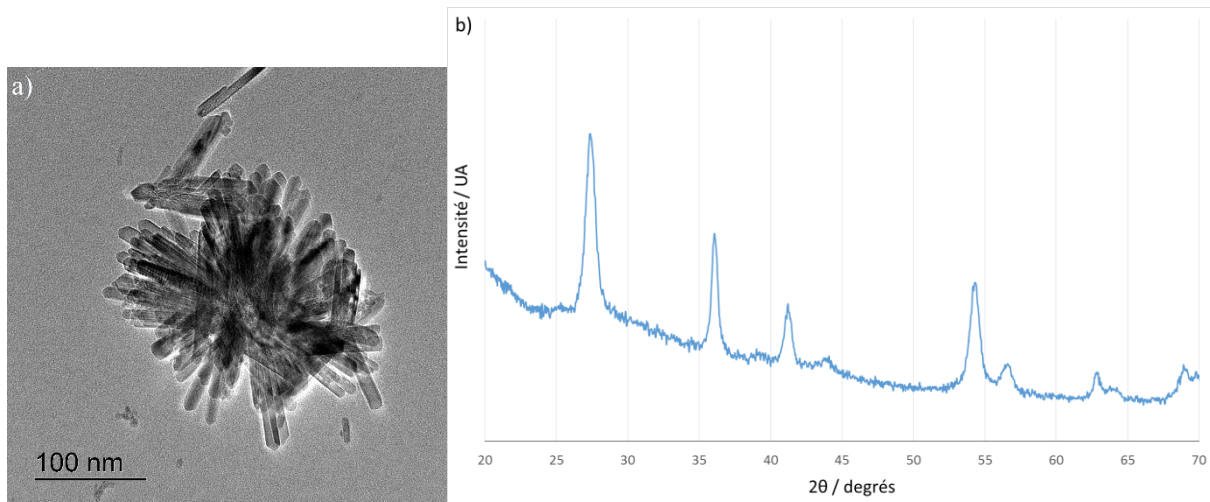


Figure 1 : a) Superposition de nano-bâtonnets de TiO_2 observés au MET ; b) Diffractogramme des nano-bâtonnets de TiO_2 indiquant un échantillon monophasique rutile.

Cette voie de synthèse apparaît particulièrement intéressante pour obtenir des nanomatériaux cristallins avec un contrôle poussé de la taille et de la morphologie. De plus, les oxydes de ruthénium et d'iridium cristallisent dans la même structure quadratique que la phase rutile de l'oxyde de titane (Figure 2) avec des paramètres de mailles a et c sensiblement différents.

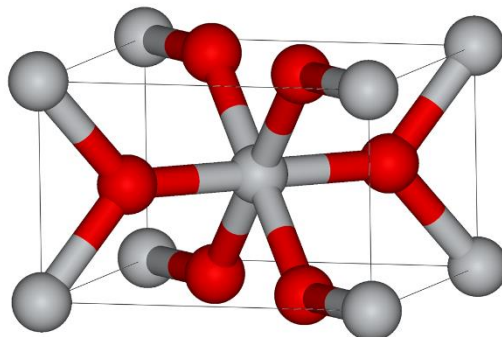


Figure 2 : Représentation de la structure quadratique de la phase rutile de TiO_2 , Ti en gris et O en rouge.

Suite à ces observations, les techniques développées pour la synthèse de TiO_2 seront dans un premier temps appliquées pour l'oxyde de ruthénium. Nous pouvons distinguer deux approches permettant deux types d'applications. La première approche concerne la synthèse de matériaux pouvant être utilisés comme support de catalyseur en jouant sur le contrôle de la morphologie, notamment la taille des particules. Un support doit présenter suffisamment de surface pour y disséminer les nanoparticules de catalyseur qui font généralement 3 à 5 nm de diamètre. Des particules de 10 à 20 nm sont donc un minimum pour éviter un simple mélange de deux poudres. RuO_2 est un matériau coûteux et toute la matière au cœur des particules n'est pas (ou très peu) utilisée que ce soit pour supporter des catalyseurs ou pour catalyser l'OER. Des nano-bâtonnets de RuO_2 présenteraient un ratio surface/volume intéressant par rapport à des particules sphériques. La première approche consiste donc à contrôler la morphologie pour obtenir des particules intéressantes pour une application dans les piles à combustible régénératrices unitaires (URFC) où RuO_2 jouerait à la fois le rôle de support pour le platine et le rôle de catalyseur pour l'OER.

Pour la seconde approche, nous nous intéresserons aux propriétés catalytiques de RuO_2 en faisant varier l'état de surface des particules synthétisées. En effet, le milieu de synthèse, notamment son pH, influe sur la nature de la surface des particules. D'une part, la texture des particules peut varier, ce qui implique des variations de surface spécifique et donc d'activité catalytique. D'autre part, une synthèse en milieu basique conduira certainement à une surface plus riche en fonctions $-\text{OH}$, la conséquence première sera des sites actifs différents, mais cela peut également modifier les interactions entre particules et favoriser ou non leur agglomération ou leur adhérence sur un support. Avec une synthèse de ce type, Chaitra et al [162] ont obtenu des nanoparticules de RuO_2 de 5 nm avec une surface spécifique de l'ordre de $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, leurs performances en électrocatalyse n'ont cependant pas été évaluées.

Enfin, cette voie de synthèse est aisément adaptable pour la synthèse d'oxydes mixtes. Solubiliser plusieurs sels métalliques différents, notamment de ruthénium et d'iridium, dans le milieu de synthèse conduit à un mélange intime des éléments. Cela devrait rendre possible l'obtention de particules avec une distribution élémentaire uniforme.

2. Protocole de synthèse et résultats préliminaires pour RuO₂

2.1 Protocole de synthèse

La synthèse d'oxydes, et notamment d'oxyde de ruthénium, par voie hydrothermale ou solvothermale, repose sur l'utilisation d'un autoclave. Un réacteur sous pression Parr Instrument en acier inoxydable 304 a été utilisé (Figure 3). Il est équipé d'un vase en Teflon de 50 mL et ne possède pas de contrôle de température ni de pression. Il peut supporter des températures jusqu'à 225°C. Le volume inséré ne dépassera jamais 25 mL pour éviter une pression excessive.



Figure 3 : Réacteur sous pression utilisé pour les synthèses hydrothermales et solvothermales.

Pour élaborer des oxydes de ruthénium, le sel métallique employé est le trichlorure de ruthénium RuCl₃.xH₂O provenant de Alfa Aesar. Une solution de concentration 0,04 mol.L⁻¹ en précurseur est préparée. L'eau ultrapure sera le solvant dans le cas d'une synthèse hydrothermale. Le pH sera contrôlé par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude. Des solvants organiques, notamment l'éthylène glycol et l'isopropanol, seront employés pour des synthèses solvothermales. 25 mL de la solution de sel métallique sont versés dans le vase en Teflon de l'autoclave qui subit ensuite un traitement thermique en étuve. Une fois le réacteur refroidi après traitement thermique, les particules obtenues sont filtrées sur une membrane PVDF hydrophile (Durapore® de Millipore) de 0,22 µm et rincées à l'eau ultrapure. La poudre récupérée est finalement séchée en étuve à 80°C.

2.2 Résultats préliminaires

2.2.1 Voie hydrothermale

Pour obtenir 25 mL d'une solution aqueuse de concentration $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ en ruthénium, environ 260 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont mis en jeu. Le pH d'une telle solution vaut 1,4. Une première synthèse a été menée en milieu acide, avec un pH proche de 1, par ajout de 82 μL d'acide chlorhydrique concentré (37%). La solution était homogène avant traitement hydrothermal, signe de l'absence de réactivité initiale. Une deuxième synthèse a été menée en milieu basique, avec un pH proche de 13, par ajout de 7 mL de soude 1 M. La précipitation d'hydroxydes de ruthénium est observée avant l'insertion dans l'autoclave. Une fois scellé, le réacteur est maintenu en étuve à 200°C pendant 20h. Dans les deux cas, le traitement hydrothermal conduit, après filtration et séchage à 80°C , à une masse de poudre noire d'environ 150 mg.

2.2.1.1 Caractérisations physico-chimiques

La structure cristalline des matériaux obtenus par voie hydrothermale a été déterminée par diffraction des rayons X avec 2θ variant de 20° à 70° . Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure 4.

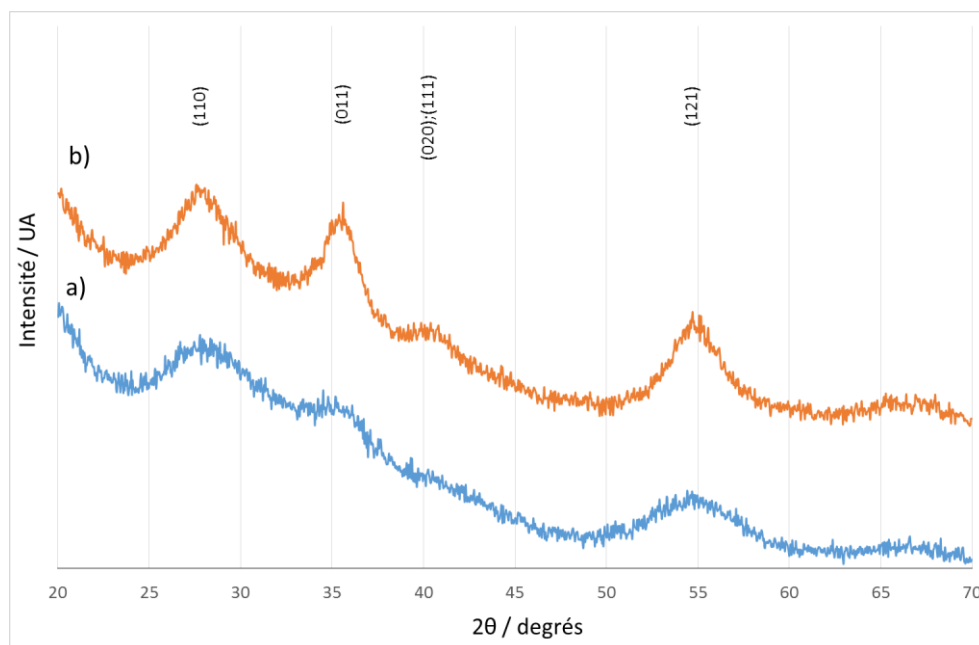


Figure 4 : Diffractogrammes des poudres de RuO_2 obtenues par voie hydrothermale en milieu a) acide et b) basique, et identification des plans réticulaires correspondants.

Les diffractogrammes présentent des pics d'intensité faible. Les plus intenses permettent d'identifier la phase cristalline rutile de RuO₂ mais une partie des pics attendus pour cette structure est noyée dans le bruit de fond. Les pics sont très larges, la taille des cristaux obtenus est par conséquent très faible.

La distance inter-réticulaire d_{hkl} des pics correspondants aux plans (110) et (011) est calculée à l'aide de la relation de Bragg. Les relations détaillées dans le Chapitre 2 permettent de calculer les paramètres de maille a et c à partir des distances d_{110} et d_{011} . Dans ce cas, les expressions de a et c sont :

$$a = \sqrt{2} d_{110}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d_{011}^2} - \frac{1}{2d_{110}^2}}}$$

Le paramètre de maille a vaut respectivement 4,49 Å et 4,51 Å pour les oxydes obtenus par voie hydrothermale en milieu acide et en milieu basique. Le paramètre de maille c vaut respectivement 3,03 Å et 3,05 Å pour les voies acide et basique. Ces résultats sont cohérents avec la fiche JCPDS 98-005-6007 de l'oxyde de ruthénium qui donne 4,51 Å pour a et 3,11 Å pour c . La valeur du paramètre de maille c est toutefois un peu inférieure à celle attendue, ce qui peut indiquer un défaut dans la maille dû par exemple à l'hydratation de l'oxyde. La taille des cristallites est évaluée à l'aide de la formule de Scherrer détaillée dans le Chapitre 2. La taille des cristaux est ainsi estimée à 1,65 nm pour la synthèse en milieu acide et à 2,57 nm pour celle en milieu basique.

Cette première caractérisation confirme l'obtention d'un matériau cristallin correspondant à la phase de type rutile de l'oxyde de ruthénium RuO₂. La taille du domaine cristallin est cependant très réduite avec des cristaux dont la taille est inférieure à 3 nm. La microscopie électronique en transmission (Figure 5) va permettre de faire le lien entre taille des particules et taille des cristaux.

La synthèse en milieu basique conduit à première vue à des particules de taille et forme homogènes (Figure 5a). Une vue plus rapprochée permet de distinguer les figures de diffraction confirmant la nature cristalline des particules (Figure 5b). L'enchevêtrement de particules ne permet pas d'établir une répartition en taille précise. Les plus grosses particules n'excèdent pas 5 à 6 nm, tandis que les plus petites sont mesurées entre 1,5 et 3 nm. Cela est cohérent avec la taille cristalline moyenne de 2,57 nm obtenue par diffraction des rayons X. La synthèse en milieu acide conduit à de plus larges clusters de taille variable composés de petites particules (Figure 5c). Les petites particules composant

ces agglomérats (Figure 5d) sont mesurées entre 1 et 3 nm, confirmant ainsi la taille moyenne des cristallites de 1,65 nm obtenue par diffraction des rayons X.

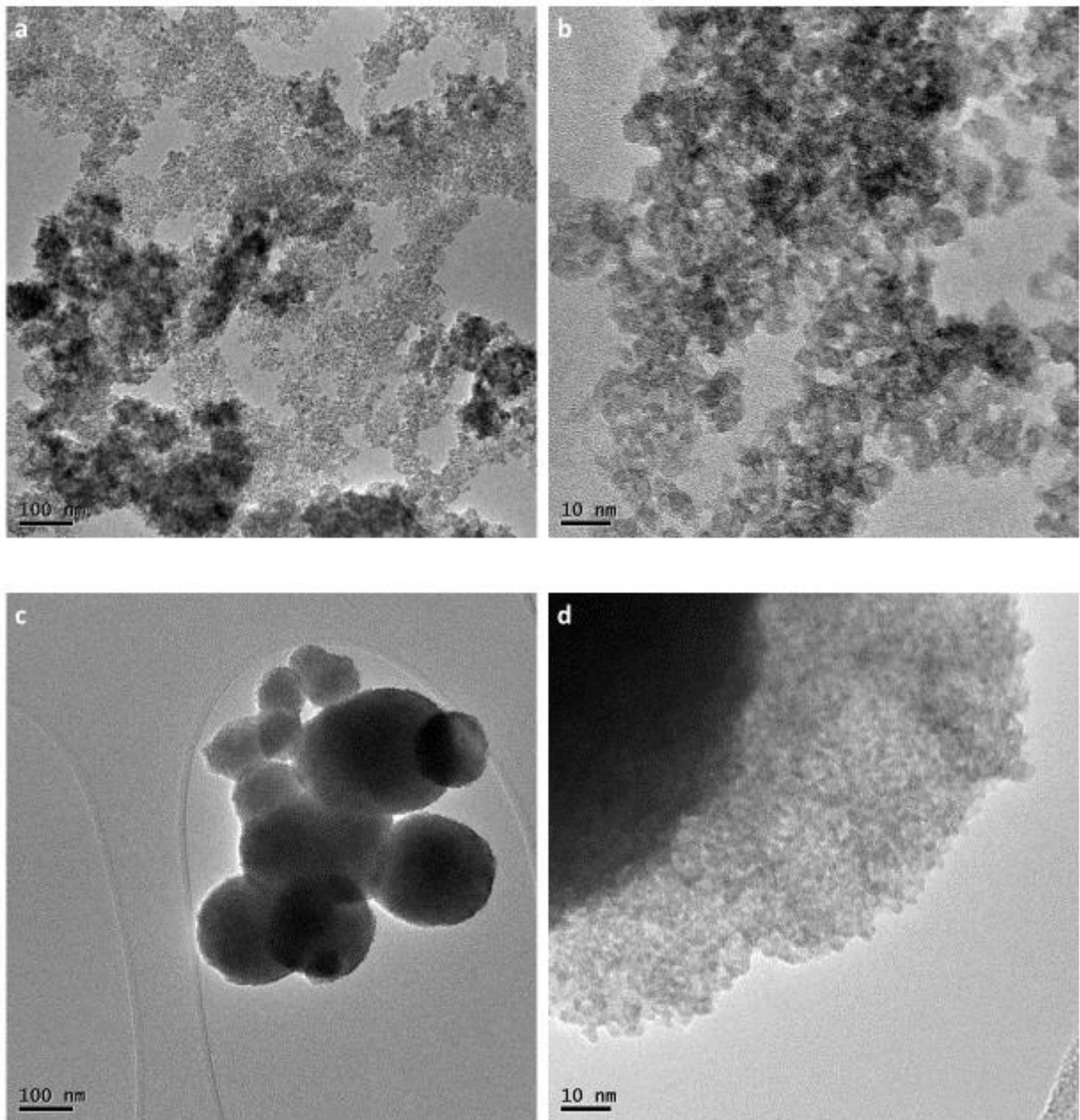


Figure 5 : Images MET des oxydes de ruthénium obtenus par voie hydrothermale en milieu a-b) basique et c-d) acide.

L'effet du faisceau d'électrons sur les particules est observable sur la Figure 6. Sous l'effet du vide et de la chaleur, l'agglomération et la croissance des cristaux par frittage est observée. Cela provient de la nature fortement hydratée de ces oxydes. Une analyse thermogravimétrique (Figure 7) permet d'estimer le degré d'hydratation des oxydes préparés.

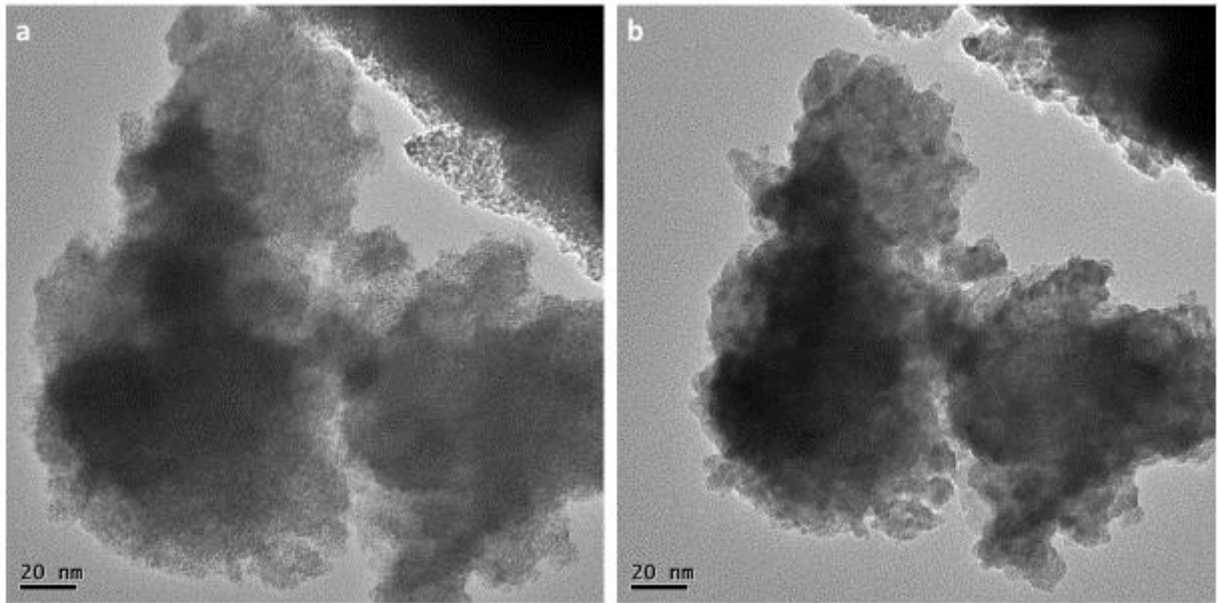


Figure 6 : RuO₂ préparé par voie hydrothermale en milieu acide observé au MET a) avant et b) après exposition au faisceau d'électrons.

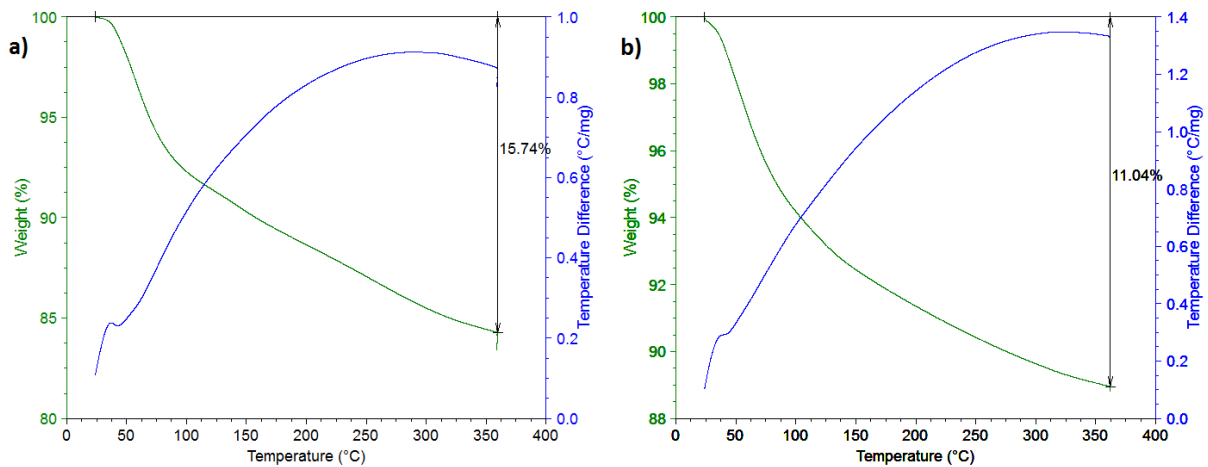
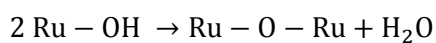


Figure 7 : ATG-ATD de RuO₂ obtenu par voie hydrothermale a) en milieu acide et b) en milieu basique.

Une première perte de masse jusqu'à 100°C peut être attribuée au départ de l'eau adsorbée. La nature mésoporeuse de l'oxyde élaboré favorise en effet l'adsorption physique de molécules d'eau [164]. Au-delà de 100°C, la perte de masse est attribuée à la condensation de fonctions hydroxydes qui engendre le départ de l'eau liée et la croissance cristalline :



Les oxydes élaborés présentent un taux d'hydratation de 10 à 15%, ils se présentent sous la forme de petites particules cristallines (1 à 5 nm). Leurs propriétés électrochimiques sont ensuite étudiées.

2.2.1.2 Caractérisations électrochimiques.

Dans un premier temps, les oxydes élaborés par voie hydrothermale ont été caractérisés par voltammétrie cyclique sur une électrode d'or de 0,4 cm² selon les techniques présentées dans le Chapitre 2. Une goutte de 10 µL d'une suspension de la poudre d'oxyde à 2 mg.mL⁻¹ dans l'eau ultrapure est déposée sur chaque face de la plaque d'or. Après séchage sous air à 40°C, une goutte de 5 µL d'une solution de Nafion à 0,5 % est déposée sur chaque face. Après séchage dans les mêmes conditions, l'électrode est prête. Dans ces conditions, 40 µg d'oxyde sont déposés sur l'électrode conduisant ainsi à une charge de 0,1 mg.cm⁻². Les voltammogrammes obtenus à 5 mV.s⁻¹ sont présentés sur la Figure 8.

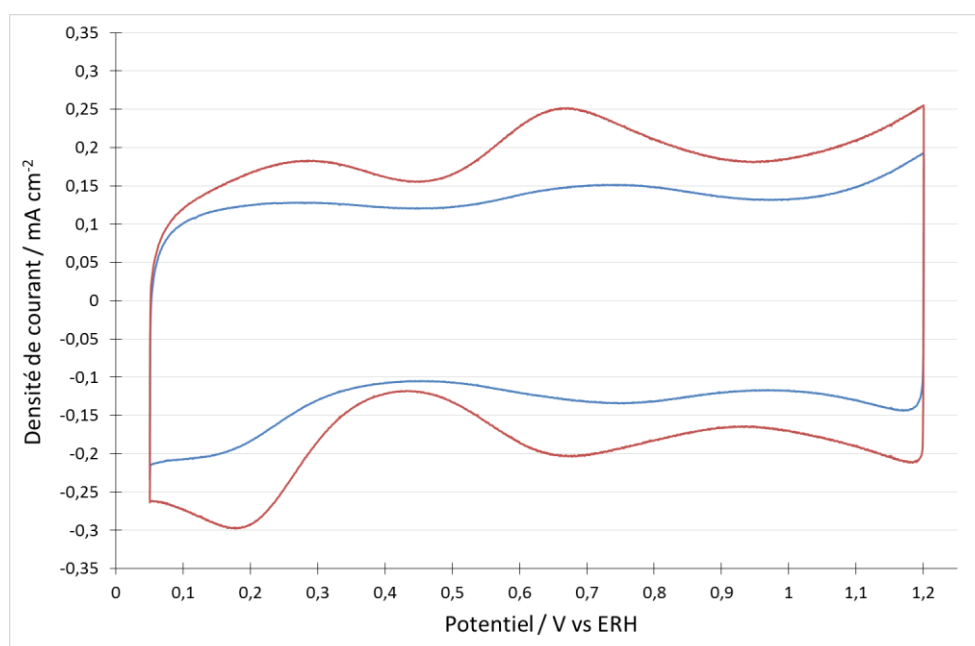


Figure 8 : Voltammogrammes enregistrés à 5 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C des oxydes de ruthénium préparés en milieu basique (bleu) et en milieu acide (rouge). Charge en oxyde : 0,1 mg_{oxyde}.cm⁻².

La forme de ces voltammogrammes est semblable au voltammogramme caractéristique de l'oxyde de ruthénium cristallin. Le pic cathodique observé entre 0,05 et 0,35 V vs ERH est attribué à l'adsorption et à l'insertion d'hydrogène atomique dans la maille cristalline. Entre 0,5 et 0,9 V vs ERH, deux pics

anodiques et cathodiques réversibles sont observés. Leur position diffère légèrement en fonction du milieu de synthèse, autour de 0,67 V vs ERH pour le matériau synthétisé en milieu acide et 0,75 V vs ERH pour celui synthétisé en milieu basique. Ces courants faradiques sont liés à une variation du degré d'oxydation du ruthénium induite par la formation d'hydroxydes de surface. Deux transitions sont décrites dans la littérature : Ru(III)/Ru(IV) et Ru(IV)/Ru(VI) [169]. Les densités de courant observées sont la somme des contributions faradiques décrites auparavant et d'une contribution capacitive liée à la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte.

La capacité de l'oxyde de ruthénium peut être évaluée sur la plage de potentiel de 0,4 à 1,1 V vs ERH afin d'exclure la contribution faradique liée à l'insertion d'hydrogène atomique observée pour des potentiels inférieurs à 0,3 V vs ERH. Les capacités spécifiques sont obtenues par intégration des intensités de courant du voltammogramme selon l'équation :

$$C = \frac{1}{v m(E_2 - E_1)} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$$

avec v la vitesse de variation linéaire de potentiel, m la masse d'oxyde déposée, E_1 et E_2 les limites de la plage de potentiel choisie. Deux composantes sont obtenues : l'une anodique par intégration des courants positifs, l'autre cathodique par intégration des courants négatifs. La capacité retenue est la moyenne de ces deux valeurs.

A 5 mV.s^{-1} , l'oxyde élaboré en milieu basique présente une capacité spécifique de 260 F.g^{-1} , tandis que l'échantillon préparé en milieu acide atteint une valeur de 370 F.g^{-1} . Ces capacités spécifiques élevées sont cohérentes avec la littérature qui propose des valeurs de capacités spécifiques variant de 200 à 600 F.g^{-1} [162,165].

Dans un deuxième temps, les propriétés electrocatalytiques des oxydes de ruthénium pour la réaction d'oxydation de l'eau sont étudiées. Pour cela, une courbe de polarisation à 5 mV.s^{-1} de 1,2 à 1,9 V vs ERH est réalisée (Figure 9). Entre 1,2 et 1,4 V vs ERH, la densité de courant est constante et vaut environ $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$. Aucune réaction électrochimique ne se produit et cette densité de courant est attribuée à la contribution capacitive du matériau. Le potentiel de début de la réaction d'oxydation de l'eau est mesuré pour une valeur de densité de courant de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. Ce potentiel de début de réaction vaut 1,418 V vs ERH dans le cas de la synthèse en milieu basique et 1,397 V vs ERH dans le cas de la synthèse en milieu acide. Au-delà de 1,65 V vs ERH, le dégagement intense d'oxygène perturbe la mesure. En effet les bulles d'oxygène limitent la surface d'électrode accessible à l'eau qui est le réactif. Cela conduit à des surtensions de 0,189 V et 0,168 V pour les synthèses en milieu basique et acide, respectivement. Ces valeurs à 25°C sont très faibles et confirment l'efficacité de ces oxydes pour l'OER.

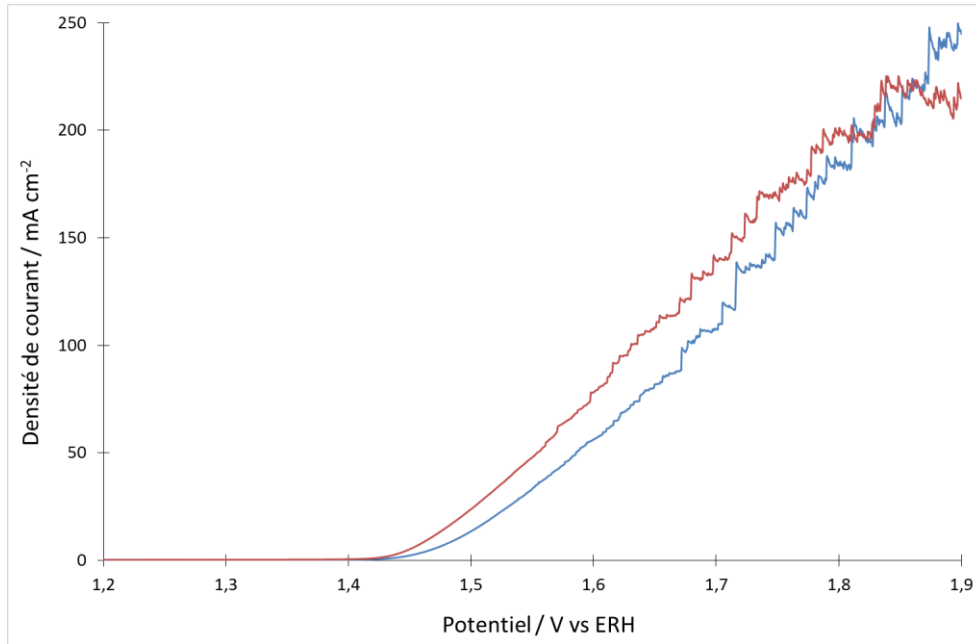


Figure 9 : Courbes de polarisation enregistrées à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ à 25°C des oxydes de ruthénium préparés en milieu basique (bleu) et en milieu acide (rouge). Charge en oxyde : $0,1 \text{ mg}_{\text{oxyde}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le tracé des droites de Tafel permet d'obtenir davantage d'informations sur les paramètres cinétiques de l'OER, notamment la pente de Tafel et la densité de courant d'échange j_0 . Il s'agit de tracer la relation linéaire entre la surtension η et $\log(j)$. Or nous ne disposons que du potentiel d'électrode E qui peut s'exprimer :

$$E(j) = E^0 + \eta(j) + Rj$$

Rj est la chute ohmique liée à la résistance globale R . Il est admis que la contribution de la chute ohmique est négligeable lors des mesures de polarisation pour de faibles surtensions [170]. Ainsi, ce facteur sera négligé jusqu'à $1,55 \text{ V}$ vs ERH où les densités de courant n'excèdent pas $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le potentiel d'électrode sur la plage de $1,3$ à $1,55 \text{ V}$ vs ERH peut alors s'écrire :

$$E(j) = E^0 + \eta(j)$$

Le potentiel standard E^0 étant une constante, la relation de Tafel peut également s'écrire :

$$E(j) = a \log j + b = E^0 + \eta(j)$$

avec a la pente de Tafel en $\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$ et b une constante en V .

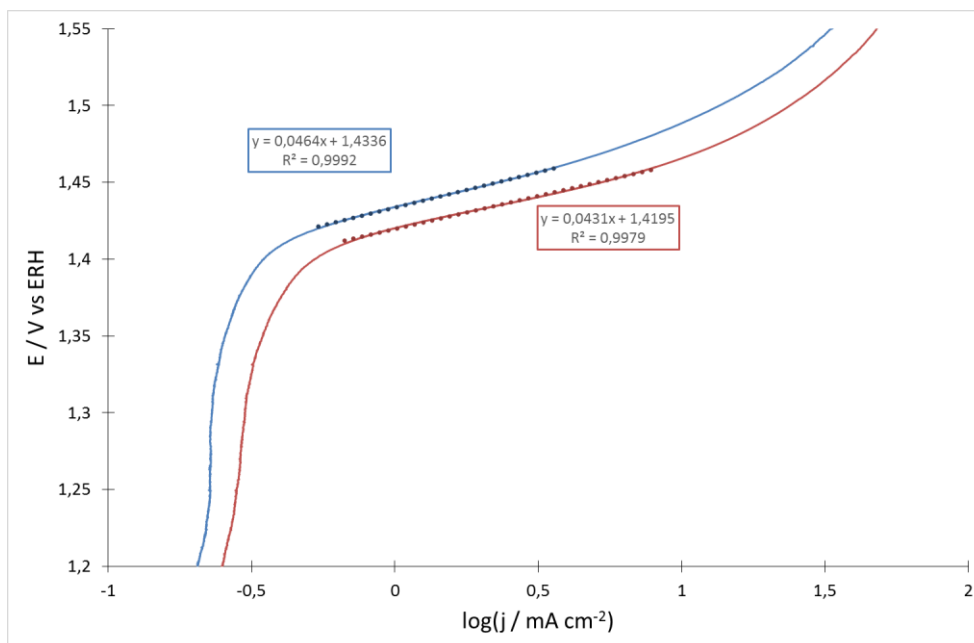
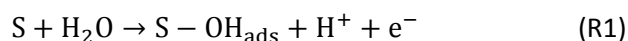
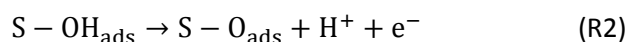


Figure 10 : Tracé de Tafel à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les oxydes de ruthénium préparés en milieu basique (bleu) et acide (rouge).

Les pentes de Tafel sont mesurées sur la plage de potentiel de 1,4 à 1,55 V vs ERH en considérant la portion la plus linéaire, représentée en pointillés sur la Figure 10. Elles valent $46 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ et $43 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ pour les oxydes préparés en milieu basique et acide, respectivement. Il s'agit d'attribuer une réaction à cette pente de Tafel afin de déterminer l'étape limitante. L'oxydation de l'eau est une réaction complexe impliquant un transfert de 4 électrons. Ainsi, plusieurs mécanismes avec différentes étapes cinétiquement déterminantes peuvent être considérés [171]. Le mécanisme le plus souvent admis commence par une étape d'adsorption de l'eau sur un site actif (S) avec un transfert de charge menant à la formation d'une fonction hydroxy intermédiaire :



La deuxième étape est la déprotonation de l'intermédiaire hydroxy menant à un deuxième intermédiaire réactionnel :

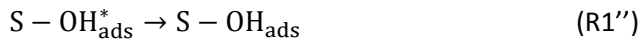
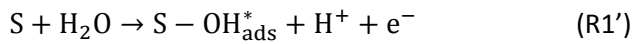


Enfin, la combinaison de deux intermédiaires réactionnels mène à la formation d'oxygène moléculaire :

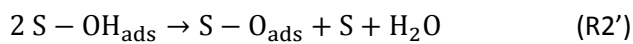


Si l'une de ces étapes est l'étape cinétiquement déterminante, une pente de Tafel de valeur caractéristique sera observable. Les pentes de Tafel attendues pour (R1), (R2) et (R3) sont,

respectivement, 120 mV.dec^{-1} , 40 mV.dec^{-1} et 15 mV.dec^{-1} [172]. D'autres étapes sont proposées [110,173] afin de prendre en compte une variation de l'énergie de liaison de l'intermédiaire qui peut mener à une valeur différente de pente de Tafel. L'étape (R1) serait dissociée en deux réactions :



Les deux espèces intermédiaires ont la même structure chimique mais une énergie de liaison différente. La pente de Tafel proposée pour (R1') et (R1'') est de 60 mV.dec^{-1} . Enfin, en fonction de l'énergie de liaison de l'intermédiaire, une autre réaction peut avoir lieu en parallèle de (R2) :



La pente de Tafel correspondante à cette étape vaut 30 mV.dec^{-1} .

En considérant ce mécanisme et les variantes proposées, l'étape limitante de l'OER avec les oxydes de ruthénium préparés serait (R2) : c'est-à-dire le second transfert d'électron et la seconde désorption de proton. L'adsorption d'eau sur les sites actifs n'est donc pas un phénomène limitant sur ce catalyseur. Ce résultat est cohérent avec la littérature qui présente généralement RuO_2 avec des pentes de Tafel proches de 40 mV.dec^{-1} [169].

Une fois la pente de Tafel déterminée, nous pouvons également estimer la densité de courant d'échange j_0 à l'aide de ces droites de Tafel. En effet nous avons vu plus haut que :

$$E(j) = a \log j + b = E^0 + \eta(j)$$

Or, d'après les calculs cinétiques présentés dans le Chapitre 1, nous pouvons écrire :

$$\eta(j = j_0) = 0$$

D'où :

$$E(j = j_0) = a \log j_0 + b = E^0 + \eta(j_0)$$

$$E^0 = a \log j_0 + b$$

Nous pouvons en déduire j_0 :

$$\log j_0 = \frac{E^0 - b}{a}$$

Ainsi, nous obtenons, respectivement pour les synthèses en milieu basique et acide, des valeurs de courant d'échange de $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$ et $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$.

Les propriétés électrochimiques des oxydes de ruthénium élaborés par voie hydrothermale sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés électrochimiques et paramètres cinétiques vis-à-vis de l'OER des oxydes de ruthénium élaborés par voie hydrothermale.

	Capacité spécifique / F.g ⁻¹	Potentiel à j=0,5 mA.cm ⁻² / V vs ERH	Pente de Tafel / mV.dec ⁻¹	j ₀ / mA.cm ⁻²
Milieu basique	258	1,418	46	3,9.10 ⁻⁵
Milieu acide	370	1,397	43	3,8.10 ⁻⁵

Les oxydes préparés présentent des propriétés intéressantes pour la catalyse de l'OER. Leur durabilité n'a pas été étudiée, mais une dégradation des performances est visible dès la deuxième polarisation linéaire (Figure 11).

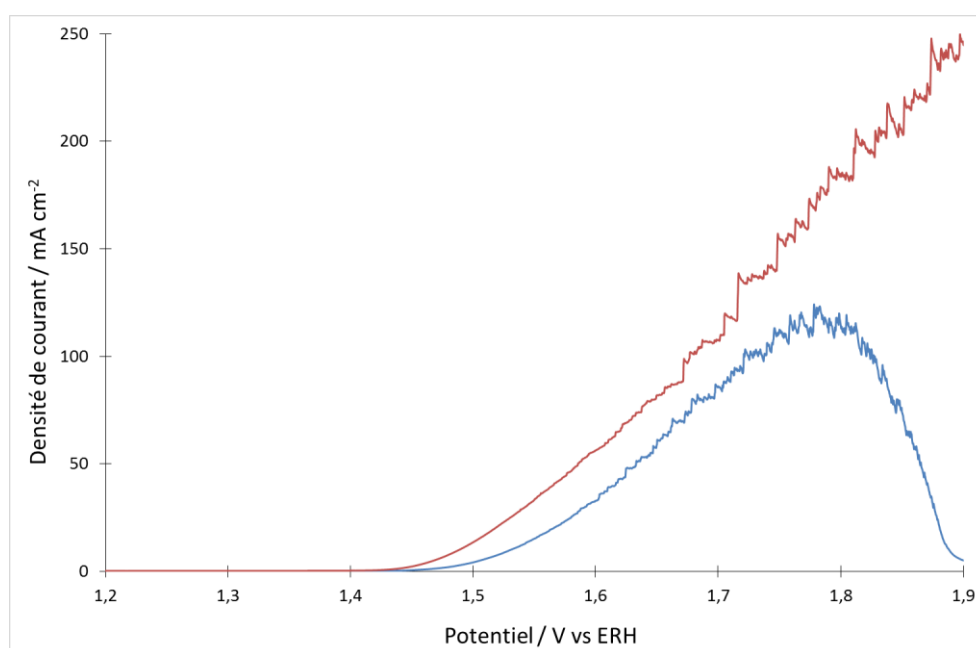


Figure 11 : Courbes de polarisation enregistrées à 5 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C de RuO₂ préparé en milieu basique : 1^{ère} polarisation (rouge), 2^{ème} polarisation (bleu). Charge en oxyde : 0,1 mg.cm⁻².

Lors de la deuxième polarisation, la densité de courant atteint un maximum puis elle diminue. Le matériau semble perdre toute activité catalytique. Des comportements similaires ont déjà été rapportés dans la littérature [174] pour des oxydes de ruthénium hydratés ou amorphes. Nous avons vérifié la cristallinité de l'oxyde élaboré, mais il présente effectivement un taux d'hydratation de 10 à 15 % qui pourrait expliquer ce phénomène. Aucun mécanisme n'est décrit dans la littérature, mais nous pouvons supposer que l'eau liée est dissociée à haut potentiel, entraînant ainsi la dégradation de la structure cristalline de l'oxyde.

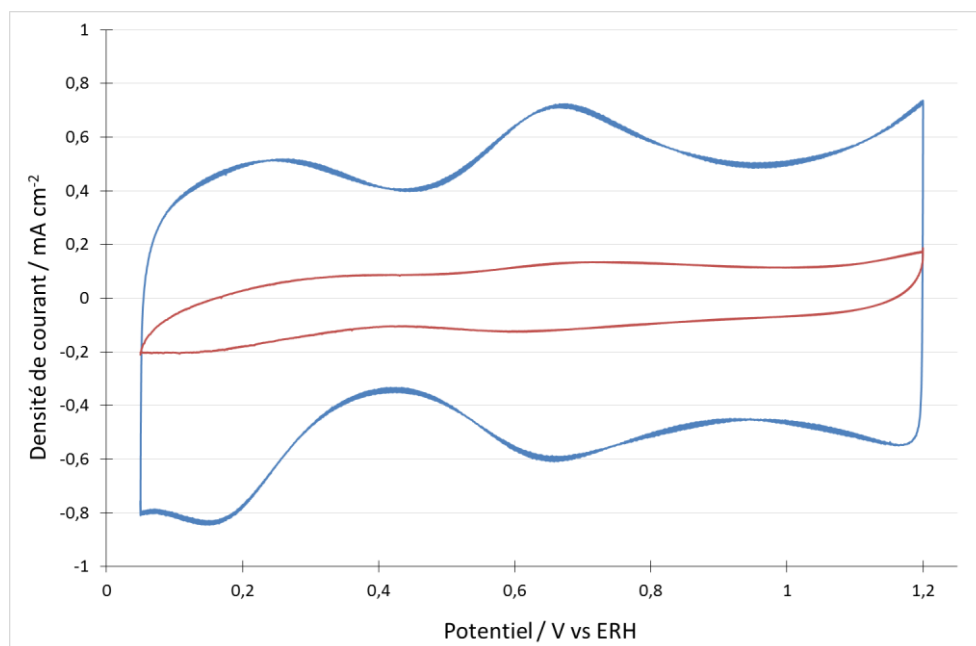


Figure 12 : Voltammogrammes enregistrés à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C de RuO_2 préparé en milieu acide, avant (bleu) et après (rouge) polarisation linéaire. Charge en oxyde : $0,1 \text{ mg}_{\text{oxyde}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La voltammétrie cyclique avant et après polarisation linéaire confirme ce phénomène (Figure 12). La contribution capacitive est bien plus faible et la forme du voltammogramme est fortement modifiée ce qui indique une modification de la structure de l'oxyde. De plus, les propriétés capacitives de l'oxyde sont liées à sa nature hydratée. La chute de capacité peut ainsi être associée à une diminution du taux d'hydratation de l'oxyde.

Pour une application supercondensateur, l'oxyde préparé peut être utilisé en l'état. En revanche, pour l'application électrocatalyseur que nous visons, il apparaît nécessaire de réduire le taux d'hydratation de l'oxyde afin d'éviter sa rapide dégradation à haut potentiel et la chute de ses performances électrocatalytiques. Un recuit sous air à température modérée est une solution qui permettra de

réduire le taux d'hydratation sans pour autant causer une croissance cristalline trop importante qui pourrait diminuer la surface spécifique du catalyseur. Les travaux de Chang et al. [164-165] ont par ailleurs montré que le recuit d'oxyde de ruthénium élaboré par voie hydrothermale ne cause pas de croissance cristalline notable pour des températures de recuit inférieures à 250°C.

2.2.2 Voie solvothermale

En parallèle des synthèses hydrothermales qui utilisent un solvant aqueux, des synthèses solvothermales ont été menées. Celles-ci sont inspirées des travaux des Xiao et al. [78] qui ont élaboré des nanotubes d'oxyde de titane pour une application support de catalyseur. Le protocole est identique à la synthèse hydrothermale, le solvant aqueux, dont le pH était ajusté par l'acide chlorhydrique ou la soude, est simplement remplacé par un mélange de solvants organiques : l'éthylène glycol, l'isopropanol et l'alcool benzylique. Pour 25 mL de solution, 9 mL d'éthylène glycol, 9 mL d'isopropanol et 7 mL d'alcool benzylique ont été utilisés. Le sel chloré de ruthénium est dissout dans ce mélange avant traitement thermique en autoclave. La poudre noire obtenue est filtrée puis séchée en étuve à 80°C.

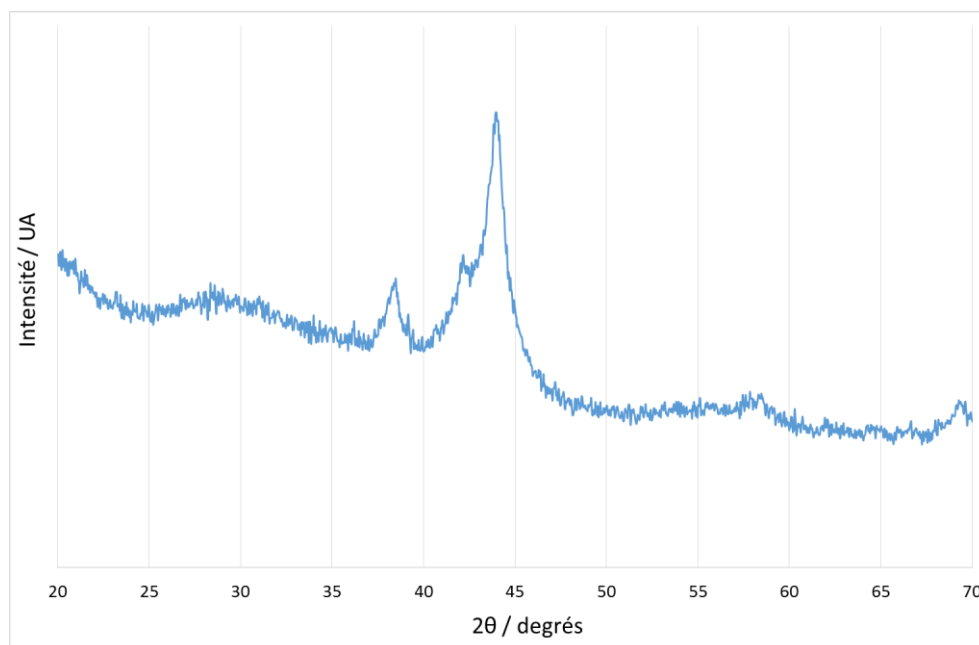


Figure 13 : Diffractogramme du produit obtenu par la voie de synthèse solvothermale proposée.

La diffraction des rayons X (Figure 13) ne révèle pas la présence de la phase rutile de l'oxyde de ruthénium observée pour les synthèses hydrothermales. Les pics observés sont tous attribués à la phase hexagonale du ruthénium métallique. La formule de Scherrer permet d'obtenir une taille moyenne de cristallites de 8,2 nm. Nous n'obtenons pas l'oxyde de ruthénium attendu. Le sel métallique est réduit jusqu'à obtenir le métal. Ceci est probablement dû aux propriétés réductrices des aldéhydes générés lors de la déshydratation de l'éthylène glycol à haute température. Les mécanismes mis en jeu sont semblables à la méthode de synthèse de nanoparticules métalliques dite « polyol » présentée dans le Chapitre 2.

L'utilisation de solvants organiques spécifiques peut entraver la croissance cristalline dans certaines directions du cristal et ainsi favoriser l'obtention de structures à formes contrôlées telles que des nano-bâtonnets. Cette approche s'avère intéressante dans une optique de support de catalyseur afin d'accroître le rapport surface/volume des particules. Cependant, cette méthode n'a pas permis d'obtenir l'oxyde de ruthénium qui est l'objet de ce chapitre. Par conséquent, l'étude sera focalisée sur la voie hydrothermale qui permet aisément l'obtention de l'oxyde désiré. Nous avons mis en avant précédemment la nécessité de contrôler le taux d'hydratation des oxydes synthétisés afin de les rendre plus stables à potentiel élevé. Le plan d'expériences présenté dans la suite a eu pour objectif d'optimiser les conditions de synthèse et de recuit sous air pour l'obtention d'un électrocatalyseur efficace pour l'OER.

3. Optimisation de la synthèse de RuO₂ par un plan d'expériences

3.1 Facteurs étudiés

La voie de synthèse hydrothermale présentée dans la partie précédente a conduit à l'obtention de nanoparticules d'oxyde de ruthénium aux propriétés électrochimiques intéressantes. L'objet de cette partie est l'optimisation de cette synthèse en considérant deux utilisations distinctes. Pour la première, nous nous concentrerons sur les propriétés électrocatalytiques. L'objectif est d'obtenir le catalyseur le plus efficace pour l'OER. Pour la deuxième, en vue du développement d'un catalyseur bifonctionnel, nous chercherons à obtenir des particules dont la forme est adaptée pour une utilisation en tant que support de catalyseur. En effet, les particules obtenues jusqu'à présent sont de faible taille (3 à 5 nm) et ne paraissent pas adaptées pour supporter un catalyseur métallique dont la taille est semblable. L'obtention de particules plus grosses, de l'ordre de 10 à 20 nm, pourrait rendre plus aisée la dispersion de plus petites nanoparticules métalliques.

Suite à ces considérations, nous allons commencer par délimiter les facteurs étudiés. Nous avons vu précédemment que le pH du milieu de synthèse influe sur les propriétés des particules obtenues. Il s'agira de notre premier facteur. La température et la durée du traitement hydrothermal affectent la taille et la forme des particules élaborées. Nous étudierons également ces deux paramètres. L'étude préliminaire a montré la nécessité d'ajouter une étape de recuit sous air après obtention de l'oxyde hydraté. La température de recuit sera donc le quatrième et dernier facteur. Le volume de solution dans l'autoclave et la concentration en ruthénium seront constants pour toutes les expériences. Le Tableau 2 résume les paramètres étudiés et leur notation pour la suite de ces travaux.

Tableau 2 : Facteurs considérés pour l'optimisation de la synthèse de RuO₂ par voie hydrothermale.

Facteurs variables	pH de la solution
	Température du traitement hydrothermal (noté TH)
	Durée du traitement hydrothermal (noté DH)
	Température du recuit sous air (noté TR)
Paramètres fixes	Volume de solution (25 mL)
	Concentration en ruthénium (0,04 M)
	Durée du recuit sous air (1 h)

Un plan binaire avec seulement deux niveaux par facteur serait limitant dans notre cas. En particulier pour le pH, il serait intéressant de pouvoir étudier des valeurs intermédiaires et ne pas se contenter des valeurs extrêmes. Ainsi, pour chacun des quatre facteurs, quatre niveaux uniformément espacés sont considérés et sont détaillés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Détail des facteurs et de leurs niveaux pour l'optimisation de la synthèse de RuO₂.

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
pH	1	5	9	13
TH / °C	125	150	175	200
DH / h	10	25	40	55
TR / °C	80	170	260	350

L'influence du pH sera étudiée pour les valeurs 1, 5, 9 et 13. Pour éviter les variations entre les différentes expériences, la concentration en acide chlorhydrique ou en soude sera fixée pour une valeur de pH donnée. Ainsi, pour le pH 1, la solution de sel de ruthénium est préparée avec une concentration en acide chlorhydrique de 0,04 mol.L⁻¹. De la même façon, pour les pH 5, 9 et 13, la solution est préparée avec une concentration en soude de 0,12 mol.L⁻¹, 0,14 mol.L⁻¹ et 0,25 mol.L⁻¹, respectivement. L'autoclave utilisé ne permet pas de dépasser 200°C, ce sera donc la température maximale étudiée. Il est nécessaire de dépasser le point d'ébullition de l'eau afin d'accroître la pression dans le réacteur, le niveau 1 pour la température de traitement hydrothermal a donc été fixé à 125°C. Concernant la température de recuit sous air, la valeur du niveau 1 est 80°C et correspond au simple séchage du produit après synthèse hydrothermale.

3.2 Méthodologie du plan d'expériences

En considérant un plan d'expériences complet, l'étude de quatre facteurs sur quatre niveaux conduit à un total de 256 expériences. Afin de réduire le nombre d'expériences à réaliser, nous utilisons un plan d'expériences fractionnaire basé sur les tables de Taguchi, notamment la table de Taguchi L₁₆(4⁵) (Tableau 4). Cette table permet, avec 16 expériences, d'étudier 5 facteurs sur 4 niveaux.

Tableau 4 : Table de Taguchi $L_{16}(4^5)$.

Expérience	Niveau du facteur				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

Nous n'étudions que 4 facteurs, le plan d'expériences réalisé sera donc dérivé de la table de Taguchi $L_{16}(4^5)$ et est détaillé dans le Tableau 5. Pour chacune de ces 16 expériences, une réponse sera enregistrée, par exemple la densité de courant pour un potentiel d'électrode de 1,8 V vs ERH. Notons R_n la réponse pour l'expérience n et M la moyenne des 16 réponses. Notons également M_{Ai} la moyenne des réponses pour les expériences où le facteur A est au niveau i. Il est possible de calculer l'effet moyen E_{Ai} du facteur A au niveau i :

$$E_{Ai} = M_{Ai} - M$$

De plus notons I_{AiBj} l'interaction entre le facteur A au niveau i et le facteur B au niveau j. Cette interaction peut être calculée de cette façon :

$$I_{AiBj} = M_{AiBj} - E_{Ai} - E_{Bj} - M$$

Tableau 5 : Plan d'expériences dérivé de la table de Taguchi $L_{16}(4^5)$.

Expérience	Niveau du facteur			
	A = pH	B = TH	C = DH	D = TR
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

Une fois les 16 expériences réalisées et après calculs des différents effets moyens et interactions, il est alors possible de calculer la réponse R pour une combinaison quelconque des niveaux des quatre facteurs. En ne considérant que les interactions d'ordre 2, c'est-à-dire les interactions entre deux facteurs, la réponse lorsque A est au niveau i, B au niveau j, C au niveau k et D au niveau l s'écrit :

$$R = M + E_{Ai} + E_{Bj} + E_{Ck} + E_{Dl} + I_{AiBj} + I_{AiCk} + I_{AiDl} + I_{BjCk} + I_{BjDl} + I_{CkDl}$$

Toutefois, avec le plan d'expérience choisi, il n'est pas possible d'étudier les interactions. En effet, trois colonnes sont nécessaires pour l'étude d'une interaction et il ne reste qu'une colonne inutilisée dans la table de Taguchi $L_{16}(4^5)$. Nous supposons donc que les interactions d'ordre 2 entre les différents facteurs sont négligeables. Le calcul de la réponse est alors simplifié :

$$R = M + E_{Ai} + E_{Bj} + E_{Ck} + E_{Dl}$$

En pratique, les interactions existent. En particulier, l'interaction entre la température de traitement hydrothermal et le pH du milieu de synthèse n'est probablement pas négligeable. L'hypothèse que

nous faisons en négligeant ces interactions ne sera cependant pas limitante dans notre cas ; l'objectif de ce plan d'expériences étant de dégager des tendances générales. Ainsi, la réalisation des 16 expériences prévues permettra de prédire les résultats pour les 256 combinaisons de niveaux de facteurs possibles.

3.3 Réponses étudiées

Chaque expérience, qui se résume à une synthèse hydrothermale suivie d'un recuit sous air, conduit à l'obtention d'environ 150 mg de poudre noire d'oxyde de ruthénium. Un diffractogramme et une ATG sous air jusqu'à 800°C à 5°C.min⁻¹ sont réalisés pour chaque échantillon. La diffraction des rayons X permet de calculer la taille moyenne des cristallites par la formule de Scherrer et donne ainsi une indication sur la taille des particules obtenues. La perte de masse observée sur l'ATG est utilisée pour quantifier le taux d'hydratation de l'oxyde. Concernant les caractérisations électrochimiques, un protocole bien défini est imposé à tous les échantillons. Une charge de 0,1 mg.cm⁻² est déposée sur une électrode d'or de 0,4 cm² en suivant le protocole détaillé dans le paragraphe 2.2.1.2. Tout d'abord plusieurs cycles de voltammétrie cyclique sont réalisés. Dix cycles à 50 mV.s⁻¹ entre 0,05 et 1,4 V vs ERH permettent de préparer la surface de l'électrode. Ensuite, l'échantillon subit plusieurs cycles entre 0,05 et 1,2 V vs ERH pour des vitesses de variation du potentiel croissantes (1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 50 ; 100 ; 200 et 500 mV.s⁻¹). Cela permet de calculer la capacité et d'estimer les charges de l'oxyde. Enfin, une polarisation linéaire à 1 mV.s⁻¹ de 1,2 à 1,9 V vs ERH permettra de déterminer les performances de l'oxyde pour la catalyse de l'OER. Plusieurs réponses différentes sont étudiées de manière indépendante. Elles sont résumées dans le Tableau 6.

Il n'est pas aisé de déterminer le nombre de sites actifs des catalyseurs de type oxyde. Toutefois, les charges électrochimiques sont considérées proportionnelles au nombre de sites actifs [175]. Ces charges sont calculées d'une manière similaire à la capacité, par intégration des intensités de courant du voltammogramme entre 0,4 et 1,1 V vs ERH :

$$q^* = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$$

Où q^* représente les charges et v est la vitesse de variation du potentiel. Deux composantes sont calculées, l'une anodique par intégration des courants positifs et l'autre cathodique par intégration des courants négatifs. La moyenne de ces deux contributions donne une estimation acceptable des charges électrochimiques du matériau.

Tableau 6 : Réponses mesurées pour chaque expérience et mode d'obtention.

Réponse mesurée	Méthode d'obtention
Taille moyenne des cristallites	Diffraction des rayons X
Taux d'hydratation	Analyse thermogravimétrique
Capacité à 20 mV.s ⁻¹	
Charges totales	Voltammétrie cyclique
Accessibilité des charges	
Potentiel de départ de l'OER	
Densité de courant à E = 1,55 V vs ERH	Polarisation linéaire
Densité de courant à E = 1,80 V vs ERH	
Densité de courant d'échange	Droite de Tafel à partir de
Pente de Tafel	la polarisation linéaire

Ces charges dépendent de la vitesse de variation du potentiel. En effet, à vitesse élevée, seules les charges les plus accessibles sont mesurées, la diffusion des réactifs dans l'ensemble de la couche catalytique étant limitante. Inversement, à faible vitesse de variation du potentiel, la diffusion des réactifs n'est plus aussi limitante et un nombre plus important de charges peut être mesuré, se rapprochant de la totalité des charges du matériau. Deux équations établies par Ardizzone et al. [176] permettent d'estimer les charges les plus accessibles et les charges totales.

Lorsque v tend vers 0, k_1 est une constante :

$$\frac{1}{q^*} = \frac{1}{q_{\text{total}}^*} + k_1 \sqrt{v}$$

Lorsque v tend vers l'infini, k_2 est une constante :

$$q^* = q_{\text{accessible}}^* + k_2 \frac{1}{\sqrt{v}}$$

En pratique, la relation linéaire pour les charges totales est obtenue pour les vitesses de variation inférieures à 20 mV.s⁻¹. Les vitesses supérieures à 50 mV.s⁻¹ permettent d'obtenir la relation linéaire pour les charges accessibles (Figure 14). Ces charges en mC sont rapportées à des charges spécifiques en C.g⁻¹_{oxyde}. Enfin, l'accessibilité A des charges est donnée par la relation suivante :

$$A = \frac{q_{\text{accessible}}^*}{q_{\text{total}}^*}$$

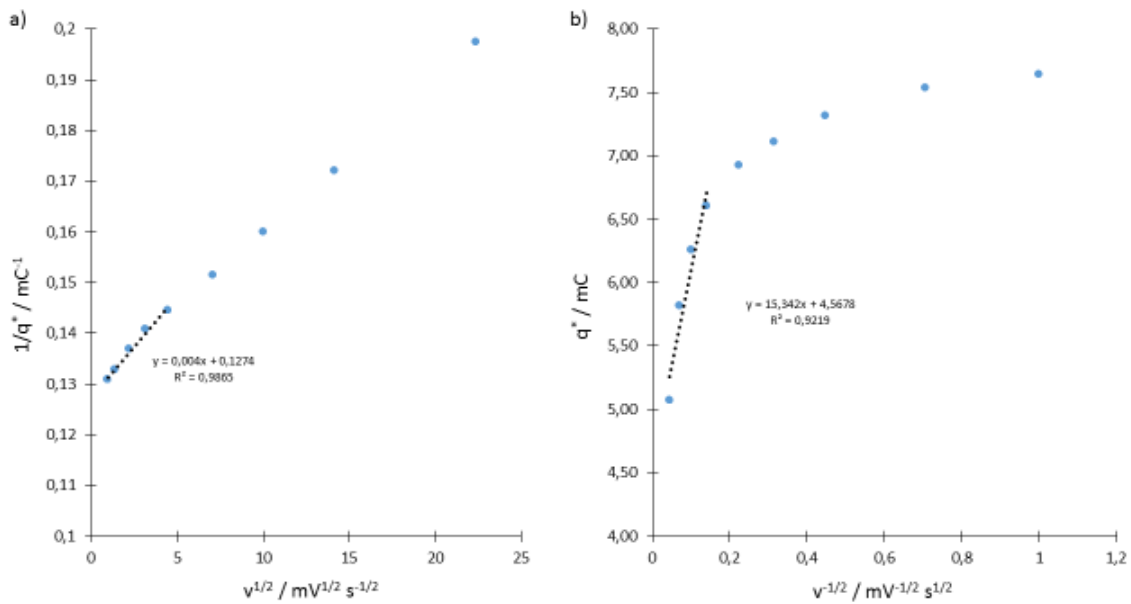


Figure 14 : Détermination a) des charges totales et b) des charges les plus accessibles pour l'oxyde obtenu à la suite de l'expérience n°14.

Les réponses étudiées ont été définies, nous pouvons désormais analyser les résultats de ces 16 expériences.

3.4 Synthèse des résultats

Les résultats obtenus pour les 16 expériences prévues sont résumés dans le Tableau 7. Les échantillons les moins stables sont rapidement repérés grâce à la polarisation linéaire. En plus des réponses détaillées plus tôt, le potentiel à partir duquel la densité de courant chute est mentionné dans le Tableau 7. L'absence de valeur signifie que le catalyseur n'a pas montré de chute de performance pour l'OER jusqu'à 1,9 V vs ERH. Il s'agit ensuite d'observer l'effet des différents facteurs sur les réponses.

Tableau 7 : Réponses obtenues pour les 16 échantillons de RuO₂ préparés suivant le plan d'expériences et, le cas échéant, le potentiel à partir duquel les performances pour l'OER se dégradent.

Expérience n°	Taille cristallite / nm	Taux d'hydratation / %	Capacitance à 20 mV.s ⁻¹ / F.g ⁻¹	Charges totales / C.g ⁻¹	Accessibilité des charges / %	Potentiel départ OER / V vs ERH	j à 1,55 V vs ERH / mA.cm ⁻²	j à 1,8 V vs ERH / mA.cm ⁻²	Potentiel dégradation / V vs ERH	j ₀ / mA.cm ⁻²	Pente de Tafel / mV.dec ⁻¹
1	1,41	22,0	386	298	59,1	1,282	0,69	0,10	1,47	5,85.10 ⁻⁴	57,6
2	1,74	17,1	142	132	39,6	1,412	4,93	0,88	1,58	5,80.10 ⁻⁵	56,3
3	1,77	13,1	120	103	54,8	1,406	11,43	16,83	1,70	1,75.10 ⁻⁵	46,7
4	3,90	4,8	72	70	46,0	1,414	10,93	56,50	-	1,15.10 ⁻⁵	46,7
5	2,82	9,8	404	329	61,8	1,329	30,25	7,38	1,62	6,69.10 ⁻⁵	45,8
6	4,60	5,2	119	123	47,8	1,443	23,05	128,75	-	3,75.10 ⁻⁶	39,4
7	1,83	22,4	312	260	59,2	1,365	23,55	0,43	1,60	6,21.10 ⁻⁵	45,0
8	1,81	16,4	243	195	74,2	1,354	24,63	2,18	1,66	6,14.10 ⁻⁵	47,2
9	7,26	5,9	104	99	55,8	1,415	15,05	83,25	-	2,37.10 ⁻⁶	40,2
10	5,17	8,7	202	175	68,5	1,387	18,18	53,75	-	3,41.10 ⁻⁵	47,5
11	2,69	13,5	421	325	85,5	1,345	33,75	78,00	1,80	1,62.10 ⁻⁵	39,7
12	2,40	17,0	255	194	86,0	1,256	12,45	2,90	1,60	1,00.10 ⁻³	64,1
13	6,62	9,5	228	179	71,4	1,326	18,93	6,13	1,65	1,32.10 ⁻⁴	52,9
14	2,56	17,3	247	195	58,5	1,276	0,28	0,15	1,46	1,30.10 ⁻³	65,4
15	6,18	9,6	122	103	70,2	1,417	17,85	139,25	-	2,49.10 ⁻⁶	40,8
16	4,10	8,7	170	135	69,6	1,394	8,40	32,75	-	1,09.10 ⁻⁴	57,3

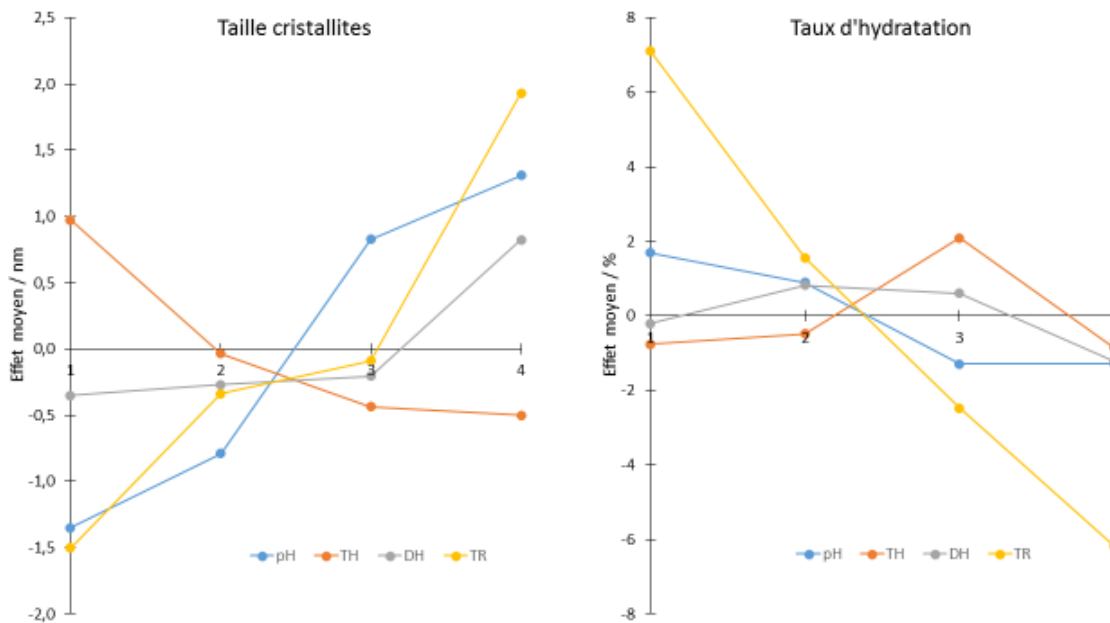


Figure 15 : Effets moyens des facteurs en fonction de leur niveau sur la taille des cristallites et sur le taux d'hydratation des oxydes.

La Figure 15 représente les effets moyens des quatre facteurs étudiés (le pH du milieu, la température et la durée du traitement hydrothermal – TH et DH – et la température de recuit TR) en fonction de leurs différents niveaux sur la taille des cristallites et sur le taux d'hydratation des oxydes obtenus. Les valeurs calculées pour les tailles de cristallites varient de 1,4 à 7,3 nm et les taux d'hydratation mesurés vont de 5 à 22 % (Tableau 7). La température de recuit et le pH du milieu ont une influence marquée sur la taille des cristallites : celle-ci augmente avec l'augmentation des deux facteurs. Avec un effet moindre, augmenter la température du traitement hydrothermal conduit à de plus petites cristallites. De plus, prolonger la durée du traitement hydrothermal a tendance à produire des cristaux plus gros. Il est tout à fait cohérent d'observer la nette diminution du taux d'hydratation avec l'augmentation de la température de recuit. L'augmentation du pH a tendance à diminuer le taux d'hydratation, mais l'effet est toutefois moins notable.

Les effets moyens sur les charges totales et leur accessibilité sont représentés sur la Figure 16. L'accessibilité des charges varie de 40 à 85 % suivant les échantillons (Tableau 7). Augmenter la température de recuit conduit à une diminution des charges et a tendance à les rendre moins accessibles. Des phénomènes de croissance cristalline interviennent lors du recuit et ceci est cohérent avec une diminution des charges. Il apparaît que les pH intermédiaires sont favorables pour accroître le nombre de charges. Augmenter la durée du traitement hydrothermal a tendance à réduire le nombre de charges et leur accessibilité, mais cet effet est cependant moindre. Il est toutefois cohérent

avec l'obtention de cristaux plus gros pour des temps de synthèse plus longs (Figure 15). Il est difficile de dégager un effet de la température de synthèse sur les charges. Les effets sur la capacité ne sont pas représentés car ils sont tout à fait similaires aux effets sur les charges totales.

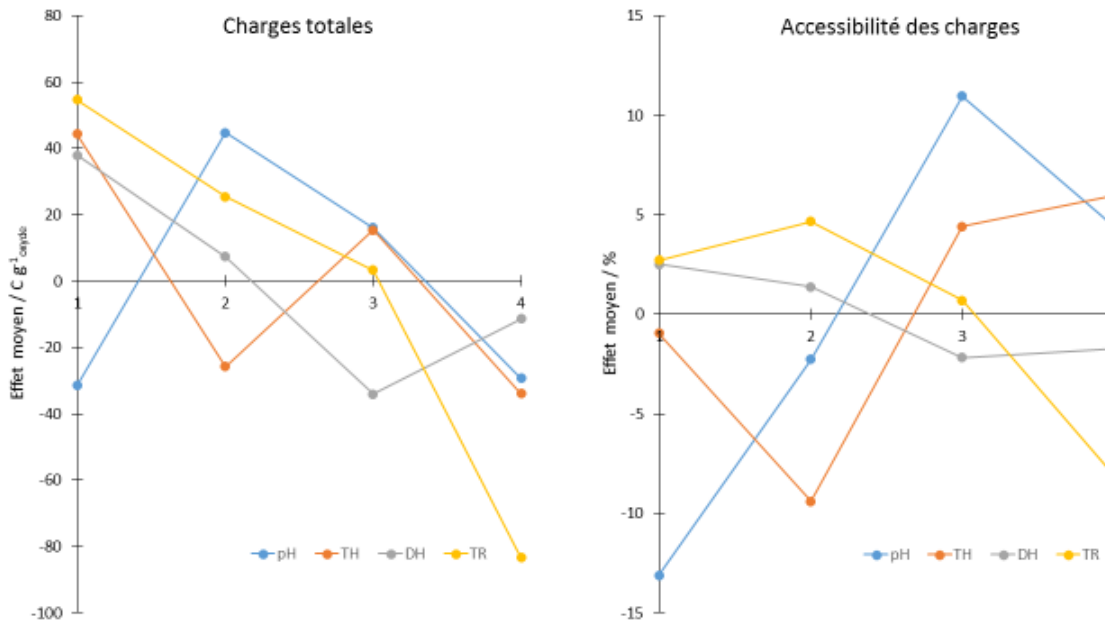


Figure 16 : Effets moyens des facteurs en fonction de leur niveau sur les charges des oxydes et leur accessibilité.

La Figure 17 représente l'influence des facteurs étudiés sur le potentiel auquel démarre la réaction d'oxydation de l'eau et sur la densité de courant d'échange. La température de recuit présente une fois encore l'effet le plus marqué. Certains échantillons conduisent à des surtensions très faibles : une densité de courant de 0,1 mA.cm⁻² est obtenue dès 1,25 V vs ERH (Tableau 7). Mais tous ces échantillons se sont montrés extrêmement instables avec une perte définitive d'activité catalytique après l'augmentation du potentiel parfois dès 1,46 V vs ERH. Ces mêmes échantillons mènent à des densités de courant d'échange relativement élevées, jusqu'à 1.10⁻³ mA.cm⁻², ce qui est inhabituel pour l'OER. Les catalyseurs qui se sont montrés les plus stables conduisent à des densités de courant d'échange qui varient entre 1.10⁻⁶ et 40.10⁻⁶ mA.cm⁻² avec des potentiels de début d'oxydation proches de 1,4 V vs ERH. Ce démarrage très rapide de l'OER pour les oxydes instables peut être associé à l'important degré d'hydratation. Quant au pH, son augmentation a tendance à retarder le début de l'OER mais conduit à des densités de courant d'échange sensiblement plus importantes. L'effet de la température et de la durée de synthèse apparaît moindre, si bien qu'il est difficile d'en tirer une tendance.

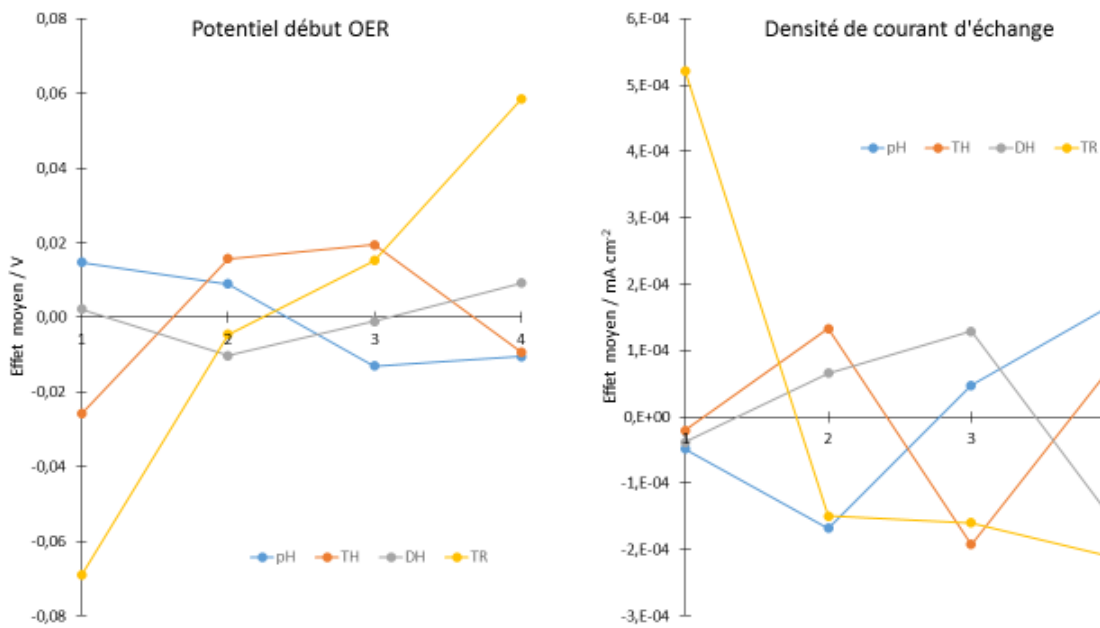


Figure 17 : Effets moyens des facteurs en fonction de leur niveau sur le potentiel de début de l'OER et sur la densité de courant d'échange pour la même réaction.

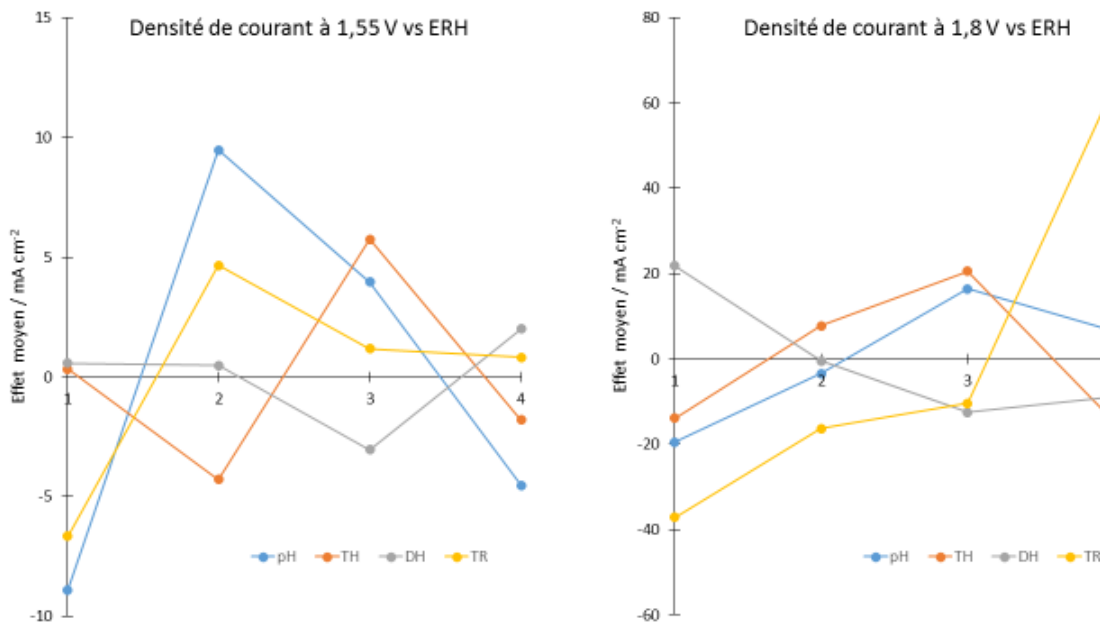


Figure 18 : Effets moyens des facteurs en fonction de leur niveau sur la densité de courant obtenue pour un potentiel de 1,55 V et 1,8 V vs ERH.

La Figure 18 représente les effets des facteurs sur les densités de courant obtenues pendant l'OER à faible potentiel (1,55 V vs ERH) et à potentiel plus élevé (1,8 V vs ERH). Seuls deux échantillons n'ont pas pu atteindre 1,55 V vs ERH sans subir une chute de performance catalytique (Tableau 7). Les plus efficaces ont atteint $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à ce potentiel. Les pH intermédiaires semblent conduire aux meilleures performances. La température de recuit a, cette fois, une influence limitée. Concernant la densité de courant obtenue à 1,8 V vs ERH, elle atteint $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'échantillon le plus efficace. Cependant les effets calculés pour cette réponse sont plus difficilement exploitables. Seuls 7 échantillons sont restés stables jusqu'à 1,8 vs ERH. Nous retiendrons simplement que le recuit doit être suffisant pour assurer la stabilité de l'oxyde à ces potentiels élevés et que les pH alcalins lors de la synthèse ont tendance à favoriser l'obtention de densités de courant élevées.

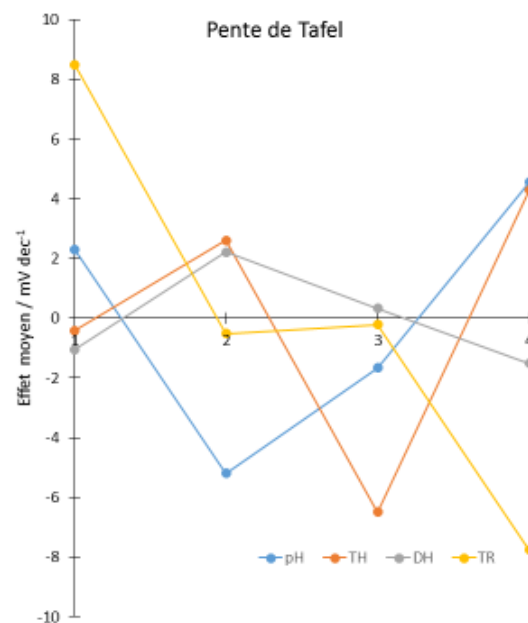


Figure 19 : Effets moyens des facteurs en fonction de leur niveau sur la pente de Tafel pour l'OER.

Enfin, la Figure 19 représente les effets des facteurs sur la valeur de la pente de Tafel. Ces valeurs varient entre 40 et $64 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ (Tableau 7). La température de recuit a un effet très marqué sur la valeur de la pente de Tafel. Pour les basses températures de recuit, les matériaux conduisent à une pente de Tafel proche de $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, tandis que pour des températures de recuit plus élevées, la pente de Tafel mesurée sur les matériaux tend vers $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Pour une pente de $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, l'adsorption de l'eau n'est pas limitante, l'étape limitante semble être la seconde désorption de proton et le second transfert électronique notée (R2) dans la partie 2.2.1. En revanche, si la pente de Tafel

s'approche de 60 mV.dec^{-1} , cela correspond aux variantes (R1') et (R1'') de l'adsorption de l'eau avec une étape supplémentaire de modification d'énergie de liaison de l'intermédiaire réactionnel. L'étape limitante semble donc influencée par la température de recuit. Cela est très certainement dû au degré d'hydratation de l'oxyde. De plus, avec un effet moindre, les pH intermédiaires semblent conduire à des pentes de Tafel plus faibles. Les effets de la température et de la durée du traitement hydrothermal ne permettent pas de conclure sur une tendance.

Après ces observations, il apparaît clairement que le taux d'hydratation de l'oxyde élaboré par voie hydrothermale a une influence sur les performances électrochimiques et en particulier sur la stabilité du catalyseur. Cela est représenté sur la Figure 20. Les oxydes présentant un taux d'hydratation de 10% ou moins ne perdent pas leurs propriétés catalytiques jusqu'à 1,9 V vs ERH.

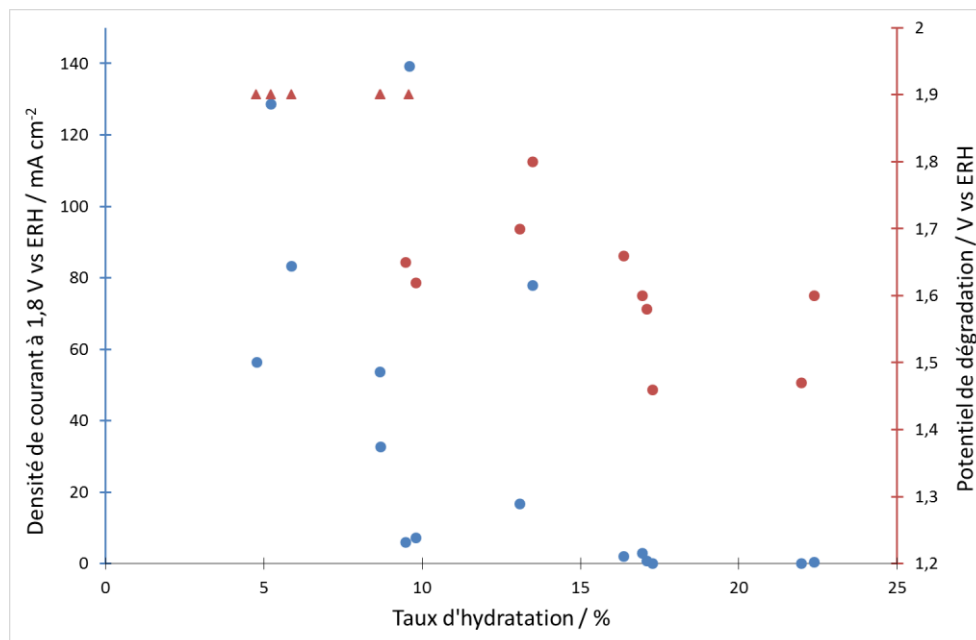


Figure 20 : Représentation des densités de courant à 1,8 V vs ERH (bleu) et du potentiel à partir duquel les performances électrochimiques sont dégradées (rouge) en fonction du taux d'hydratation de l'oxyde, les marques triangulaires indiquant l'absence de dégradation jusqu'à 1,9 V vs ERH.

Inversement un taux d'hydratation plus élevé, entre 10 et 20%, semble favoriser le nombre de charges et leur accessibilité. L'hydratation confère à l'oxyde une conductivité ionique supérieure au détriment de sa conductivité électronique. Le transport des espèces réactives est ainsi favorisé dans l'ensemble du matériau et ceci est cohérent avec des charges plus accessibles. Le taux d'hydratation de l'oxyde est principalement contrôlé par la température du recuit sous air et dans une moindre mesure par le

pH du milieu de synthèse. Les effets de la température et de la durée du traitement hydrothermal sur la taille des cristallites ont été identifiés. Il n'a cependant pas été possible de dégager une tendance claire à propos des effets de ces deux facteurs sur les propriétés électrochimiques des oxydes.

3.5 Vérification du plan d'expériences

Les effets calculés pour 16 expériences rendent possible le calcul des réponses pour les 256 combinaisons possibles des quatre facteurs sur leurs quatre niveaux. Pour vérifier le plan d'expériences, deux échantillons supplémentaires ont été préparés. En vue d'obtenir le catalyseur le plus efficace, la combinaison de niveaux conduisant à la plus grande densité de courant à 1,8 V vs ERH sera la première expérience de vérification. Dans l'optique d'utiliser ces oxydes comme support de catalyseurs, la seconde expérience de vérification consistera en la combinaison de niveaux conduisant à la plus grande taille cristalline. Les niveaux de ces deux expériences de vérifications, notées 17 et 18, sont détaillés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Niveaux des expériences de vérification et valeurs des réponses calculées.

Expérience	Réponse considérée	Valeur calculée	Niveau pH	Niveau TH	Niveau DH	Niveau TR
17	j à 1,8 V vs ERH	161 mA.cm ⁻²	3 – pH 9	3 – 175°C	1 – 10 h	4 – 350°C
18	Taille cristallites	8,6 nm	4 – pH 13	1 – 125°C	4 – 55 h	4 – 350°C

Les oxydes obtenus suite à ces deux expériences de vérification ont subi les mêmes caractérisations physico-chimiques et électrochimiques que les autres échantillons du plan d'expériences. Les résultats obtenus sont comparés aux prédictions du plan d'expérience dans le Tableau 9.

Les résultats de l'expérience n°18 sont relativement proches des prédictions : en moyenne, l'écart aux prédictions est de 13%. Les écarts les plus importants sont relevés pour les charges et la capacité, mettant en doute la fiabilité des prévisions pour ces réponses. Ce ne sont heureusement pas les réponses qui ont le plus d'intérêt dans le cadre de cette étude. La taille des cristaux est un peu plus élevée que la valeur attendue : 10,6 nm contre 8,6 nm prédit, ce qui fait une erreur relative de 19%. Les résultats s'éloignent un peu dans le cas de l'expérience 17 avec un écart moyen de 22%. En particulier la valeur de la densité de courant à 1,8 V vs ERH est en dessous de la prédiction : 134 mA.cm⁻²

² contre 160 mA.cm⁻² attendus. Cela représente une erreur relative de 16%. Cet écart peut s'expliquer par le fait que cette réponse est perturbée par les résultats obtenus sur les échantillons instables à haut potentiel. Pour rappel, seulement 7 échantillons sur 16 sont restés performants au-dessus de 1,8 V vs ERH. Ainsi, cette prédiction renvoie quelques valeurs aberrantes avec notamment des densités de courant négatives pour les combinaisons supposées les moins performantes. Les résultats obtenus restent néanmoins dans le même ordre de grandeur que les prédictions. Une fois encore, les prédictions des charges et des capacitances sont les plus éloignées. Les prédictions s'avèrent relativement précises et aucun des résultats obtenus n'est complètement aberrant. Ceci permet de valider les tendances générales dégagées dans la partie précédente. Les caractérisations des deux oxydes obtenus lors de ces expériences de vérifications sont détaillées ci-après.

Tableau 9 : Synthèse des réponses des expériences de vérification, comparaison des valeurs expérimentales et des prédictions du plan d'expérience.

Réponses	Expérience 17		Expérience 18	
	Prédiction	Résultat	Prédiction	Résultat
Taille cristallite / nm	5,53	6,46	8,59	10,58
Taux d'hydratation / %	6,9	6,2	3,1	3,9
Capacité à 20 mV.s ⁻¹ / F.g ⁻¹	202	107	115	91
Charges totales / C.g ⁻¹	168	110	102	75
Accessibilité des charges / %	72,8	48,0	56,7	52,8
Potentiel départ OER / V vs ERH	1,43	1,41	1,40	1,42
j à 1,55 V vs ERH / mA.cm ⁻²	27,01	21,58	14,52	11,80
j à 1,8 V vs ERH / mA.cm ⁻²	160,71	134,25	85,69	88,50
j ₀ / mA.cm ⁻²	0,89.10 ⁻⁶	5,18.10 ⁻⁶	8,50.10 ⁻⁶	4,36.10 ⁻⁶
Pente de Tafel / mV.dec ⁻¹	32,6	41,3	44,4	43,8

La forme des voltammogrammes obtenus pour ces deux oxydes est sensiblement différente (Figure 21). L'inclusion de l'hydrogène atomique dans la maille cristalline est moins marquée sur le voltammogramme de l'oxyde de l'expérience n°18. De plus, les pics faradiques liés aux transitions Ru(III)/Ru(IV) et Ru(IV)/Ru(VI) sont mieux définis pour l'expérience n°17. L'état de surface des particules apparaît donc différent et la cristallinité de l'échantillon de l'expérience n°17 est plus marquée.

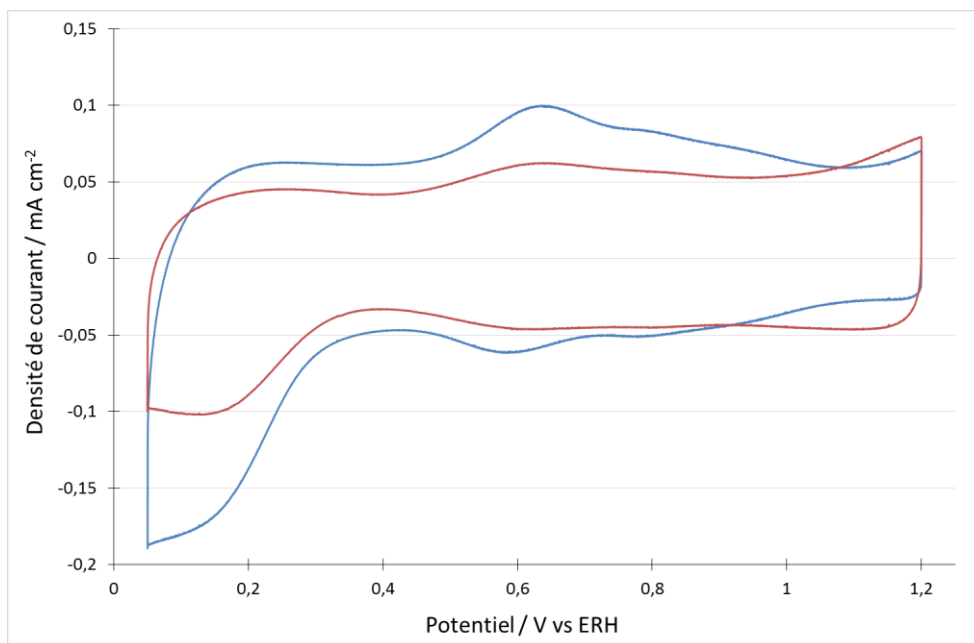


Figure 21 : Voltammogrammes enregistrés à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C des oxydes de l'expérience 17 (bleu) optimisée pour l'activité catalytique et de l'expérience 18 (rouge) optimisée pour la taille des cristallites. Charge en oxyde : $0,1 \text{ mg}_{\text{oxyde}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

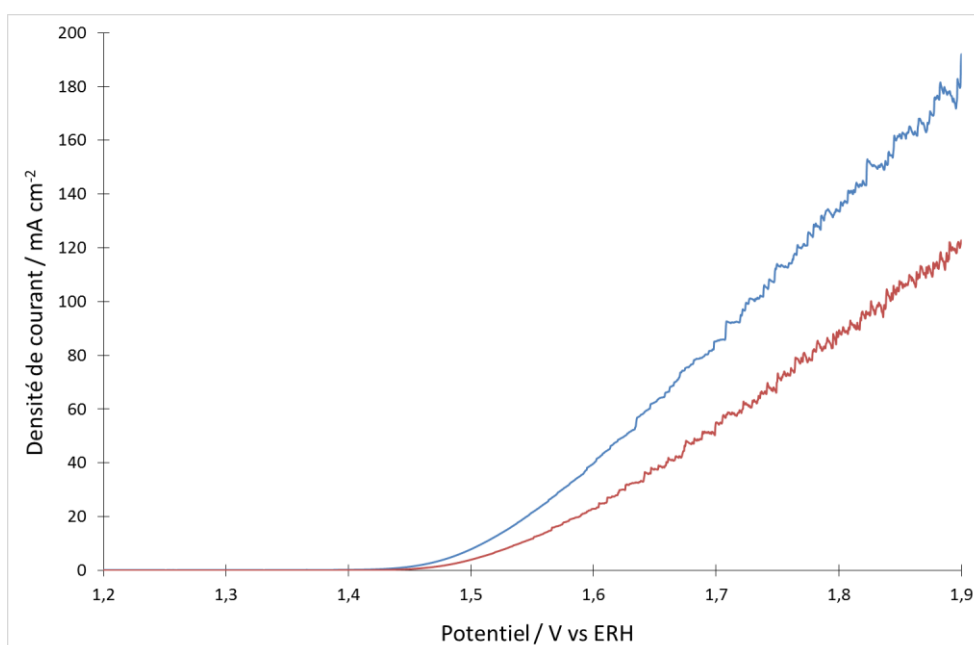


Figure 22 : Courbes de polarisation enregistrées à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C des oxydes de l'expérience 17 (bleu) optimisée pour l'activité catalytique et de l'expérience 18 (rouge) optimisée pour la taille des cristallites. Charge en oxyde : $0,1 \text{ mg}_{\text{oxyde}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Les deux expériences de vérification conduisent à des oxydes performants pour l'OER (Figure 22). La densité de courant atteint $185 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $1,9 \text{ V}$ vs ERH pour l'oxyde de l'expérience 17. Malgré de plus grosse particules, l'oxyde de l'expérience 18 parvient tout de même à atteindre $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ au même potentiel. Les pentes de Tafel obtenues à partir des courbes de polarisation sont respectivement de $41,3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ et $43,8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ce qui est cohérent avec les valeurs de $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ couramment rencontrées dans la littérature. L'étape limitante serait donc la seconde désorption de protons qui coïncide avec le second transfert électronique (R2).

Les propriétés électrochimiques des oxydes des expériences 17 et 18 sont conformes aux attentes. Vérifions également la nature cristalline et la morphologie des particules par la diffraction des rayons X (Figure 23) et par microscopie électronique en transmission (Figures 24 et 25). Les diffractogrammes sont bien mieux définis que ceux obtenus lors des essais préliminaires. Ceci était prévisible, le recuit sous air à 350°C induit un grossissement des cristallites. La taille moyenne des cristallites vaut $6,46 \text{ nm}$ et $10,58 \text{ nm}$ pour les oxydes des expériences 17 et 18 respectivement. Les paramètres de maille et les valeurs de référence de la fiche JCPDS 98-005-6007 de l'oxyde de ruthénium sont résumés dans le Tableau 10.

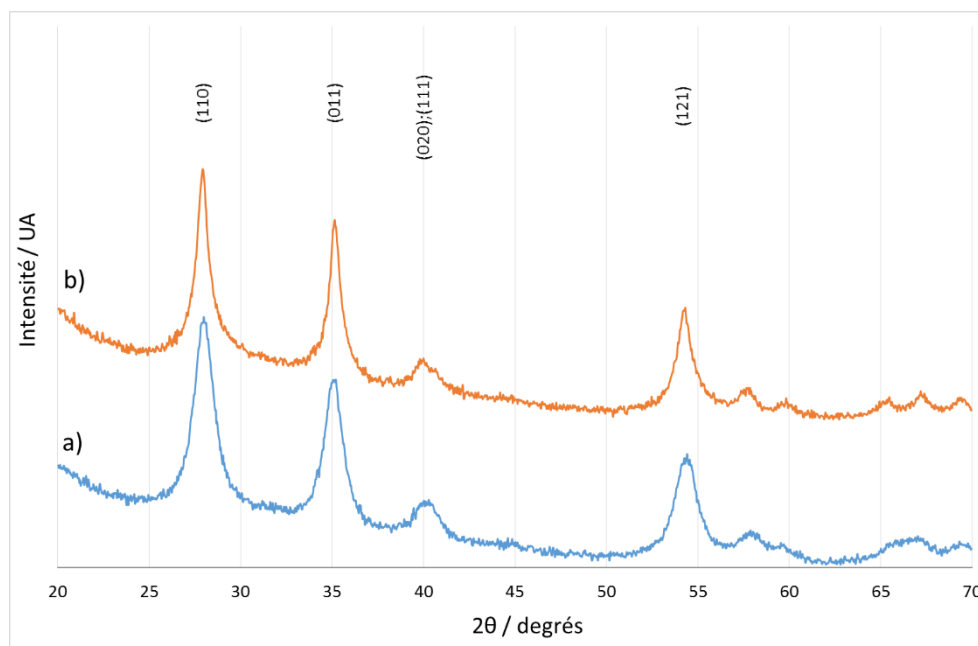


Figure 23 : Diffractogramme des oxydes obtenus lors des expériences a) 17 et b) 18

Tableau 10 : Paramètres de maille des oxydes 17 et 18 comparés à la fiche JCPDS 98-005-6007 de l'oxyde de ruthénium

	Expérience 17	Expérience 18	Fiche JCPDS 98-005-6007
a / Å	4,51	4,52	4,51
c / Å	3,10	3,09	3,11

Les paramètres de maille a et c correspondent à la maille rutile de l'oxyde de ruthénium. Pour les essais préliminaires, la valeur de c était proche de 3,0 Å et non 3,1 Å. Ce n'est plus le cas ici. Le recuit sous air a permis de corriger le défaut initialement présent dans la maille cristalline. Cela tend à confirmer que ce défaut est lié à l'hydratation de l'oxyde avant recuit.

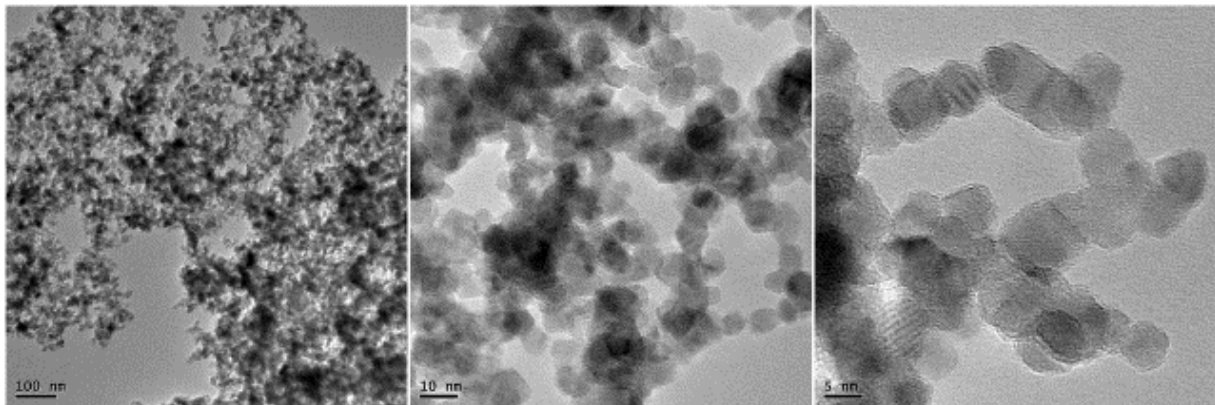


Figure 24 : Images MET de l'oxyde obtenu lors de l'expérience 17.

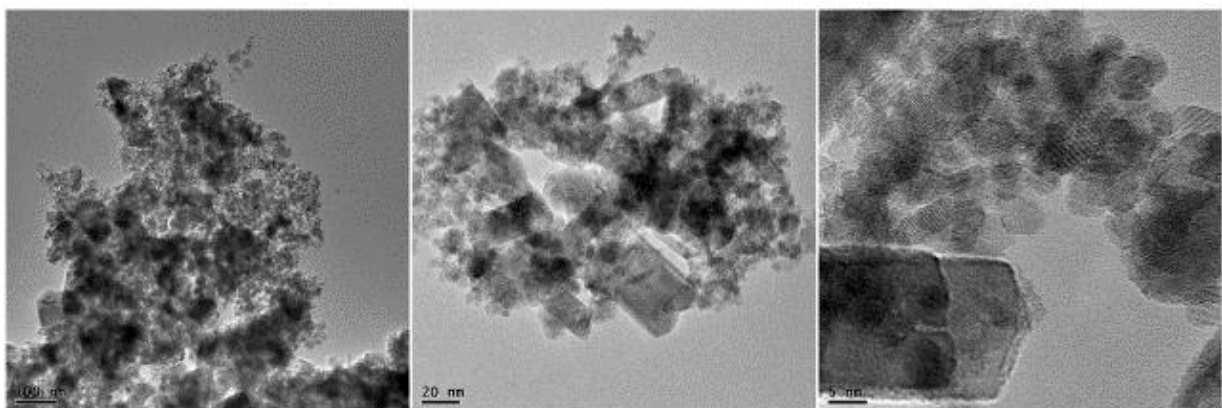


Figure 25 : Images MET de l'oxyde obtenu lors de l'expérience 18.

L'échantillon 17 apparaît comme un enchevêtrement de nanoparticules de forme et taille homogène (Figure 24). La taille des nanoparticules a été mesurée entre 5 et 10 nm avec une taille moyenne de particules de l'ordre de 7 nm. Les franges de diffraction sont clairement visibles à fort grossissement et confirment le caractère cristallin des nanoparticules.

L'échantillon 18 ne dispose pas d'une répartition en taille aussi homogène que celle de l'échantillon 17. En effet, en plus des petites nanoparticules similaires à l'échantillon 17, des objets plus massifs et de forme allongée sont visibles (Figure 25). Les nanoparticules mesurées sont régulières et plus petites, avec des tailles de l'ordre de 3 à 5 nm. En revanche, les nano-bâtonnets observés présentent des tailles très variables et peuvent atteindre plus de 20 nm en largeur. Ces morphologies variables de particules réduisent l'intérêt de cet échantillon pour une utilisation en tant que support de catalyseur.

Le plan d'expériences a été vérifié avec deux expériences supplémentaires. La prédiction des réponses s'est révélée relativement correcte avec des écarts de l'ordre de 10 à 20 % sur les valeurs expérimentales. La première expérience de vérification, correspondant à l'oxyde de l'expérience n°17, avait pour objectif d'optimiser les performances catalytiques pour l'OER en maximisant la densité de courant à 1,8 V vs ERH. Bien que les résultats obtenus soient inférieurs à la prédiction, l'oxyde s'est révélé efficace pour la catalyse de l'OER. Le recuit à 350°C sous air apparaît toutefois nécessaire afin de stabiliser la structure cristalline de l'oxyde et d'éviter une chute des performances catalytiques à potentiel élevé. La deuxième expérience de vérification, notée 18, visait à maximiser la taille cristalline afin d'obtenir des particules de taille plus importante et plus adaptée pour supporter des catalyseurs. Cependant la morphologie des particules est assez hétérogène et ne convient pas, en l'état, à une utilisation de ce type.

4. Vers la synthèse d'oxydes mixtes de ruthénium et d'iridium

Le plan d'expériences basé sur la table de Taguchi $L_{16}(4^5)$ a permis de déterminer des paramètres adaptés pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de ruthénium performantes pour la catalyse de l'OER. Cependant, il est reconnu que la stabilité des catalyseurs à base d'oxyde de ruthénium est limitée. L'oxyde d'iridium est réputé plus stable mais ses performances catalytiques sont sensiblement inférieures. L'élaboration d'oxydes mixtes de ruthénium et d'iridium a pour but de trouver un compromis entre performance catalytique et stabilité.

4.1 Synthèse de l'oxyde mixte $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$

Les conditions de synthèse de l'expérience 17 du plan d'expériences ont été appliquées pour préparer les oxydes mixtes. Le pH du milieu de synthèse est ajusté à 9 par ajout de soude. Le ratio Ir:Ru est contrôlé en ajoutant la quantité adaptée de sel de ruthénium ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et de sel d'iridium ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) pour une concentration totale en cations métalliques de $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. Le traitement hydrothermal dure 10 h à 175°C . Enfin, après filtration, l'oxyde hydraté subit un recuit sous air à 350°C pendant une heure. Trois oxydes de compositions différentes ont été préparés : $x=0,25$; $x=0,50$ et $x=0,75$ – où x est la fraction molaire en iridium. L'échantillon 17 du plan d'expérience est l'oxyde de ruthénium pur pour lequel x vaut 0.

4.2 Caractérisations de l'oxyde mixte

Les diffractogrammes de poudre des trois oxydes mixtes révèlent des pics plus larges et moins intenses que l'oxyde de ruthénium seul (Figure 26). L'élargissement des pics est de plus en plus important avec l'augmentation de la fraction molaire en iridium. L'oxyde d'iridium cristallise à plus haute température que l'oxyde de ruthénium. Il est donc cohérent d'observer des pics plus larges, qui indiquent une plus petite taille cristalline, lorsque la proportion en iridium augmente. Les tailles moyennes des cristallites et les paramètres de maille obtenus à partir de ces diffractogrammes sont résumés dans le Tableau 11.

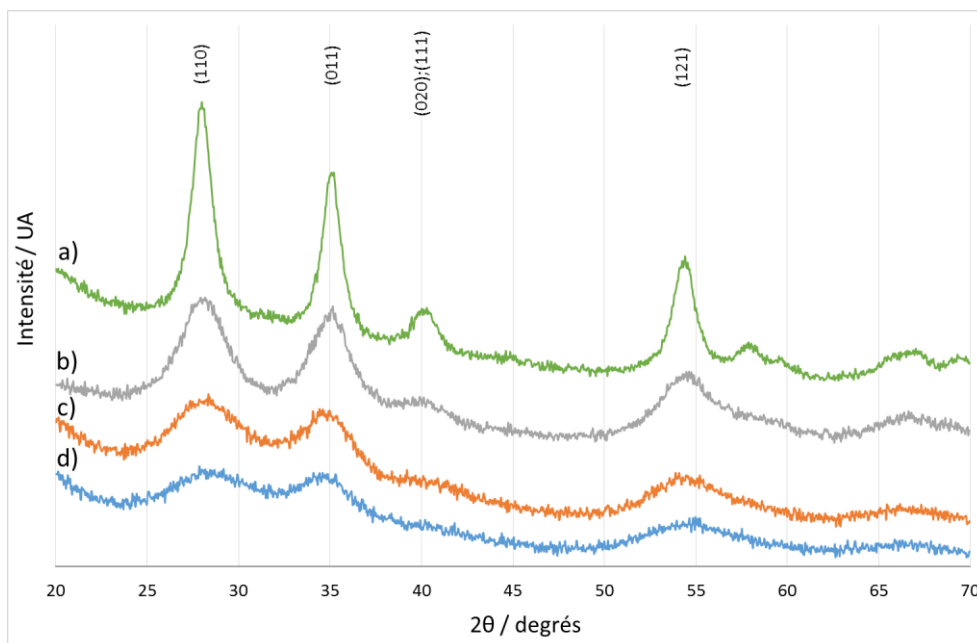


Figure 26 : Diffractogrammes des oxydes mixtes pour différentes fractions molaires x en iridium : a) $x=0$; b) $x=0,25$; c) $x=0,50$; d) $x=0,75$.

Tableau 11 : Taille moyenne des cristallites et paramètres de maille des oxydes mixtes pour différentes fractions molaires x en iridium.

x	Taille moyenne des cristallites / nm	a / Å	c / Å
0	6,46	4,506	3,105
0,25	3,10	4,496	3,115
0,50	2,64	4,487	3,127
0,75	2,53	4,459	3,163

Lorsque la fraction molaire en iridium augmente, le paramètre de maille a diminue tandis que c augmente. Cette évolution est en accord avec les fiches JCPDS des oxydes considérés (Tableau 12). La similitude entre les rayons ioniques de Ru^{4+} et Ir^{4+} , qui valent respectivement 0,620 Å et 0,625 Å, rend possible l'insertion d'iridium dans la maille cristalline de l'oxyde de ruthénium. Il n'est cependant pas possible de conclure avec certitude si le produit obtenu est un mélange intime de deux oxydes purs ou bien une solution solide. Les paramètres de maille de l'échantillon pour lequel x vaut 0,75 s'éloignent des valeurs de référence des fiches JCPDS. Les pics sont très larges et la précision des mesures est par

conséquent discutable. Si ces écarts sont avérés, cela signifie que la maille cristalline présente des défauts qui pourraient s'expliquer par l'inclusion de ruthénium dans la maille cristalline de l'oxyde d'iridium.

Tableau 12 : Données des fiches JCPDS relatives à RuO₂ et IrO₂.

Fiche JCPDS	a / Å	c / Å
RuO ₂	4,51	3,10
IrO ₂	4,50	3,15

Les particules observées au microscope électronique en transmission pour une fraction molaire en iridium de 0,25 présentent une forme régulière et une répartition en taille homogène (Figure 27). Leur aspect est similaire aux particules d'oxyde de ruthénium pur, elles sont toutefois un peu plus petites, entre 3 et 5 nm. Ceci confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Une analyse EDX (Energy Dispersive X ray Spectrometry) renseigne sur la proportion réelle en iridium dans l'oxyde. L'analyse a été menée sur deux zones différentes afin de vérifier l'homogénéité de la répartition élémentaire. Le ratio atomique mesuré entre Ru et Ir est, en moyenne, 80,8 / 19,2. Cette valeur est inférieure aux 25% attendus. Toutefois, la distribution élémentaire apparaît être homogène : les ratios obtenus en deux points différents sont 81,1 / 18,9 et 80,5 / 19,5.

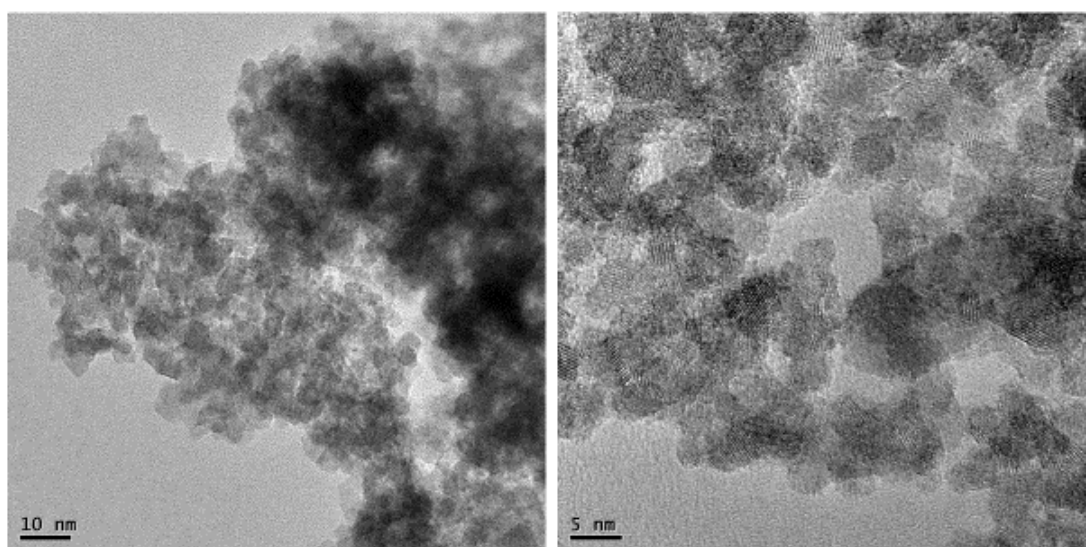


Figure 27 : Images MET de l'oxyde mixte préparé avec une fraction molaire en iridium de 0,25.

Les propriétés électrochimiques des oxydes mixtes ont également été évaluées. Les courants faradiques liés aux transitions Ru(III)/Ru(IV) et Ru(IV)/Ru(VI) sont de moins en moins marqués avec l'augmentation de la fraction molaire en iridium (Figure 28). De la même manière, la diminution des courants liés à l'inclusion de l'hydrogène atomique dans la maille cristalline de RuO₂ est observée.

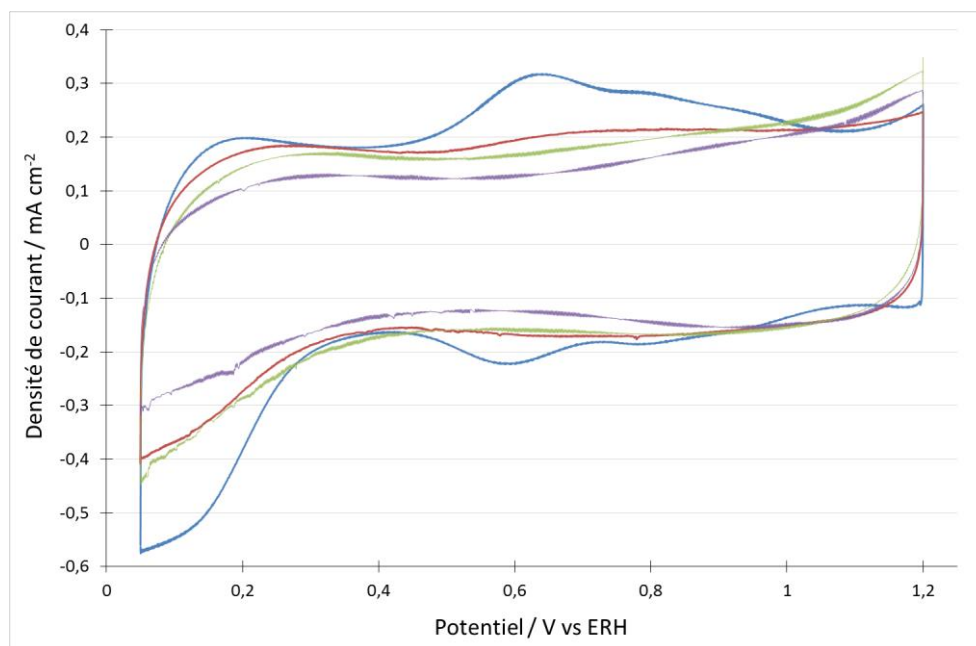


Figure 28 : Voltammogrammes enregistrés à 20 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C des oxydes de fraction molaire en iridium x = 0 (bleu) ; 25 (rouge) ; 50 (vert) ; 75 (violet). Charge en oxyde : 0,1 mg_{oxyde}.cm⁻².

L'augmentation du taux d'iridium a tendance à retarder l'oxydation de l'eau et conduit globalement à des performances moindres (Figure 29). Les paramètres cinétiques calculés à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le Tableau 13. La pente de Tafel mesurée pour de faibles surtensions augmente avec la fraction molaire en iridium. Les pentes de Tafel couramment évoquées dans la littérature sont 40 mV.dec⁻¹ et 60 mV.dec⁻¹ pour RuO₂ et IrO₂, respectivement [169,177]. Cette évolution apparaît cohérente. La pente est toutefois un peu élevée, supérieure à 70 mV.dec⁻¹, lorsque le taux d'iridium est élevé. Mais il ne faut cependant pas oublier que l'oxyde d'iridium est faiblement cristallisé suite à un recuit à une température de 350°C probablement insuffisante.

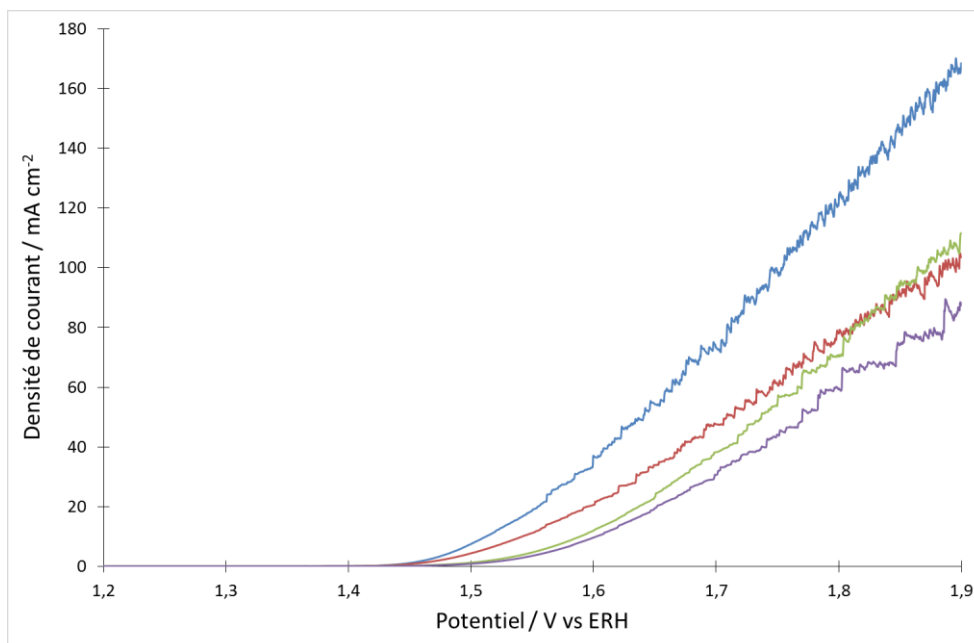


Figure 29 : Courbes de polarisation enregistrées à 1 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C des oxydes de fraction molaire en iridium $x = 0$ (bleu) ; 25 (rouge) ; 50 (vert) ; 75 (violet). Charge en oxyde : $0,1 \text{ mg}_{\text{oxyde}}.\text{cm}^{-2}$.

Tableau 13 : Paramètres cinétiques des oxydes mixtes vis-à-vis de l'OER.

Fraction molaire en iridium	Potentiel de début de l'OER / V vs ERH	Pente de Tafel / mV.dec^{-1}	j_0 / mA.cm^{-2}
0	1,406	41,3	$5,18.10^{-6}$
25	1,408	47,9	$1,96.10^{-5}$
50	1,423	67,8	$1,33.10^{-4}$
75	1,430	71,2	$1,36.10^{-4}$

L'échantillon avec 25% d'iridium présente les meilleures performances à faible surtension. Il est cependant rattrapé par l'échantillon à 50% à plus haut potentiel.

4.3 Estimation de la durabilité

Les durabilités de l'oxyde de ruthénium pur et de l'oxyde mixte présentant 25% molaire d'iridium ont été comparées. Pour cela, un potentiel de 1,6 V vs ERH est imposé à l'oxyde étudié pendant 20 heures

et la densité de courant est enregistrée (Figure 30). Au bout de 20 heures, l'oxyde mixte conserve 25% de ses performances catalytiques initiales pour l'OER, tandis que l'oxyde de ruthénium n'en conserve que 17%. Cette rapide estimation de la durabilité est en faveur de l'oxyde mixte. En revanche, la préparation d'un AME et une étude en cellule d'électrolyse est nécessaire pour confirmer ce résultat. En effet, les bulles d'oxygène perturbent facilement la faible surface d'électrode et décrochent des particules, faussant ainsi le résultat obtenu. En supposant que la quantité de particules arrachées est la même pour les deux oxydes, ce résultat confirme l'intérêt du développement d'un oxyde mixte pour accroître la stabilité des catalyseurs à base d'oxyde de ruthénium.

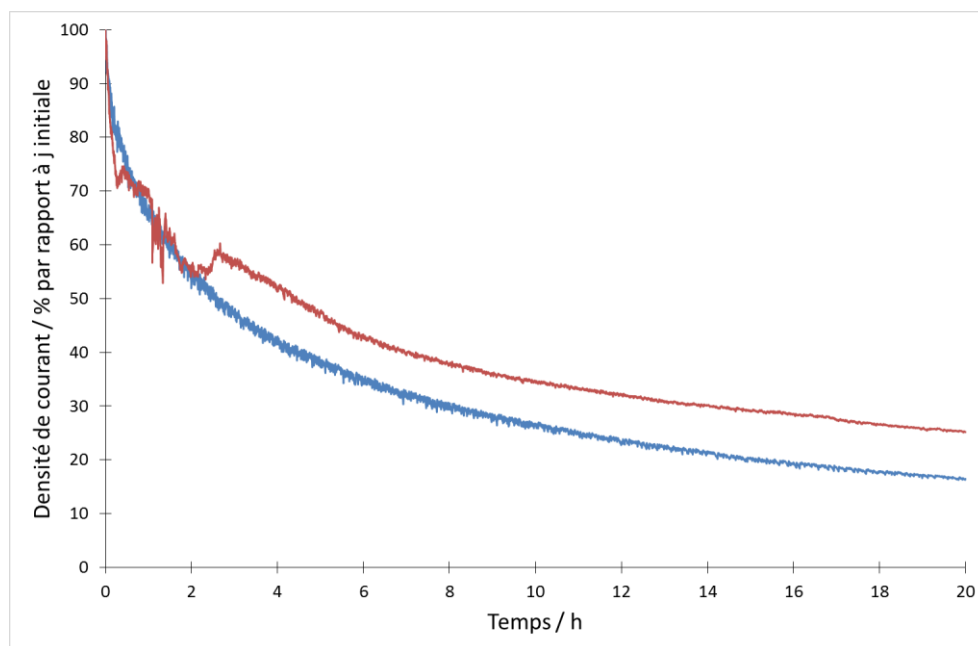


Figure 30 : Evolution de la densité de courant au cours du temps pour un potentiel imposé de 1,6 V vs ERH pour RuO₂ (bleu) et pour l'oxyde mixte avec 25% d'iridium (rouge) dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C avec une charge en oxyde de 0,1 mg_{oxyde}.cm⁻².

5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, la synthèse d'oxyde de ruthénium par voie hydrothermale a été décrite pour deux applications : catalyseur de l'OER et matériau support de catalyseur. Le plan d'expériences développé a permis de dégager des tendances générales de l'effet de plusieurs facteurs sur les propriétés des matériaux obtenus. Ces facteurs sont, pour rappel, le pH du milieu de synthèse, la température et la durée du traitement hydrothermal et enfin la température du recuit sous air. Les effets de ces quatre facteurs vis-à-vis de la morphologie des oxydes ont été clairement identifiés. En revanche, concernant les propriétés électrochimiques et notamment les performances catalytiques pour l'OER, il n'a été possible de dégager des tendances uniquement pour la température de recuit et le pH du milieu de synthèse. Le degré d'hydratation des oxydes de ruthénium a un impact important sur la stabilité et les performances catalytiques. Il a été observé qu'un taux d'hydratation important conduit à un départ rapide de l'OER pour de faibles surtensions mais ceci s'accompagne d'une forte instabilité à potentiel élevé. L'explication proposée est l'oxydation des molécules d'eau piégées dans la structure cristalline de l'oxyde de ruthénium. Leur oxydation à faible potentiel est rendue possible par la forte interaction avec l'oxyde, mais la diffusion dans la structure de l'oxyde est limitante et ces molécules d'eau ne sont pas renouvelées après dissociation. Ceci crée alors des défauts dans la structure cristalline de l'oxyde et mène à la dégradation de ses performances catalytiques. Il est nécessaire de caractériser les matériaux après leur utilisation comme catalyseur pour confirmer ces hypothèses. Cependant, l'utilisation de polymère conducteur ionique pour la préparation des électrodes rend ces caractérisations difficiles à réaliser : l'oxyde ne peut pas être aisément récupéré une fois qu'il a été déposé sous forme de couche catalytique sur l'électrode. Un recuit sous air à 350°C permet de réduire le taux d'hydratation de l'oxyde et la quantité de défauts dans sa maille cristalline. Ainsi il conserve ses propriétés électrocatalytiques à potentiel élevé.

Les expériences de vérifications ont donné des résultats relativement proches des prédictions, confirmant ainsi les tendances dégagées. Pour aller plus loin et déterminer avec précisions les paramètres optimaux de synthèse, il est nécessaire de réaliser un plan d'expériences plus complexe prenant en compte les interactions qui ont été jusqu'à présent négligées.

La première expérience de vérification avait pour objectif la synthèse d'un électrocatalyseur efficace pour l'OER. Le catalyseur obtenu présente effectivement des propriétés électrocatalytiques intéressantes. La deuxième expérience de vérification s'est concentrée sur la taille des particules afin de concevoir un matériau capable de supporter des catalyseurs. Ceci a conduit à l'obtention de particules de formes et tailles hétérogènes. Deux populations de particules sont observables : de

petites nanoparticules dont la taille est inférieure à 5 nm et des objets plus massifs prenant la forme de nano-bâtonnets. Ces derniers pourraient avoir une application en tant que support de catalyseur, mais il est nécessaire d'atteindre un meilleur contrôle sur la synthèse pour n'obtenir que cette population de particules. Les paramètres optimaux peuvent se trouver en dehors du plan d'expérience réalisés. En effet, la limite de température du traitement hydrothermal, fixée à 200°C, dépend du modèle d'autoclave utilisé. Un autoclave plus résistant permettrait de réaliser des traitements à des températures supérieures. Il serait intéressant de vérifier si le recuit sous air à 350°C est toujours nécessaire après un traitement hydrothermal à cette même température. Un autre point à approfondir pourrait être la concentration en soude. Une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ s'est révélée suffisante pour atteindre la valeur de pH 13 désirée. Un vieillissement hydrothermal avec une concentration supérieure, 1 mol.L⁻¹ par exemple, pourrait avoir un effet sur la forme et la taille des particules.

La synthèse d'oxydes mixtes à base de ruthénium et d'iridium est possible via la voie hydrothermale. La première approche exploitant les résultats du plan d'expériences pour l'oxyde de ruthénium a conduit à des performances électrocatalytiques intéressantes. Il sera toutefois nécessaire de réaliser un nouveau plan d'expériences afin d'isoler les paramètres optimaux. En effet l'ajout d'iridium conduit à un comportement différent, notamment par rapport à la température. Pour favoriser la cristallisation de l'oxyde d'iridium, des températures plus élevées, que ce soit pour le traitement hydrothermal ou pour le recuit, sont nécessaires.

L'effet de l'ajout d'iridium sur la durabilité des oxydes à base de ruthénium a été très succinctement étudié. L'oxyde mixte semble plus stable en fonctionnement que l'oxyde de ruthénium pur. Mais ces résultats doivent être confirmés en réalisant des essais de durabilité dans une cellule d'électrolyse adaptée.

Chapitre 4

Supports de catalyseurs non carbonés

Vers un catalyseur bifonctionnel

Les matériaux carbonés utilisés comme support du platine dans les PEMFC ne sont pas viables pour une application dans les URFC. En effet, le carbone s'oxyde aux potentiels élevés de dégagement de l'oxygène (1,4 à 2,0 V vs ERH). Des matériaux résistants à la corrosion à potentiel élevé doivent donc être développés. Dans ce chapitre, des catalyseurs à base de platine métallique supportés sur des matériaux commerciaux, notamment du nitrure de titane, ont été élaborés. L'évaluation des performances catalytiques vis-à-vis de l'ORR ont mis en avant les limites de ces supports de catalyseurs, notamment leur conductivité insuffisante. Un phénomène de percolation électronique est mis en jeu pour assurer la conductivité de la couche catalytique. L'utilisation de nanoparticules d'oxyde de ruthénium préparées dans le Chapitre 3 en tant que conducteur électronique pour assurer la percolation conduit à un catalyseur bifonctionnel dont les propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'OER et de l'ORR seront brièvement évaluées.

1. Catalyseur de référence : Pt/C

Le carbone Vulcan XC72 est le support couramment utilisé pour l'élaboration des catalyseurs supportés pour les PEMFC. Le comportement des Pt/C servira de référence pour comparer l'efficacité des catalyseurs obtenus avec différents supports non carbonés. Les méthodes de synthèse des nanoparticules de platine métallique et leur dissémination sur les supports ont été décrites dans le Chapitre 2. Les deux méthodes proposées dans cette étude sont la voie microémulsion dite « water in oil » et la voie « polyol ».

Un catalyseur supporté avec une proportion massique en platine de 40_{wt}% a été préparé par voie « polyol ». La répartition homogène des nanoparticules de platine sur le support carboné peut être observée sur la Figure 1.

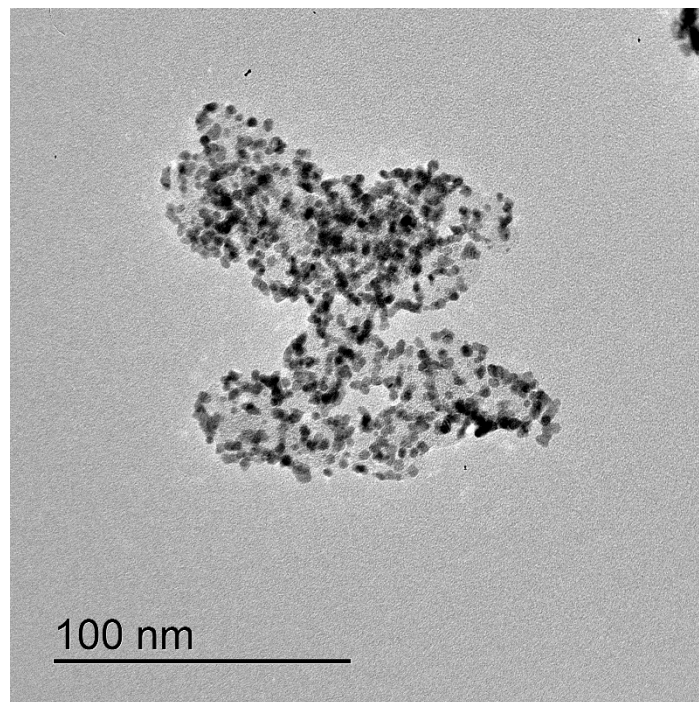


Figure 1 : Image MET du catalyseur Pt/C préparé par voie polyol.

Les propriétés électrochimiques du catalyseur ont été évaluées à l'aide des méthodes détaillées dans le Chapitre 2. Une encre catalytique contenant le catalyseur, de l'eau et du Nafion en solution est déposée sur un disque de carbone vitreux afin d'obtenir un chargement en platine de 0,1 mg.cm⁻².

1.1 Détermination de la surface électrochimiquement active

Dans un premier temps, l'électrode préparée subit plusieurs cycles de voltammétrie cyclique entre 0,05 V et 1,45 V vs ERH. L'électrolyte – H₂SO₄ 0,5 M – est dégazé par bullage d'azote et ne contient donc pas d'oxygène dissout. Une dizaine de cycles à 50 mV.s⁻¹ permet d'activer l'électrode et d'éliminer d'éventuelles impuretés tout en donnant une première indication sur la qualité et la stabilité du catalyseur. Puis, trois cycles à 5 mV.s⁻¹ permettent d'enregistrer un voltammogramme mieux défini que nous utiliserons pour calculer la surface électrochimiquement active (SEA) du catalyseur. La Figure 2 présente la forme caractéristique du voltammogramme de platine et les réactions associées aux courants faradiques.

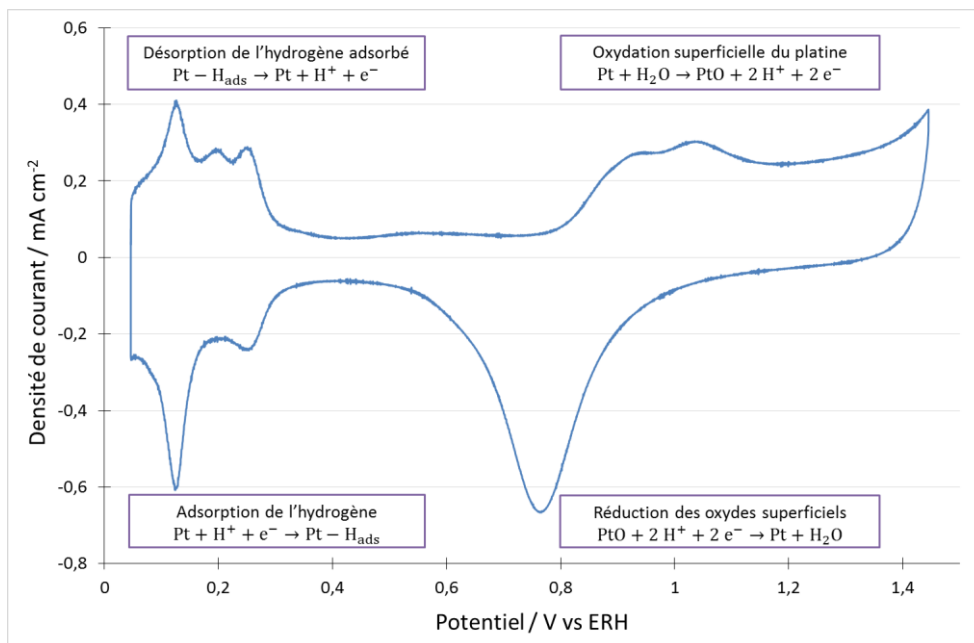


Figure 2 : Voltammogramme enregistré à 5 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C pour le catalyseur Pt/C et identification des réactions liées aux courants faradiques observés. Charge en platine : 0,1 mg_{Pt}.cm⁻².

Entre 0,05 V et 0,35 V vs ERH ont lieu les réactions réversibles d'adsorption et de désorption de l'hydrogène. A partir de 0,8 V vs ERH, le platine est oxydé en surface et les oxydes formés sont réduits lorsque le potentiel redescend en dessous de 1,0 V vs ERH. La surface électrochimiquement active normalisée par la masse de métal déposée sur l'électrode peut être déterminée, après correction de la double couche capacitive, par calcul de la quantité d'électricité $Q_{\text{échangé}}$ associée à la désorption de l'hydrogène selon l'équation suivante :

$$\text{SEA} = \frac{Q_{\text{échangé}}}{m_{\text{Pt}} Q_{\text{monocouche}}} \quad \text{avec} \quad Q_{\text{échangé}} = \frac{1}{v} \int_{0,05}^{0,35} I \, dE$$

Ainsi :

$$SEA = \frac{\int_{0,05}^{0,35} I dE}{v m_{Pt} Q_{monocouche}}$$

avec v la vitesse de variation linéaire du potentiel, E le potentiel de l'électrode, m_{Pt} la masse de platine déposée sur l'électrode, $Q_{monocouche}$ la charge associée à la désorption d'une monocouche d'hydrogène à la surface d'une électrode lisse de platine, soit $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ la valeur admise pour cette charge [178].

La SEA de ce catalyseur Pt/C vaut $51,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce résultat est cohérent avec la littérature pour ce type de catalyseur [155].

1.2 Détermination des paramètres cinétiques pour l'ORR

Dans un deuxième temps, nous étudions les performances du catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène. L'électrolyte H_2SO_4 0,5 M est saturé en oxygène et une électrode à disque tournant est utilisée pour assurer l'alimentation de la surface de l'électrode en oxygène dissout. Des courbes de polarisation sont enregistrées à $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ de 1,05 V vs ERH à 0,3 V vs ERH pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (2500 ; 2000 ; 1500 ; 1000 et 500 rpm) (Figure 3).

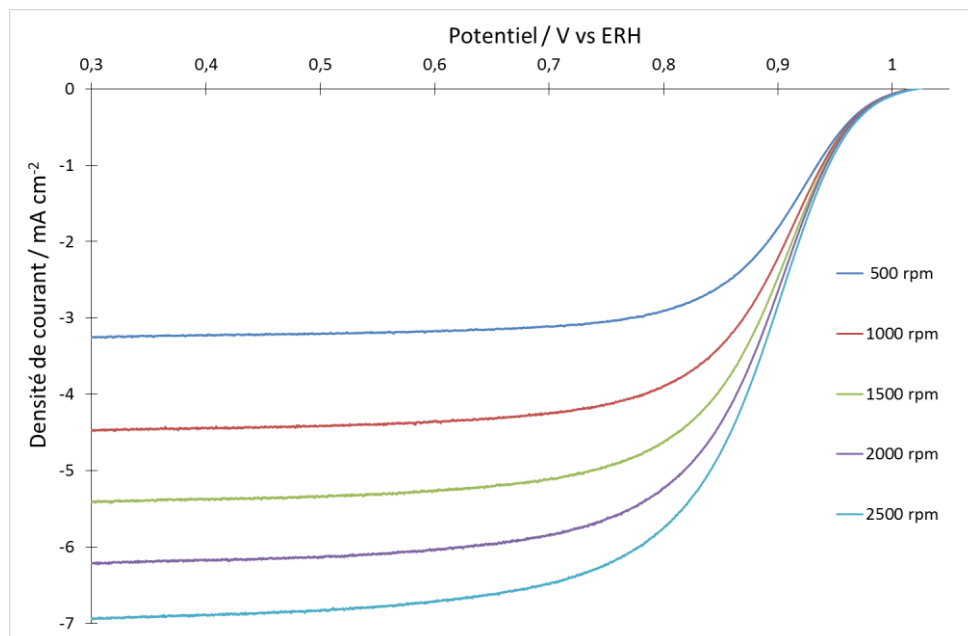


Figure 3 : Courbes de polarisation enregistrées à $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour l'ORR sur le catalyseur Pt/C à différentes vitesses de rotation de l'électrode. Charge en platine : $0,1 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Trois zones peuvent être distinguées sur les courbes de polarisation de la Figure 3. Au-dessus de 0,95 V vs ERH, la densité de courant est contrôlée par l'activation de transfert de charges. Pour des potentiels inférieurs à 0,65 V vs ERH, la densité de courant est limitée par la diffusion. Et entre les deux, nous observons une région mixte entre l'activation et la diffusion.

Les paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène peuvent être calculés en appliquant l'équation de Koutecky-Levich [179] :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_e} + \frac{1}{j_l^{diff}}$$

avec j la densité de courant, j_e la densité de courant liée aux phénomènes se produisant au niveau de l'électrode et j_l^{diff} la densité de courant limite de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte. Cette équation s'applique uniquement dans le cas de réactions se produisant à la surface d'une électrode plane et lisse. Ce n'est le cas ici : l'électrode, constituée d'un empilement de nanoparticules liées par du Nafion, est poreuse et la réaction peut se produire dans son volume. Ceci induit des limitations liées à la diffusion de l'oxygène dans le film catalytique et à son adsorption sur le catalyseur. Le mécanisme considéré afin de prendre en compte ces limitations est représenté Figure 4.

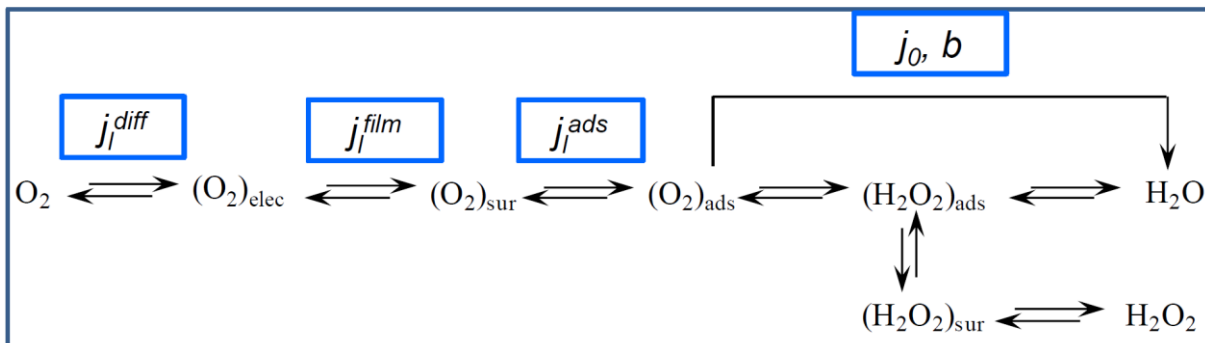


Figure 4 : Mécanisme généralisé de la réaction de réduction de l'oxygène à la surface d'une électrode non plane et non lisse.

L'équation de Koutecky-Levich peut être généralisée sous la forme suivante [178] :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_e} + \frac{1}{j_l^{diff}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l^{film}} + \frac{1}{j_l^{ads}} + \frac{1}{j_l^{diff}}$$

avec j_k la densité de courant cinétique relative au transfert de charge, j_l^{film} la densité de courant limite de diffusion de l'oxygène dans le film catalytique et j_l^{ads} la densité de courant limite d'adsorption de l'oxygène.

La relation de Butler-Volmer (Eq 16 Chapitre 2) permet d'écrire la densité de courant cinétique j_k sous la forme :

$$j_k = j_0 \frac{\theta}{\theta_e} e^{\eta/b}$$

avec j_0 la densité de courant d'échange, θ et θ_e les taux de recouvrement de l'oxygène à un potentiel donné et au potentiel d'équilibre, respectivement, b la pente de Tafel et η la surtension. En considérant que la cinétique d'adsorption de l'oxygène est élevée par rapport à celle du transfert d'électrons, nous pouvons supposer que θ est égal à θ_e sur toute la gamme de potentiel étudiée. Ainsi :

$$j_k = j_0 e^{\eta/b}$$

Par ailleurs, la loi de Levich relie la densité de courant limite de diffusion j_l^{diff} à la vitesse de rotation de l'électrode selon la relation suivante :

$$j_l^{\text{diff}} = 0,2 n_t F D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} c_{O_2} \omega^{\frac{1}{2}}$$

avec n_t le nombre total d'électrons échangés lors de l'ORR, F la constante de Faraday, D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, ν la viscosité cinématique de l'électrolyte, c_{O_2} la concentration en oxygène dans l'électrolyte et ω la vitesse de rotation de l'électrode en tours par minute.

L'adsorption sur les sites catalytiques et la diffusion dans le film catalytique ne dépendent pas de la vitesse de rotation de l'électrode. Il n'est donc pas possible de distinguer ces deux phénomènes avec la méthode mise en jeu. Notons alors j_l la densité de courant limite qui prend en compte les contributions de ces deux phénomènes :

$$\frac{1}{j_l} = \frac{1}{j_l^{\text{film}}} + \frac{1}{j_l^{\text{ads}}}$$

Finalement, la relation de Koutecky-Levich généralisée devient :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_0 e^{\eta/b}} + \frac{1}{j_l} + \frac{1}{B \sqrt{\omega}}$$

avec $B = 0,2 n_t F D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} c_{O_2}$

Le tracé de j^{-1} en fonction de $\omega^{-1/2}$ pour un potentiel donné conduit à l'obtention d'une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $j_e^{-1} = j_k^{-1} + j_l^{-1}$ (Figure 5). L'ordonnée à l'origine est la somme des termes j_k^{-1} et j_l^{-1} . Nous pouvons déterminer j_l en traçant j_e^{-1} en fonction du potentiel d'électrode (Figure 6). En effet, j_e^{-1} tend vers la valeur limite j_l^{-1} lorsque la surtension augmente, c'est-à-dire lorsque le potentiel d'électrode tend vers $-\infty$.

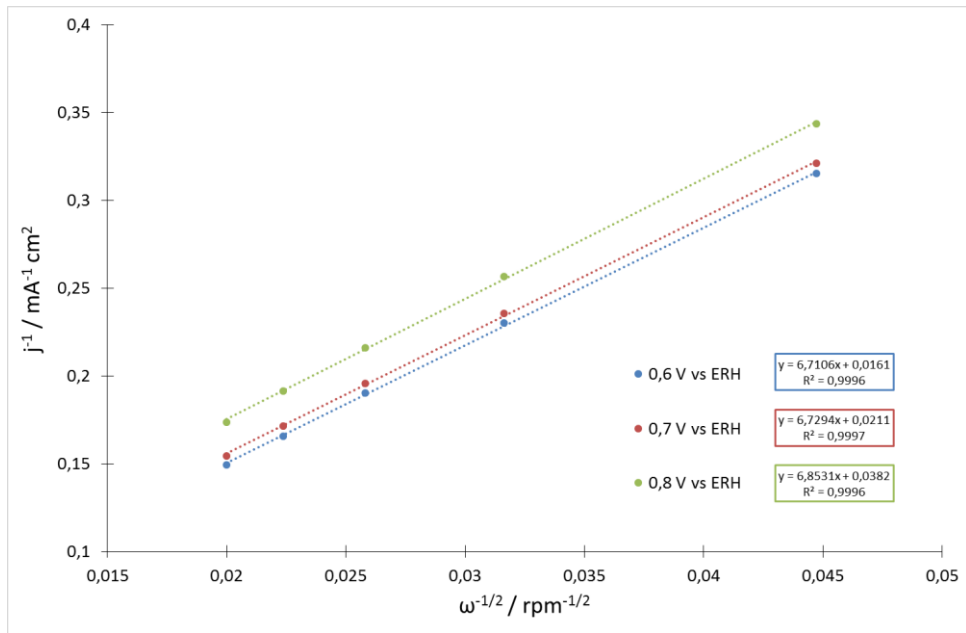


Figure 5 : Droites de Koutecky-Levich obtenues à partir des courbes de polarisation de la Figure 4 pour les potentiels d'électrode : 0,6 ; 0,7 et 0,8 V vs ERH.

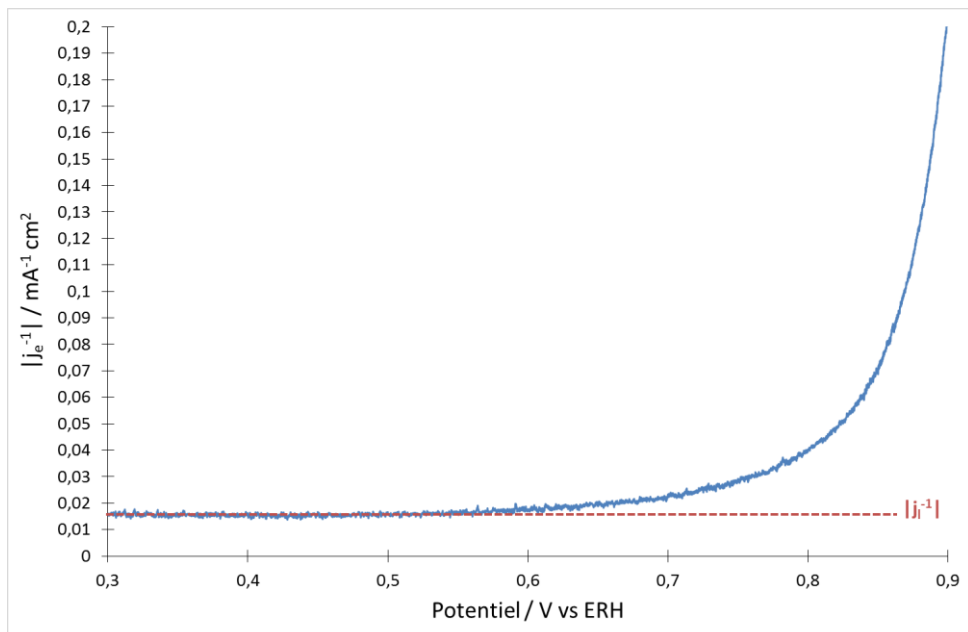


Figure 6 : Détermination de j_l , valeur limite de j_e pour une surtension élevée.

Les densités de courant j_e et j_l ayant été déterminées, la densité de courant cinétique j_k peut désormais être calculée à un potentiel d'électrode donné :

$$j_k = \frac{j_l j_e}{j_l - j_e}$$

Cette densité de courant cinétique est l'indicateur qui permettra de comparer l'activité électrocatalytique des différents catalyseurs préparés. L'évolution de cette densité de courant j_k en fonction du potentiel d'électrode est représentée sur la Figure 7.

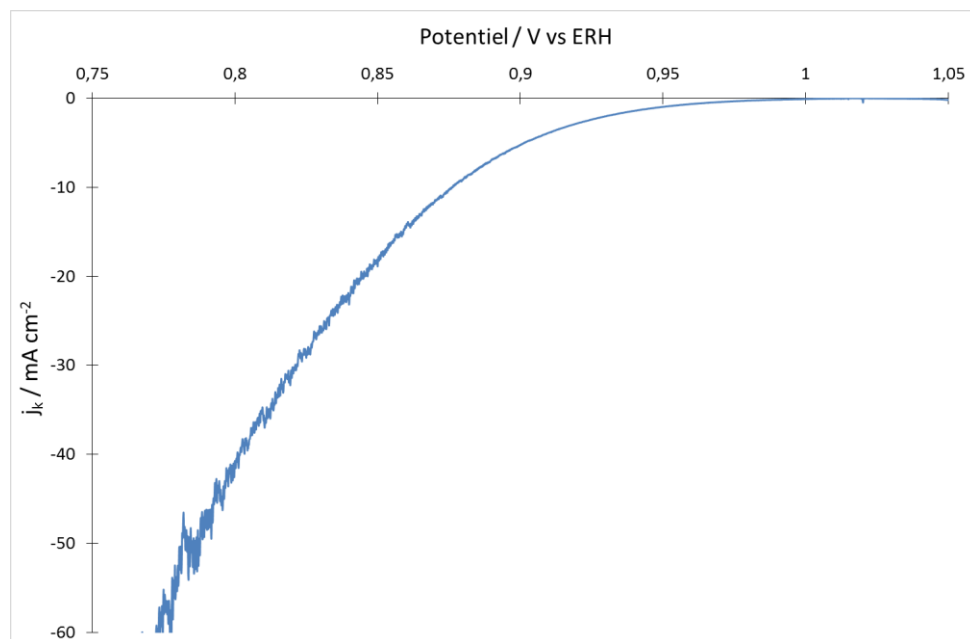


Figure 7 : Densité de courant cinétique pour l'ORR sur le catalyseur Pt/C.

Le tracé de la droite de Tafel permet de déterminer la densité de courant d'échange j_0 et la pente de Tafel. La densité de courant j_k a été définie ainsi :

$$j_k = j_0 e^{\eta/b}$$

La relation de Tafel en est aisément déduite :

$$\eta = b \ln j_k - b \ln j_0$$

Ainsi le tracé de la surtension $\eta = E_{\text{eq}} - E$ en fonction du logarithme népérien de j_k conduit à une droite de pente b : la pente de Tafel (Figure 8). L'ordonnée à l'origine donne accès à j_0 .

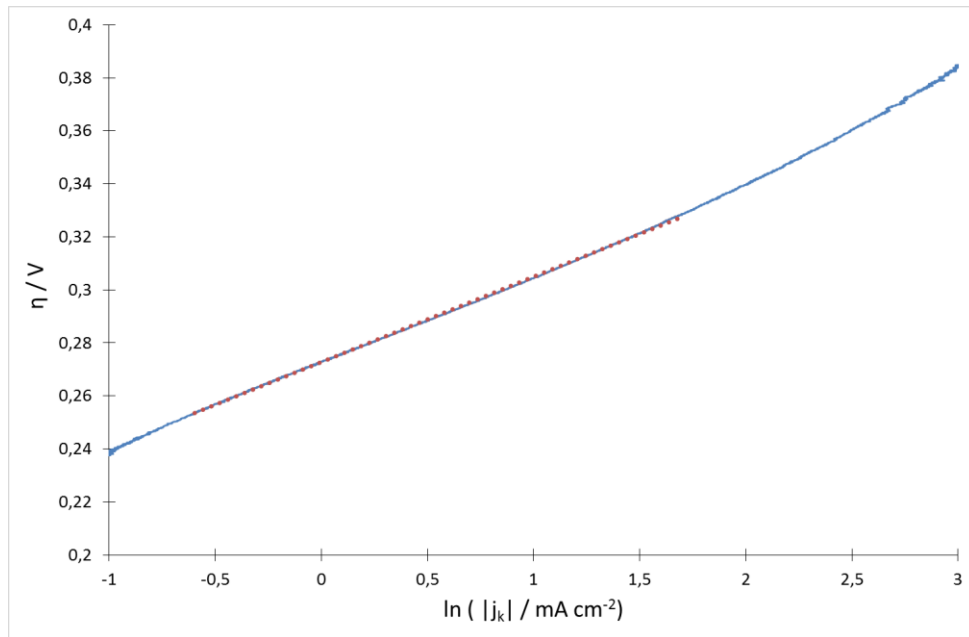


Figure 8 : Droite de Tafel permettant la détermination de la pente de Tafel et de j_0 .

Après conversion du logarithme en base décimale, la pente de Tafel pour ce catalyseur vaut 63 mV.dec^{-1} et la densité de courant d'échange j_0 a été évaluée à $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$. Ces valeurs sont comparables à celles données dans la littérature avec une pente de Tafel voisine de 60 mV.dec^{-1} aux faibles densités de courant [178].

2. Matériaux supports non carbonés

Plusieurs matériaux commerciaux ont été étudiés comme supports de catalyseur. Pour rappel, ces matériaux doivent présenter une conductivité électronique et une surface spécifique élevée et ils doivent être résistants à la corrosion en milieu acide et oxydant. Les matériaux envisagés sont le nitrure et carbonitrure de titane.

2.1 Le nitrure de titane en tant que support de catalyseur

Le nitrure de titane est un composé céramique généralement obtenu à température élevée. Ce sont par conséquent des matériaux qui ne développent pas une surface spécifique importante. Les matériaux commerciaux de plus grandes surfaces spécifiques se présentent sous la forme de nanoparticules dont la taille moyenne est de 20 nm. Le matériau utilisé provient de GoodFellow avec une pureté de 99%. Sa surface spécifique a été vérifiée par adsorption d'azote. La méthode BET a conduit à un résultat de $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce matériau est par la suite utilisé pour supporter des nanoparticules de platine.

2.1.1 Choix de la méthode de synthèse

La synthèse des catalyseurs supportés sur le nitrure de titane commercial a été étudiée. Deux méthodes de synthèse ont été mises en jeu : « water in oil » et « polyol », toutes deux détaillées dans le chapitre 2. La préparation des électrodes pour les caractérisations électrochimiques est sensiblement différente car l'ajout de la solution de Nafion dans l'encre catalytique entraîne systématiquement la déstabilisation de la suspension et la décantation rapide du catalyseur supporté. Ainsi, une suspension à $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ de catalyseur Pt/TiN dans l'eau ultrapure est déposée sur le disque de carbone vitreux afin d'obtenir la charge en platine désirée. Après séchage à 40°C sous air, une goutte de $5 \mu\text{L}$ d'une solution de Nafion à 0,5 % est déposée sur l'électrode. Après séchage dans les mêmes conditions, l'électrode est prête.

Dans un premier temps, la méthode « water in oil » a été utilisée pour préparer un catalyseur avec une teneur massique en platine de $10_{\text{wt}}\%$. Le voltammogramme obtenu pour le catalyseur Pt/TiN préparé par cette méthode ne révèle pas la présence de platine (Figure 9). En effet, le voltammogramme est comparable à celui du support seul et les courants faradiques caractéristiques des réactions se

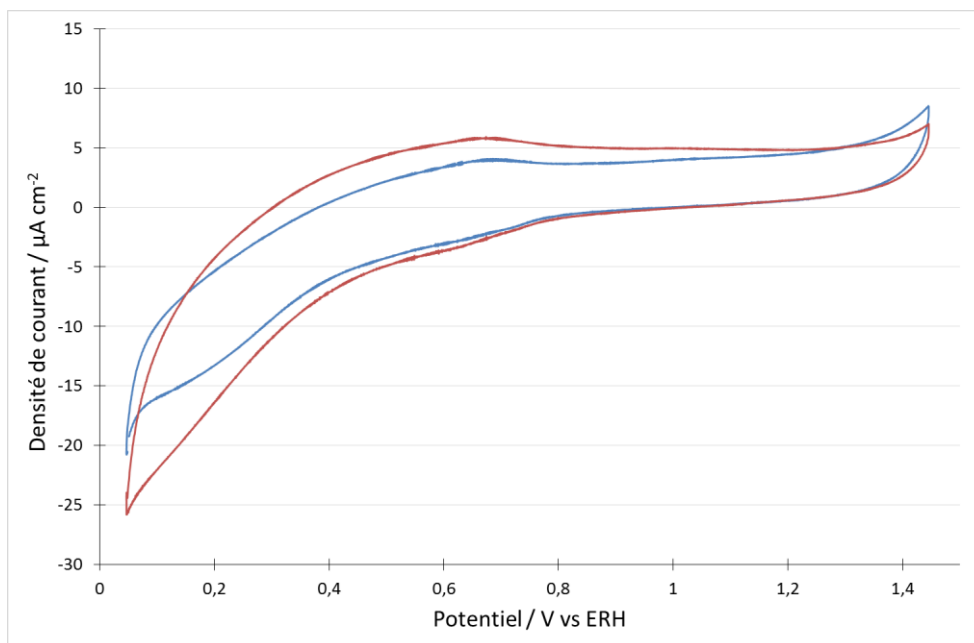


Figure 9 : Voltammogrammes enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour le catalyseur Pt/TiN préparé par la méthode « water in oil » (bleu) et pour le support TiN seul (rouge).

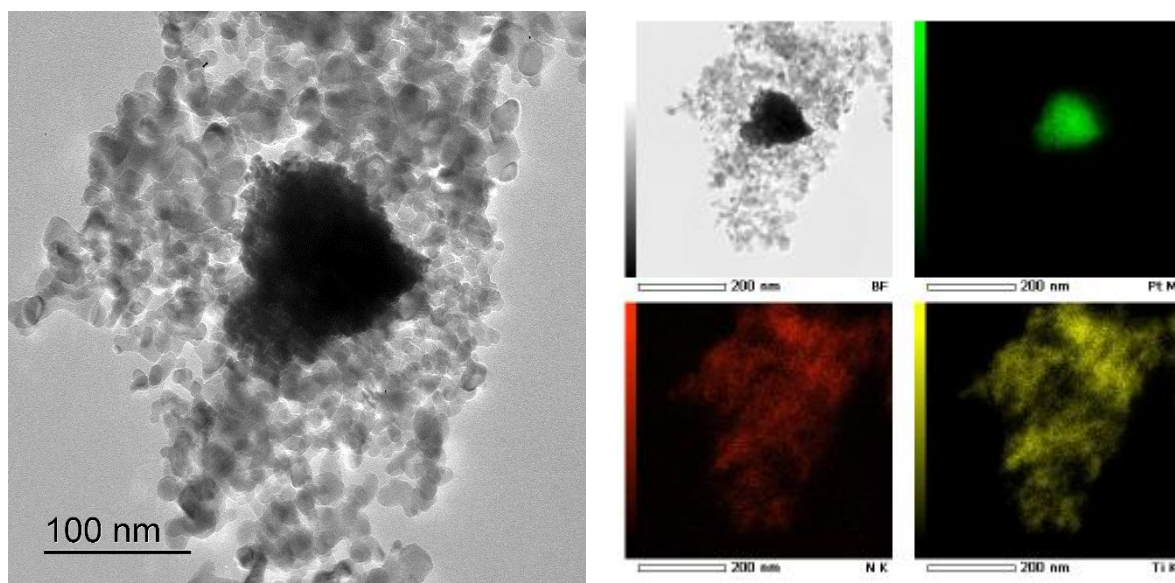


Figure 10 : Images MET de Pt/TiN préparé par la méthode « water in oil » et répartition élémentaire obtenue par EDX (platine en vert, azote en rouge et titane en jaune).

produisant à la surface du platine ne sont pas observés. La microscopie électronique en transmission couplée à l'EDX (Figure 10) a mis en évidence la répartition très inhomogène des nanoparticules de platine sur la surface du support. Ceci peut s'expliquer par la mauvaise dispersion du nitrure de titane dans l'heptane, milieu de synthèse des nanoparticules de platine. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir une suspension stable du support. Par conséquent, lors de la déstabilisation de la suspension colloïdale de platine, les nanoparticules de platine se sont agglomérées entre elles au lieu de se répartir sur le support.

La méthode « water in oil » ne paraît pas très adaptée à ce type de support. Nous allons par la suite nous intéresser à la synthèse par la voie « polyol ». Cette voie de synthèse se termine habituellement par un traitement thermique à 200°C sous air afin d'éliminer les dernières traces de produits organiques et de renforcer la liaison entre les nanoparticules de platine et le support. Le voltammogramme obtenu pour un tel échantillon est, une fois encore semblable au voltammogramme du nitrure de titane seul (Figure 11, courbe bleue).

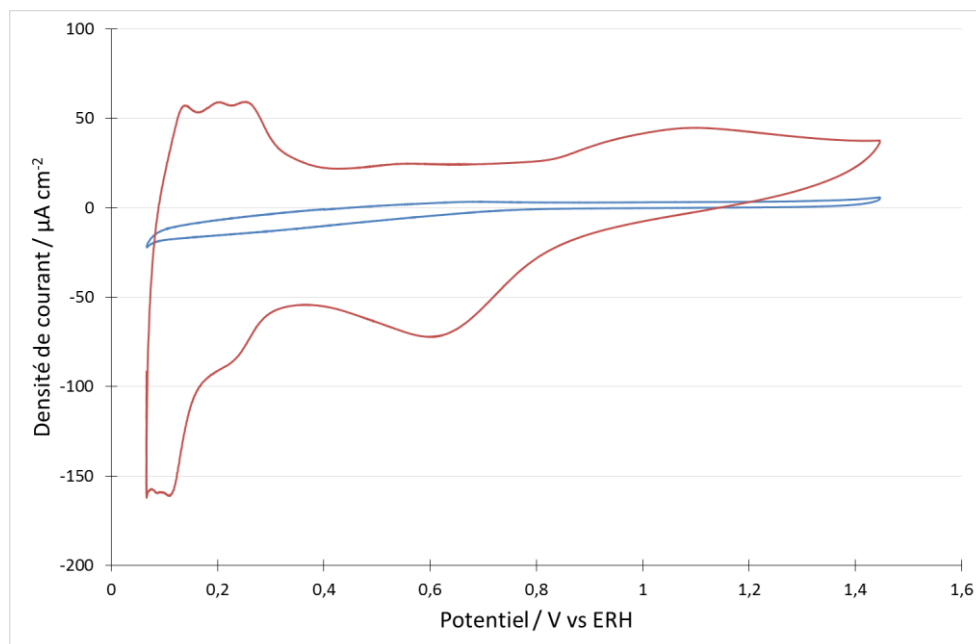


Figure 11 : Voltammogrammes enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour les Pt/TiN préparés par voie « polyol » avec (bleu) et sans (rouge) traitement thermique à 200°C en fin de synthèse.

Le comportement électrochimique des catalyseurs préparés par voie « polyol » semble similaire à celui des catalyseurs préparés par la méthode « water in oil ». En revanche leur morphologie est bien différente (Figure 12).

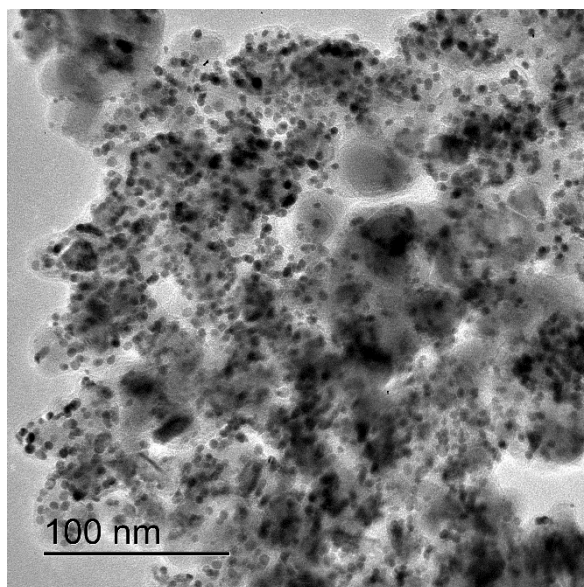


Figure 12 : Image MET des Pt/TiN préparés par voie « polyol ».

En effet, les nanoparticules de platine sont, cette fois, réparties de façon uniforme sur le support TiN et ne forment pas d'agglomérats. Ceci peut s'expliquer par l'excellente dispersion du support TiN dans l'éthylène glycol lors de la synthèse des nanoparticules de platine. Ainsi, lors de la déstabilisation de la suspension colloïdale de platine, chaque nanoparticule rentre rapidement en contact avec une particule de support sur laquelle elle peut se fixer. Le platine est bien dispersé et il est alors surprenant de ne pas observer ses propriétés électrochimiques sur le voltammogramme précédent. Un voltammogramme du même catalyseur avant traitement thermique à 200°C a été réalisé (Figure 11). Celui-ci révèle la présence de platine, ce qui est cohérent avec la morphologie observée au MET. Le traitement thermique apparaît donc néfaste pour les propriétés électrochimiques du matériau. L'analyse thermogravimétrique (Figure 13) révèle une perte de masse jusqu'à 170°C puis une augmentation sensible de la masse pendant le palier à 200°C. La perte de masse est liée à l'élimination des dernières traces d'impuretés organiques tandis que le gain de masse peut être expliqué par l'oxydation de la surface des particules de nitrure de titane. Une oxydation trop importante peut conduire à la formation d'une couche de TiO_2 isolante à la surface du support, ce qui expliquerait le voltammogramme obtenu.

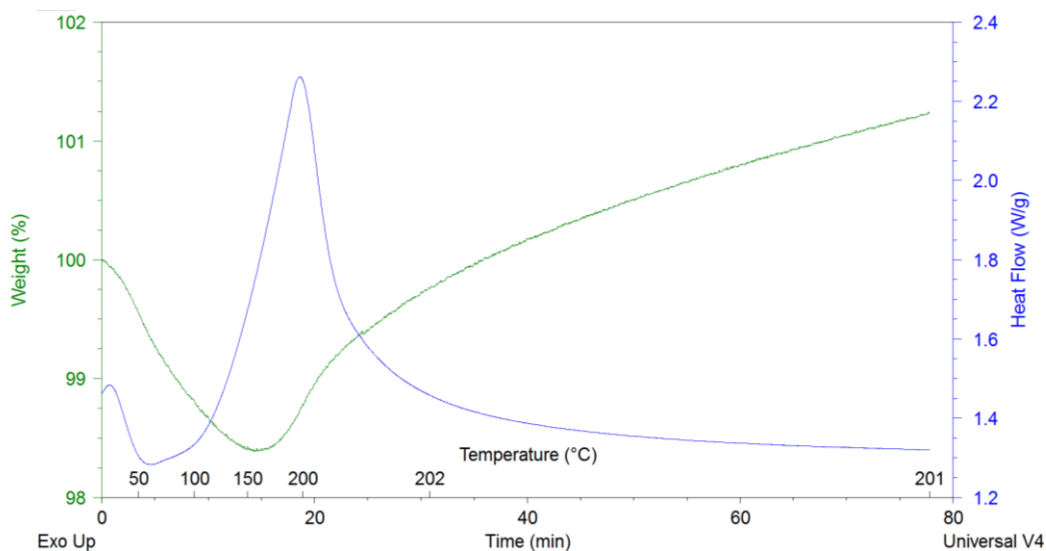


Figure 13 : Analyse thermogravimétrique du catalyseur Pt/TiN préparé par la voie « polyol ».

Avasarala et al. [73] ont remplacé le traitement thermique par un lavage du catalyseur à l'eau distillée à 80°C lors de l'étape de filtration. Cette méthode permet d'éliminer les traces de produits organiques sans recourir à un traitement thermique qui modifie la surface du catalyseur. Cette méthode a donc été utilisée pour les synthèses suivantes.

2.1.2 Identification de la teneur massique en platine adaptée au support

La poudre de nitrure de titane utilisée présente une surface spécifique de $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, bien inférieure aux valeurs de $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ habituellement rencontrées pour le carbone Vulcan XC72. Comme vu précédemment, une dispersion homogène des nanoparticules de platine sur le carbone Vulcan est obtenue pour une teneur en platine de 40_{wt}% (Figure 1). La plus faible surface spécifique du nitrure de titane risque de rendre difficile la répartition d'un tel chargement en platine. Plusieurs catalyseurs Pt/TiN ont été préparés avec plusieurs teneurs en platine : 10 ; 20 et 40_{wt}%.

La Figure 15 révèle une dispersion homogène des nanoparticules de platine pour les teneurs massiques en platine comprises entre 10_{wt}% et 20_{wt}%. La taille de ces particules de platine est de l'ordre de 2 nm. Pour un chargement à 10_{wt}%, la surface du support n'est que partiellement exploitée. En revanche, pour 40_{wt}%, il apparaît clairement que la surface du support est limitante et les particules de platine ont tendance à s'agglomérer.

La diffraction des rayons X met en évidence deux phases cristallines (Figure 14). Les phases cubiques du nitrure de titane et du platine métallique sont identifiées sur le diffractogramme. Le pic observé

pour un angle 2θ de 39° correspond à la famille de plans réticulaires d'indice (111) du platine. Les relations définies dans le Chapitre 2 permettent de calculer le paramètre de maille a à partir de la distance inter-réticulaire :

$$a = d_{111}\sqrt{3}$$

Le paramètre de maille a vaut $3,92 \text{ \AA}$ pour l'échantillon à $40_{\text{wt}\%}$. Ceci est en accord avec le paramètre de maille renseigné dans les fiches JCPDS qui est de $3,923 \text{ \AA}$. Par ailleurs, la taille des cristallites peut être évaluée par la relation de Scherrer. Elle vaut $2,3 \text{ nm}$ pour l'échantillon contenant $20_{\text{wt}\%}$ de platine. Pour $40_{\text{wt}\%}$, sa valeur est estimée à $3,6 \text{ nm}$. Elle n'a pas pu être calculée pour $10_{\text{wt}\%}$, l'intensité des pics relatifs au platine étant trop faible devant l'intensité des pics du nitrure de titane. Les cristallites sont plus grandes pour une teneur en platine de $40_{\text{wt}\%}$ et le MET a permis d'observer l'agglomération des nanoparticules pour ce même ratio massique. Du point de vue de la morphologie des catalyseurs, un taux de $20_{\text{wt}\%}$ semble être un bon compromis entre l'occupation de la surface du support et la taille des nanoparticules de platine. Les propriétés électrochimiques de ces matériaux ont ensuite été considérées.

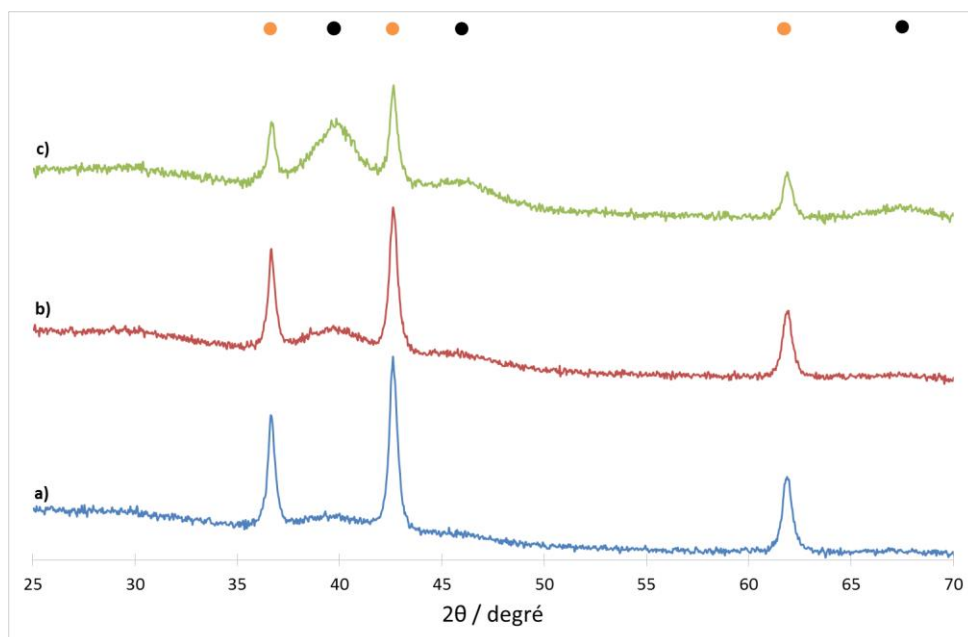


Figure 14 : Diffractogrammes des catalyseurs Pt/TiN pour différentes teneurs en platine : a) $10_{\text{wt}\%}$; b) $20_{\text{wt}\%}$; c) $40_{\text{wt}\%}$. Les pics relatifs à TiN et Pt sont indiqués par des marques jaunes et noires, respectivement.

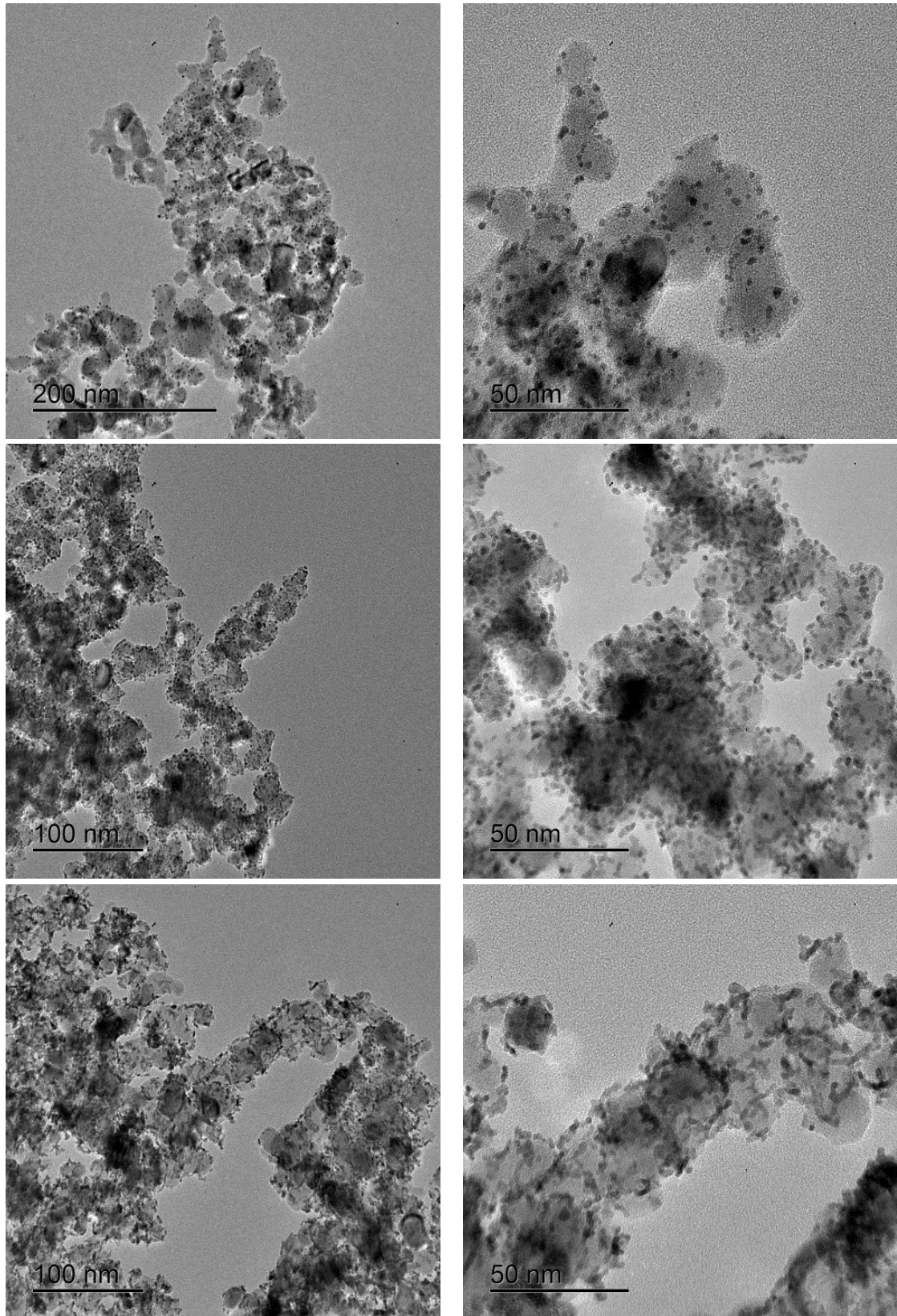


Figure 15 : Images MET des catalyseurs Pt/TiN pour différentes teneurs massiques en platine, de haut en bas : 10_{wt%} ; 20_{wt%} et 40_{wt%}.

2.1.3 Caractérisations électrochimiques des catalyseurs Pt/TiN

La préparation des électrodes pour leurs caractérisations électrochimiques est détaillée dans le Chapitre 2. Pour éviter des variations trop importantes de l'épaisseur de la couche catalytique déposée sur l'électrode, la masse de catalyseur Pt/TiN déposée est de 20 μg pour tous les échantillons, quelle que soit leur teneur en platine. Chaque catalyseur subit dix cycles à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ puis 3 cycles à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les voltammogrammes sont représentés sur la Figure 16 sans prendre en compte la différence de charge en platine de l'électrode. Les surfaces électrochimiquement actives calculées à partir de ces voltammogrammes sont détaillées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : SEA des catalyseurs Pt/TiN pour différentes teneurs en platine et masse de platine déposée sur l'électrode.

	Pt(10wt%)/TiN	Pt(20wt%)/TiN	Pt(40wt%)/TiN	Pt(40wt%)/C
$m_{\text{Pt}} \text{ déposée} / \mu\text{g}$	2	4	8	7
$\text{SEA} / \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	26,7	19,2	27,3	51,4

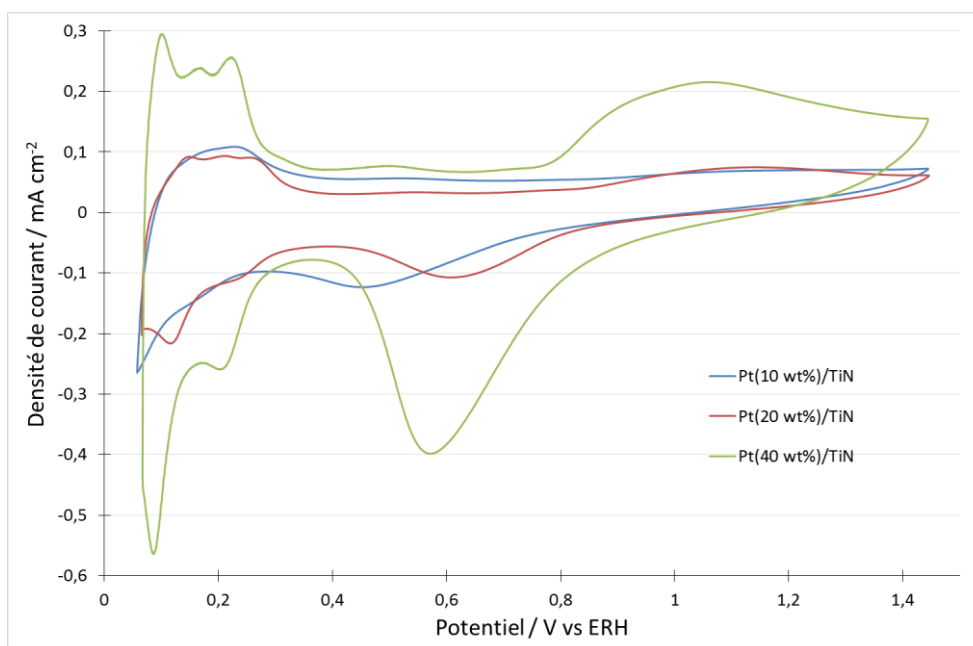


Figure 16 : Voltammogrammes enregistrés à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5M à 25°C pour les Pt/TiN à différentes teneurs en platine.

La surface spécifique inférieure du support TiN conduit comme nous pouvions nous y attendre à une moins bonne utilisation du platine. Afin de prendre en compte la différence de charge en platine, la densité de courant mesurée est rapportée à la masse de platine mise en jeu. Les voltammogrammes normalisés sont représentés sur la Figure 17.

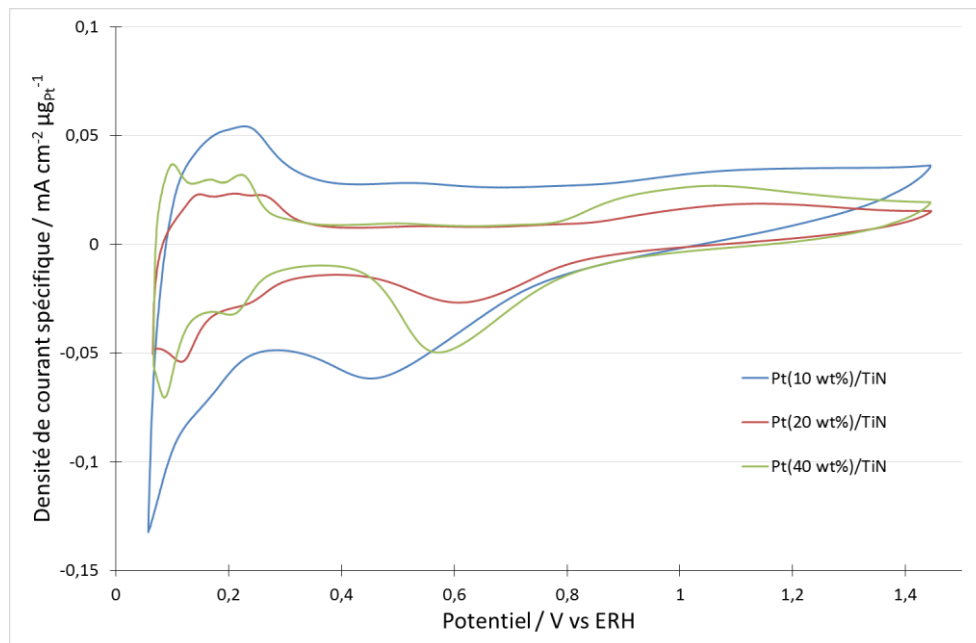


Figure 17 : Voltammogrammes enregistrés à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C normalisés par la masse de platine déposée sur l'électrode.

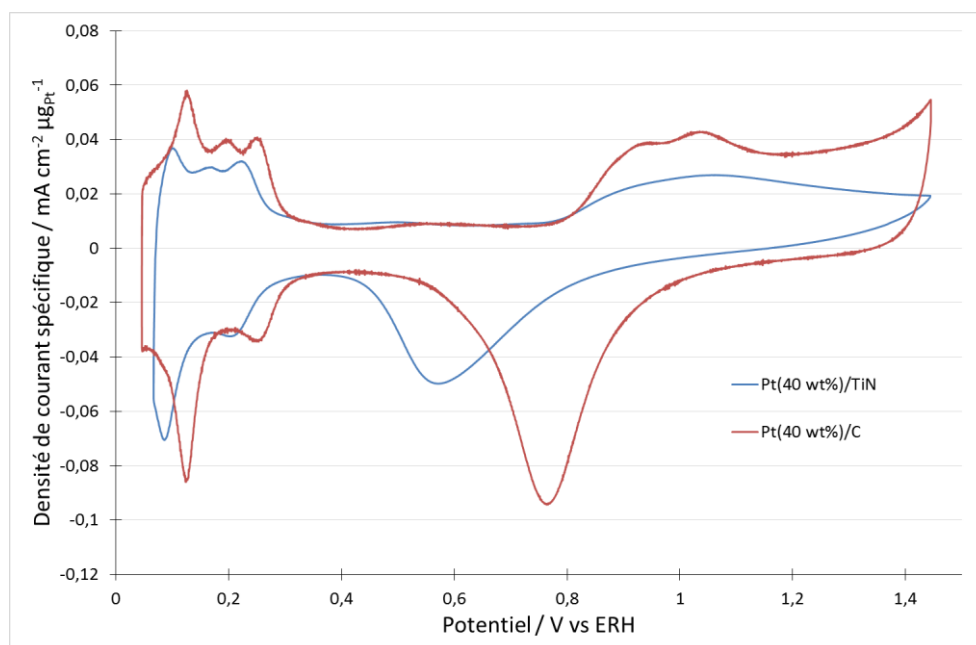


Figure 18 : Voltammogrammes enregistrés à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour les catalyseurs Pt/TiN et Pt/C à une teneur en platine de $40_{\text{wt}\%}$.

Pour de faibles teneurs en platine, la forme du voltammogramme tend vers celle du support TiN seul et les courants capacitifs sont plus importants. Lorsque la teneur en platine augmente, les pics caractéristiques des réactions qui se produisent à la surface du platine sont de mieux en mieux définis. Le voltammogramme est toutefois déformé par rapport au voltammogramme enregistré avec la référence Pt/C (Figure 18). Le point le plus notable est le déplacement du pic de réduction de l'oxyde de platine. Il est habituellement centré vers 0,75 V vs ERH, mais dans le cas du catalyseur supporté sur TiN, ce pic est plus large et centré vers 0,6 V vs ERH. Ceci dénote un retard dans la réduction des oxydes de platine. Ce phénomène peut entraver l'efficacité catalytique pour l'ORR. En effet, la réduction de l'oxygène ne peut se produire qu'une fois les oxydes de platine réduits pour libérer la surface de platine métallique. Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières : le nitrure de titane stabilise les oxydes de platine ou la conductivité du nitrure de titane est insuffisante. La conductivité insuffisante du support semble être l'hypothèse la plus probable. En effet, l'aplatissement et la déformation du voltammogramme sont d'autant plus visibles sur les premiers cycles réalisés à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 19).

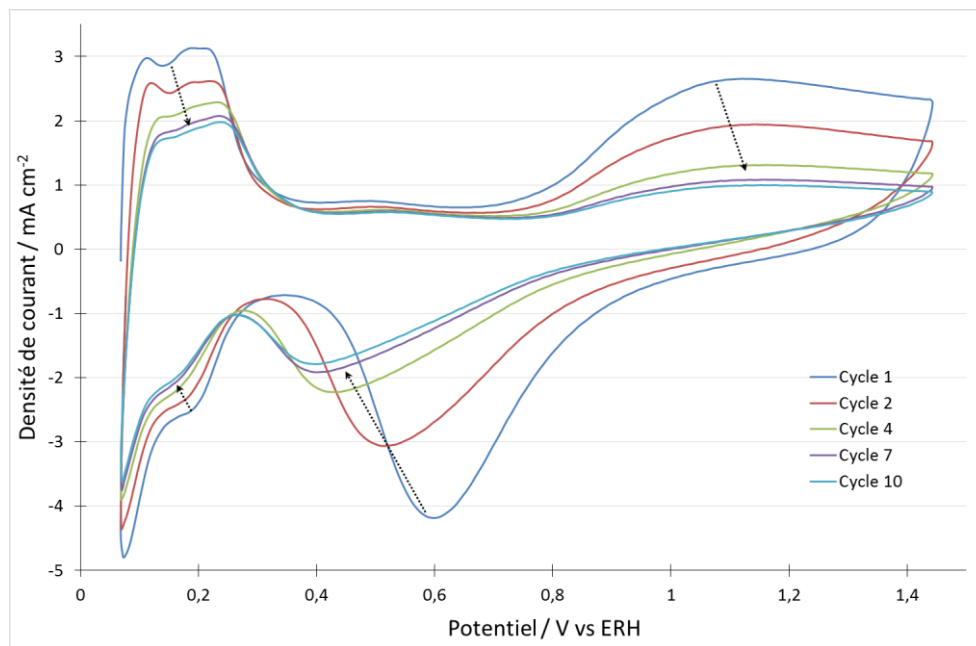


Figure 19 : Voltammogrammes enregistrés à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour le catalyseur Pt(40_{wt%})/TiN.

Ce type de déformation suggère une chute ohmique non négligeable qui augmente au cours des premiers cycles jusqu'à se stabiliser. Ceci peut s'expliquer par la modification de la surface du support pendant les cycles de voltammétrie dans l'électrolyte support qui est, pour rappel, l'acide sulfurique

0,5 M. Avasarala et al. [180] ont identifié les différentes compositions rencontrées à la surface de nanoparticules de nitrure de titane. Initialement la surface des particules est constituée d'oxynitride (TiO_xN_y) et d'oxydes sous-stœchiométriques (Ti_nO_{2n-1} , $n > 3$). Cette forme de passivation n'est pas pénalisante car ces phases présentent un caractère conducteur électronique comme le nitrure de titane. En revanche, l'oxydation de la surface peut se poursuivre jusqu'à former une couche d'oxyde TiO_2 non conductrice. Par ailleurs, ils ont montré que la couche d'oxyde et d'oxynitride peut être solubilisée en milieu acide libérant ainsi la surface du nitrure du titane. Ceci entraîne la formation d'une couche d'hydroxydes adsorbés (Ti-OH) qui serait la cause de la faible conductivité du support.

La conductivité de la couche catalytique provient principalement du platine déposé sur le nitrure de titane. Ainsi, comme nous pouvons le constater sur la Figure 17, une teneur importante en platine permet de réduire les chutes ohmiques dues au support et le catalyseur avec 40_{wt}% de platine apparaît être le plus intéressant.

Les performances électrocatalytiques pour la réduction de l'oxygène du catalyseur avec une teneur en platine de 40_{wt}% ont été évaluées en réalisant plusieurs courbes de polarisation à différentes vitesses de rotation de l'électrode (500 ; 1000 ; 1500 ; 2000 et 2500 rpm). Le traitement mathématique présenté précédemment reposant sur l'équation de Koutecky-Levich généralisée a permis de calculer la densité de courant cinétique j_k (Figure 20).

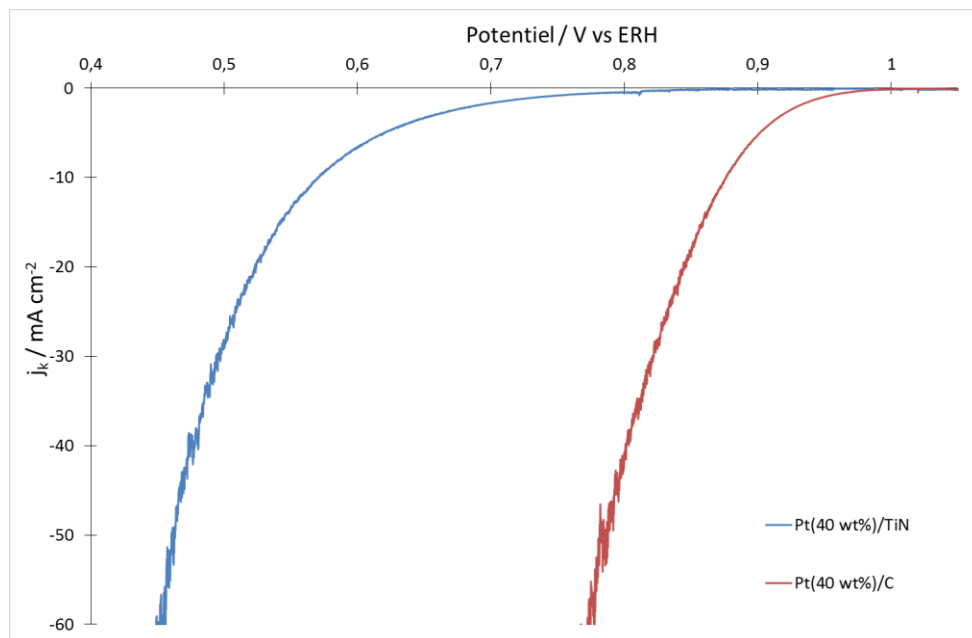


Figure 20 : Densité de courant cinétique pour l'ORR sur les catalyseurs supportés sur nitrure de titane et sur carbone.

La réduction de l'oxygène démarre à une surtension bien supérieure pour les catalyseurs Pt/TiN. La conductivité limitée du support peut une fois encore être mise en cause. La densité de courant d'échange n'a pas pu être calculée car la droite de Tafel n'a pas pu être tracée sur le même domaine de potentiel que pour le catalyseur Pt/C. La conductivité limitée de ce type de support a déjà été rapportée dans la littérature. Pour pallier à cette limitation, Yang et al. [81] et Shintani et al. [80] ont ajouté respectivement du carbone Vulcan et du noir d'acétylène dans la composition de la couche catalytique. L'objectif est de créer un réseau de conducteur électronique assurant le transport des électrons dans la couche catalytique de la même façon que le réseau de polymère conducteur protonique assure le transport des protons. Shintani et al. parlent dans ce cas de percolation électronique et ont étudié les proportions de matériau conducteur à ajouter afin d'assurer la conductivité. Ils ont montré qu'au-delà de 37 vol% de noir d'acétylène, la conductivité de l'électrode augmentait fortement. Yang et al. utilisent 50_{wt}% de carbone Vulcan et ne relèvent plus de problèmes de conductivité. Pour confirmer ce phénomène, une électrode a été préparée en ajoutant 50_{wt}% de carbone Vulcan XC72 au catalyseur Pt(20_{wt}%)/TiN.

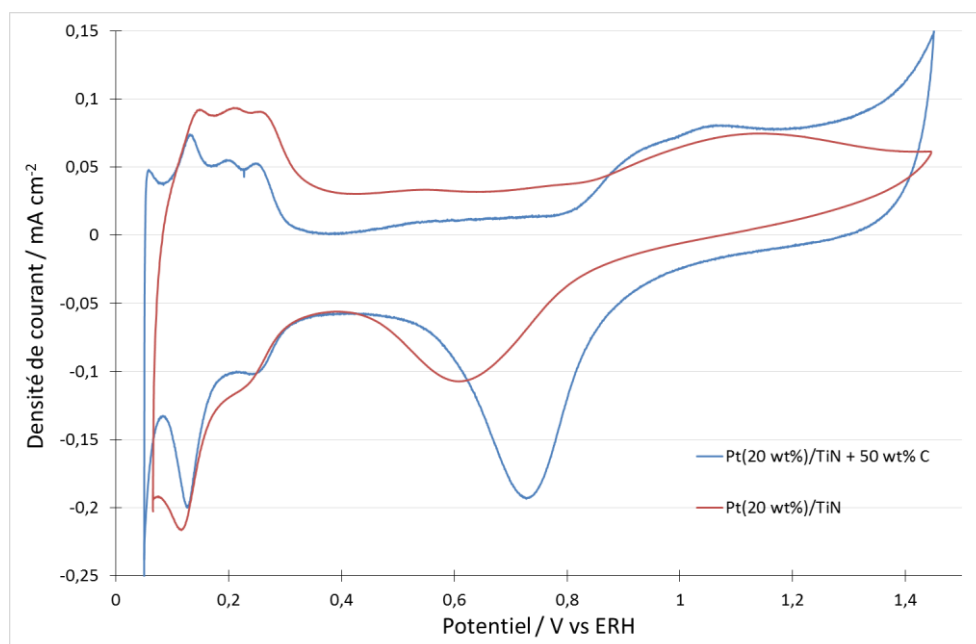


Figure 21 : Voltammogrammes enregistrés à 5 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C pour Pt(20_{wt}%)/TiN avec (bleu) et sans (rouge) ajout de 50_{wt}% de carbone Vulcan.

Le voltammogramme de cette électrode (Figure 21) révèle une zone oxyde mieux définie et le pic de réduction des oxydes se rapproche de sa position habituelle de 0,75 V vs ERH. Ceci tend à confirmer

l'hypothèse émise précédemment : la conductivité insuffisante du support limite les performances électrochimiques du platine. Il est donc possible de compenser cette conductivité insuffisante du support par ajout d'un conducteur électronique dans la couche catalytique. L'emploi du carbone Vulcan, ou tout autre matériau carboné, pour assurer la percolation électronique est toutefois critiquable. En effet, nous cherchons à développer une électrode sans carbone pour éviter sa corrosion. Il convient donc d'utiliser un autre matériau conducteur résistant à l'oxydation.

2.2 Le carbonitride de titane en tant que support de catalyseur

Le carbonitride de titane TiCN a également été envisagé comme support de catalyseur. Le produit commercial utilisé provient de Sigma-Aldrich et se présente sous la forme d'une nanopoudre dont la taille des particules est inférieure à 150 nm. La pureté est donnée supérieure à 97% et la surface spécifique annoncée est de 15 à 25 m².g⁻¹.

2.2.1 Synthèse des catalyseurs Pt/TiCN

Les particules de TiCN développent moins de surface que le nitrure de titane utilisé précédemment. Ainsi, la synthèse sera réalisée avec la même méthode « polyol » optimisée pour le nitrure de titane mais avec une teneur en platine de 20_{wt}%.

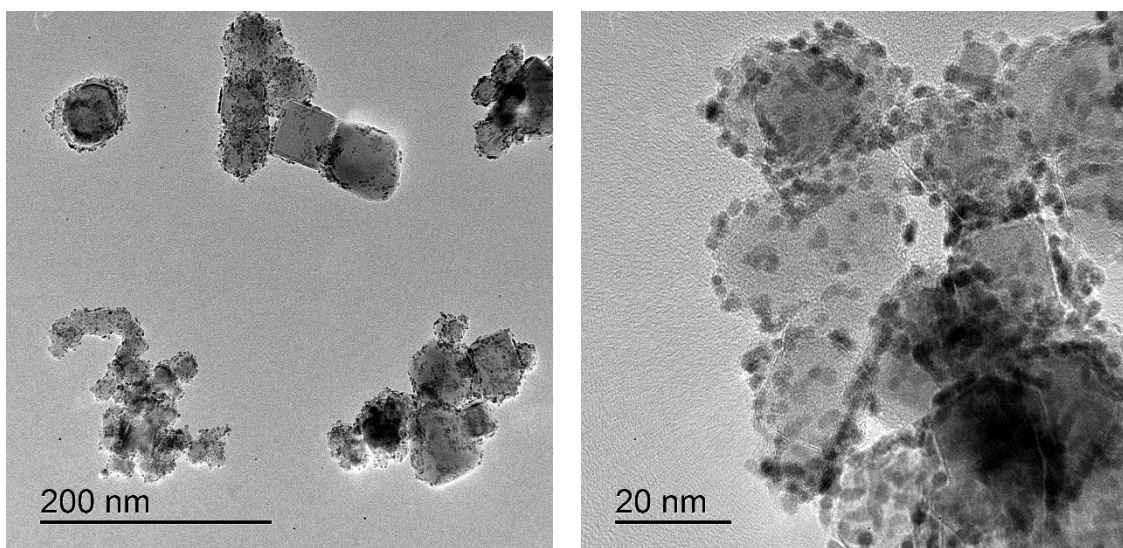


Figure 22 : Images MET du catalyseur Pt(20_{wt}%)/TiCN.

La répartition des nanoparticules de platine sur le support est homogène (Figure 22). Les nanoparticules de platine ont une taille comprise entre 2,0 et 2,5 nm. La morphologie du catalyseur est par conséquent acceptable.

2.2.2 Caractérisation électrochimique du catalyseur Pt/TiCN

Un dépôt de 20 μg de catalyseur Pt(20_{wt%})/TiCN est réalisé sur le disque de carbone vitreux de l'électrode de travail en suivant le protocole utilisé pour la caractérisation des Pt/TiN (paragraphe 2.1.1). L'électrode subit alors 10 cycles à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ puis 3 cycles à 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,05 et 1,45 V vs ERH. Le dernier cycle est représenté sur la Figure 23. Les pics caractéristiques du platine sont bien définis et le pic de réduction des oxydes de platine est centré entre 0,75 et 0,8 V vs ERH. La conductivité électronique du support est par conséquent satisfaisante. La surface électrochimiquement active est estimée à 53,4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le catalyseur de référence Pt/C. Les densités de courant normalisées par la masse de platine sont représentées sur la Figure 24.

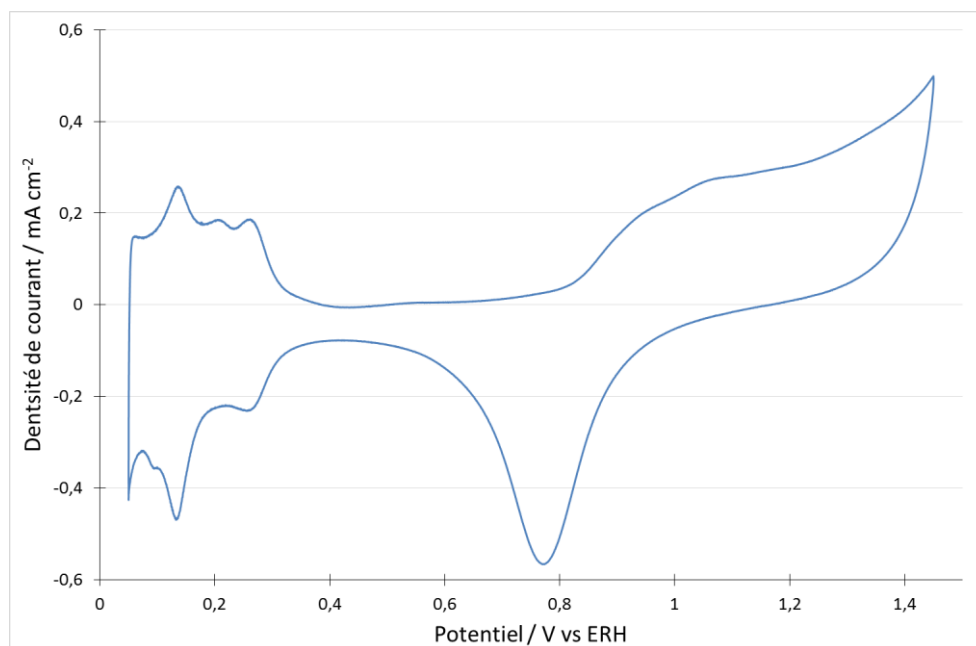


Figure 23 : Voltammogramme enregistré à 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour le catalyseur Pt(20_{wt%})/TiCN.

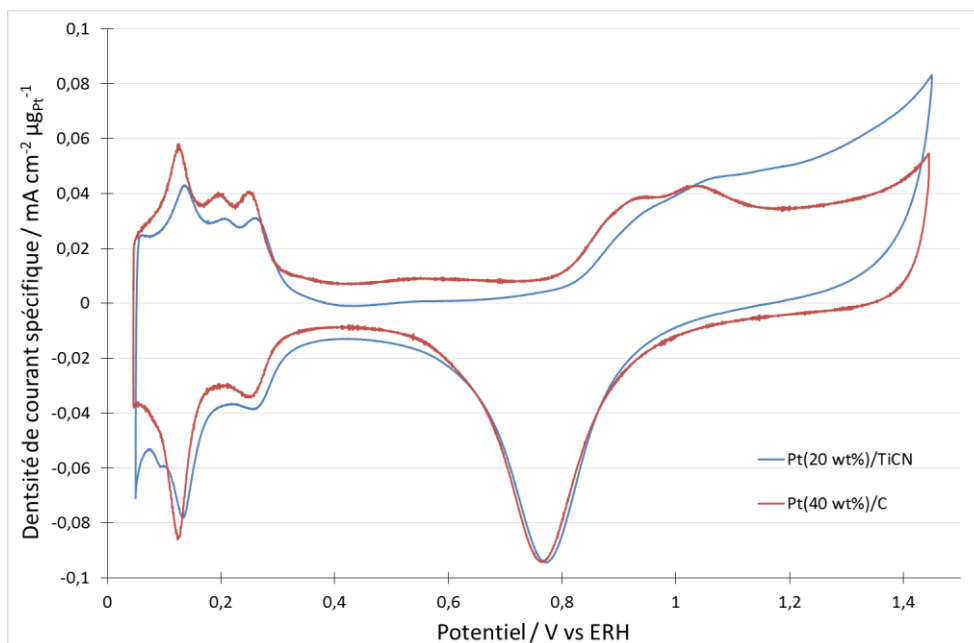


Figure 24 : Voltammogrammes enregistrés à $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C normalisés par la masse de platine pour les catalyseurs supportés sur TiCN et sur carbone Vulcan XC72.

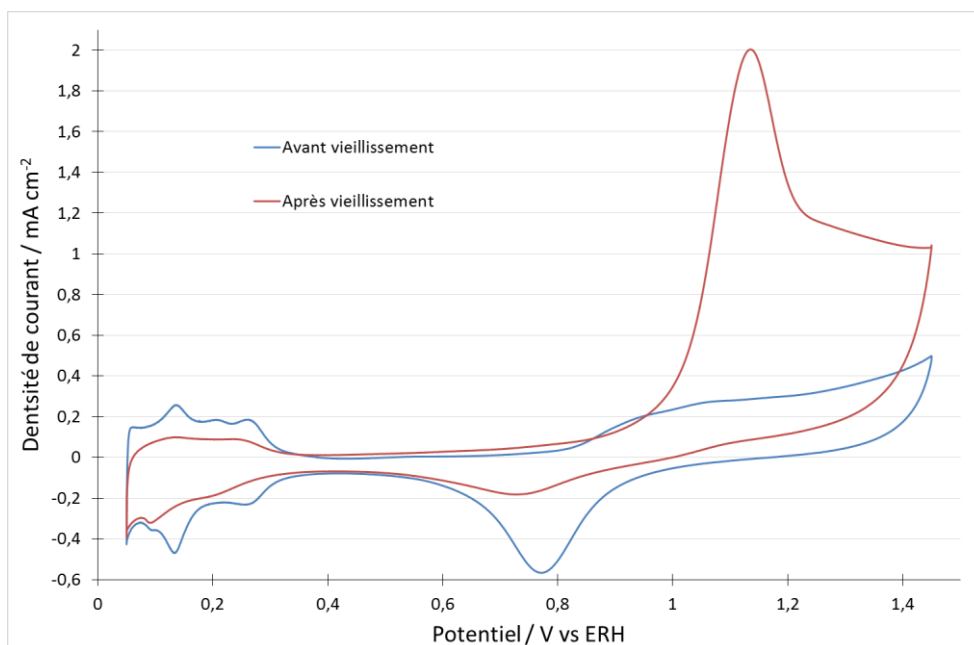


Figure 25 : Voltammogrammes enregistrés à $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour le catalyseur Pt(20wt%)/TiCN avant (bleu) et après (rouge) vieillissement accéléré.

Le support TiCN présente un comportement similaire au carbone, mais nous observons toutefois des courants anodiques plus importants lorsque le potentiel est supérieur à 1 V vs ERH. Ceci peut se traduire par une oxydation non réversible du support. Le catalyseur Pt/TiCN a été soumis à 50 cycles à 50 mV.s⁻¹ afin de simuler un vieillissement accéléré. Les voltammogrammes avant et après vieillissement sont représentés sur la Figure 25. Un pic anodique non réversible est observé autour de 1,1 V vs ERH. Ces courants peuvent être attribués à l'oxydation du carbone libre du support TiCN en CO₂. La corrosion du support entraîne le détachement de particules de platine, ce qui se traduit par une diminution de la surface électrochimiquement active. En effet, la SEA après vieillissement est de seulement 19,6 m².g⁻¹. L'oxydation de supports TiCN sous forme de CO₂ a également été observée par Roca-Ayats et al. [82].

2.3 Choix d'un support pour une électrode à oxygène bifonctionnelle

Le carbonitride de titane a permis l'obtention de catalyseur avec une morphologie adaptée et la conductivité du support semble suffisante pour ne pas limiter les performances électrochimiques. En revanche, l'oxydation du support se produit dès 1 V vs ERH en milieu acide et conduit à la détérioration rapide du catalyseur. L'instabilité du carbonitride de titane dans ce type de milieu n'en fait pas un bon candidat de support de catalyseur pour les URFC dont l'électrode à oxygène peut atteindre des potentiels de l'ordre de 2 V vs ERH lorsque le système fonctionne en mode électrolyseur. Le nitrure de titane a également conduit à l'obtention de catalyseurs présentant une morphologie acceptable. Toutefois, leur conductivité électronique est apparue extrêmement limitante pour ce type d'application. Une solution pour contourner ce problème est l'ajout d'un conducteur électronique afin d'assurer la conductivité de la couche catalytique par un phénomène de percolation. Les oxydes de ruthénium et d'iridium sont de bons conducteurs électroniques et également de bons catalyseurs pour l'OER. Une électrode bifonctionnelle pourrait donc être constituée d'un mélange des catalyseurs Pt/TiN et des oxydes élaborés dans le Chapitre 3. Un autre type de support envisageable sont les oxydes de ruthénium et d'iridium. Ils sont en effet conducteurs et stables en milieu acide et oxydant. Dans ce cas l'oxyde joue le double de rôle de support pour le platine et de catalyseur pour l'OER.

3. Vers un catalyseur bifonctionnel pour l'oxygène

L'objectif de cette partie est de concevoir une couche catalytique capable de catalyser l'OER et l'ORR. Deux approches seront étudiées. La première consiste à mélanger les catalyseurs Pt/TiN étudiés dans ce chapitre avec les oxydes de ruthénium présentés dans le Chapitre 3. Les oxydes de ruthénium assurent la conductivité par percolation et catalysent l'OER, tandis que le platine supporté sur le nitrure de titane catalyse l'ORR. La deuxième approche consiste à utiliser les oxydes de ruthénium comme support du catalyseur Pt.

3.1 Voie percolation par RuO₂

La quantité de RuO₂ doit être suffisante pour assurer la conductivité par percolation. Une encre catalytique est préparée avec les catalyseurs Pt(40_{wt%})/TiN et RuO₂ provenant de l'expérience 17 (Chapitre 3). L'oxyde de ruthénium représente 50% de la masse de solide. Un mélange mécanique intime des deux poudres catalytiques est obtenu à l'aide d'un bain à ultrasons. Après dépôt sur le disque de carbone vitreux, l'électrode subit les cycles de voltammétrie habituels, c'est-à-dire 10 cycles à 50 mV.s⁻¹ puis 3 cycles à 5 mV.s⁻¹ entre 0,05 V et 1,45 V vs ERH dans l'électrolyte dégazé par bullage d'azote. Le voltammogramme (Figure 26) présente les caractéristiques du platine et de l'oxyde de ruthénium.

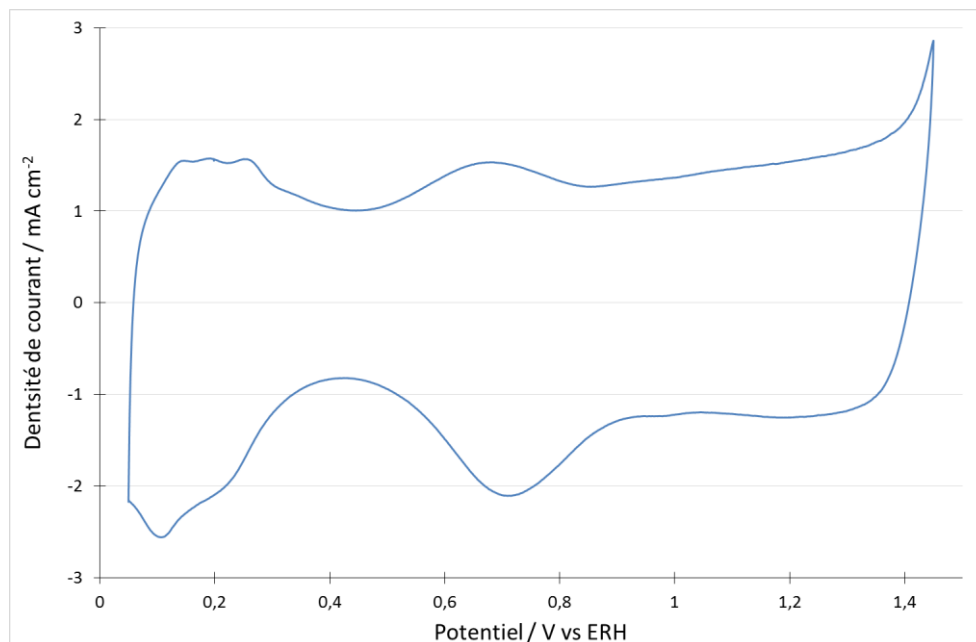


Figure 26 : Voltammogramme enregistré à 5 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C pour le mélange de Pt(40_{wt%})/TiN et RuO₂.

Nous observons les courants capacitifs de l'oxyde de ruthénium ainsi que le pic anodique à 0,7 V vs ERH lié aux transitions électroniques de l'oxyde. Notons également le début de l'OER au-delà de 1,4 V vs ERH. La zone oxyde du platine est en partie masquée par les courants capacitifs, mais nous observons toutefois le pic de réduction des oxydes de platine autour de 0,7 V vs ERH. La zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur le platine est également visible entre 0,05 et 0,35 V vs ERH. La surface électrochimiquement active de platine a pu être estimée à $54,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur suggère une meilleure utilisation du platine grâce à l'ajout de l'oxyde de ruthénium pour assurer la conductivité. Cependant elle peut être surévaluée, il est en effet difficile de délimiter les courants faradiques de la désorption de l'hydrogène adsorbé sur le platine des courants capacitifs de l'oxyde de ruthénium.

A la suite de l'enregistrement de ces cycles voltammétriques, l'électrolyte est saturé en oxygène et l'ORR est étudiée en réalisant plusieurs courbes de polarisation à $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ de 1,05 à 0,3 V vs ERH pour différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante (2500 ; 2000 ; 1500 ; 1000 et 500 rpm). Les densités de courant cinétiques j_k sont calculées après application de l'équation de Koutecky-Levich généralisée (Figure 27). L'ajout de RuO_2 permet le départ de l'ORR pour de plus faibles surtensions. L'activité catalytique est bien meilleure, l'oxyde de ruthénium semble être en quantité suffisante pour compenser la conductivité du nitrure de titane. Mais les catalyseurs Pt/C conduisent toujours à la plus grande activité catalytique.

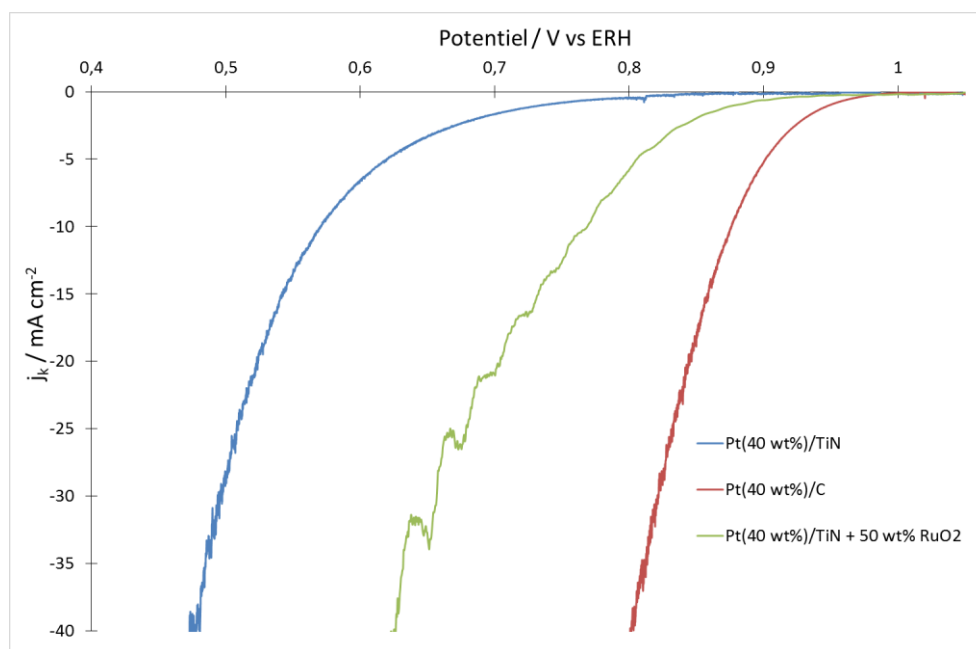


Figure 27 : Densité de courant cinétique pour l'ORR sur les catalyseurs supportés sur le nitrure de titane en présence d'oxyde de ruthénium.

Après évaluation des performances pour l'ORR, l'électrolyte est à nouveau dégazé par bullage d'azote et une courbe de polarisation est enregistrée à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de 1,2 à 1,6 V vs ERH (Figure 28).

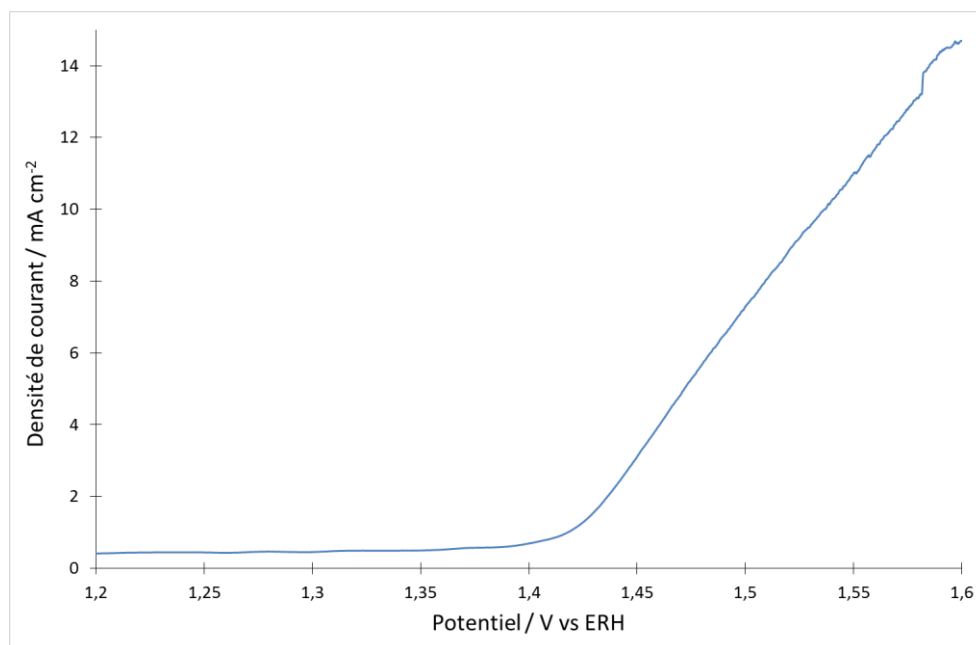


Figure 28 : Courbe de polarisation enregistrée à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour l'OER sur un mélange de catalyseurs RuO_2 et Pt/TiN.

L'OER commence autour de 1,41 V vs ERH. Le tracé de la droite de Tafel associée à cette courbe de polarisation conduit à une pente de Tafel de $70 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ et une densité de courant d'échange de $4,6\cdot 10^{-4} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La pente de Tafel est relativement élevée par rapport aux $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ usuellement observés pour le dégagement d'oxygène sur l'oxyde de ruthénium (Chapitre 3).

3.2 Voie IrRuO_2 support de catalyseur

L'un des objectifs du Chapitre 3 est la synthèse d'oxydes de ruthénium et d'iridium avec une morphologie adaptée pour supporter des nanoparticules de platine. Ces travaux ont conduit à des particules de taille et forme intéressantes mais des optimisations sont encore nécessaires pour obtenir une répartition en taille homogène. A défaut de support adéquat, les nanoparticules d'oxydes mixtes Ir-Ru avec une teneur en iridium de 25_{mol}% ont été utilisées comme support de platine. La taille de ces particules est de l'ordre de 3 à 5 nm, si bien qu'il est plus juste de décrire le matériau obtenu comme un mélange intime de deux nanopoudres. La voie « water in oil » a été privilégiée afin de ne pas

soumettre l'oxyde mixte au milieu réducteur associé à la voie « polyol ». Le matériau obtenu, noté Pt/IrRuO₂, a donc été préparé par voie « water in oil » avec une teneur en platine de 50_{wt}%.

Ce catalyseur est caractérisé de la même façon que précédemment. Le voltammogramme présente à nouveau les caractéristiques du platine et la capacité de l'oxyde mixte (Figure 29). Le calcul de la SEA donne une valeur très faible de 9,3 m².g⁻¹. Ce résultat n'est pas surprenant, les dimensions du matériau utilisé comme support étant très proches de celles des nanoparticules de platine élaborées. Au lieu de se répartir uniformément sur le support, les deux poudres se sont mélangées et une partie du platine se retrouve agglomérée, réduisant drastiquement la surface active.

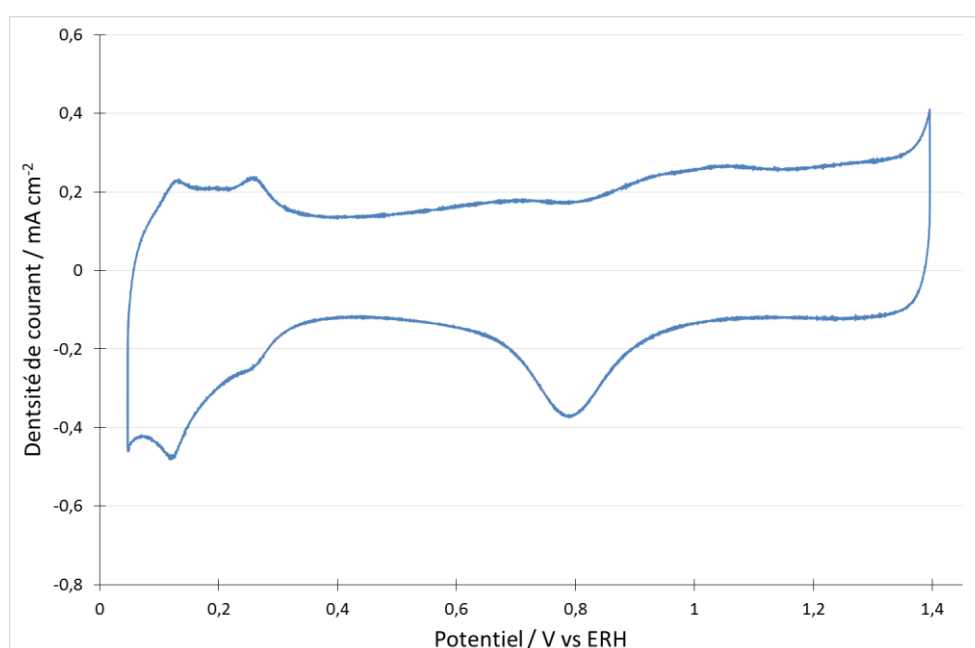


Figure 29 : Voltammogramme enregistré à 5 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 0,5 M à 25°C pour le catalyseur Pt/IrRuO₂.

L'ORR est étudiée en réalisant plusieurs courbes de polarisation pour différentes vitesses de rotation de l'électrode avec un électrolyte saturé en oxygène. Les densités de courant cinétiques j_k calculées à partir de ces courbes de polarisation sont représentées sur la Figure 30. L'ORR démarre encore relativement tardivement. Le catalyseur Pt/IrRuO₂ présente une activité catalytique intermédiaire entre celles de Pt/TiN et de Pt/C. L'électrolyte est de nouveau dégazé par bullage d'azote pour étudier l'OER. La courbe de polarisation obtenue est représentée sur la Figure 31.

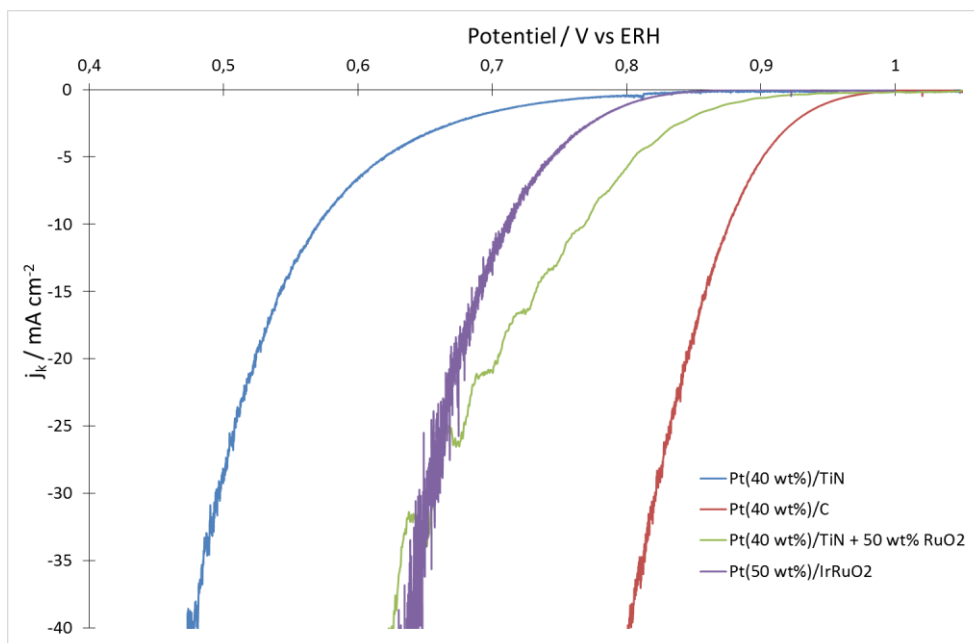


Figure 30 : Densité de courant cinétique pour l'ORR sur les catalyseurs Pt/IrRuO₂ ; les densités de courant des catalyseurs précédemment caractérisés sont ajoutées pour comparaison.

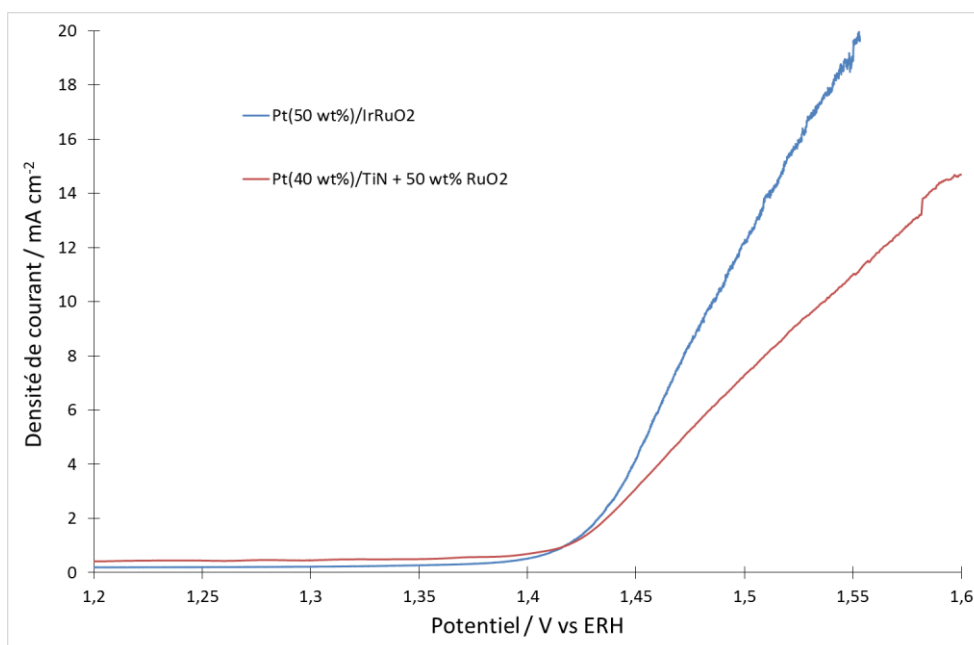


Figure 31 : Courbes de polarisation enregistrées à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,5 M à 25°C pour l'OER sur les catalyseurs Pt/IrRuO₂ et le mélange Pt/TiN et RuO₂.

L'OER démarre au même potentiel, autour de 1,42 V vs ERH. La portion linéaire entre 1,41 v et 1,47 V vs ERH de la courbe de Tafel conduit à une pente de Tafel de 53 mV.dec⁻¹ et une densité de courant d'échange j_0 de $3,3 \cdot 10^{-5}$ mA.cm⁻².

Pour les deux approches étudiées, la catalyse de l'OER semble peu affectée par l'ajout de platine et un comportement assez similaire à celui des oxydes préparés dans le cadre du Chapitre 3 est observé. Il est toutefois nécessaire de vérifier le comportement à plus haut potentiel, ce qui n'a pas pu être réalisé sur les disques en carbone vitreux. Concernant l'ORR, les Pt/C sont systématiquement plus efficaces et un travail important d'optimisation apparaît nécessaire, notamment au niveau du ratio entre les différents constituants du catalyseur bifonctionnel. De plus, le platine s'est révélé relativement sensible à l'oxydation : l'ORR démarre plus tardivement après une polarisation linéaire jusqu'à 1,6 V vs ERH permettant d'étudier l'OER. La réversibilité de l'électrode est par conséquent discutable et une étude approfondie doit être menée à ce sujet.

4. Conclusions et perspectives

La synthèse de catalyseurs à base de platine supporté sur des matériaux de type nitrure et carbonitride de titane a été réalisée par voie polyol. La méthode de synthèse utilisée conduit à des matériaux supportés dont la morphologie correspond aux attentes. En revanche, les performances électrochimiques, notamment pour la réduction de l'oxygène, se sont avérées décevantes. Dans le cas des supports TiCN, la stabilité du support n'est pas satisfaisante, le matériau s'oxyde rapidement. Dans le cas des supports TiN, la conductivité électronique du support s'est révélée très limitante pour une application en tant que support d'électrocatalyseur. Des phénomènes associés à la chute ohmique sont clairement observés. Cette limitation peut être contournée en ajoutant un conducteur électronique dans la composition de la couche catalytique. Le transport des électrons est ainsi assuré par percolation, à condition que la quantité de matériau conducteur ajoutée soit suffisante.

Deux approches ont été considérées pour élaborer un catalyseur bifonctionnel. A défaut de catalyseurs supportés adaptés, les catalyseurs Pt/TiN ont été utilisés pour catalyser l'ORR et des oxydes de ruthénium ont été ajoutés à la composition de la couche catalytique afin de catalyser l'OER et d'assurer la conductivité électronique par percolation. Cette première approche a fortement amélioré l'efficacité du catalyseur pour l'ORR, mais les performances restent encore loin du catalyseur de référence Pt/C. La deuxième approche consiste à supporter le platine sur les oxydes de ruthénium et d'iridium. Les travaux du Chapitre 3 n'ont pas permis l'obtention d'un oxyde adapté pour supporter le platine. Ainsi, l'élaboration du catalyseur supporté sur IrRuO₂ a conduit à une relativement mauvaise utilisation du platine et les performances pour l'ORR sont une fois encore en retrait par rapport au catalyseur de référence Pt/C. Toutefois, il convient de relativiser ces faibles performances car ces premières approches nécessitent encore de nombreuses optimisations. Il est probable que le développement d'une méthode de synthèse permettant d'obtenir des oxydes mixtes IrRuO₂ avec une taille de particules de quelques dizaines de nanomètres pourrait conduire à une meilleure utilisation du platine pour l'ORR et à une activité acceptable pour l'OER.

Huang et al. ont utilisé l'oxyde de titane pour supporter leur catalyseur bifonctionnel à base de platine et d'iridium [120]. Leur démarche a été présentée dans le Chapitre 1. Leur approche est intéressante car ils ont privilégié la surface spécifique du support par rapport à sa conductivité. En utilisant un oxyde de titane avec une surface spécifique de l'ordre de 250 m².g⁻¹ ils sont parvenus à disséminer un chargement de 60_{wt}% en platine. Bien que l'oxyde de titane ne soit pas conducteur, les résultats n'ont pas été limités par des phénomènes de chute ohmique. La teneur importante en platine et la couche microporeuse semblent assurer la conductivité électronique dans l'ensemble de l'électrode.

Par ailleurs, les travaux décrits dans ce chapitre ont révélé les limites des matériaux commerciaux. Les problèmes similaires rencontrés dans la littérature interviennent généralement avec l'utilisation de matériaux qui n'ont pas forcément été conçus pour un usage de support de catalyseur. Pour aller plus loin dans la recherche d'un support de catalyseur adapté pour l'URFC, il n'est pas envisageable d'utiliser des matériaux d'ores et déjà commercialisés. Il apparaît nécessaire de développer de nouveaux matériaux en travaillant sur leur synthèse afin d'optimiser leurs propriétés pour en faire des supports convenables. Patru et al. présentent un exemple très intéressant d'oxyde mixte de titane et d'iridium élaboré par la méthode de fusion d'Adams [93]. Ces oxydes s'avèrent être de bons supports de catalyseurs pour le platine et pourrait potentiellement servir de catalyseur pour l'OER. Un autre exemple de développement de matériaux est l'ATO (Antimony Tin Oxide – SnO_2 dopé Sb) qui est fréquemment étudié pour son utilisation possible comme support de catalyseur. Des essais de synthèses de catalyseurs supportés, non présentés dans ce manuscrit, réalisés avec de l'ATO commercial ont conduit à des résultats très décevants. Or la littérature fait état de résultats encourageants pour ce type de matériau. Dans la plupart des cas, la synthèse de l'ATO a été optimisée en laboratoire pour obtenir un bon comportement en support de catalyseur. C'est le cas par exemple des travaux de Cognard et al. qui ont élaboré de l'ATO sous forme d'aérogel [181]. La dissémination de platine sur ce matériau a conduit à un catalyseur supporté aux performances intéressantes. Toutefois la migration de l'antimoine dans la structure de l'oxyde perturbe les performances à long terme. S'il n'est pas possible de limiter ce phénomène, il convient alors de s'assurer que la durabilité de tels catalyseurs supportés est supérieure à celle des Pt/C. Ce type de matériau va probablement continuer de susciter de l'intérêt en tant que support de catalyseur.

Suite à ces travaux de thèse, la synthèse de nitrure de titane sera étudiée. La fonction support de catalyseur fera partie des principaux objectifs de ce matériau. La voie polymère précéramique est une méthode de synthèse envisagée pour élaborer des nanoparticules ou des monolithes poreux de nitrure de titane.

Chapitre 5

Production d'hydrogène par électrolyse de composés organiques

Une pile à oxydation directe de méthanol (Direct Methanol Fuel Cell – DMFC) commerciale a été utilisée pour étudier l'électrolyse du méthanol et du diméthoxyméthane (DMM). Après avoir succinctement caractérisé l'anode Pt-Ru de la DMFC, la tension d'électrolyse à une intensité imposée a été enregistrée en fonction de la concentration en réactifs et de la température de cellule. Après correction de la chute ohmique, les courbes de polarisation sont linéarisées afin de déterminer les paramètres cinétiques relatifs à l'oxydation du méthanol. Ces résultats ont fait l'objet de plusieurs publications et ce chapitre s'organise sous la forme d'une discussion autour de trois articles.

1. Démarche expérimentale et présentation des articles

L'électrolyse de l'eau est une technologie mature mais la surtension élevée observée à l'anode, où intervient l'OER, conduit à des tensions de cellule bien supérieures à la tension thermodynamique de 1,23 V (dans les conditions standards). Comme il a été précisé dans le Chapitre 1, l'énergie électrique consommée par l'électrolyseur est directement proportionnelle à la tension de cellule :

$$W_e \approx 2,19 U_{\text{cell}} \text{ en kWh Nm}_{\text{H}_2}^{-3}$$

Les électrolyseurs fonctionnent généralement entre 1,8 et 2 V, ce qui conduit à un coût de production de l'hydrogène qui n'est pas compétitif par rapport aux principaux procédés de production comme le vaporeformage du méthane. D'après les considérations thermodynamiques et cinétiques évoquées dans le Chapitre 1, l'électrolyse de composés organiques, en particulier le méthanol et le diméthoxyméthane, conduit à des tensions de cellule bien inférieures à celles rencontrées pour l'électrolyse de l'eau. Une DMFC commerciale de 5 cm² fournie par ElectroChem a été utilisée pour étudier l'électrolyse de ces deux composés. Le banc d'électrolyse et la cellule ont été décrits dans le Chapitre 2. L'anode de l'assemblage membrane-électrodes de 5 cm² fourni avec la cellule est constituée de platine et de ruthénium (1:1) supportés sur carbone Vulcan : Pt-Ru(30wt%)/C. Son chargement en platine est de 4 mg.cm⁻². La cathode est constituée de Pt(20wt%)/C avec 2 mg.cm⁻² de platine. Enfin, la membrane est du Nafion 117.

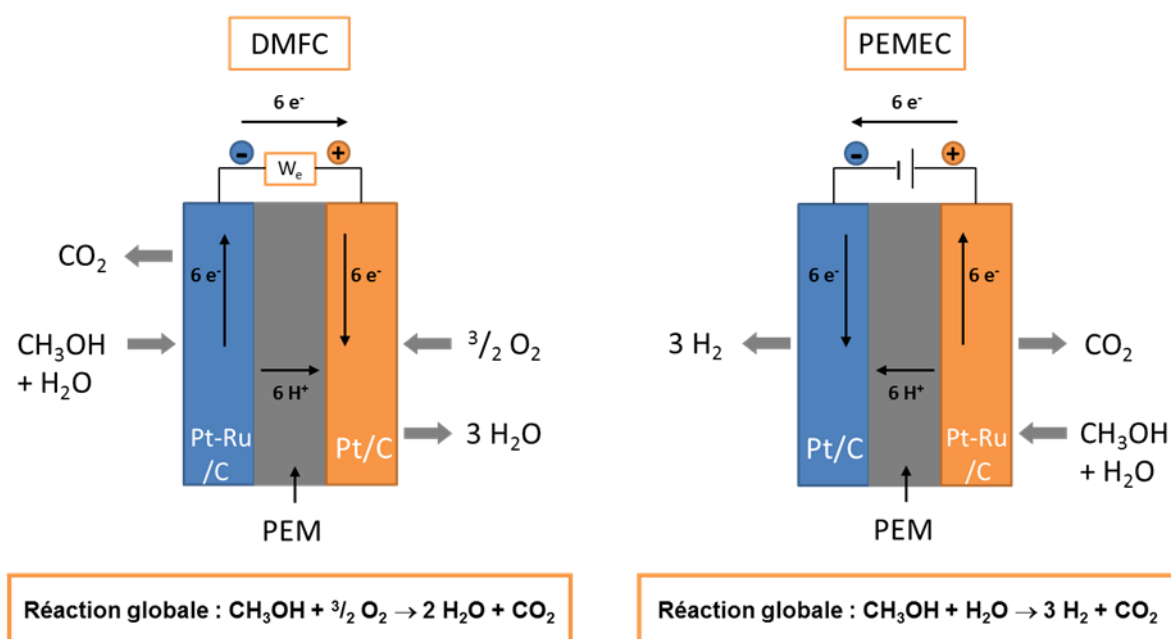


Figure 1 : Représentation schématique d'une DMFC et d'une PEMEC alimentées en méthanol.

Le catalyseur utilisé pour catalyser l'ORR à l'électrode positive de la DMFC est le platine. Or le platine est également un excellent catalyseur pour la réduction des protons. Ainsi, l'utilisation d'un générateur extérieur permet d'inverser la polarité de cette cellule et de l'utiliser effectivement comme une cellule d'électrolyse (Figure 1).

1.1 Caractérisation de l'anode Pt-Ru

Avant de réaliser les expériences d'électrolyse, l'anode Pt-Ru de l'AME commercial a été succinctement caractérisée. Il n'est pas possible d'inclure une électrode de référence à cette cellule afin de réaliser un montage à trois électrodes. Par défaut, un montage à deux électrodes est réalisé : l'électrode de travail est reliée à l'anode et les connexions du potentiostat pour la contre électrode et l'électrode de référence sont court-circuitées et connectées à la cathode Pt/C. Le compartiment cathodique de la cellule a ensuite été rempli d'hydrogène pur sous une pression de 1 bar. La présence de platine et l'acidité apportée par la membrane Nafion permettent de considérer cette cathode comme une pseudo électrode de référence à hydrogène (pseudo ERH) dont le potentiel sera environ 0 V vs ESH. En effet, son potentiel à courant nul est proche de 0 V vs ESH, mais dans ce montage à deux électrodes, elle est parcourue par un courant qui induit une déviation de son potentiel. Toutefois, le couple H^+/H_2 présente une cinétique rapide et nous pouvons supposer que cette déviation au potentiel d'équilibre est négligeable pour de faibles densités de courant. De cette façon, des expériences de voltammétrie cyclique et de polarisation linéaire ont pu être réalisées sur l'anode Pt-Ru/C en considérant la cathode Pt/C comme une pseudo ERH.

Dans un premier temps, le compartiment anodique est rempli d'électrolyte H_2SO_4 0,5M et un voltammogramme est enregistré entre 0,05 et 0,6 V vs ERH. La limite de 0,6 V vs ERH est choisie pour éviter la dissolution du ruthénium métallique. L'intégration du pic de courant anodique correspondant à la désorption de l'hydrogène adsorbé sur le platine a permis d'estimer la surface électrochimique active de platine dans l'électrode à 935 cm^2 . Ceci correspond à une SEA de $4,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{Pt}$ une fois rapportée à la masse de platine contenue dans l'électrode. La surface de ruthénium n'a pas pu être estimée car sa contribution est purement capacitive dans le domaine de potentiel étudié.

Dans un deuxième temps, du méthanol ou du DMM est ajouté à l'électrolyte H_2SO_4 0,5M et des courbes de polarisation sont tracées entre 0,05 V et 0,8 V vs ERH. Les courbes de polarisation enregistrées sont similaires à des courbes de polarisations obtenues dans des cellules électrochimiques à trois électrodes avec des catalyseurs Pt-Ru. De plus, nous observons le début de l'oxydation de ces composés organiques à 25°C à un potentiel d'environ 0,4 V vs ERH. Cela confirme l'efficacité du catalyseur Pt-Ru pour l'oxydation du méthanol et du diméthoxyméthane.

1.2 Electrolyse du méthanol et du diméthoxyméthane

Une fois les propriétés électrochimiques de l'anode Pt-Ru/C sommairement caractérisées, des expériences d'électrolyse ont été réalisées. Le banc d'électrolyse utilisé est détaillé dans le Chapitre 2. Les paramètres étudiés sont la concentration en réactif et la température de la cellule. L'électrolyse du méthanol a été étudiée pour les concentrations suivantes : 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 et 10 M. La solubilité du diméthoxyméthane dans l'eau à 25°C est limitée à 323 g.L⁻¹, ce qui correspond à une concentration de 4,25 M. L'étude de l'électrolyse du diméthoxyméthane s'est donc limitée aux concentrations suivantes : 0,5 ; 1 ; 2 et 4 M. L'électrolyse des deux composés a été étudiée pour les températures suivantes : 25 ; 40 ; 55 ; 70 et 85°C.

Pour chaque concentration et chaque température, une méthode de chronopotentiométrie est utilisée pour imposer un courant et enregistrer la tension de cellule au cours du temps. Une série d'expériences est réalisée pour plusieurs intensités : 5 ; 10 ; 20 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 et 800 mA. Le potentiostat utilisé, un BioLogic SP-150, est limité à 800 mA. La série commence par les plus petits courants et est interrompue automatiquement si la tension de cellule dépasse 1 V. La tension de cellule est rapidement stabilisée et nous relevons la tension du système à l'état quasi-stationnaire à la fin de l'expérience de chronopotentiométrie pour chaque intensité. Pour le méthanol, les électrolyses ont duré 20 minutes. Cette durée d'électrolyse a été réduite à 15 minutes pour le diméthoxyméthane car elle est jugée suffisante pour atteindre la tension stationnaire du système. Le tracé de ces tensions de cellule à l'état quasi-stationnaire en fonction de l'intensité imposée conduit aux courbes de polarisation de l'électrolyseur. En parallèle, l'hydrogène dégagé pendant chaque électrolyse est récupéré dans une burette et le volume dégagé est mesuré par déplacement d'eau.

1.3 Présentation des articles

Le premier article, intitulé « Clean hydrogen generation from the electrocatalytic oxidation of methanol inside a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of methanol concentration and working temperature », présente les résultats d'électrolyse du méthanol et s'intéresse aux effets de la température et de la concentration en méthanol sur la tension de cellule.

Le deuxième article, intitulé « Kinetics analysis of the electrocatalytic oxidation of methanol inside a DMFC working as a PEM electrolysis cell (PEMEC) to generate clean hydrogen », propose d'aller plus loin en étudiant la cinétique de la réaction d'oxydation du méthanol. Pour cela, la chute ohmique dans la cellule a été estimée par spectrométrie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation

ont été corrigées de la chute ohmique. Les droites de Tafel résultantes de ces courbes de polarisation corrigées ont permis d'accéder aux paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation du méthanol.

Enfin, le troisième article, intitulé « Electrochemical reforming of Dimethoxymethane in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell: a way to generate clean hydrogen for low temperature fuel cells », présente les résultats d'électrolyse du diméthoxyméthane en considérant à nouveau les effets de la concentration et de la température.

Article 1

Clean hydrogen generation from the electrocatalytic oxidation of methanol inside a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of methanol concentration and working temperature.

Publié dans **Journal of Applied Electrochemistry 45 (2015) 973-981**

9 pages

Clean hydrogen generation from the electrocatalytic oxidation of methanol inside a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of methanol concentration and working temperature

Benoît Guenot¹ · Marc Cretin¹ · Claude Lamy¹

Received: 10 March 2015 / Accepted: 13 June 2015 / Published online: 27 June 2015
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2015

Abstract The electrochemical decomposition of methanol (MeOH) for hydrogen production has been carried out at several temperatures (25–85 °C) and different methanol concentrations (0.1 to 10 M in 0.5 M H₂SO₄) using a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) hardware working as a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). The cell voltages and the volume of generated hydrogen were recorded as a function of time for each current density and each methanol concentration at the different investigated temperatures. The maximum cell voltage (corrected from ohmic losses) did not exceed 0.55 V so that the electrical energy consumed was less than 1.2 kWh (Nm³)⁻¹, i.e., less than a quarter of the energy needed for water electrolysis, which is around 5–6 kWh (Nm³)⁻¹. The volume of generated hydrogen is a linear function of the electrolysis time and current intensity, i.e., of the quantity of electricity involved in the electrochemical process according to Faraday's law. Moreover, the quantity of produced hydrogen only depends on the current intensity irrespective of methanol concentration, working temperature, cell voltage, and nature of the anode catalyst. However, the electrical energy consumed depends greatly on the working temperature and on the nature of the anode catalyst, since it is related to the cell voltage, i.e., to the kinetics of the anodic process at a given current intensity.

Keywords Hydrogen production · Methanol oxidation · Pt–Ru anode · Thermal activation · Energy consumption

✉ Claude Lamy
claude.lamy@univ-montp2.fr

¹ Institut Européen des Membranes, ENSCM, Université de Montpellier, UMR CNRS n°5635, 2 Place Eugène Bataillon, CC047, 34095 Montpellier Cedex 5, France

1 Introduction

The development of clean power sources and the reduction of the emission of greenhouse gases (e.g., carbon dioxide) have led to many investigations on Low Temperature Fuel Cells, such as Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), fed either with pure hydrogen [1] or with other fuels, particularly liquid fuels such as methanol [2] or ethanol [3].

The electrocatalytic oxidation of alcohols in a Direct Oxidation Fuel Cell (DOFC) such as a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) or a Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) leads to electrical performances one order of magnitude smaller than those of the hydrogen/oxygen PEMFC (e.g., $P_{\max} \approx 0.35 \text{ W cm}^{-2}$ for the DMFC and $P_{\max} \approx 0.1 \text{ W cm}^{-2}$ for the DEFC instead of $P_{\max} \approx 1 \text{ to } 2 \text{ W cm}^{-2}$ for the PEMFC). To feed a PEMFC working below 80 °C, an alternative approach would be to produce clean hydrogen with a low CO content by some reforming process using alcohols, such as methanol or ethanol, as the hydrogen source. Methanol Steam Reforming (MSR) and Ethanol Steam Reforming (ESR) are still under investigation [4–8]. These processes occur at elevated temperatures (200–600 °C) on different catalytic materials (Cu-based catalysts for methanol [5], or noble metal catalysts for ethanol [8]). In addition, the reformat gas must be cleaned-up to reduce the content of CO to acceptable amounts (< 5 ppm), in order to avoid poisoning of the Pt catalysts of the PEMFC.

On the other hand, water electrolysis is a mature process [9], leading to very pure hydrogen. However, due to the high overvoltages encountered at the catalytic anode, where oxygen evolution does occur [10], the hydrogen production cost remains actually not competitive with the main production processes (Steam Reforming—SR, Partial

Oxidation—POx, Auto Thermal Reforming—ATR) from natural gas or from hydrocarbons.

Conversely, electrochemical reforming, consisting in the electrocatalytic oxidation of hydrogen containing compounds at the anodic side of a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC), can produce very pure gaseous hydrogen by reducing, at the cathodic side, the protons which cross-over the membrane [11]. More importantly, this process can occur under mild conditions, such as ambient temperature and pressure. This is a very promising approach, since the theoretical cell voltage for the electrolysis of these compounds is much lower than the theoretical cell voltage of water electrolysis (1.23 V under standard conditions). Several organic compounds can be considered as hydrogen sources, such as carboxylic acids, alcohols, sugars, e.g., formic acid [12, 13], methanol [14–19], ethanol [20, 21], glycerol [22, 23], and glucose [23]. Even though the electrochemical decomposition reaction of these compounds has a low cell voltage (under standard conditions), they lead usually to larger cell voltages, under working conditions, due to high anodic overvoltages.

To overcome these difficulties, a right choice of the anode electrocatalyst is essential, namely Pt-Ru-based electrodes for methanol oxidation [24] or Pt–Sn-based electrocatalysts for ethanol oxidation [25]. For methanol oxidation, Pt-Ru electrocatalysts, with a Pt to Ru atomic ratio of 1 to 1, have been recognized as the best electrocatalysts at room temperature [2].

Previous studies on the electrochemical decomposition of methanol for hydrogen production concerned its oxidation in an electrolysis cell [14–19]. If most of these studies used a Nafion 117 membrane, a Pt-Ru anode and a Pt cathode to realize the Membrane-Electrode Assembly (MEA), they did not correlate clearly the hydrogen evolution rate with the current intensity flowing through the electrolysis cell as well with the methanol concentration and cell temperature.

In a previous paper [26], we analyzed the reaction kinetics of methanol oxidation directly in the electrolysis cell using the hydrogen cathode as a reference electrode. In that way, it was possible to evaluate the overall resistance of the cell (electrolyte resistance + charge transfer resistance of the hydrogen evolution reaction), the transfer coefficient ($\alpha \approx 0.5$ – 0.6), and the activation energy ($\Delta H^* \approx 50$ – 60 kJ mol⁻¹) for the electrochemical oxidation of methanol. This latter work was particularly innovative because of the use of a commercial DMFC hardware as a PEMEC. Other previous studies were conducted in a basic laboratory two-compartment electrochemical glass cell in static mode. The two compartments were separated by a Nafion 117 membrane, on which were pressed the electrode catalytic layers and the anode potential was controlled by a potentiostat,

using a MSE in the anodic compartment as reference electrode [18].

In this paper, the electrochemical decomposition of methanol for the production of clean hydrogen was performed in a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) hardware used as a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). The electrolysis of methanol was carried out using a potentiostat in the galvanostatic mode ($I = 1$ – 800 mA) for several methanol concentrations (0.1– 10 M) at various temperatures (25– 85 °C).

2 Principle of methanol decomposition in a PEMEC

The principle of the electrochemical decomposition of methanol in a PEMEC stands on its electrocatalytic oxidation [24] similarly to what happens in a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) (Fig. 1).

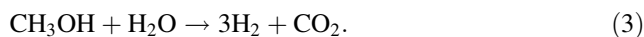
In the anodic compartment (positive pole of the electrolysis cell), methanol is oxidized onto the Pt–Ru/C catalyst, producing carbon dioxide and protons, according to reaction (1)



Then the protons, after crossing-over the protonic membrane, reach the cathodic compartment (negative pole of the electrolysis cell) where they are reduced to molecular hydrogen, onto the Pt/C catalyst, according to reaction (2)



This corresponds to the overall electrochemical decomposition of methanol into hydrogen and carbon dioxide, according to reaction (3)



This reaction is similar to methanol steam reforming (MSR) but it can occur at room temperature instead of elevated temperatures (200– 400 °C) used for methanol reforming [4–6].

The thermodynamic data associated with reaction (1) can be calculated from the energy of formation of methanol, water, and carbon dioxide according to the following relations

$$\begin{aligned} \Delta H^+ &= \Delta H_{\text{CO}_2}^f - \Delta H_{\text{MeOH}}^f - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^f \text{ and } \Delta G^+ \\ &= \Delta G_{\text{CO}_2}^f - \Delta G_{\text{MeOH}}^f - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f \end{aligned} \quad (4)$$

This gives $\Delta H^{+0} = +131.3$ kJ mole⁻¹ and $\Delta G^{+0} = +9.3$ kJ mole⁻¹ under standard conditions, corresponding to an external energy of $131.3/3 \approx 43.8$ kJ to be provided per mole of hydrogen produced (instead of 286 kJ mole⁻¹ for water electrolysis) and to an anode potential E_a^+

Fig. 1 Schematic representation of (a) a Direct Methanol Fuel Cell and (b) a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell for methanol electrolysis

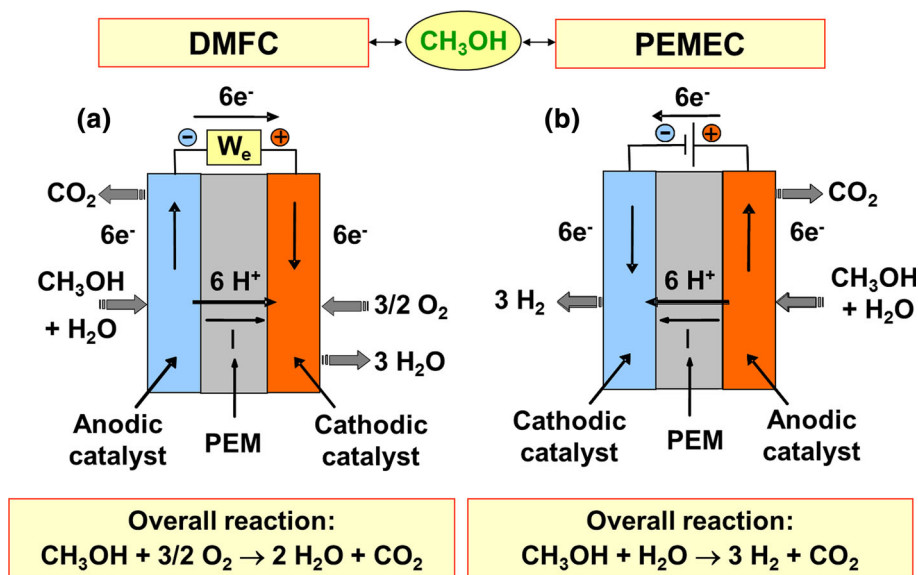
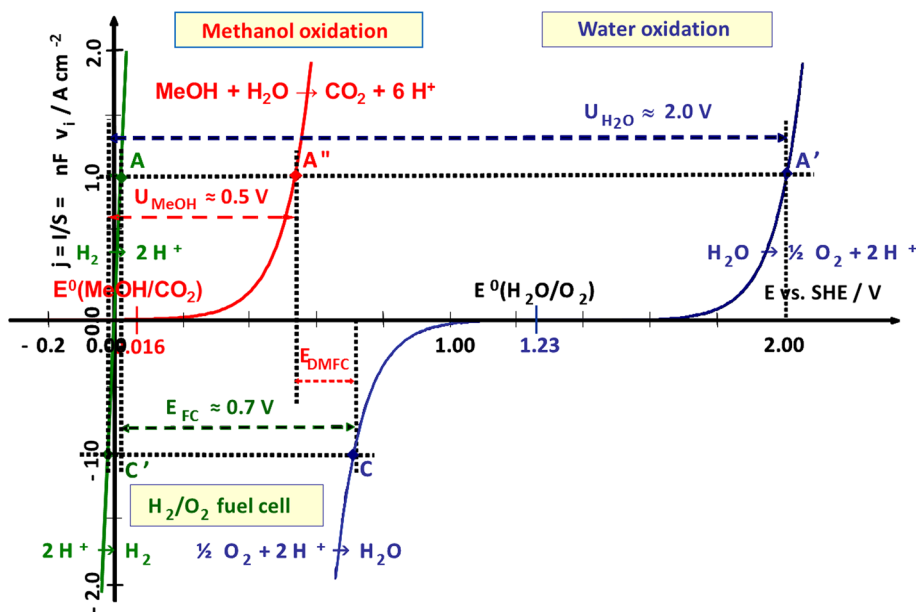


Fig. 2 Comparison of the theoretical $j(E)$ electric characteristics representative of the Butler-Volmer kinetics law for water oxidation, methanol oxidation, oxygen reduction, and proton reduction. U_{H_2O} , U_{MeOH} , E_{DMFC} , and E_{FC} are the cell voltages for water electrolysis, methanol electrolysis, direct methanol fuel cell, and hydrogen/oxygen fuel cell at a current density of 1 A cm^{-2} , respectively



$= + \Delta G^{+0}/6F \approx 0.016 \text{ V/SHE}$, i.e., a cell voltage $U_{cell}^0 = E_a^+ - E_c^- \approx 0.016 \text{ V}$, since $E_c^- = 0 \text{ V}$ for the cathode potential of the hydrogen electrode vs. the Standard Hydrogen Electrode (SHE) reference. This theoretical standard cell voltage ($U_{cell}^0 \approx 0.016 \text{ V}$) is very small compared to that of water electrolysis ($U_{cell}^0 \approx 1.23 \text{ V}$) so that the external electrical energy (which is proportional to U_{cell}^0) theoretically needed to produce hydrogen by the electrochemical decomposition of methanol should be much smaller.

However, the relatively slow kinetics of the anodic reaction in both processes give high anodic overvoltages,

leading to greater cell voltages under high current densities (over 1 A cm^{-2}), which are necessary for high hydrogen production rates, as described in Fig. 2.

In order to get a competitive cost of energy for the production of hydrogen, the cell voltages have to be decreased down to acceptable values, through the development of new electrocatalysts with higher activity and selectivity. Indeed, the energy consumed is directly proportional to the cell voltage, $U_{cell}(j)$, according to Eq. (5)

$$W_e \text{ (in kWh/Nm}^3\text{)} = \frac{\hat{n}F}{3600V_m \times 10^3} U_{cell}(j) \approx 2.191 U_{cell}(j) \approx 2.2 U_{cell}(j), \quad (5)$$

where $V_m = 24.465 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ is the molar volume of an ideal gas at a temperature of 25 °C and under a pressure of 1 atm, i.e., 101.325 kPa (normal conditions for gaseous species), $F = 96,485 \text{ C per mole of electron}$ is the Faraday constant, and \bar{n} is the average number of Faradays per mole of hydrogen involved in the overall process ($\bar{n} = 2$ in both cases). Since the electrical energy consumed only depends on the cell voltage $U_{\text{cell}}(j)$, where j is the current density, U_{cell} must be below 1 V to decrease the energy consumed below 2.2 kWh $(\text{Nm}^3)^{-1}$.

On the other hand, the volumic rate of hydrogen evolution is related to the reaction rate, dN_{H_2}/dt , through the Faraday's law according to the following equations:

$$dV_{\text{H}_2}/dt = V_{\text{mol}} dN_{\text{H}_2}/dt = V_{\text{mol}}(I/\bar{n}F) \quad (6)$$

$$dV_{\text{H}_2}/dt \text{ (in cm}^3 \text{ min}^{-1}\text{)} = V_{\text{mol}}(I/2F) \times 60 = 7.607I, \quad (7)$$

where V_{mol} is the molar volume of hydrogen at given temperature and pressure (e.g., $V_{\text{mol}} = 24.465 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ at 25 °C and 1 atm), I is the current intensity in Ampere, and $\bar{n} = 2$ is the number of Faraday per mole of dihydrogen produced in the oxidation reaction of a methanol molecule according to Eq. (1) (complete oxidation reaction to CO_2).

Equation (7) shows that the volume of evolved hydrogen, V_{H_2} , is directly proportional to the current intensity, I , and to the electrolysis time, Δt , i.e., to the quantity of electricity, $\Delta Q = I \Delta t$, involved in the process.

3 Experimental

All the electrolysis experiments were carried out in a DMFC hardware, provided by ElectroChem, Inc. (ref.: EFC-05-02-DM), consisting of a Pt/C negative electrode and a Pt-Ru (1/1 atomic ratio)/C positive electrode of 5 cm² surface area separated by a Nafion 117 membrane. The metal loading is 2 mg cm⁻² for the Pt/C cathode and 4 mg cm⁻² for the Pt-Ru/C anode. The cell temperature was controlled from 25 to 85 °C by circulating the reactant solutions with a peristaltic pump through a home-made thermostat and using the heating plates of the 5 cm² electrode surface area cell (Fig. 3).

The electrolysis tests were carried out by feeding the anodic compartment of the DMFC hardware with a methanol solution in 0.5 M H_2SO_4 (with methanol concentrations ranging from 0.1 to 10 M) and the cathodic compartment with an acidic solution (0.5 M H_2SO_4). The flow rate of the methanol solution was chosen around 2 mL min⁻¹, since it was checked that increasing the flow rate to 40 mL min⁻¹ did not change the cell electrical

characteristics. Conversely, the flow rate of the 0.5 M H_2SO_4 solution was fixed higher (35 mL min⁻¹), to ensure that all the gaseous hydrogen produced will be quickly evacuated to enable the accurate measurement of the volume of evolved hydrogen. The $E(t)$ and $j(t)$ curves were recorded using a potentiostat–galvanostat (Model SP-150 from Biologic) in order to fix the current intensity applied to the cell (from 1 to 800 mA). The volume of evolved hydrogen was measured by water displacement in a graduated glass tube (burette) connected to the cell.

4 Results and discussion

4.1 Determination of the electrical characteristics of the electrolysis experiment

The Pt-Ru/C anode of the DMFC hardware was first characterized by recording a cyclic voltammogram at a 5 mV s⁻¹ sweep rate between 0.05 and 0.6 V (in order to avoid any Ru dissolution) in a 0.5 M H_2SO_4 solution, using the hydrogen Pt/C cathode as a reference electrode (Fig. 4).

The atomic hydrogen adsorption/desorption region on Pt, occurring between 0.05 and 0.40 V versus RHE, allowed us to estimate the real surface area by calculating the quantity of electricity involved. The anodic surface area (oxidation of adsorbed hydrogen), corrected from the double layer capacity and ohmic drop, corresponds to a quantity of electricity $Q_a = 99.6 \text{ mC}$, whereas that of the cathodic surface area (hydrogen adsorption) corresponds to $Q_c = 96.8 \text{ mC}$, leading to an average value of 98.2 mC, and an average surface area of about 935 cm² (assuming 0.210 mC per cm² of real Pt surface area, which represents half of the electrochemical surface area in the Pt-Ru(1:1)/C anode).

Electrolyses of several methanol solutions at concentrations ranging from 0.1 M to 10 M were carried out in the DMFC hardware at different temperatures (from 25 °C to 85 °C) and at several constant controlled current densities ($j = 1$ to 100 mA cm⁻²). In each case, the cell voltage U_{cell} and the volume of evolved hydrogen V_{H_2} were recorded as a function of time ($t = 0$ to 20 min).

The cell voltage, U_{cell} , reaches rapidly a steady-state value, usually after 15–20 min of electrolysis (Fig. 5), so that in the whole following experiments the data corresponding to steady-state polarization curves were taken after 20 min of electrolysis. The cell voltage is lower at lower current intensity and higher temperatures showing the activation of methanol oxidation rate upon temperature increase.

The polarization curves as a function of current density, $U_{\text{cell}} = f(j)$, taken when the steady-state was reached (usually after 20 min of electrolysis at a given current

Fig. 3 Experimental set-up for the study of methanol electrolysis at a Pt–Ru (1:1)/C anode and a Pt/C cathode in the DMFC hardware and for hydrogen evolution measurements

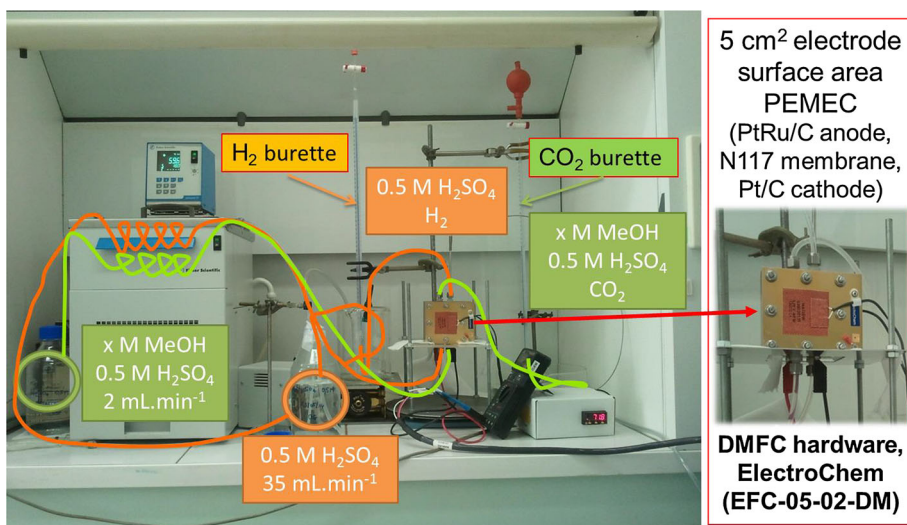
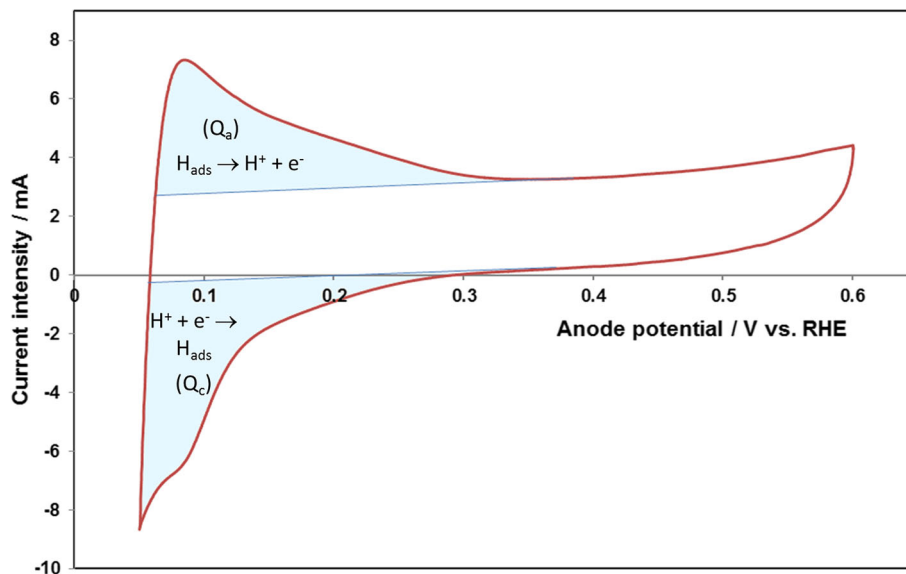


Fig. 4 Voltammogram of the Pt–Ru/C anode of the DMFC hardware in the supporting electrolyte (0.5 M H₂SO₄) at room temperature and a sweep rate of 5 mV s⁻¹. Q_a and Q_c are the quantity of electricity associated with the oxidation of a monolayer of adsorbed hydrogen and with the formation of adsorbed hydrogen by proton reduction, respectively



intensity I) are summarized in Fig. 6 for the different methanol concentrations and working temperatures.

These curves are relatively independent of methanol concentration (except for 0.1 M, which is not given in Fig. 6) at a given temperature, but the polarization curves greatly depend on the cell temperature for a given methanol concentration as shown in Fig. 6. At a given cell voltage (e.g., $U_{\text{cell}} = 600$ mV) for a 2 M methanol solution the current density increases from 10 mA cm⁻² at 25 °C to 43.5 mA cm⁻² at 85 °C. This results from temperature activation of methanol oxidation with an activation energy $\Delta H^* \approx 55$ kJ mol⁻¹ [26]. These polarization curves are similar to those encountered in the electrocatalytic oxidation of methanol on a Pt–Ru electrode in a DMFC [27].

4.2 Measurement of the hydrogen evolution rate

The hydrogen evolution rate was determined by measuring the volume of evolved hydrogen as a function of time at several current intensities ($I = 1$ to 500 mA) during the electrolysis of different concentrations of methanol (0.1–10 M).

In all experiments, the measured volume of hydrogen is a linear function of time—see Fig. 7 (with correlation coefficients $R^2 > 0.9968$)—showing clearly that the volume of evolved hydrogen does not depend on the methanol concentration, nor on the cell temperature or on the nature of the anode catalyst, but only on the current intensity I (Fig. 8), as a linear function according to Eq. (7).

Fig. 5 Examples of cell voltage vs. time plots for different methanol concentrations (0.5–10 M), working temperatures (25–85 °C), and current intensities (20–200 mA). The steady-state is reached after 20 min

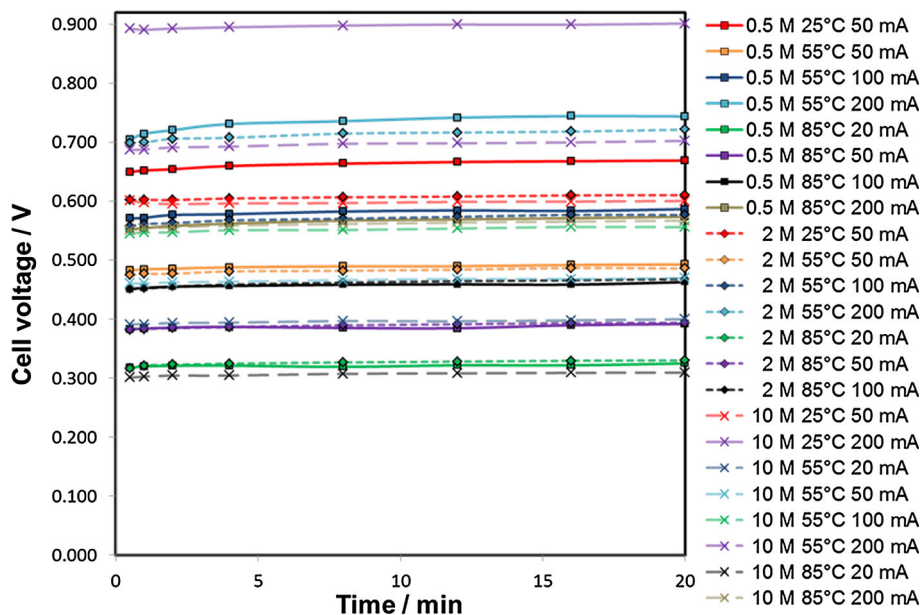


Fig. 6 Polarization curves of methanol oxidation for several methanol concentrations (0.5–10 M) and at different working temperatures (25–85 °C)

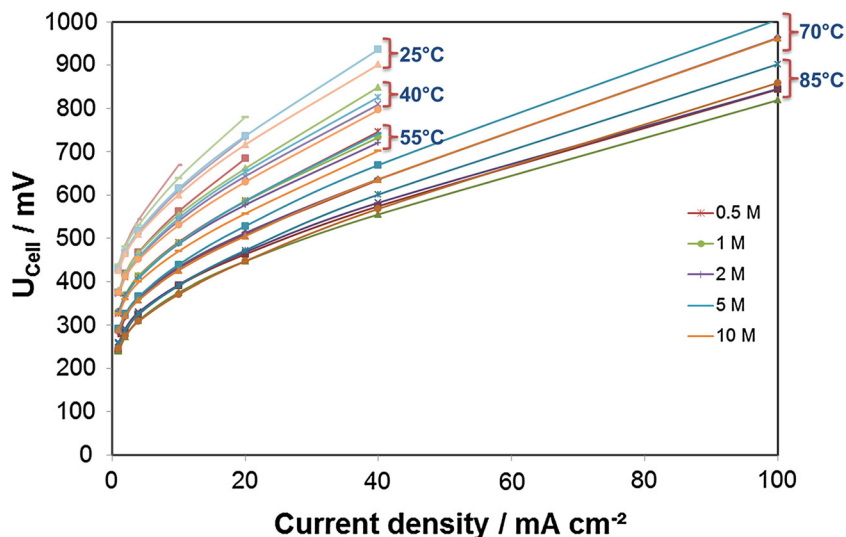


Table 1 summarizes the results concerning the cell voltage and the volume of hydrogen obtained at different electrolysis times (from 0 to 20 min) with the Pt–Ru(1:1)/C electrode catalyst of the DMFC hardware, where V_{H_2} experimental is the volume of evolved hydrogen during the electrolysis of a 2 M methanol solution at 200 mA and at 40 and 70 °C, respectively. These experimental results are compared to the calculated values of the volume of hydrogen produced during the corresponding electrolysis time according to the Faraday’s law (Eq. 7). The agreement is very good in all experiments, even though most of the experimental values are slightly lower than the calculated ones. This behavior may be attributed to some gas

leakage, either in the experimental set-up, or through the proton exchange membrane.

Tables 2, 3, and 4 give the experimental volume of evolved hydrogen, the measured cell voltage U_{cell} , the experimental cell resistance R_{exp} , the cell voltage corrected from ohmic losses, and the electrical energy W_e needed to produce 1 Nm³ of hydrogen (according to Eq. 5) as a function of current intensity (Table 2), of methanol concentration (Table 3) and of cell temperature (Table 4). The cell voltage, corrected from ohmic losses (i.e. $U_{cell} - R_{exp} I$), was calculated using the experimental cell resistance, R_{exp} , estimated from the kinetics analysis of methanol electrooxidation in the DMFC hardware [26].

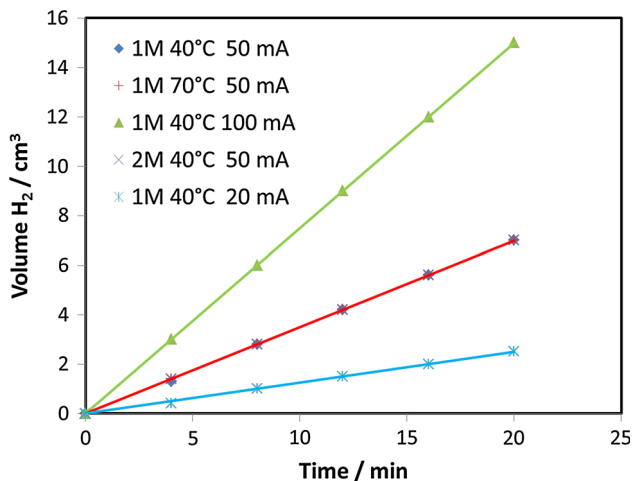


Fig. 7 Examples of curves giving the volume of evolved hydrogen as a function of time during the electrolysis of two methanol solutions (1 and 2 M) at two working temperatures (40 and 70 °C) and at different current intensities (20, 50, and 100 mA). The 3 plots obtained at 50 mA are quite superimposed, in accordance with Eq. (7)

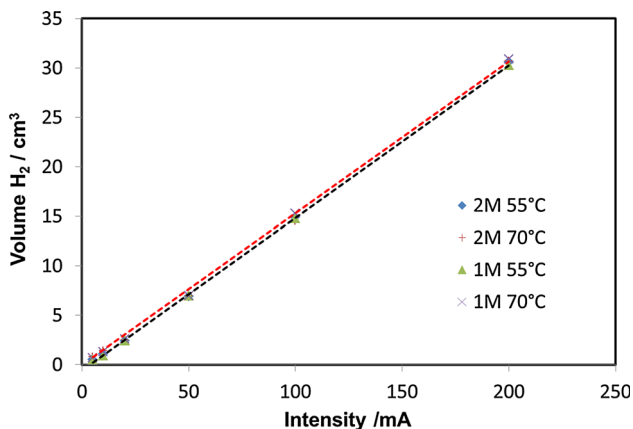


Fig. 8 Examples of curves giving the volume of evolved hydrogen after 20 min of electrolysis as a function of the current intensity I for two methanol concentrations (1 and 2 M) and two working temperatures (55 and 70 °C)

As observed in Tables 2, 3, and 4, the volume of hydrogen evolved after 20 min of electrolysis only depends on the current intensity irrespective of methanol concentration, working temperature, cell voltage, and nature of the anode catalyst. Besides, the electrical energy consumed greatly depends on the working temperature and on the nature of the anode catalyst, since it is related to the cell voltage, i.e., to the kinetics of the anodic process at a given current intensity.

From all the results obtained, it appears clearly that the amount of electrical energy used to produce clean hydrogen by the electrochemical decomposition of methanol is below $1.2 \text{ kWh (Nm}^3)^{-1}$ (since corrected $U_{\text{cell}} < 0.55 \text{ V}$), which is at least 4 times lower than the energy consumed for water electrolysis.

The energy efficiency of the process, ϵ , can be calculated as the ratio between the minimum energy needed to produce one mole of hydrogen (i.e., $\Delta H^{+0}/3$ under standard conditions) and the energy effectively used (i.e., $2F U_{\text{cell}}$). Taking the value of U_{cell} (corrected from ohmic losses) at 25 °C and 100 mA for a 2 M methanol solution (Table 4), this gives an efficiency of

$$\begin{aligned} \epsilon_{25} &= \Delta H^{+0} / (6F U_{\text{cell}}) \\ &= 131.3 \cdot 10^3 / (6 \times 96485 \times 0.544) = 0.4169 \\ &\approx 41.7\%. \end{aligned}$$

At 70 °C and 200 mA (Table 2), assuming that ΔH^+ does not vary much with temperature and neglecting the energy needed to heat the methanol solution from 25 to 70 °C (for a 2 M methanol solution an heating energy of 97.53 kJ/mole CH_3OH , i.e., $97.53/3 = 32.5 \text{ kJ/mole H}_2$, as estimated from the heat capacity of the constituents of the solution, could be provided by the ohmic losses inside the DMFC hardware corresponding to 36.7 kJ/mole H_2 at 200 mA), one would obtain

$$\begin{aligned} \epsilon_{70} &= 131.3 \cdot 10^3 / (6 \times 96485 \times 0.446) = 0.5085 \\ &\approx 50.9\%. \end{aligned}$$

Table 1 Cell voltage (corrected from ohmic losses), experimental, and theoretical volume of generated H_2 as a function of time for the electrolysis of a 2 M methanol solution at 40 and 70 °C in a 5 cm^2 PEMEC with a Pt–Ru(1:1)/C anode ($I = 200 \text{ mA}$)

Temperature	40 °C		70 °C		Theoretical volume of H_2 at 25 °C and 3
	Corrected cell voltage /mV	V_{H_2} experimental/ cm^3	Corrected cell voltage /mV	V_{H_2} experimental/ cm^3	
0	513	0	412	0	0
4	525	6.0	431	6.0	6.08
8	530	12.0	438	12.0	12.17
12	534	18.0	441	18.1	18.25
16	535	24.1	444	24.2	24.34
20	536	30.2	446	30.7	30.42

Table 2 Experimental and theoretical volumes of generated H₂ (after 20 min of electrolysis), cell voltage, cell voltage corrected from ohmic losses (with $R_{\text{exp}} = 0.95 \Omega$), and electrical energy W_e , as afunction of current intensity I for the electrolysis of a 2 M methanol solution at 70 °C in a 5 cm² PEMEC with a Pt–Ru(1:1)/C anode

I/mA	Volume of evolved H ₂ /cm ³	Theoretical volume of H ₂ at 25 °C/cm ³	Cell voltage/mV	Corrected cell voltage/mV	$W_e/\text{kWh} (\text{Nm}^3)^{-1}$
10	1.4	1.52	319	310	0.68
20	2.5	3.04	362	343	0.75
50	7.0	7.60	433	386	0.85
100	14.5	15.2	512	417	0.91
200	30.7	30.4	636	446	0.98
500	79.0	76.1	963	488	1.07

Table 3 Experimental volume of generated H₂ compared to the theoretical volume of H₂ at 25 °C and 1 atm after 20 min of electrolysis at 100 mA ($V_{\text{H}_2\text{theo}} = 15.21 \text{ cm}^3$), cell voltage, interfaceresistance R_{exp} , cell voltage (corrected from ohmic losses), and electrical energy W_e , as a function of methanol concentration for electrolysis at 70 °C in a 5 cm² PEMEC with a Pt–Ru(1:1)/C anode

[MeOH]/M	Volume of evolved H ₂ /cm ³	Cell voltage/mV	R_{exp}/Ω	Corrected cell voltage/mV	$W_e/\text{kWh} (\text{Nm}^3)^{-1}$
0.1	15.3	651	2.2	431	0.94
0.5	14.6	509	0.89	420	0.92
1	15.3	512	0.93	419	0.92
2	14.5	512	0.95	417	0.91
5	14.6	528	1	428	0.94
10	14.7	505	0.98	407	0.89

Table 4 Experimental volume of generated H₂ ($V_{\text{H}_2\text{theo}} = 15.21 \text{ cm}^3$ at 25 °C and 1 atm after 20 min of electrolysis), cell voltage, interface resistance R_{exp} , cell voltage (corrected from ohmic losses),and electrical energy W_e , as a function of temperature for the electrolysis of a 2 M methanol solution at 100 mA in a 5 cm² PEMEC with a Pt–Ru(1:1)/C anode

T/°C	Volume of evolved H ₂ /cm ³	Cell voltage/mV	R_{exp}/Ω	Corrected cell voltage/mV	$W_e/\text{kWh} (\text{Nm}^3)^{-1}$
25	14.8	734	1.9	544	1.19
40	14.6	643	1.36	507	1.11
55	14.9	577	1.14	463	1.01
70	14.5	512	0.95	417	0.91
85	15.0	468	0.75	393	0.87

These values of energy efficiency are a little bit smaller than those usually encountered in water electrolysis process, i.e., 60–70 %, but the electrical energy consumed is much smaller, e.g., 1–1.2 kWh (Nm³)⁻¹ versus 5–6 kWh (Nm³)⁻¹ for water electrolysis.

5 Conclusions

Besides water many other hydrogen containing compounds, in particular organic compounds, can generate hydrogen through their dissociation.

Thermal processes, e.g., pyrolysis, SR, POx, ATR, need high temperatures and/or suitable catalysts to decompose most of these compounds. This leads to a reformat gas

containing, besides 60–75 % hydrogen, other gases including some pollutants, particularly CO, which will poison the active catalytic sites of the platinum-based anode of the PEMFC. On the other hand, the electrochemical decomposition of water or organic compounds in a PEMEC gives hydrogen of higher purity (99.995 %). Water electrolysis is a nearly mature process, but it needs a relatively high amount of energy ($\approx 5\text{--}6 \text{ kWh} (\text{Nm}^3)^{-1}$ of H₂).

The electrochemical decomposition of organic compounds, such as methanol, inside a PEM electrolyzer, allows a great reduction (at least by a factor of 3 to 4) of the electric energy consumed. This results from the favorable thermodynamic characteristics of methanol decomposition ($U_{\text{MeOH}}^0 = 0.016\text{V}$) compared to that of water ($U_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23\text{V}$). But one requirement should be kept in

mind: this needs suitable active and stable electrocatalysts, such as Pt–Ru catalysts for methanol oxidation, to decrease greatly the anodic overvoltage under working conditions at high rates (of the order of at least 1 A cm^{-2} for a sufficient rate of hydrogen production). The latter may result from the formation of a poisoning species, e.g., CO, which is an adsorbed intermediate during the electrochemical decomposition of methanol [24].

The most important point is that the hydrogen evolution rate depends only on the current intensity I (Faraday's law) irrespective of the nature of the organic compound, of its concentration, of the electrode potential and of the working temperature. But the energy consumption W_e (in $\text{kWh (Nm}^3)^{-1}$ of H_2) is proportional to the cell voltage U_{cell} (j), which must be made as low as possible by choosing suitable and very active electrocatalysts for the anodic oxidation of the envisaged compound (water, alcohols, biomass compounds, etc.) and by increasing the working temperature (electrocatalytic activation).

Acknowledgments The authors greatly acknowledge the CNRS Research Grouping HySPaC (GDR No 3652), the European Membrane Institute of Montpellier (UMR CNRS No 5635), and the Chemistry Institute of the “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS) for supporting this work. One of us (B. G.) thanks SOPRANO for a doctoral fellowship under the CIFRE contract No 2013/1419.

References

- Sørensen B (2005) Hydrogen and fuel cell emerging technologies and applications. Elsevier Academic Press, New York
- Arico A, Baglio V, Antonucci V (2009) Direct methanol fuel cells: history, status and perspectives. In: Zhang H, Liu H (eds) *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells*, Chap 17 edn. Wiley-VCH, Weinheim, pp 1–78
- Lamy C, Coutanceau C, Léger JM (2009) The direct ethanol fuel cell: a challenge to convert bioethanol cleanly into electric energy. In: Barbaro P, Bianchini C (eds) *Catalysis for sustainable energy production*, Chap. 1 edn. Wiley-VCH, Weinheim, pp 3–46
- Amphlett JC, Creber KAM, Davis JM, Mann RF, Peppley BA, Stokes DM (1994) Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 19:131–137
- Sá S, Silva H, Brandão L, Sousa JM, Mendes A (2010) Catalysts for methanol steam reforming—A review. *Appl Catal B Environ* 99:43–57
- Matsumura Y (2014) Durable Cu composite catalyst for hydrogen production by high temperature methanol steam reforming. *J Power Sources* 227:961–969
- Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S (2005) Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy Fuels* 19:2098–2106
- Ni M, Leung DY, Leung MKH (2007) A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 32:3238–3247
- Ayers KE, Capuano C, Carter B, Dalton L, Hanlon G, Manco J, Niedzwiecki M (2010) Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis. In: *Polymer Electrolyte Fuel Cells 10 Symposium*. 218th ECS Meeting, Las Vegas, Abstract 603
- Marshall A, Sunde S, Tsyppkin M, Tunold R (2007) Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *Int J Hydrogen Energy* 32:2320–2324
- Bambagioni V, Bevilacqua M, Bianchini C, Filippi J, Lavacchi A, Marchionni A, Vizza F, Shen PK (2010) Self-sustainable production of hydrogen, chemicals and energy from renewable alcohols by electrocatalysis. *ChemSusChem* 3:851–855
- Guo WL, Li L, Tian S, Liu SL, Wu YP (2011) Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions. *Int J Hydrogen Energy* 36:9415–9419
- Lamy C, Devadas A, Simoes M, Coutanceau C (2012) Clean hydrogen production through the electrocatalytic oxidation of formic acid in a PEM electrolysis cell (PEMEC). *Electrochim Acta* 60:112–120
- Narayanan SR, Chun W, Jeffries-Nakamura B, Valdez TI (2006) Hydrogen generation by electrolysis of aqueous organic solutions. US Patent 7056428 B2, June 6
- Take T, Tsurutani K, Umeda M (2007) Hydrogen production by methanol-water solution electrolysis. *J Power Sources* 164:9–16
- Hu Z, Wu M, Wei Z, Song S, Shen PK (2007) Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis. *J Power Sources* 166:458–461
- Sasikumar G, Muthumeenal A, Pethaiah SS, Nachiappan N, Balaji R (2008) Aqueous methanol electrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 33:5905–5910
- Cloutier CR, Wilkinson DP (2010) Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions. *Int J Hydrogen Energy* 35:3967–3984
- Uhm S, Jeon H, Kim TJ, Lee J (2012) Clean hydrogen production from methanol-water solutions via power-saved electrolytic reforming process. *J Power Sources* 198:218–222
- Caravaca A, Sapountzi FM, De Lucas-Consuegra A, Molinamora C, Dorado F, Valverde JL (2012) Electrochemical reforming of ethanol-water solutions for pure H_2 production in a PEM electrolysis cell. *Int J Hydrogen Energy* 37:9504–9513
- Lamy C, Jaubert T, Baranton S, Coutanceau C (2014) Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). Effect of the nature and structure of the catalytic anode. *J Power Sources* 245:927–936
- Marshall AT, Haverkamp RG (2008) Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell. *Int J Hydrogen Energy* 33:4649–4654
- Selemba PA, Perez JM, Lloyd WA, Logan BE (2009) High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy* 34:5373–5381
- Lamy C (2014) Anodic reactions in electrocatalysis: methanol oxidation. In: Kreysa G, Ota KI, Savinell RF (eds) *Encyclopedia of applied electrochemistry*. Springer Online, pp 85–92
- Lamy C (2014) Direct alcohol fuel cells (DAFCs). In: Kreysa G, Ota KI, Savinell RF (eds) *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Springer Online, pp 321–330
- Lamy C, Guenet B, Cretin M, Pourcelly G (2015) Kinetics analysis of the electrocatalytic oxidation of methanol inside a DMFC working as a PEM electrolysis cell (PEMEC) to generate clean hydrogen. *Electrochim Acta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.069>
- Lima A, Coutanceau C, Léger JM, Lamy C (2001) Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation. *J Appl Electrochem* 31:379–386

Article 2

Kinetics analysis of the electrocatalytic oxidation of methanol inside a DMFC working as a PEM electrolysis cell (PEMEC) to generate clean hydrogen.

Publié dans **Electrochimica Acta 177 (2015) 352-358**

7 pages



Kinetics Analysis of the Electrocatalytic Oxidation of Methanol inside a DMFC working as a PEM Electrolysis Cell (PEMEC) to generate Clean Hydrogen



Claude Lamy*, Benoît Guenot, Marc Cretin, Gérald Pourcelly

Institut Européen des Membranes, Université Montpellier 2, UMR CNRS n°5635, 2 Place Eugène Bataillon, CC047, 34095 Montpellier Cedex 5, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2015

Accepted 7 February 2015

Available online 9 February 2015

Keywords:

Hydrogen production

Methanol oxidation

Pt–Ru electrocatalysts

Kinetics analysis

Kinetics parameters

ABSTRACT

The electrochemical decomposition of methanol for hydrogen production has been carried out at several temperatures (25 to 85 °C) and different methanol concentrations (0.1 to 10 M in 0.5 M H₂SO₄) using a DMFC hardware working as a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). Conversely to most of recent studies which investigated the effect of working parameters (cell voltage, methanol concentration, flow rate of reactants, temperature, etc.) on the hydrogen evolution rate, this work is focussed on the analysis of the kinetics of methanol oxidation at the anode using the hydrogen cathode as a reference electrode. In this way it was possible to plot the cell voltage (corrected from the ohmic drop) as a function of the logarithm of the imposed current density. A Tafel analysis of these plots allowed us to estimate the kinetics parameters of methanol oxidation, i.e. the charge transfer coefficient α of the rate determining step and the heat of activation $\bar{\Delta}H^*$ of the overall process. The values obtained for these parameters ($\alpha \approx 0.5$ to 0.6, $\bar{\Delta}H^* \approx 50$ –60 kJ mol⁻¹) are similar to those published in the literature as deduced from the analysis of methanol oxidation both on smooth Pt–Ru electrodes and on Pt–Ru nanoparticles supported on carbon powders.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The development of low temperature Fuel Cells, such as PEMFC or AFC [1], needs the production of very clean hydrogen with a very low CO content (< 5 ppm) or even without CO, which otherwise blocks the active sites of Pt-based catalysts.

Water electrolysis is a mature process [2], but because of the high overvoltages encountered at the catalytic anode, where oxygen evolution does occur [3], the production cost is actually not competitive with the main production processes (methane steam reforming, partial oxidation, auto thermal reforming) from natural gas or from hydrocarbons. This results from the high energy cost of the electric energy needed to produce 1 kg of hydrogen, which is much greater than the theoretical energy (33 kWh kg⁻¹ under standard conditions corresponding to a cell voltage of 1.23 V), reaching more than 50 kWh kg⁻¹ at a cell voltage of around 2 V, i.e. with an energy efficiency less than 65%.

There are 2 ways to decrease this energy amount, either to reduce the overvoltage of the Oxygen Evolution Reaction (OER) by

developing more efficient anodic electrocatalysts [3], or to electrolyze other hydrogen containing compound [4], such as alcohols which are electrochemically reactive at lower cell voltages under mild conditions (room temperature and atmospheric pressure).

Therefore, instead of electrolyzing water, other hydrogen containing compounds (particularly organic compounds coming from biomass resources) can be considered as a hydrogen source through their electrochemical decomposition [4]. This is a very promising approach, since the theoretical cell voltage for their electrolysis is lower than the theoretical cell voltage of water electrolysis (1.23 V under standard conditions). Several organic compounds can be considered as hydrogen sources, such as carboxylic acids, alcohols, sugars, etc., e.g. formic acid [5,6], methanol [7–12], ethanol [13,14], glycerol [15], and glucose [16]. But if most of these electrochemical decomposition reactions have a low cell voltage (under standard conditions) they lead usually to larger cell voltages, under working conditions, due to high anodic overvoltages.

Most of the previous studies on the electrochemical decomposition of methanol concerned the chemical process of hydrogen production by electrolysis [7–10,12] focusing on the effect of MeOH concentration (1 to 18 M) and temperature (30 to 90 °C) on the rate

* Corresponding author.

E-mail address: claudio.lamy@univ-montp2.fr (C. Lamy).

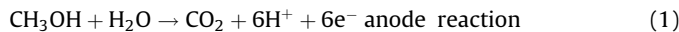
of hydrogen evolution. None of these studies, except the work of Cloutier and Wilkinson [11], did investigate the kinetics of methanol oxidation under electrolysis cell conditions. Cloutier and Wilkinson used a two-compartment electrolytic glass cell in the static mode, separated by a membrane-electrode assembly (MEA) consisting of a Nafion 117 membrane on which are pressed the catalytic layers (Pt catalyst at the cathode for hydrogen evolution and Pt-Ru(1:1) catalyst at the anode for methanol oxidation). A mercurous sulphate electrode (MSE) was introduced in the anodic compartment as a reference electrode to control the anode potential by a potentiostat.

In this paper the electrochemical decomposition of methanol for the production of clean hydrogen was carried out in a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) hardware used as a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). The Pt/C hydrogen electrode of the DMFC served as a reference electrode, so that it was possible to analyze the kinetics of methanol oxidation at a catalytic Pt-Ru/C anode with the data extracted from the cell voltage vs. current intensity corrected from ohmic losses. The electrolysis of methanol was carried out using a potentiostat in the galvanostatic mode with several methanol concentrations (0.1 M to 10 M) at several temperatures (25 to 85 °C).

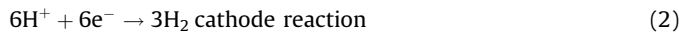
2. Principle of Methanol Decomposition in a PEMEC

The principle of the electrochemical decomposition of methanol in a PEMEC is similar to that of water (Fig. 1).

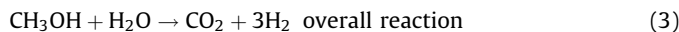
In the anodic compartment methanol is oxidized on the Pt-Ru catalyst, producing carbon dioxide and protons, according to Reaction (1):



Then the protons, after crossing-over the protonic membrane, reach the cathodic compartment where they are reduced to molecular hydrogen according to Reaction (2):



This corresponds to the overall electrochemical decomposition of methanol into hydrogen and carbon dioxide, according to Reaction (3):



This reaction is similar to methanol steam reforming but it can occur at room temperature instead of 200–400 °C for methanol reforming.

The thermodynamic data of reaction (3), i.e. $\Delta H^\circ = +131.5$ kJ/mole and $\Delta G^\circ = +9.3$ kJ/mole under standard conditions, correspond to an external energy of $131.5/3 \approx 44$ kJ per mole of hydrogen produced (instead of 286 kJ/mole for water electrolysis) and to an anode potential $E_a^+ = +\Delta G^\circ/6F \approx 0.016$ V/SHE, i.e. a cell voltage $U^\circ_{\text{cell}} = E_a^+ - E_c^- \approx 0.016$ V, since $E_c^- = 0$ V for the cathode potential of the hydrogen electrode vs. the Standard Hydrogen Electrode (SHE) reference. This theoretical cell voltage ($U^\circ_{\text{cell}} \approx 0.016$ V) is very small compared to that of water electrolysis ($U^\circ_{\text{cell}} \approx 1.23$ V) so that the external energy (which is proportional to U°_{cell}) theoretically needed to produce hydrogen by the electrochemical decomposition of methanol should be much smaller.

However the relatively slow kinetics of the anodic reaction in both processes give high anodic overvoltages, leading to greater cell voltages under high current densities (over 1 A cm⁻², which are necessary for high hydrogen production rates), as described in Fig. 2.

3. Experimental

All the electrolysis experiments were carried out in a DMFC hardware, provided by ElectroChem, Inc. (ref.: EFC-05-02-DM), consisting of a Pt/C negative electrode and a Pt-Ru (1/1 atomic ratio)/C positive electrode of 5 cm² surface area separated by a Nafion 117 membrane. The metallic loading is 2 mg cm⁻² for the Pt/C cathode and 4 mg cm⁻² for the Pt-Ru/C anode, respectively. The cell temperature was controlled from 25 to 85 °C by circulation of the reactant solutions with a peristaltic pump through a home-made thermostat and using the heating plates of the 5 cm² electrode surface area cell (Fig. 3):

3.1. Determination of the electric characteristics of the Pt-Ru methanol anode

By feeding the Pt/C electrode with pure hydrogen under 1 bar pressure at 25 °C it is possible to measure the electrical characteristics vs. the Reversible Hydrogen Electrode (RHE) of the methanol anode using the counter hydrogen electrode as a reference electrode.

All the electrochemical characterizations were carried out using a potentiostat-galvanostat (Model SP-150 from Biologic) limited to an intensity of 800 mA.

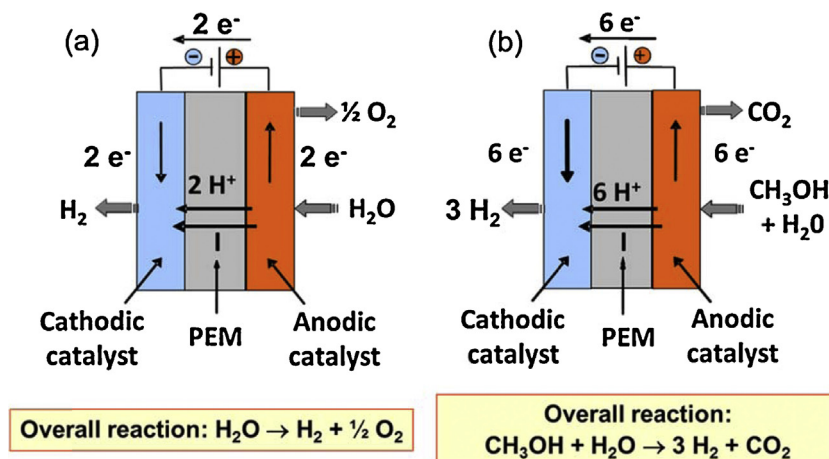


Fig. 1. Schematic representation of a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell: (a) for water electrolysis and (b) for methanol electrolysis.

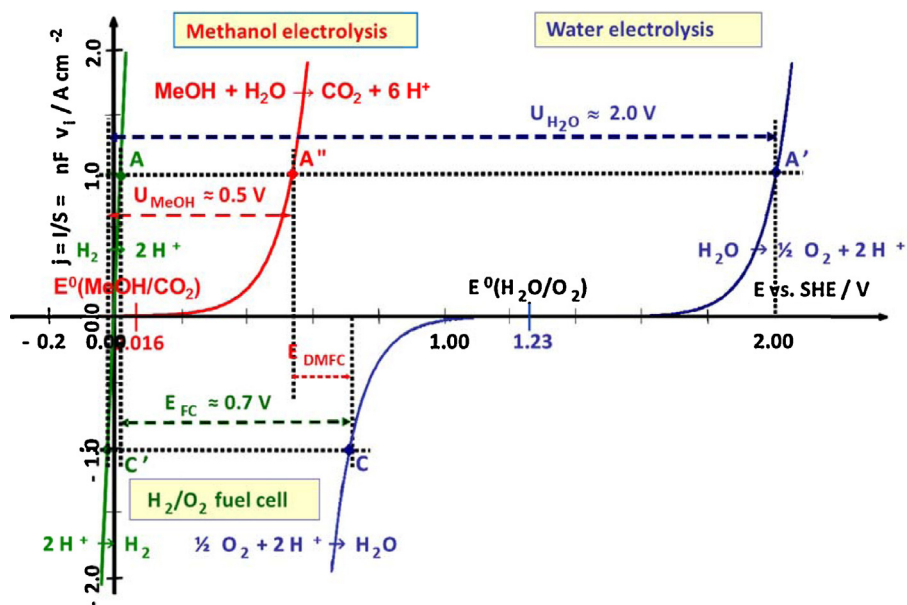


Fig. 2. Comparison of the theoretical $j(E)$ electric characteristics representative of the Butler-Volmer kinetics law for water oxidation, methanol oxidation, oxygen reduction and proton reduction. $U_{\text{H}_2\text{O}}$, U_{MeOH} , E_{DMFC} and E_{FC} are the cell voltages for water electrolysis, methanol electrolysis, direct methanol fuel cell and hydrogen/oxygen fuel cell at a current density of 1 A cm^{-2} , respectively.



Fig. 3. Photo of the EFC-05-02-DM hardware provided by ElectroChem, Inc.

The Pt-Ru anode was first characterized by cyclic voltammetry at 25°C with a $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ deaerated solution flowing through the anodic compartment (liquid flow rate of 2 mL min^{-1}) at low potential sweep rates (between 1 and 10 mV s^{-1}). Then replacing the supporting electrolyte by a $2 \text{ M CH}_3\text{OH}$ solution in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, the voltammetric curves of methanol oxidation at the Pt-Ru anode were recorded and analyzed with Tafel plots to determine the transfer coefficient at several temperatures (from 25°C to 85°C).

The Electrochemical Impedance Spectra (EIS) were also recorded with the same potentiostat (SP-150) in a frequency range from 10^{-2} Hz to 10 kHz at a given potential applied to the methanol anode (400 to 600 mV) allowing us to evaluate the total cell interface and electrolyte resistances.

For the electrochemical decomposition of methanol, the cell was polarized at a constant current density, j (from 1 to 100 mA cm^{-2}), using also the same potentiostat. The methanol anode potential was deduced from the cell voltage since the hydrogen evolution cathode can be used as a hydrogen reference electrode. In that way it was possible to obtain the methanol oxidation

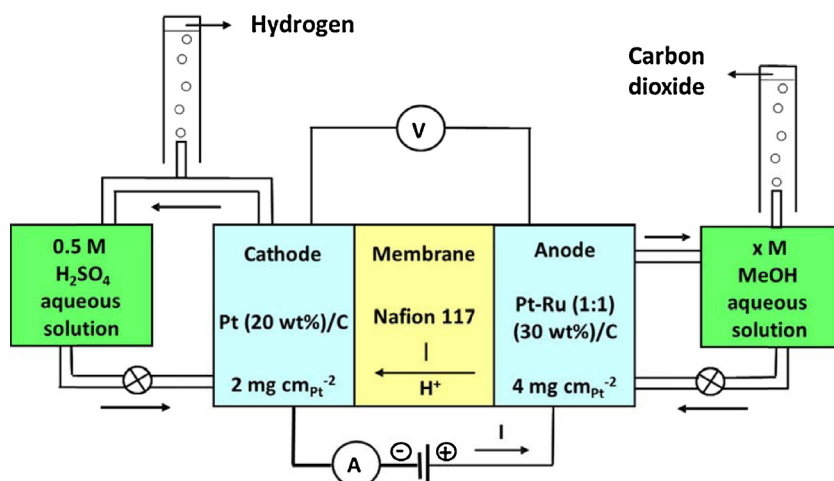


Fig. 4. Experimental set-up for the study of methanol electrolysis at a Pt-Ru (1:1)/C anode and a Pt/C cathode in DMFC hardware and for hydrogen evolution measurements.

electric characteristics $E_{\text{meth}} = f(j)$ at several methanol concentrations (from 0.1 M to 10 M) and several working temperatures (from 25 °C to 85 °C). These methanol oxidation characteristics, corrected from ohmic losses due to membrane and interface resistances, were then analysed leading to the cell resistance, the transfer coefficient, and the heat of activation.

3.2. Electrolysis experiments

The electrolysis tests were carried out in the single DMFC hardware with a 5 cm² geometric surface area by feeding the anode compartment with methanol solutions (from 0.1 M to 10 M) and the cathode with an acidic solution (0.5 M H₂SO₄). The flow rate of methanol solution was chosen around 2 mL min⁻¹, since it was checked that increasing the flow rate to 40 mL min⁻¹ did not change the cell electrical characteristics, whereas that of the 0.5 M H₂SO₄ solution was fixed higher (37 mL min⁻¹) to ensure that all the gaseous hydrogen produced is quickly evacuated in order to measure accurately the volume of evolved hydrogen. The E(t) and j(t) curves were recorded with a high power potentiostat (Bio-Logic, model SP-150) used as a galvanostat in order to fix the current applied to the cell. The volume of evolved hydrogen was measured by water displacement in a graduated glass tube connected to the cell. The experimental set-up is schematized in Fig. 4.

4. Results and discussions

4.1. Voltammetric results

The voltammogram of the Pt-Ru electrode was recorded in a pure electrolyte solution (0.5 M H₂SO₄) at room temperature with a sweep rate of 2 mV s⁻¹ (Fig. 5). The atomic hydrogen adsorption/desorption region on Pt, occurring between 0 and 300 mV vs. RHE allowed us to estimate the real surface area by calculating the quantity of electricity involved. The anodic surface area (oxidation of adsorbed hydrogen), corrected from the double layer capacity, corresponds to 187 mC, whereas that of the hydrogen adsorption corresponds to 193 mC, leading to an average value of 190 mC and an average surface area of about 900 cm² (assuming 0.210 mC per cm² of real Pt surface area).

The voltammograms, recorded at room temperature and 1 mV s⁻¹ in the presence of 0.1 M methanol added to the supporting electrolyte (0.5 M H₂SO₄), are shown in Fig. 6 for a cathodic limit of 0.2 V and different anodic limits of the sweep (0.45 to 0.65 V in order to prevent Ru dissolution from the Pt-Ru anode). The general shape of the voltammograms is similar to that of voltammograms recorded in a three-electrode electrochemical cell for Pt-Ru dispersed electrode [17].

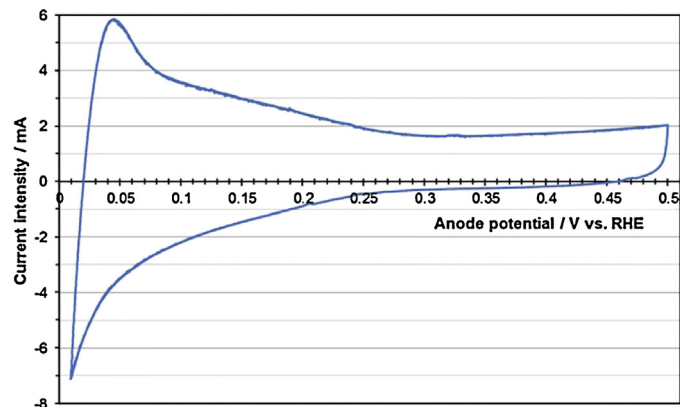


Fig. 5. Voltammogram of the Pt-Ru/C anode in the supporting electrolyte (0.5 M H₂SO₄) at room temperature and a sweep rate of 2 mV s⁻¹.

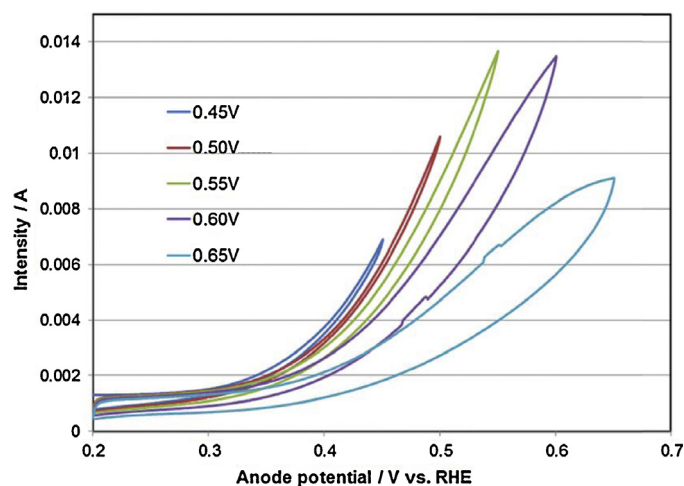


Fig. 6. Voltammograms of the oxidation of 0.1 M methanol in 0.5 M H₂SO₄ at room temperature (sweep rate of 1 mV s⁻¹). Effect of the anodic potential limit (0.45 V to 0.65 V).

4.2. Impedance spectroscopy measurements of the electrical characteristics of the DMFC Pt-Ru anode

The electrochemical impedance spectroscopy measurements carried out at an anode potential of 500 mV in the presence of 2 M methanol in 0.5 M H₂SO₄ at several temperatures from 40 to 85 °C are given in Fig. 7.

From these curves it is possible to evaluate the electrolyte and interface resistance R_{electro} and the total resistance R_{total} including the charge transfer resistance of methanol oxidation. The high frequency resistance, R_{electro} , the low frequency resistance, R_{total} , and the resistance evaluated from the polarization curves recorded under high intensity current for hydrogen evolution, R_{exp} (see Section 4.3), are given for the temperature investigated (25 to 85 °C) in Table 1 - Section 4.3.

4.3. Kinetics analysis of methanol oxidation at the Pt-Ru anode of a DMFC

The cell voltage, U_{cell} , of the DMFC polarized at a given current intensity, I , was first recorded as a function of time at several methanol concentrations and cell temperatures (Fig. 8). The cell voltage, U_{cell} , reaches rapidly a steady state value, usually after 15–20 minutes of electrolysis, so that in the whole following

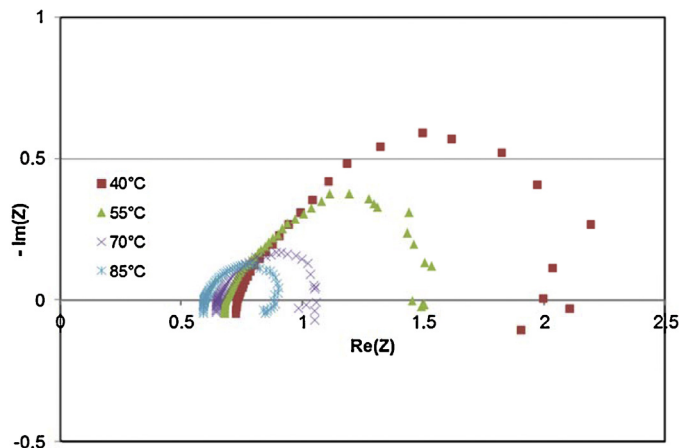


Fig. 7. Impedance measurements at an anode potential of 500 mV of the DMFC hardware at different temperatures ($T=40$ to 85 °C, $[\text{MeOH}]=2$ M, $f=10^{-2}$ Hz to 10 kHz).

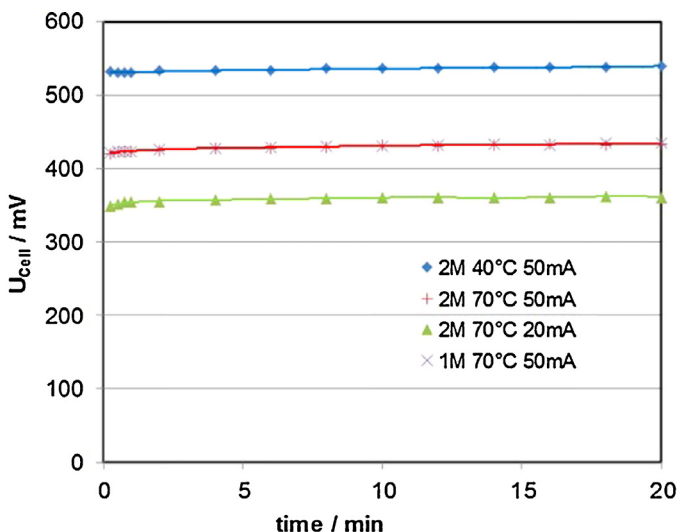


Fig. 8. Examples of cell voltage vs. time curves for different methanol concentrations and working temperatures at 20 and 50 mA. The steady state is reached after 20 minutes.

experiments the data corresponding to steady-state polarization curves were taken after 20 minutes of electrolysis. The cell voltage is lower at lower current intensity and higher temperatures showing the activation of methanol oxidation rate by increasing the temperature.

The polarization curves as a function of current density, $U_{\text{cell}} = f(j)$, are relatively independent of methanol concentration (except for 0.1 M) at a given temperature (70 °C), as shown in Fig. 9. Conversely the polarization curves depend greatly on the cell temperature for a given methanol concentration (e.g. 2 M) as shown in Fig. 10. At a given cell voltage (e.g. $U_{\text{cell}} = 600$ mV) the current density increases from 10 mA cm^{-2} to 43.5 mA cm^{-2} . These polarization curves are similar to that encountered in the electrocatalytic oxidation of methanol on a Pt-Ru electrode in a DMFC [18] so that they can be analysed by separation of the anode overvoltage from the cathode overvoltage and correction of the ohmic drop in the entire fuel cell.

The cell voltage vs. current density characteristics for an electrolysis cell, taking into account charge transfer overvoltages η^{act} , concentration overvoltages η^{conc} and ohmic drop $R_e j$ can be

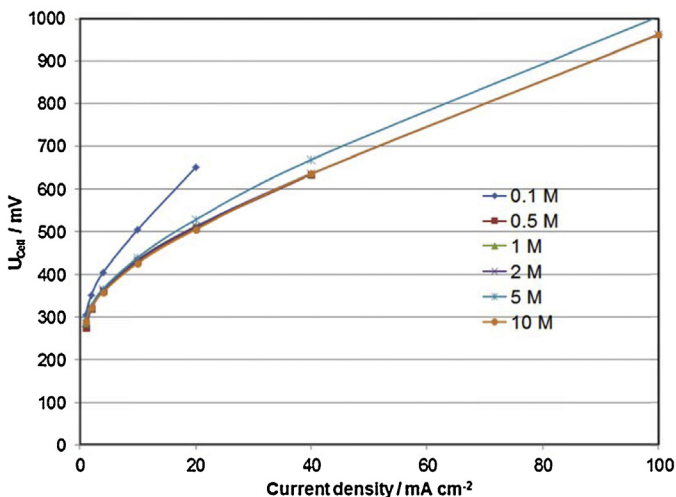


Fig. 9. Polarization curves of methanol oxidation at 70 °C for different methanol concentrations (0.1 to 10 M).

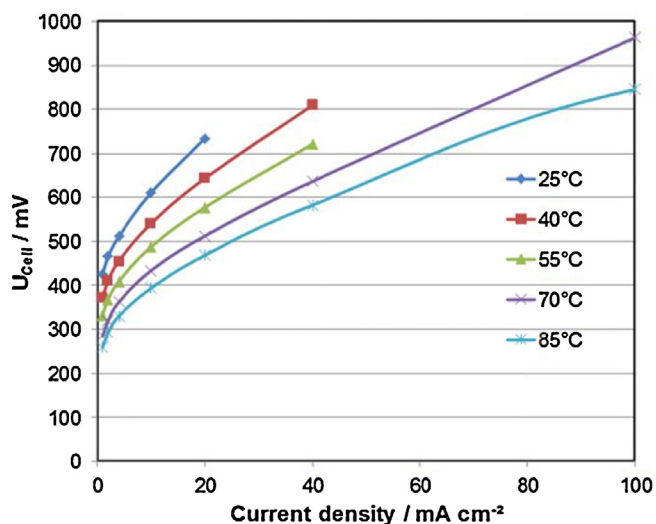


Fig. 10. Polarization curves of methanol oxidation for 2 M methanol at different working temperatures (25 to 85 °C).

written as follows:

$$U_{\text{cell}}(j) = E_c(j) - E_a(j) + R_e |j| \\ = E_{\text{eq}} + (|\eta_a^{\text{act}}(j)|) + (|\eta_a^{\text{conc}}(j)|) + (|\eta_c^{\text{act}}(j)|) + (|\eta_c^{\text{conc}}(j)|) \\ + R_e |j|$$

where E_{eq} is the equilibrium cell potential (i.e. the cell potential at zero current), and the indices “a” and “c” refer to anode and cathode, respectively.

Then replacing each contribution by its expression, one obtains:

$$U_{\text{cell}}(j) = E_{\text{eq}} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j^2}{j_{\text{oa}} \times |j_{\text{oc}}|} + \frac{RT}{n F} \ln \left\{ \left(1 - \frac{|j|}{j_{\text{lc}}} \right) / \left(1 - \frac{|j|}{j_{\text{lc}}} \right) \right\} \\ + R_e |j|$$

Assuming no mass transfer limitation (i.e. limiting current density $j_{\text{l}} \rightarrow \infty$) and high exchange current density for the hydrogen evolution reaction ($j_{\text{oc}} \rightarrow \infty$) one may simplify this equation:

$$U_{\text{cell}}(j) = E_{\text{eq}} + \frac{RT}{n F} \ln \frac{|j|}{j_{\text{oa}}} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{|j|}{j_{\text{oa}}} + R_e |j| = E_{\text{eq}} + R_{\text{exp}} |j| + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{|j|}{j_{\text{oa}}}$$

i.e. $U_{\text{cell}} - E_{\text{eq}} - R_{\text{exp}} |j|$, is a logarithmic function of j , with $R_{\text{exp}} = R_e + RT/(n F j_{\text{oc}})$ the total contribution to the linear part of the plot due to the total ohmic resistance of the cell, R_e , and the hydrogen transfer resistance $R_t = RT/(n F j_{\text{oc}})$. The experimental resistance, R_{exp} , which is unknown, has been determined by plotting $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ (calculated for each value of I with an arbitrary R_{exp}) as a function of $\ln(I)$ assuming different reasonable values of R_{exp} (of the order of a few ohms) until a linear plot was obtained with a good fitting coefficient ($R^2 > 0.999$). As an example the results obtained for a 2 M methanol solution are shown in Fig. 11 for the investigated temperature range (25 to 85 °C). The different values of the total equivalent resistance R_{exp} , leading to a good linear relationship between $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ and $\ln I$, are given in Table 1, together with the results of impedance measurements.

Table 1

R_{electro} , high frequency resistance, R_{total} , low frequency resistance, and R_{exp} , the resistance evaluated from the polarization curves $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ vs. $\ln I$ for 2 M CH₃OH at different temperatures.

T/°C	$R_{\text{electro}}/\Omega$	R_{total}/Ω	R_{exp}/Ω
25	1.86	4.9	1.9
40	0.74	2.1	1.36
55	0.68	1.5	1.14
70	0.65	1.05	0.95
85	0.60	0.88	0.75

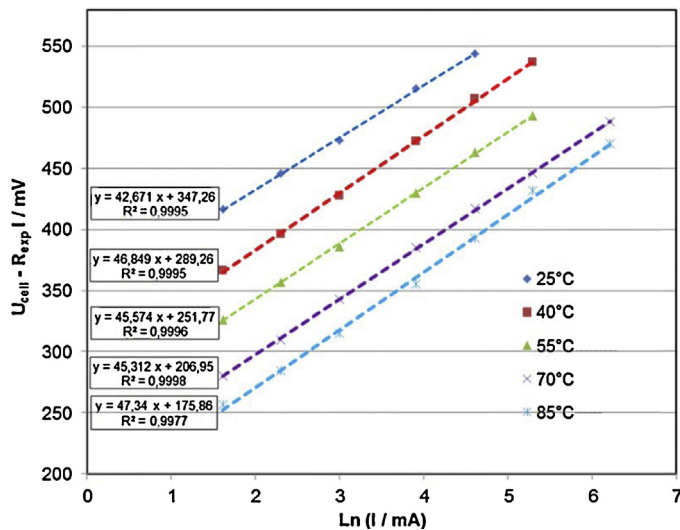


Fig. 11. Plots vs. the logarithm of the current intensity, I , of the cell voltage corrected from an optimized ohmic drop (determined to obtain a linear correlation ship between $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ and $\ln I$ for 2 M CH_3OH at different temperatures (from 25 to 85 °C).

These results are quite similar to those obtained from electrochemical impedance spectroscopy leading to R_{exp} values between 1.9 and 0.75 Ω for T varying from 25 to 85 °C (see Section 4.2).

A plot of R_{exp} vs. temperature for the different methanol concentration from 0.5 M to 10 M (Fig. 12) shows that at the highest temperature (85 °C) all the values of the total equivalent resistance tends toward the same limit ($R_{\text{exp}} \approx 0.75 \Omega$) irrespective of the methanol concentration. Therefore this limiting value can be assimilated to the overall resistance of the cell (membrane resistance + interface resistance + electronic resistance of the DMFC hardware) since at the highest temperature the hydrogen evolution overvoltage tends toward zero.

Recalling the results of impedance measurements (see Section 4.2) one can plot the resistances determined by the 2 methods for 2 M methanol (Fig. 13).

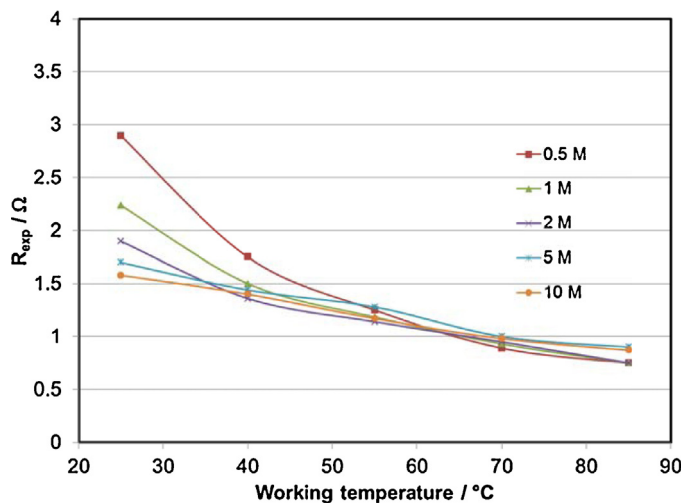


Fig. 12. Plot of R_{exp} , the resistance leading to a linear plot of $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ as a function of $\ln I$, vs. temperature for the different methanol concentration from 0.5 M to 10 M.

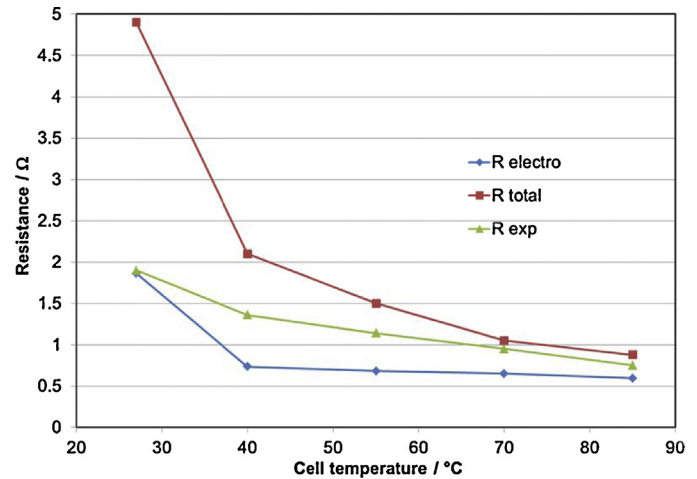


Fig. 13. Plots, as a function of temperature, of the cell resistances determined either by impedance measurements (R_{electro} and R_{total}), or by fitting the $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ vs. $\ln I$ curves to obtain a linear plot (R_{exp}); $[\text{MeOH}] = 2 \text{ M}$.

4.4. Determination of the transfer coefficient of methanol oxidation

Since the plots of $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ vs. $\ln I$ give good linear relationships with correlation coefficients greater than 0.999 over a large current range (from 5 mA to 500 mA) it is possible to calculate αn , i.e. the product of the transfer coefficient α by the number of electrons n , involved in the rate determining step (rds), for the different methanol concentrations and the different temperatures (Table 2).

Assuming one electron transfer rds, the values of α are comprised between 0.5 and 0.7 with an average value of 0.62 very similar to those encountered in the kinetics of methanol oxidation [17,19].

4.5. Evaluation of the activation energy

The results obtained at five temperatures (25 to 85 °C) allowed us to evaluate relatively accurately the heat of activation for the rds of the reaction mechanism of methanol oxidation in the DMFC hardware. For that purpose the current intensity at a given cell potential corrected from the ohmic drop can be calculated for each methanol concentration (0.5 M to 10 M) and at each temperature (25 to 85 °C) from plots of $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ vs. $\ln I$, similar to those of Fig. 11 corresponding to a 2 M methanol concentration. Assuming that the current is an exponential function of the methanol overvoltage and activation energy (electrochemical activation energy $\Delta \ddot{H}^* = \Delta \ddot{H}^* - \alpha n F \eta_a$), a plot of $\ln I$ as a function of T^{-1} will provide $\Delta \ddot{H}^*$ at different $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ values, i.e. at different transfer overpotentials η_a of methanol oxidation. As a typical example the plot of $\ln I$ vs. T^{-1} at $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I = 500 \text{ mV}$ for different methanol concentration (Fig. 14) leads to linear relationships with a good correlation coefficient ($R^2 \approx 0.995$) allowing to evaluate the activation energy from the slope of the curve (Table 3).

Table 2

Values of αn for different methanol concentrations and different temperatures.

$T/^\circ\text{C}$	0.1 M	0.5 M	1 M	2 M	5 M	10 M	Average
25	0.35	0.60	0.60	0.60	0.53	0.56	0.54
40	0.53	0.57	0.57	0.58	0.58	0.67	0.58
55	0.71	0.60	0.61	0.62	0.63	0.70	0.65
70	0.66	0.59	0.64	0.65	0.61	0.71	0.64
85	0.73	0.62	0.68	0.65	0.69	0.76	0.69
Average	0.60	0.60	0.62	0.62	0.61	0.68	0.62

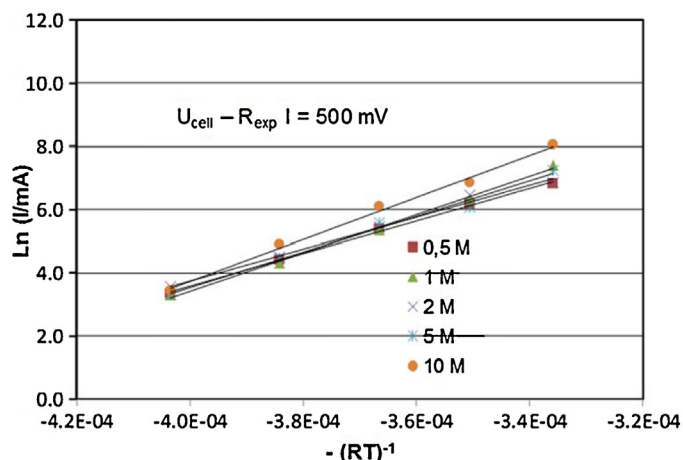


Fig. 14. Plots of the logarithm of the current intensity as a function of the inverse of the temperature at a given cell voltage of 500 mV, corrected from ohmic drop, for the different methanol concentrations (0.5 M to 10 M).

Table 3

Activation energy $\Delta\ddot{H}^*$ (kJ mol^{-1}) for different methanol concentrations at different anode potential corrected from ohmic losses.

$U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I / \text{mV}$	0.5 M	1 M	2 M	5 M	10 M
300	61.2	63.7	55.2	52.8	60.2
400	56.4	62.2	52.9	54.5	63.4
500	51.7	60.8	50.5	56.3	66.5
600	46.9	59.3	48.2	58.0	69.6
700	42.1	57.8	45.8	59.7	72.7

The values of the activation energy are close to those usually encountered in the methanol electrooxidation reaction [11,17,20–22], i.e. $\Delta\ddot{H}^* \approx 50$ to 60 kJ mol^{-1} .

5. Conclusions

The kinetics analysis of the electrochemical decomposition of methanol, inside a DMFC hardware working as a PEM electrolyzer, was carried out at different methanol concentration (0.1 to 10 M) and several temperatures (25 to 85°C). After correction from the linear part (ohmic losses + low transfer resistance for hydrogen evolution) of the plots giving the cell voltage vs. the logarithm of the current intensity, it was possible to evaluate most of the important kinetics parameters of methanol oxidation at the Pt-Ru/C anode, since the Pt/C cathode, where hydrogen evolution does occur, can be considered as a reference electrode. Therefore the electrolyte and interface resistance, R_{exp} , was evaluated together with the transfer coefficient, α , and the activation energy, $\Delta\ddot{H}^*$. The values obtained ($\alpha \approx 0.6$, $\Delta\ddot{H}^* \approx 50$ to 60 kJ mol^{-1}) are quite similar to those obtained in the literature with a three-electrode electrochemical cell.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors greatly acknowledge the CNRS Research Grouping HySPàC (GDR n° 3652), the Membrane European Institute of Montpellier (UMR CNRS n° 5635) and the Chemistry Institute of the “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS) for

supporting this work. Benoît Guenot thanks SOPRANO for a doctoral fellowship under the CIFRE contract n°2013/1419 and Claude Lamy thanks the Organizing Committee of the “International Conference on Electrochemical Energy Science and Technology” (EEST2014) for their kind invitation to give a plenary lecture.

References

- [1] D. Stolten, *Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [2] K.E. Ayers, C. Capuano, B. Carter, L. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, M. Niedzwiecki, “Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis, (Proton Energy Systems, Abstract 603, Polymer Electrolyte Fuel Cells 10 Symposium, 218th ECS Meeting - Las Vegas, NV, October 10 - October 15, 2010.
- [3] A. Marshall, S. Sunde, M. Tsyppkin, R. Tunold, Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2320–2324.
- [4] V. Bambagioni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, F. Vizza, P.K. Shen, Self-Sustainable Production of Hydrogen, Chemicals and Energy from Renewable Alcohols by Electrocatalysis, *ChemSusChem* 3 (2010) 851–855.
- [5] W.L. Guo, L. Li, S. Tian, S.L. Liu, Y.P. Wu, Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions, *Int. J. Hydrogen energy* 36 (2011) 9415–9419.
- [6] C. Lamy, A. Devadas, M. Simoes, C. Coutanceau, Clean Hydrogen Production through the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid in a PEM Electrolysis Cell (PEMEC), *Electrochim. Acta* 60 (2012) 112–120.
- [7] S.R. Narayanan, W. Chun, B. Jeffries-Nakamura, T.I. Valdez, Hydrogen generation by electrolysis of aqueous organic solutions, US Patent 7056428 B2, June 6, 2006.
- [8] T. Take, K. Tsurutani, M. Umeda, Hydrogen production by methanol-water solution electrolysis, *J. Power Sources* 164 (2007) 9–16.
- [9] Z. Hu, M. Wu, Z. Wei, S. Song, P.K. Shen, Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis, *J. Power Sources* 166 (2007) 458–461.
- [10] G. Sasikumar, A. Muthumeenal, S.S. Pethaiah, N. Nachiappan, R. Balaji, Aqueous methanol electrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5905–5910.
- [11] C.R. Cloutier, D.P. Wilkinson, Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions, *Int. J. Hydrogen energy* 35 (2010) 3967–3984.
- [12] S. Uhm, H. Jeon, T.J. Kim, J. Lee, Clean hydrogen production from methanol-water solutions via power-saved electrolytic reforming process, *J. Power Sources* 198 (2012) 218–222.
- [13] A. Caravaca, F.M. Sapountzi, A. de Lucas-Consuegra, C. Molina-Mora, F. Dorado, J.L. Valverde, Electrochemical reforming of ethanol-water solutions for pure H^2 production in a PEM electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9504–9513.
- [14] C. Lamy, T. Jaubert, S. Baranton, C. Coutanceau, Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). Effect of the nature and structure of the catalytic anode, *J. Power Sources* 245 (2014) 927–936.
- [15] A.T. Marshall, R.G. Haverkamp, Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions in a PEM electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4649–4654.
- [16] P.A. Selembo, J.M. Perez, W.A. Lloyd, B.E. Logan, High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5373–5381.
- [17] L. Dubau, C. Coutanceau, E. Garnier, J.M. Léger, C. Lamy, Electrooxidation of methanol at platinum-ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: Atomic composition and temperature effects, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 419–429.
- [18] A. Lima, C. Coutanceau, J.-M. Leger, C. Lamy, Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation, *J. Applied Electrochem.* 31 (2001) 379.
- [19] F. Kadirgan, B. Beden, J.M. Léger, C. Lamy, Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum-palladium alloy electrodes, *J. Electroanal. Chem* 125 (1981) 89–103.
- [20] N. Gasteiger, P.N. Markovic, Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795–1803.
- [21] E.A. Batista, H. Hoster, I. T. Iwasita, Analysis of FTIRS data and thermal effects during methanol oxidation on UHV-cleaned PtRu alloys, *J. Electroanal. Chem* 554–555 (2003) 265–271.
- [22] L. Zhang, X. Cheng, H. Tu, M. You, Y. Zhang, Kinetics Analysis of Methanol Oxidation on Pt/C and PtRu/C Catalysts, *ECS Transactions* 11 (1) (2007) 1347–1357.

Article 3

Electrochemical reforming of Dimethoxymethane in a Proton Exchange Membrane
Electrolysis Cell: a way to generate clean hydrogen for low temperature fuel cells.

Soumis à **International Journal of Hydrogen Energy**

22 pages

Electrochemical reforming of Dimethoxymethane in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell: a way to generate clean hydrogen for low temperature fuel cells

Benoît Guenot^a, Marc Cretin^a, Claude Lamy^{a,b (*)}

^aInstitut Européen des Membranes, UMR CNRS n°5635, ENSCM, Université de Montpellier, 2 Place Eugène Bataillon, CC047, 34095 Montpellier Cedex 5, France

^bHySPàC, GDR CNRS n°3652, Université de Nantes, France

Abstract

The electro-oxidation of dimethoxymethane (DMM), leading to the generation of clean hydrogen, was carried out at a Pt-Ru anode for several concentrations and different temperatures in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell, based on a Direct Methanol Fuel Cell hardware.

At given concentrations of DMM (0.1 to 4 M) and cell temperatures (25 to 85°C) the quantity of produced hydrogen and the voltage of the electrolysis cell were recorded as a function of time for any current intensity used (from 5 to 800 mA). The cell voltage stabilizes after 15 min and never exceeds 0.50 V corresponding to electrical energy consumption lower than 1.1 kWh (Nm³)⁻¹.

The quantity of hydrogen produced is a linear function of the current density and of the electrolysis time, i.e. of the quantity of electricity consumed in the electro-oxidation reaction. Moreover the quantity of hydrogen produced at a given electrolysis time (15 minutes here) depends only on the current intensity, regardless of the DMM concentration, the cell voltage and its temperature. On the other hand the electrical energy consumed is proportional to the cell voltage, so that it greatly depends on the kinetics of the anodic reaction at a given current density.

Keywords: Hydrogen generation; Dimethoxymethane electro-oxidation; Pt-Ru/C anode; Thermal activation; Electrical energy consumption; Electrolysis efficiency

* Corresponding author, E-mail : claude.lamy@univ-montp2.fr

1. Introduction

Low temperature Fuel Cells, such as the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) or the Alkaline Fuel Cell (AFC) [1], requires the production of very clean hydrogen containing less than 5 to 10 ppm of carbon monoxide (CO), since this poisoning species can block the catalytic active sites of Pt-based anodes. The main production processes of hydrogen are based on steam methane reforming (SMR), or partial oxidation of natural gas or hydrocarbons, which leads to reformat gases containing some amount of CO. On the other hand water electrolysis can generate very clean hydrogen [2] but the electrolysis cell voltage is very high (1.6 to 2.0 V) due to the high overvoltages occurring at the catalytic anode [3]. This leads to production costs much higher than those encountered in the thermal decomposition of hydrocarbons, e.g. SMR, since the energy needed (typically 50 kWh kg⁻¹) is greater than the theoretical value of 33 kWh kg⁻¹ at a standard cell voltage of 1.23 V, corresponding to an electrical energy efficiency lower than 65%.

Instead of water other hydrogen containing compounds (such as those derived from the biomass) can be used as an alternative source of hydrogen, leading to clean molecular hydrogen by their electro-oxidation in the so-called electrochemical reforming [4-6]. This is a very interesting approach, because the theoretical cell voltage for their electro-oxidation is much lower than that of water (1.23 V under standard conditions). Thus carboxylic acids, alcohols, sugars, etc., e.g. formic acid [7-8], methanol [9-16], ethanol [17-18], glycerol [19-21], glucose [21], etc., can be considered as hydrogen sources. But if most of their electro-oxidation reactions can occur at a very low cell voltage (close to 0 V under standard conditions) their electrochemical decomposition requires usually higher cell voltages, under working conditions, which comes from the high anodic overvoltages encountered, and which can be reduced only by the right choice of an active and specific electrocatalyst.

Besides, other organic compounds can be conveniently used for producing clean hydrogen by their electrochemical oxidation, particularly those derived from methane (natural gas, shale gases, etc.) or from methanol (mainly produced by the conversion of “syngas”), such as the dimethyl ether DME (CH₃OCH₃), the dimethoxymethane DMM [(CH₃O)₂CH₂] and the trimethoxymethane TMM [(CH₃O)₃CH]. The syngas (mixture of carbon monoxide CO and hydrogen H₂) can be produced by SMR [22], coal gasification and flash pyrolysis or gasification of biomass compounds [23, 24].

In particular, DMM, which can be directly synthesized from methanol [25, 26], is a very interesting compound which has several applications, e.g. perfume manufacturing, resins, adhesives, paint strippers and protective coatings. DMM is also considered as a

potential alternative fuel and fuel additive due to its high oxygen content. Moreover it has also been investigated as a fuel in a Direct Oxidation Fuel Cell [27-31], since its complete electrooxidation into CO₂ only involves breaking of C-H and C-O bonds, which is easier than breaking C-C bonds in most alcohols (except methanol). Although its electrooxidation can occur with a convenient catalyst (e.g. Pt/C or Pt-Ru/C nanoparticles supported on a carbon powder) [32, 33], DMM seems to have never been used as a hydrogen precursor allowing producing clean hydrogen by its electrocatalytic oxidation.

In this work the production of clean hydrogen by the electrochemical reforming of DMM was carried out in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC) based on Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) hardware. The Pt/C oxygen cathode of the DMFC can be used as a reference electrode when the cathodic compartment is filled with gaseous hydrogen under 1 bar pressure. It is thus possible to record cyclic voltammograms and polarization curves of DMM oxidation, which allows investigating its oxidation kinetics at the catalytic Pt-Ru/C anode of the DMFC hardware. The electrolysis of DMM was carried out at a constant current intensity (from 5 mA to 800 mA) with different concentrations of DMM (0.1 M to 4 M) at several cell temperatures (25 to 85°C). Both the cell voltage of the electrolysis cell and the amount of hydrogen produced were recorded at each current intensity.

2. Principle of DMM electro-oxidation in a PEMEC

The electrochemical splitting of DMM for producing clean hydrogen is realized through its oxidation in a PEMEC of configuration similar to water electrolysis (Fig. 1).

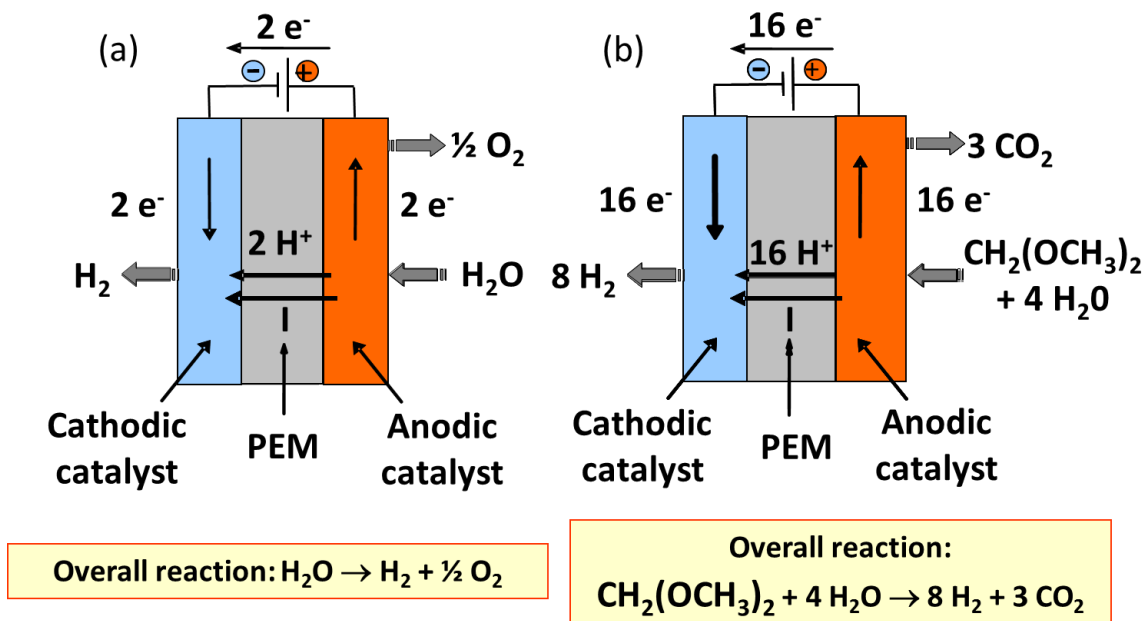
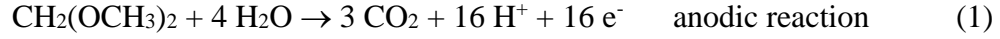


Fig.1: Principle of the electrochemical decomposition, in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell, of (a) water and (b) DMM.

The electro-oxidation of DMM can be carried out at the Pt-Ru/C catalyst of the anodic compartment of the DMFC hardware, leading to carbon dioxide and protons [reaction (1)]:



Then the protons produced cross-over the proton exchange membrane and are reduced to molecular hydrogen, at the Pf/C catalyst of the cathodic compartment of the DMFC, by the electrons arriving from the external circuit [reaction (2)]:



The electrical balance between reactions (1) and (2) leads to following overall reaction :



which corresponds to the electrochemical splitting of DMM producing hydrogen and carbon dioxide.

The electrochemical decomposition of DMM is similar to a steam reforming process, but this reaction can occur at relatively low temperatures (25 to 85°C) instead of the high temperatures encountered in steam DMM reforming.

However the acid-catalyzed decomposition of DMM in a strong acid medium (0.5 M H₂SO₄ or in a Proton Exchange Membrane) at temperatures greater than room temperature (between 20 and 25°C) has to be considered [27]:



But the hydrolysis products (methanol and formaldehyde) can be oxidized as soon as they are produced in the PEMEC, as follows:



so that the balance of reactions (4) to (6) corresponds exactly to the complete oxidation reaction (1) of DMM and to its electrochemical decomposition reaction (3).

Knowing the thermodynamic data of DMM formation under standard state (liquid DMM at 25°C), i.e. $\Delta H_f^0 = -377.8 \text{ kJ mole}^{-1}$ and $\Delta G_f^0 = -228.9 \text{ kJ mole}^{-1}$, one may calculate the thermodynamic data under standard conditions of reaction (3):

$$\Delta H^0 = +340.6 \text{ kJ mole}^{-1} \text{ and } \Delta G^0 = -5.6 \text{ kJ mole}^{-1} \text{ of DMM.}$$

Therefore an external energy of $340.6/8 \approx 42.6 \text{ kJ}$ per mole of hydrogen produced (instead of 286 kJ/mole for water decomposition) has to be provided by applying an external cell voltage to the DMFC, so that its anode is polarized at a potential $E_a^+ = +\Delta G^0/16F = -$

0.0036 V vs. SHE. This corresponds to a cell voltage $U_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{a}^+} - E_{\text{c}^-} = -0.0036 \text{ V} \approx 0.00 \text{ V}$, since $E_{\text{c}^-} = 0 \text{ V}$ for the cathode potential vs. the Standard Hydrogen Electrode (SHE), using the Pt/C electrode in contact with the hydrogen contained in the cathodic compartment, as a reference electrode. This theoretical cell voltage ($U_{\text{cell}}^{\circ} \approx 0.00 \text{ V}$) is very small compared to that of water decomposition ($U_{\text{cell}}^{\circ} \approx 1.23 \text{ V}$ under standard conditions) so that the theoretical electric energy (proportional to U_{cell}°) to be provided by the external power source to produce one hydrogen mole, by the electro-oxidation of DMM, is much smaller than that used in water electrolysis. But the kinetics of the anodic reactions in both processes is relatively slow leading to high anodic overvoltages, and thus to higher cell voltages at the relatively high current densities j (over 1 A cm^{-2}) required for high production rates of hydrogen (Fig. 2).

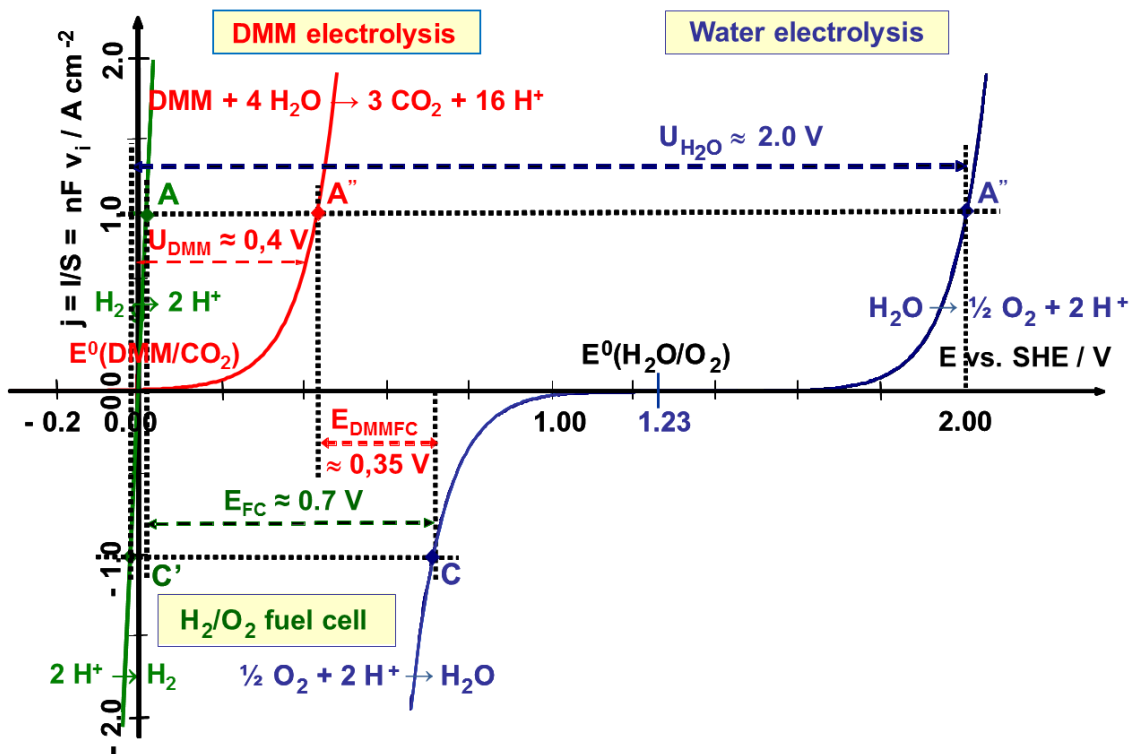


Fig.2: Theoretical electric characteristics $j(E)$ for a reaction kinetics controlled by the Butler-Volmer law: DMM oxidation, H_2O oxidation, O_2 reduction and proton reduction. U_{DMM} , $U_{\text{H}_2\text{O}}$, E_{DMMFC} and E_{FC} are the cell voltages for DMM electrolysis, water electrolysis, direct DMM fuel cell and hydrogen/oxygen fuel cell at a given current density j (e.g. 1 A cm^{-2}).

3. Experimental set-up

The Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC) is based on a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) hardware, provided by ElectroChem, Inc. (ref.: EFC-05-02-DM). The Membrane-Electrode Assembly (MEA) consists of a Pt/C cathode and a Pt-Ru (1/1

atomic ratio)/C anode of 5 cm² surface area pressed on both sides of a Nafion 117 membrane. The Pt/C cathode has a metal loading of 2 mg cm⁻² and the Pt-Ru/C anode has a metal loading of 4 mg cm⁻², respectively. In all the electrolysis experiments the cell temperature was fixed between 25 and 85°C by using the heating plates of the 5 cm² electrode surface area cell and by circulating the reactant solutions through a home-made thermostat with a peristaltic pump.

Since the solubility of DMM in water at room temperature (25°C) is limited to 323 g per liter, which corresponds to a 4.25 M solution, the maximum concentration of DMM investigated was 4 M in 0.5 M H₂SO₄. Furthermore because of the relatively low stability of DMM under an acidic environment (0.5 M H₂SO₄) the different DMM solutions investigated were prepared every day before performing the experiment (which lasted between 5 and 8 hours). Taking into account the data given in ref. [27] the decrease of DMM concentration is about 2.6 % in ten hrs., which is negligible for all the initial concentrations of DMM (0.5 to 4 M) investigated.

3.1 Determination of the Pt-Ru anode electrical characteristics

A potentiostat-galvanostat (Model SP-150 from Biologic), limited to an intensity of 800 mA, was used to perform all the electrochemical experiments.

The Pt/C cathodic compartment can be filled with pure hydrogen under 1 bar pressure at 25°C, so that it behaves like a Reversible Hydrogen Electrode (RHE) and it is thus possible to measure the potential of the Pt-Ru/C anode using the Pt/C cathode as a reference electrode.

In a first experiment the electrochemical behavior of the Pt-Ru/C anode was established by cyclic voltammetry at 25°C with a 0.5 M H₂SO₄ deaerated solution flowing through the anodic compartment (liquid flow rate of 2 mL/min) at several potential sweep rates (between 5 and 200 mV s⁻¹). Then the electro-oxidation of DMM at the Pt-Ru/C anode was investigated by replacing the supporting electrolyte by a DMM solution in 0.5 M H₂SO₄,

and recording a voltammogram at a low sweep rate of 1 mV s^{-1} (quasi-stationary polarization curves) for several DMM concentrations (0.5 M to 4 M) and temperatures (25 to 85°C).

With the same potentiostat it is then possible to investigate the electro-oxidation of DMM at a constant current density j (between 1 and 160 mA cm^{-2}). Using the hydrogen evolution cathode as a reference electrode allowed us to estimate the potential of the Pt-Ru/C anode associated to the electro-oxidation of DMM from the measurement of the cell voltage of the entire PEMEC. The DMM oxidation electric characteristics, $U_{\text{cell}} = f(j)$, were then obtained at several DMM concentrations (0.5 M to 4 M) and several working temperatures (25°C to 85°C).

3.2. Electrolysis experiments

The electrochemical decomposition of DMM was realized in the single PEMEC hardware with a 5 cm^2 geometric surface area by flowing DMM solutions (with concentrations ranging from 0.5 M to 4 M) through the anodic compartment and a deaerated acidic solution (0.5 M H_2SO_4) through the cathodic compartment. The flow rate of the DMM solution was fixed at around 2 mL min^{-1} , since it was checked that the cell voltage vs. the current density characteristics of DMM oxidation do not change by increasing the flow rate up to 40 mL min^{-1} , whereas that of the 0.5 M H_2SO_4 solution was fixed at a higher value (37 mL min^{-1}) in order to quickly evacuate all the gaseous hydrogen produced so that the quantity of evolved hydrogen can be accurately measured. The electrolysis cell voltages, either as a function of time $U_{\text{cell}}(t)$ (at a given current density j) or as a function of the current density $U_{\text{cell}}(j)$ at a given time, were recorded with the same potentiostat working as a galvanostat with different controlled current densities applied to the cell. The electrical characteristics of DMM oxidation, after correction of ohmic losses arising from the membrane and interface resistances, were then analysed as Tafel plots allowing estimating an equivalent cell resistance for any DMM concentration and working temperature.

On the other hand, a graduated glass tube connected to the cell exit was used to monitor the volume of evolved hydrogen by water displacement. A detailed description of the experimental set-up was previously given [15, 16].

4. Results and discussions

4.1 Voltammetric results

A cyclic voltammogram of the Pt-Ru/C anode was first recorded at a sweep rate of 5 mV s⁻¹ from 0.05 to 0.6 V (in order to prevent any Ru dissolution), the anodic compartment being filled with a 0.5 M H₂SO₄ deaerated solution and the Pt/C electrode of the cathodic compartment, fed with gaseous hydrogen, being taken as a reference electrode [15]. The real surface area of the Pt-Ru(1:1)/C anode was estimated from the quantity of electricity involved in the adsorption/desorption region of atomic hydrogen on Pt between 0.05 and 0.35 V vs. RHE (see Fig.4 in ref. [16]). An average surface area of 935 cm² is obtained (assuming 210 μC per cm² of real Pt surface area, corresponding to half of the electrochemical surface area).

Then the quasi-stationary polarization curves of the oxidation of DMM at different concentrations in deaerated 0.5 M H₂SO₄ solutions, were recorded at 1 mV s⁻¹ with a cathodic limit of 0.2 V and an anodic limit of 0.8 V (which avoids Ru dissolution from the Pt-Ru anode) and at several temperatures (25 to 85°C) as shown in Figure 3 for the oxidation of 1 DMM.

The general shape of these polarization curves, together with the magnitude of the current intensities obtained at any temperature, are similar to those recorded by Scott et al. in a three-electrode electrochemical cell with a dispersed Pt-Ru electrode (see Fig.5 in ref. [29] where the linear sweep voltammograms were recorded under the same experimental conditions). These curves show that the electro-oxidation of DMM begins between 0.28 V to 0.38 V vs. RHE depending on the working temperature.

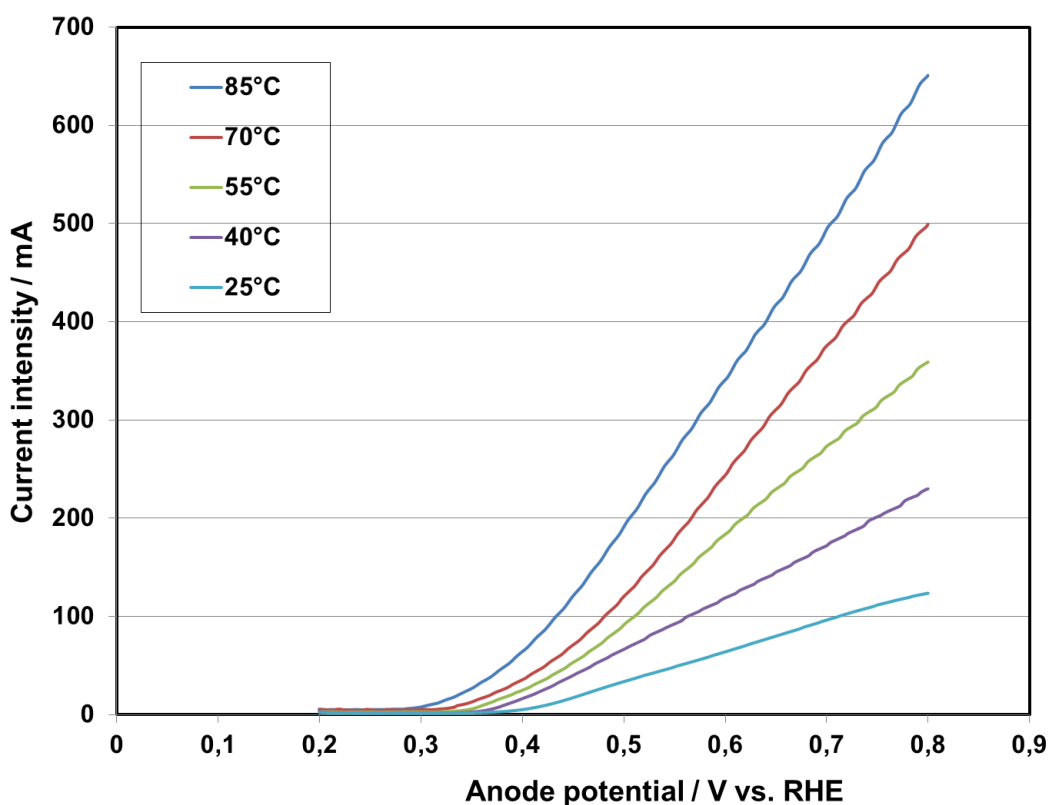


Fig. 3. Quasi-stationary polarization curves of a Pt-Ru(1:1)/C electrode recorded at 1 mV s^{-1} and at several temperatures (from 25°C to 85°C) during the oxidation of 1 M DMM in 0.5 M H_2SO_4 .

4.2 DMM electrolysis at the Pt-Ru anode of the DMFC hardware

The cell voltage, U_{cell} , of the PEMEC polarized at a given current density, was first recorded vs. time for different DMM concentrations and cell temperatures (Fig.4). After about 10-15 minutes of electrolysis, U_{cell} reaches a steady state value, so that in all the following experiments the steady-state polarization curves were recorded after 15 minutes of electrolysis. Figure 4 shows that U_{cell} is higher at higher current intensities and lower temperatures, because the electro-oxidation of DMM is activated both by the electrode potential and the working temperature (electrocatalytic activation).

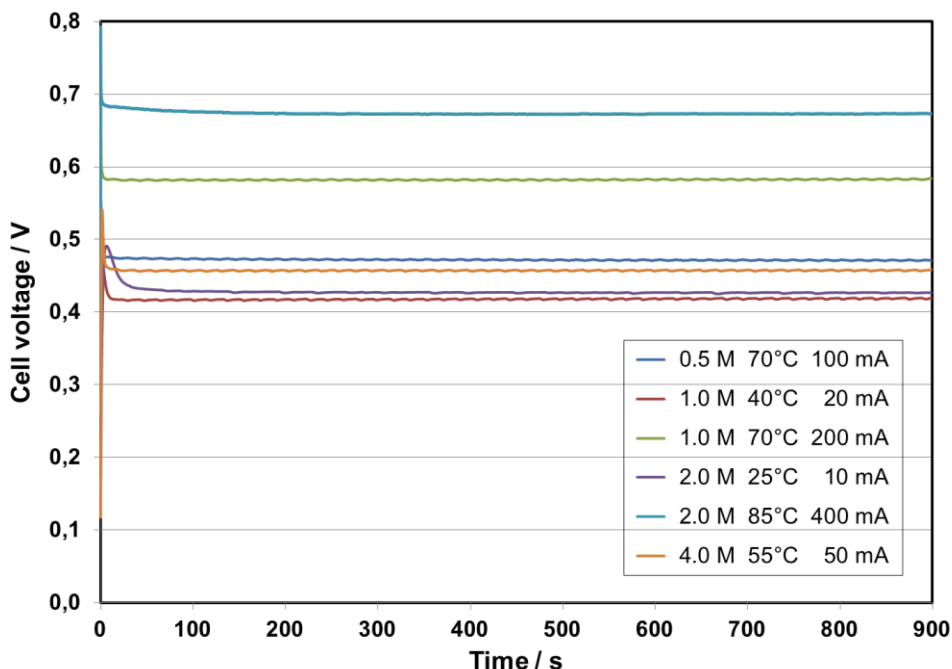


Fig.4. Cell voltage vs. time curves for the electro-oxidation of DMM at several concentrations (0.5, 1, 2 and 4 M) and working temperatures (25, 40, 55, 70 and 85°C) and at different current intensities (10, 20, 50, 100, 200 and 400 mA).

The quasi-stationary polarization curves $U_{\text{cell}} = f(j)$, recorded after 15 min of electrolysis, are plotted in Figure 5 for several DMM concentrations (0.5 to 4 M). They are quite independent of the DMM concentration at a given temperature of the electrolysis cell (e.g. 70°C in this Figure). On the other hand the electrical characteristics, $U_{\text{cell}}(j)$, greatly depend on the working temperature for a given DMM concentration (e.g. 2 M) as given in Figure 6. One can observe that the current density at a given cell voltage (e.g. $U_{\text{cell}} = 600 \text{ mV}$) increases from 14 mA cm^{-2} to 60 mA cm^{-2} when the temperature is increased from 25°C to 85°C.

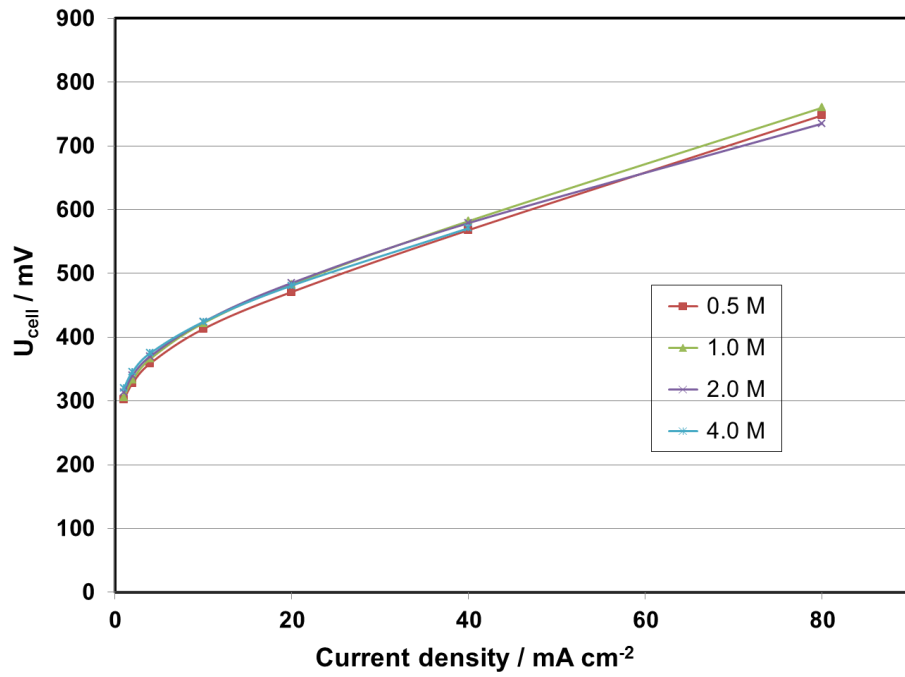


Fig.5: Quasi-stationary polarization curves showing the electro-oxidation of DMM at several concentrations (0.5, 1.0, 2.0 and 4 M) at 70°C.

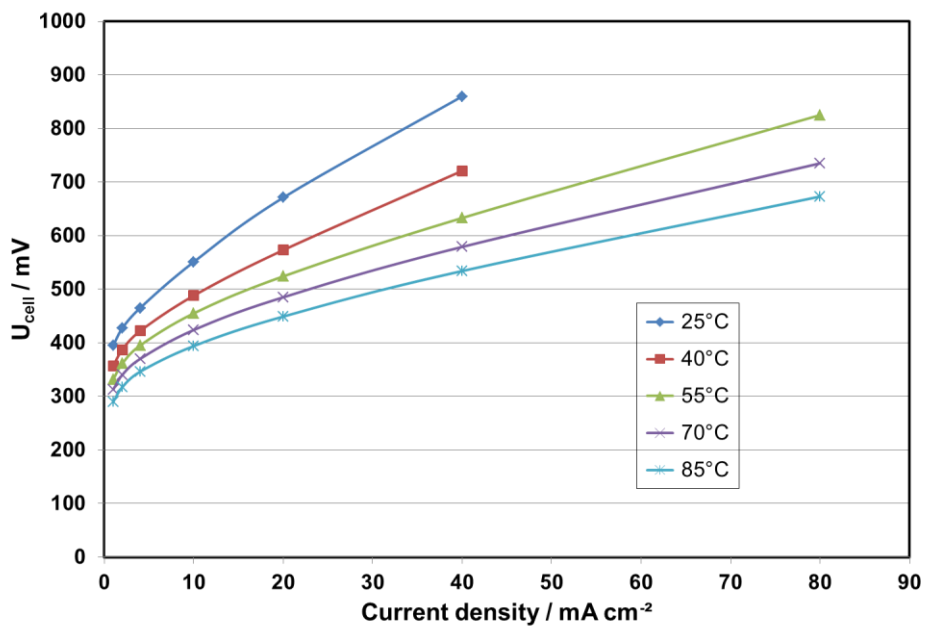


Fig.6: Quasi-stationary polarization curves showing the electro-oxidation of a 2 M DMM solution at several working temperatures (25, 40, 55, 70 and 85°C).

4.3 Kinetics analysis of the cell voltage characteristics $U_{\text{cell}}(j)$ of DMM oxidation

When taking into account the charge transfer overvoltages η^{act} , the concentration overvoltages η^{conc} and the ohmic drop $R_e j$, the cell voltage vs. current density curves, $U_{\text{cell}}(j)$, of an electrolysis cell, can be expressed as follows:

$$U_{\text{cell}}(j) = E_a^+(j) - E_c^-(j) + R_e |j| = U_{\text{cell}}(0) + (|\eta_a^{\text{act}}(j)| + |\eta_a^{\text{conc}}(j)| + |\eta_c^{\text{act}}(j)| + |\eta_c^{\text{conc}}(j)|) + R_e |j| \quad (7)$$

where $U_{\text{cell}}(0) = E_{\text{eq}}$ is the equilibrium cell voltage (i.e. the cell voltage at zero current), η_i is the overpotential defined as the deviation of the electrode potential $E_i(j)$ from its equilibrium value, i.e. $\eta_i = E_i(j) - E_{\text{eq}}(0)$ and the subscripts ‘‘a’’ and ‘‘c’’ relate respectively to anode and cathode.

For an electrochemical reaction not limited by mass transfer (i.e. the corresponding concentration overvoltages $\eta^{\text{conc}} \rightarrow 0$) and assuming a high exchange current density j_{oc} for hydrogen evolution reaction, equation (7) can be expressed as follows:

$$U_{\text{cell}}(j) = U_{\text{cell}}(0) + \frac{RT}{nF} \frac{|j|}{|j_{\text{oc}}|} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{|j|}{j_{\text{oa}}} + R_e |j| = U_{\text{cell}}(0) + R_{\text{exp}} |j| + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{|j|}{j_{\text{oa}}} \quad (8)$$

so that $U_{\text{cell}}(j) - U_{\text{cell}}(0) - R_{\text{exp}} |j|$, can be plotted as a logarithmic function of the current density j , where $R_{\text{exp}} = R_e + RT/(nFj_{\text{oc}})$ is the total contribution of the cell resistance, R_e , and of the hydrogen transfer resistance $R_t = RT/(nFj_{\text{oc}})$ to the linear part of the semi-logarithmic plot. A software developed in our Laboratory allowed us to estimate the unknown experimental resistance, R_{exp} , by plotting $U_{\text{cell}}(I) - R_{\text{exp}} I$ vs. $\ln(I)$, assuming different probable values of R_{exp} (about one ohm) until we got a linear plot with a good correlation coefficient ($R^2 > 0.995$). The linear plots obtained for the oxidation of a 2 M DMM solution, taken as an example, are given in Figure 7 for the different investigated temperatures (25, 40, 55, 70 and 85°C). The estimated values of R_{exp} , giving a good linear relationship between $U_{\text{cell}}(I) - R_{\text{exp}} I$

and $\ln I$, are shown in Table 1 for several DMM concentrations (0.5 M to 4 M) and different temperatures (25, 40, 55, 70 and 85°C).

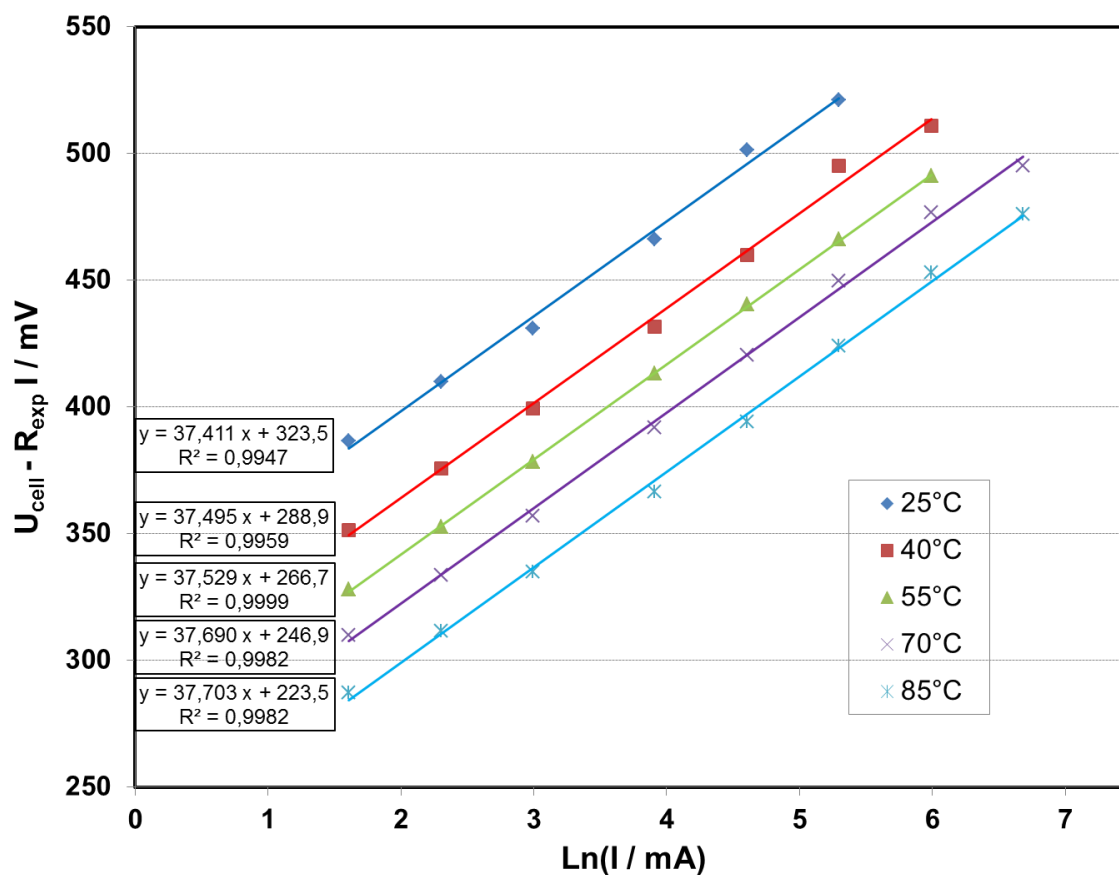


Fig.7: Plots of the cell voltage U_{cell} , corrected from an optimized ohmic drop (giving a linear correlation between $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ and $\ln I$) vs. the logarithm of the current intensity, I , for the oxidation of DMM in a 2 M solution at different temperatures (25 to 85°C).

Table 1: Experimental cell resistance R_{exp} (Ω) leading to a linear correlation between $U_{\text{cell}} - R_{\text{exp}} I$ and $\ln I$ for the oxidation of DMM at different concentrations and several temperatures.

T / °C	25	40	55	70	85
DMM / M					
0.5	2.55	1.56	1.0	0.77	0.61
1.0	2.4	1.42	0.98	0.72	0.55
2.0	1.69	1.13	0.84	0.65	0.55
4.0	1.44	0.99	0.75	0.61	0.70

From this table it can be seen that the total equivalent resistance tends toward the same value ($R_{\text{exp}} \approx 0.55 \Omega$) at the highest temperature (85°C) for any DMM concentration (except for 4.0 M DMM leading to a greater value of 0.70 Ω , probably due to the appearance of hydrogen bubbles at 85°C, which increases the interfacial resistance). Since the hydrogen evolution overvoltage tends towards zero at the highest temperatures, this resistance value ($R_{\text{exp}} \approx 0.55 \Omega$) corresponds to the overall resistance of the cell (membrane resistance + interface resistance + electronic resistance of the electrolysis cell).

4.4. Determination of the quantity of hydrogen produced

The rate of hydrogen produced was evaluated by measuring the volume of evolved hydrogen, V_{H_2} , as a function of time for several fixed current intensities I (between 5 and 800 mA) during the electrolysis of DMM at several concentrations (0.5 to 4 M).

In all experiments the hydrogen volume V_{H_2} is a linear function of time (correlation coefficients $R^2 > 0.9995$) with a slope proportional to the current intensity (Fig. 8a). The volume of evolved hydrogen depends only on the current intensity I , regardless of the concentration of DMM and the temperature of the electrolysis cell (Fig. 8b). The linear function obtained can be derived from the Faraday's law, equation (9a) or (9b), giving the rate of hydrogen evolution [16]:

$$dV_{\text{H}_2}/dt = V_{\text{mol}} (dN_{\text{H}_2}/dt) = V_{\text{mol}} (I/\tilde{n} F) \quad (9a)$$

$$dV_{\text{H}_2}/dt = V_{\text{mol}} (I/2F) \times 60 = 7.607 I \text{ (in cm}^3 \text{ min}^{-1}\text{)} \quad (9b)$$

where N_{H_2} is the number of hydrogen mole, $V_{\text{m}} = 24.465 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ is the molar volume of an ideal gas at a temperature of 25°C under a pressure of 1 atm., i.e. 101.325 kPa (normal conditions for gaseous species), $F = 96485 \text{ C}$ per mole of electron is the Faraday constant, I is the current intensity in Ampere and $\tilde{n} = 2$ is the average number of Faraday per mole of

dihydrogen produced in the complete oxidation reaction of a DMM molecule according to reactions (1) and (2).

The quantity of hydrogen produced after 15 min of electrolysis at a given temperature, when a quasi-stationary state is reached, can be obtained by integration of equation (9b), i.e.:

$$V_{H_2} = V_{mol} (I/2F) \times 60 \times 15 = 114.1 \times I \text{ (in cm}^3\text{)} \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \quad (10a)$$

$$\text{or } V_{H_2} = 119.8 \times I \text{ cm}^3 \quad \text{at } 40^\circ\text{C} \quad \text{and } V_{H_2} = 131.3 \times I \text{ cm}^3 \quad \text{at } 70^\circ\text{C} \quad (10b)$$

when taking into account the hydrogen molar volume at 40 or 70°C (dilatation of an ideal gas). This confirms that V_{H_2} is proportional to the current intensity I leading to a linear plot (Fig. 8b).

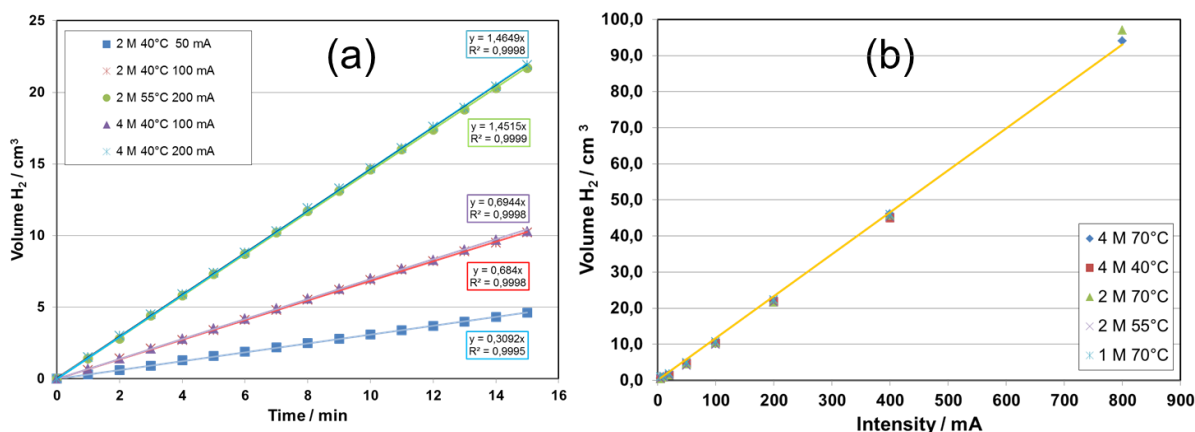


Fig.8: Plots of the volume of evolved hydrogen: (a) vs. time during the electrolysis of DMM solutions at two concentrations (2 and 4 M), two cell temperatures (40 and 55°C) and at three current intensities (50, 100 and 200 mA); (b) vs. the current intensity I after 15 min of electrolysis of DMM solutions at three concentrations (1, 2 and 4 M) and three cell temperatures (40, 55 and 70°C).

As seen in Figs. 8a and 8b, the experimental data fit well with the Faraday's law, although some of the experimental values are slightly lower than those calculated from equations (10a) or (10b). This behaviour may be attributed to some gas leakage, either in the experimental set-up, or through the proton exchange membrane.

Tables 2 and 3 give the experimental and theoretical volumes of evolved hydrogen V_{H_2} , the measured cell voltage U_{cell} , the experimental cell resistance R_{exp} , the cell voltage corrected from ohmic losses, the electrical energy W_e consumed to produce 1 Nm^3 of hydrogen (see equation (11)) and the electrolysis energy efficiency ϵ_{cell} (see equation (12)), for the electro-oxidation of a 1 M DMM solution at 85°C and several current intensities I (Table 2) and for the electro-oxidation of 2 M DMM at 100 mA and different cell temperatures T (Table 3). Taking the experimental cell resistances, R_{exp} , obtained from the kinetics analysis of DMM electro-oxidation (see Table 1 in Section 4.3) allowed us to calculate the cell voltage, $U_{cell(j)}$, corrected from the ohmic losses $R_{exp} I$ and the energy consumed, which is directly proportional to $U_{cell(j)}$, according to equation (11) [16] :

$$W_e (\text{in kWh} / Nm^3) = \frac{\tilde{n} F}{3600 V_m \times 10^3} U_{cell(j)} \approx 2.191 U_{cell(j)} \quad (11)$$

Equation (11) shows that the electrical energy consumed for the production of molecular hydrogen by the electro-oxidation of DDM is directly proportional to $U_{cell(j)}$, which must be small to decrease significantly the energy consumed, e.g. below 1.0 kWh $(Nm^3)^{-1}$.

Table 2: Experimental and theoretical volumes of generated H_2 (after 15 min of electrolysis), experimental cell voltage, cell voltage corrected from ohmic losses (with $R_{exp} = 0.55 \Omega$), electrical energy consumption W_e and energy efficiency ϵ_{cell} , at several current intensities for the electro-oxidation of a 1 M DMM solution at 85°C.

I / mA	Volume of evolved H_2 / cm^3	Theoretical volume of H_2 at 25 °C/ cm^3	Cell voltage / mV	Corrected cell voltage / mV	$W_e / \text{kWh} (Nm^3)^{-1}$	$\epsilon_{cell} / \%$
10	1.0	1.14	322	317	0.69	41.0
20	2.2	2.28	354	343	0.75	39.1
50	5.3	5.70	405	378	0.83	36.9
100	11.0	11.41	461	406	0.89	35.2
200	22.6	22.82	546	436	0.95	33.6
400	48.4	45.64	689	469	1.02	32.0
800	95.0	92.28	918	478	1.05	31.6

Table 3: Experimental volume of generated H₂ ($V_{H_2\text{theo}} = 11.41 \text{ cm}^3$ for 15 min of electrolysis at 25°C, 100 mA and 1 atm.), experimental cell voltage, experimental resistance R_{exp} , cell voltage (corrected from ohmic losses), electrical energy consumption W_e and energy efficiency ϵ_{cell} , at several temperatures for the electro-oxidation of 2 M DMM at 100 mA.

T / °C	Volume of evolved H ₂ / cm ³	Cell voltage / mV	R_{exp} / Ω	Corrected cell voltage / mV	$W_e / \text{kWh} (\text{Nm}^3)^{-1}$	$\epsilon_{\text{cell}} / \%$
25	10.0	671	1.69	501	1.10	30.6
40	10.2	573	1.13	460	1.00	32.4
55	9.9	524	0.84	441	0.97	33.3
70	10.3	485	0.65	420	0.92	34.4
85	10.6	449	0.55	394	0.86	35.9

As observed in Figure 8b or in Tables 2 and 3, the volume of hydrogen generated after 15 minutes of electrolysis depends only on the current intensity I , regardless of the DMM concentration, the cell temperature and the cell voltage. On the other hand, the electrical energy consumed depends greatly on the cell temperature and on the nature of the anode catalyst, since it is directly proportional to the cell voltage, $U_{\text{cell}}(j)$, which depends on the rate of the anodic process, i.e. on the current intensity.

All the results obtained show clearly that the amount of electrical energy, W_e , used to produce one Nm^3 of clean hydrogen by the electro-oxidation of DMM at a sufficient rate (e.g. 1 A), is below $1.1 \text{ kWh} (\text{Nm}^3)^{-1}$ (since corrected $U_{\text{cell}} \leq 0.5 \text{ V}$). This is at least 4 to 5 times lower than that consumed for water electrolysis ($W_e \approx 4 \text{ to } 6 \text{ kWh} (\text{Nm}^3)^{-1}$ of H₂).

On the other hand the energy efficiency of the electrolysis process, ϵ_{cell} , can be evaluated as the ratio between the minimum energy (at $j = 0$) required to produce one mole of hydrogen (i.e. $\Delta H^0/8 = 340.6/8 = 42.6 \text{ kJ mole}^{-1}$ under standard conditions) and the energy

effectively consumed at a current density j , i.e. $\Delta H(j) = \Delta H^0/8 + 2F U_{\text{cell}}(j)$, where $U_{\text{cell}}(j) = U_{\text{cell}}^0(0) + |\eta| \approx |\eta|$, since $U_{\text{cell}}^0(0) \approx 0$ (see Section 2) [34]. This gives:

$$\varepsilon_{\text{cell}} = \frac{\Delta H^0(0)}{\Delta H(j)} = \frac{\Delta H^0}{\Delta H^0 + n F |\eta|} = \frac{\Delta H^0}{\Delta H^0 + 16 F U_{\text{cell}}(j)} = \frac{1}{1 + \frac{16 F U_{\text{cell}}(j)}{\Delta H^0}} \quad (12)$$

Tables 2 and 3 give the energy efficiency of the electrolysis process for the different experimental conditions used.

The values estimated for the energy efficiency (31 to 41 %) are about one half of those usually encountered in water electrolysis, i.e. 60 to 70%, but the electrical energy consumed is much smaller, e.g. 1.0 to 1.1 kWh (Nm³)⁻¹ at a cell voltage of 0.5 V, for a reaction rate corresponding to 1 A, vs. 4 to 6 kWh (Nm³)⁻¹ for the water electrolysis process.

5. Conclusions

In this paper we have investigated the electro-oxidation of DMM at the Pt-Ru/C electrode of a DMFC hardware (used as a PEM electrolyzer) allowing us to generate clean hydrogen for low temperature fuel cells. The main conclusions reached in this work are the followings:

- the electro-oxidation of an organic compound, such as DMM, can be carried out at cell voltages ($U_{\text{cell}} \approx 0.5$ V), much lower than those encountered in water electrolysis ($U_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1.8$ to 2.0 V). This reduces by a factor of 3 to 4 the electrical energy, W_e , consumed in the electrochemical process, which is proportional to U_{cell} and which amounts about 1 kWh (Nm³)⁻¹ of dihydrogen for e.g. $U_{\text{cell}} \approx 0.48$ V at 800 mA (see Table 2), instead of 4 to 6 kWh (Nm³)⁻¹ for water electrolysis. These working conditions are the consequence of favorable thermodynamic data associated with the electro-oxidation of DMM under standard conditions ($\Delta G^0 = -$

5.6 kJ per mole of DMM) leading to $U^{\circ}_{\text{DMM}} \approx 0.00$ V compared to that of water ($U^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = 1.23$ V);

- however the energy efficiency ($\epsilon_{\text{cell}} \approx 30$ to 40 %) is lower than that of water electrolysis (≈ 60 to 70 %). It can be increased by decreasing the cell voltage at a given current intensity, i.e. by decreasing the anodic overvoltage by a suitable choice of the nature and structure of the catalyst used for the electro-oxidation reaction of DMM and by increasing the cell temperature;
- the quantity of hydrogen produced only depends on the current intensity I (according to the Faraday's law), regardless of the concentration of DMM and the electrolysis cell voltage, which is controlled by the cell temperature and the nature of the anode catalyst. Therefore to increase the rate of hydrogen production requires increasing the current intensity without increasing the cell voltage in order to keep the consumption of the electrical energy low (e.g. below $1 \text{ kWh (Nm}^3)^{-1}$ of hydrogen to be competitive with water electrolysis). This can be achieved by the suitable choice of the anode catalyst (e.g. Pt-Ru/C for the electro-oxidation of DMM) and by increasing the cell temperature, both effects leading to the electrocatalytic activation of the electro-oxidation reaction.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors greatly acknowledge the CNRS Research Grouping HySPàC (GDR n°3652), the European Membrane Institute of Montpellier (UMR CNRS n°5635) and the Chemistry Institute of the "Centre National de la Recherche Scientifique" (CNRS) for supporting this work.

REFERENCES

- [1] D. Stolten, *Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [2] K. E. Ayers, J. N. Renner, N. Danilovic, J. X. Wang, Y. Zhang, R. Maric, H. Yu, Pathways to ultra-low platinum group metal catalyst loading in proton exchange membrane electrolyzers, *Catalysis Today* 262 (2016) 121–132.
- [3] A. Marshall, S. Sunde, M. Tsytkin, R. Tunold, Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{TazO}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2320-2324.
- [4] V. Bambagioni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, F. Vizza, P.K. Shen, Self-Sustainable Production of Hydrogen, Chemicals and Energy from Renewable Alcohols by Electrocatalysis, *ChemSusChem* 3 (2010) 851-855.
- [5] Y.X. Chen, A. Lavacchi, H.A. Miller, M. Bevilacqua, J. Filippi, M. Innocenti, A. Marchionni, W. Oberhauser, L. Wang, F. Vizza, Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis, *Nature Communications*, 5:4036, DOI: 10.1038/ncomms5036.
- [6] C. Coutanceau, S. Baranton, Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview, *WIREs Energy Environ.* 5 (2016) 388-400.
- [7] W. L. Guo, L. Li, S. Tian, S. L. Liu, Y. P. Wu, Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions, *Int. J. Hydrogen energy* 36 (2011) 9415-9419.
- [8] C. Lamy, A. Devadas, M. Simoes, C. Coutanceau, Clean Hydrogen Production through the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid in a PEM Electrolysis Cell (PEMEC), *Electrochim. Acta* 60 (2012) 112-120.
- [9] S. R. Narayanan, W. Chun, B. Jeffries-Nakamura, T. I. Valdez, Hydrogen generation by electrolysis of aqueous organic solutions, US Patent 7056428 B2, June 6, 2006.
- [10] T. Take, K. Tsurutani, M. Umeda, Hydrogen production by methanol-water solution electrolysis, *J. Power Sources* 164 (2007) 9-16.
- [11] Z. Hu, M. Wu, Z. Wei, S. Song, P. K. Shen, Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis, *J. Power Sources* 166 (2007) 458-461.
- [12] G. Sasikumar, A. Muthumeenal, S.S. Pethaiah, N. Nachiappan, R. Balaji, Aqueous methanol electrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen energy* 33 (2008) 5905-5910.
- [13] C.R. Cloutier, D.P. Wilkinson, Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions, *Int. J. Hydrogen energy* 35 (2010) 3967-3984.

- [14] S. Uhm, H. Jeon, T.J. Kim, J. Lee, Clean hydrogen production from methanol-water solutions via power-saved electrolytic reforming process, *J. Power Sources* 198 (2012) 218-222.
- [15] C. Lamy, B. Guenot, M. Cretin, G. Pourcelly, Kinetics Analysis of the Electrocatalytic Oxidation of Methanol inside a DMFC working as a PEM Electrolysis Cell (PEMEC) to generate clean Hydrogen, *Electrochim. Acta* 177 (2015) 352–358.
- [16] B. Guenot, M. Cretin, C. Lamy, Clean Hydrogen Generation from the Electrocatalytic Oxidation of Methanol inside a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): effect of methanol concentration and working temperature, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 973–981.
- [17] A. Caravaca, F.M. Sapountzi, A. de Lucas-Consuegra, C. Molina-Mora, F. Dorado, J.L. Valverde, Electrochemical reforming of ethanol-water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9504-9513.
- [18] C. Lamy, T. Jaubert, S. Baranton, C. Coutanceau, Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). Effect of the nature and structure of the catalytic anode, *J. Power Sources* 245 (2014) 927-936.
- [19] A.T. Marshall, R.G. Haverkamp, Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4649-4654.
- [20] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, Electrochemical Valorisation of Glycerol, *ChemSusChem* 5 (2012) 2106 – 2124.
- [21] P. A. Selembo, J. M. Perez, W. A. Lloyd, B. E. Logan, High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5373-5381.
- [22] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas, *Catal. Reviews-Sci. and Engineer.* 44 (2002) 423-453.
- [23] J. Rezaian, N. P. Cheremisinoff, *Gasification Technologies*, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton FL (2005) Chap. 2, pp. 35-117.
- [24] C. Lamy, Operation of fuel cells with biomass resources (hydrogen and alcohols), in: P. Lens, C. Kennes, P. Le Cloirec, M. Deshusses (Eds.), *Waste gas treatment for resource recovery*, IWA Publishing, London (2006), Chap. 21, pp. 360-384.
- [25] C. R. Anthony, L. McElwee-White, Selective electrochemical oxidation of methanol to dimethoxymethane using Ru/Sn catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 113–117.

- [26] J. Gornay, X. Secordel, M. Capron, G. Tesquet, P. Fongarland, E. Payen¹, J.L. Dubois, F. Dumeignil, Direct Synthesis of 1,1-dimethoxymethane from Methanol by Minor Modification of the Formaldehyde Production Process over FeMo Catalysts, *Oil & Gas Science and Technology*, 65 (2010) 751-762.
- [27] N. Wakabayashi, K. Takeuchi, H. Uchida, M. Watanabe, Characterization of Methoxy Fuels for Direct Oxidation-Type Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1636-A1640.
- [28] G.K.S. Prakash, M.C. Smart, G.A. Olah, S.R. Narayanan, W. Chun, S. Surampudi, G. Halpert, Performance of dimethoxymethane and trimethoxymethane in liquid-feed direct oxidation fuel cells, *J. Power Sources* 173 (2007) 102–109.
- [29] R. Chetty, K. Scott, Dimethoxymethane and trimethoxymethane as alternative fuels for fuel cells, *J. Power Sources* 173 (2007) 166-171.
- [30] F. Vigier, C. Coutanceau, J.M. Léger, J.L. Dubois, Polyoxymethylenedimethylether ($\text{CH}_3\text{-O-}(\text{CH}_2\text{-O})_n\text{-CH}_3$) oxidation on Pt and Pt/Ru supported catalysts, *J. Power Sources* 175 (2008) 82–90.
- [31] Jin-Ho Kim, Yong-Mook Kang, Hae-Kyoung Kim, Air-breathing fuel cells fed with dimethoxymethane (DMM) vapor, *Electrochem. Comm.* 12 (2010) 1145–1148.
- [32] G. Kéranguéven, E. Sibert, F. Hahn, J.-M. Léger, Dimethoxymethane (DMM) electrooxidation on polycrystalline platinum electrode in acid media, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 165–172.
- [33] E. D. Rus, H. Wang, D. Wang, H. D. Abruña, A Mechanistic Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) and in situ Fourier Transform Infrared Investigation of Dimethoxymethane Electro-Oxidation at Platinum, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13293–13302.
- [34] C. Lamy, From Hydrogen Production by Water Electrolysis to its Utilization in a PEM Fuel Cell or in a Solid Oxide Fuel Cell: some considerations on the energy efficiencies, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 15415-15425.

2. Discussion, conclusions et perspectives

Les expériences d'électrolyse du méthanol et du diméthoxyméthane ont permis de vérifier la relation linéaire entre le volume d'hydrogène dégagé et la quantité d'électricité impliquée ΔQ qui est le produit de l'intensité imposée I et de la durée d'électrolyse Δt . Le volume d'hydrogène dégagé ne dépend pas de la température ni de la concentration en réactifs (Article 1 Figures 7 et 8 ; Article 3 Figure 8). En effet, le volume d'hydrogène produit pour une durée d'électrolyse donnée ne dépend que de l'intensité imposée à l'électrolyseur selon une relation linéaire, en accord avec la loi de Faraday :

$$\frac{dV_{H_2}}{dt} = V_{mol} \frac{dn_{H_2}}{dt} = V_{mol} \frac{I}{2F} \quad \Rightarrow \quad V_{H_2} = V_{mol} \frac{I \Delta t}{2F} = V_{mol} \frac{\Delta Q}{2F}$$

Il est donc important de noter que le volume d'hydrogène produit ne dépend que de l'intensité I et de la durée d'électrolyse Δt , tandis que l'énergie électrique consommée pour produire l'hydrogène ne dépend que de la tension de cellule.

L'augmentation de la température de fonctionnement conduit systématiquement à une diminution de la tension d'électrolyse (Article 1 Figure 6 ; Article 3 Figure 6). Ceci peut aisément s'expliquer par des phénomènes d'activation thermique favorisant la cinétique des réactions. En revanche, l'effet de la concentration, que ce soit en méthanol ou en diméthoxyméthane, n'a que très peu d'impact sur la tension de cellule (Article 2 Figure 9 ; Article 3 Figure 5). Nous pouvons en conclure que la concentration en réactif doit simplement être suffisante pour ne pas limiter l'apport de réactifs aux sites actifs de l'électrode.

Les courbes de polarisation ont été corrigées de la chute ohmique en imposant une valeur arbitraire de résistance R jusqu'à obtenir une relation linéaire entre $U - RI$ et $\ln(I)$. Des valeurs de l'ordre de l'ohm sont obtenues et conduisent à de très bons coefficients de corrélation pour le tracé des droites de Tafel (Article 2 Figure 11 ; Article 3 Figure 7). Cette résistance est peu dépendante de la concentration mais elle diminue sensiblement avec l'augmentation de la température de fonctionnement. Ceci peut s'expliquer par la meilleure conductivité ionique du Nafion à plus haute température. La spectrométrie d'impédance électrochimique a conduit à des résistances similaires et une évolution cohérente avec la température (Article 2 Figure 13). Notons que pour des intensités élevée (500 à 800 mA) la chute ohmique est responsable de près de la moitié de la tension de cellule. Les travaux visant à améliorer la conductivité ionique des membranes présentent donc un intérêt non négligeable pour réduire la consommation énergétique des électrolyseurs.

Le tracé des droites de Tafel a conduit à l'évaluation des pentes de Tafel permettant de calculer les coefficients αn , produit du coefficient de transfert de charge α par le nombre d'électrons n échangé lors de l'étape cinétiquement déterminante. Il est admis que n vaut 1 pour l'étude de la cinétique de l'oxydation du méthanol. Une valeur du coefficient de transfert de charge de l'ordre 0,6 a été obtenue, ce qui est cohérent avec la littérature [135]. Par ailleurs, l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante a été évaluée en traçant le logarithme de I en fonction de l'inverse de la température pour une tension de cellule corrigée donnée (Article 2 Figure 14). Des énergies d'activation de l'ordre de 50 à 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été obtenues par cette méthode et sont en accord avec la littérature [135]. Des analyses similaires sont possibles pour l'oxydation du diméthoxyméthane mais les chemins réactionnels pour l'oxydation de ce composé sont plus complexes que pour le méthanol. En effet, le diméthoxyméthane peut être oxydé en plusieurs composés intermédiaires : le méthanol, le formaldéhyde ou encore l'acide formique. Il est donc nécessaire d'identifier les produits d'oxydation avant de pouvoir exploiter les valeurs des coefficients αn . La spectrométrie Raman n'a pas permis d'identifier avec précision ces produits d'oxydation et une étude par HPLC couplée à la mesure d'indice de réfraction est envisagée.

Les rendements d'électrolyse ont été calculés. Ils varient de 40 à 50% selon la température pour le méthanol et de 30 à 40% pour le diméthoxyméthane. Ces valeurs sont inférieures à celles rencontrées pour l'électrolyse de l'eau qui sont généralement de 60 à 70%. En revanche, l'énergie électrique consommée pour la production d'hydrogène est bien inférieure : de 1 à 2 $\text{kWh}\cdot\text{Nm}^{-3}$ pour l'électrolyse du méthanol et du diméthoxyméthane contre 4 à 6 $\text{kWh}\cdot\text{Nm}^{-3}$ pour l'électrolyse de l'eau. En effet des densités de courant de 100 à 160 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont pu être atteintes pour des tensions de cellule inférieures à 1 V. Les rendements d'électrolyse inférieurs pour les composés organiques peuvent s'expliquer par une contribution plus importante de la chaleur $T\Delta S$ dans le calcul de l'énergie à apporter :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Par exemple, pour le méthanol, l'enthalpie libre ΔG vaut 9,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit seulement 7% de l'enthalpie ΔH qui vaut 131,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Chapitre 1). La chaleur est donc prépondérante devant l'énergie électrique ΔG à fournir. Or cette chaleur est principalement apportée par le milieu extérieur (température ambiante). Le raisonnement est le même pour le diméthoxyméthane. En revanche, pour l'oxydation de l'eau, l'enthalpie libre vaut 237,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit 83% de l'enthalpie qui vaut 285,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La part de l'énergie électrique ΔG à fournir est cette fois prépondérante par rapport à la chaleur. Ceci explique un rendement d'électrolyse plus faible mais une consommation d'énergie électrique moindre pour la fabrication d'hydrogène par reformage électrochimique de ces composés organiques.

Il a donc été possible de produire de l'hydrogène pur avec une consommation d'énergie électrique inférieure à l'électrolyse de l'eau en recourant à l'électrolyse de composés organiques tels que le méthanol ou le diméthoxyméthane. Cette solution n'est toutefois pas exempte de défauts. La membrane Nafion utilisée n'est pas parfaitement étanche à ce type de composés et les réactifs peuvent diffuser jusque dans le compartiment cathodique. Ceci ne pose pas de problème de sécurité comme nous pourrions le rencontrer dans le cas de l'électrolyse de l'eau avec un mélange H₂ / O₂. Les vapeurs de ces composés organiques peuvent être mélangées à l'hydrogène produit et réduire sa pureté. Mais il est relativement aisé de recondenser ces vapeurs et d'assurer la pureté de l'hydrogène qui est un atout considérable dans cette technique de production.

L'oxydation complète du méthanol et du diméthoxyméthane conduit à la libération de CO₂ tandis que l'électrolyse de l'eau génère de l'oxygène. Il est par conséquent impératif d'obtenir ces composés à partir de la biomasse pour éviter un bilan CO₂ positif. Ce dioxyde de carbone peut être récupéré et sa réduction électrochimique en acide formique ou en méthanol peut être envisagée.

Le volume d'hydrogène dégagé dépend uniquement de la quantité d'électricité impliquée et est indépendant du composé organique oxydé. L'approche présentée dans ce chapitre est donc valable pour d'autres composés organiques à condition de déterminer un catalyseur permettant de réaliser son oxydation de façon efficace avec de faibles surtensions. L'objectif est systématiquement de minimiser la tension de cellule pour réduire la consommation d'énergie électrique. Une approche originale est l'oxydation incomplète de composés organiques avec des catalyseurs adaptés. Par exemple, l'oxydation incomplète du glycérol n'émet pas de CO₂ et conduit à des produits d'oxydation à haute valeur ajoutée du côté anodique tout en produisant de l'hydrogène du côté cathodique.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse se concentrent sur deux aspects liés à l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. L'étude de sa conversion électrochimique dans les piles à combustibles régénératrices unitaires est un point clé pour la valorisation des sources d'énergie intermittentes. De plus, la diversification des moyens de production de l'hydrogène est nécessaire pour limiter l'usage des ressources fossiles qui sont encore majoritairement utilisées.

Les chapitres 3 et 4 se sont penchés sur l'aspect pile à combustible régénératrice unitaire. Dans le chapitre 3, une voie de synthèse hydrothermale a été proposée pour élaborer des nanomatériaux à base d'oxydes d'iridium et de ruthénium pour catalyser la génération d'oxygène par oxydation de l'eau. L'intérêt de cette voie de synthèse est le contrôle de la morphologie des particules synthétisées. Un plan d'expérience a permis de dégager les tendances générales de l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des oxydes de ruthénium préparés. Les propriétés électrochimiques sont fortement influencées par le degré d'hydratation des oxydes et un recuit sous air a été nécessaire pour réduire ce taux d'hydratation aux alentours de 10_{wt}% afin d'obtenir des matériaux performants et suffisamment stables à potentiel élevé. Différentes morphologies de particules ont été observées. De fines particules sphériques de 3 à 7 nm sont obtenues pour les températures de traitement hydrothermal élevées. La pression importante qui règne dans le réacteur favorise alors la création de germes par rapport à la croissance cristalline. Ces particules se sont révélées intéressantes pour une application en tant que catalyseur non supporté pour l'OER. D'autres particules, plus grosses et se présentant généralement sous la forme de nano-bâtonnets, ont été obtenues pour de plus faibles températures de traitement hydrothermal. Dans ce cas, la pression moindre dans le réacteur a limité la création de germes et ceci a favorisé la croissance cristalline conduisant à des particules de tailles plus importantes. Cette approche peut permettre d'envisager leur utilisation comme support de catalyseurs. En revanche, des optimisations sont nécessaires pour réduire la dispersion en taille des oxydes obtenus.

Afin de limiter la dissolution de l'oxyde de ruthénium en milieu acide et fortement oxydant, des oxydes mixtes à base de ruthénium et d'iridium ont été préparés avec une méthode hydrothermale similaire. L'ajout d'iridium a tendance à réduire les performances électrocatalytiques pour l'OER mais le catalyseur semble conserver ses propriétés catalytiques plus longtemps. Des AME de 5 cm² seront préparés afin de déterminer plus précisément l'effet de l'iridium sur les performances et la stabilité de l'électrode. Les oxydes seront déposés sur une plaque de titane métallique poreuse qui servira de collecteur de courant.

Pour aller plus loin dans l'optique d'utiliser ces oxydes comme support de catalyseurs, des oxydes mixtes incluant du titane peuvent être préparés par voie hydrothermale. L'oxyde de titane apporte

davantage de surface pour supporter des catalyseurs et les oxydes d'iridium et de ruthénium confèrent une conductivité électronique suffisante et des propriétés électrocatalytiques à l'oxyde mixte. Ceci permet d'avoir des supports plus volumineux et moins denses tout en respectant l'économie d'atomes pour les métaux nobles. Des essais non présentés dans ce manuscrit ont montré que la conductivité des particules décroît très rapidement en augmentant le ratio de titane. Une structure cœur-coquille avec un cœur en oxyde de titane et une coquille en oxyde d'iridium et de ruthénium est une piste intéressante réalisable par la voie hydrothermale.

Après avoir proposé une nouvelle méthode de synthèse de catalyseurs pour l'électrolyse de l'eau, le chapitre 4 s'est intéressé, dans un premier temps, à la synthèse de catalyseurs supportés à base de platine pour la réduction de l'oxygène. L'objet principal de ce chapitre était l'étude de supports non carbonés commerciaux afin de remplacer le carbone qui n'est pas stable aux potentiels de dégagement de l'oxygène et qui n'est pas viable pour la conception d'une URFC. La méthode « polyol » s'est avérée plus adaptée que la méthode water in oil pour disséminer le colloïde de platine métallique sur ces supports céramiques. Le nitrure de titane présente habituellement une conductivité de type métallique, mais il s'est révélé bien trop résistif sous forme de solide divisé. Ceci est extrêmement pénalisant pour les propriétés électrochimiques du platine dispersé sur ce type de support. Le carbonitrure de titane a fait preuve d'une conductivité tout à fait satisfaisante mais son oxydation irréversible aux alentours de 1 V vs ERH l'exclut d'une possible utilisation dans les URFC. Les autres supports à base de titane envisageables sont les oxydes de titane, mais ils ne sont naturellement pas conducteurs. La présence de titane au degré d'oxydation +III rend l'oxyde conducteur. Ceci peut être obtenu par dopage, notamment par le niobium, ou dans le cas de lacunes en oxygène pour l'oxyde sous-stœchiométrique. En revanche, ces deux approches ne sont pas viables en milieu très oxydant : les lacunes en oxygène sont comblées et le dopant a tendance à migrer dans la structure cristalline, menant dans les deux cas à une perte de conductivité du support. Les essais sur l'ATO (Antimony Tin Oxide – SnO₂ dopé Sb) commercial, non présentés dans ce manuscrit, se sont également révélés décevants. Les matériaux commerciaux, initialement privilégiés pour un développement technologique rapide, ne s'avèrent pas adaptés pour la fonction de support de catalyseur désirée. La synthèse de matériaux sur mesure doit donc être envisagée. Des particules de nitrure de titane ont été élaborées par nitruration d'oxydes de titane nanostructurés obtenus par voie hydrothermale. Cette première approche, non présentée dans ce manuscrit, doit cependant être approfondie pour optimiser la conductivité et la stabilité des particules.

Le deuxième objectif du chapitre 4 est l'élaboration d'un catalyseur bifonctionnel pour une électrode à oxygène d'une URFC. Les oxydes présentés dans le chapitre 3 apportent la première fonction : la catalyse de l'OER. La catalyse de l'ORR est assurée par le platine. Dans un premier temps, les

catalyseurs Pt/TiN ont été mélangés aux oxydes de ruthénium. Nous avons alors montré que l'ajout de l'oxyde de ruthénium assure la conductivité électronique dans l'ensemble de la couche catalytique par un phénomène de percolation. Ceci se traduit par des performances catalytiques pour l'ORR bien meilleures que pour le Pt/TiN seul. L'OER est effectivement catalysée par RuO₂ et nous avons donc obtenu un catalyseur bifonctionnel. En revanche le platine supporté sur carbone Vulcan, qui est le catalyseur de référence pour l'ORR, est plus efficace. Une autre approche consiste à supporter le platine sur les oxydes de ruthénium et d'iridium. Les oxydes utilisés ne disposaient pas d'une taille adaptée pour cette application et ceci a conduit à une mauvaise utilisation du platine et à une efficacité catalytique plus faible par rapport au platine supporté sur carbone Vulcan XC72. La catalyse de l'OER n'est pas affectée. Suite à ces deux approches, il apparaît clairement que les limitations proviennent principalement du catalyseur de l'ORR. La réversibilité de l'électrode peut également être remise en question : après une étape d'électrolyse, la réduction de l'oxygène débute avec une surtension plus importante. Le platine est fortement oxydé à potentiel élevé pendant l'électrolyse et la réduction de l'oxygène n'est pas possible tant que cette couche d'oxyde superficielle n'a pas été réduite. Le ratio entre le platine et les oxydes de ruthénium et d'iridium n'a pas encore été étudié et cette partie requiert donc de nombreuses optimisations.

L'élaboration d'une électrode bifonctionnelle à oxygène est problématique. Le catalyseur supporte difficilement plusieurs cycles et nous n'avons pas abordé les difficultés liées à la gestion de l'eau dans l'électrode. D'importants efforts de recherche sont nécessaires pour rendre les piles à combustible régénératrices unitaires viables. A ce jour, la valorisation des sources d'énergie intermittentes via l'hydrogène se fait à l'aide d'une pile à combustible régénératrice disposant de deux stacks distincts : un module d'électrolyse et un module de pile à combustible. C'est le cas par exemple de la plateforme MYRTE, installée en Corse, où le couplage entre l'énergie solaire et le stockage de l'énergie via le vecteur hydrogène est expérimenté. Une part de l'énergie générée par le parc photovoltaïque est envoyée sur le réseau électrique pour répondre à la demande. Le reste sert à alimenter un électrolyseur alimenté en eau. L'hydrogène et l'oxygène produits sont stockés. Lorsque l'énergie fournie par le parc photovoltaïque est insuffisante, les gaz stockés alimentent une pile à combustible qui génère de l'électricité. Ce procédé est fonctionnel, les technologies des piles à combustible et des électrolyseurs sont matures. Mais ce dispositif est encombrant et les deux stacks doivent être entretenus, ce qui multiplie les risques de pannes et les coûts. Le développement d'un stack unique et réversible est donc très important pour faciliter le déploiement de ces technologies. L'intégration de l'URFC dans les systèmes de cogénération de l'énergie est également très prometteuse pour valoriser la chaleur émise par le stack et augmenter son rendement énergétique global. L'équipement de collectivités, voire même de particuliers avec une installation similaire, à l'échelle adaptée, permettrait

d'accentuer la décentralisation de la production d'énergie et l'indépendance par rapport au réseau électrique.

Au travers des chapitres 3 et 4, nous avons travaillé sur la complémentarité de l'hydrogène avec les sources d'énergie intermittentes. Le chapitre 5 se concentre davantage sur la production de l'hydrogène et propose une alternative à l'électrolyse de l'eau qui n'est actuellement pas compétitive avec le vaporeformage du méthane. En effet, la demande en hydrogène augmente suite à la multiplication des utilisations de la pile à combustible, notamment pour les applications mobiles comme les véhicules à hydrogène dont la commercialisation a récemment débuté. Seule l'électrolyse reposant sur la technologie PEM permet la génération d'hydrogène avec une pureté acceptable pour alimenter les piles à combustible à basse température. Le principal inconvénient de l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène est la tension de cellule élevée qui engendre une consommation d'énergie électrique importante. Les travaux publiés sur l'électrolyse du méthanol et du diméthoxyméthane réalisée dans une DMFC commerciale ont mis en évidence des tensions de cellule bien inférieures à celles généralement observées pour l'électrolyse de l'eau. Ceci s'explique par des considérations thermodynamiques favorables et l'utilisation d'un catalyseur adapté qui permet de réduire la surtension anodique. Il est cependant nécessaire de s'assurer de la provenance des composés organiques consommés. Ils doivent être idéalement issus de la biomasse pour ne pas générer un bilan carbone positif. Une autre approche consiste à réaliser l'oxydation partielle de déchets de l'industrie chimie comme le glycérol. Ceci conduit à l'obtention de produits d'oxydation à valeur ajoutée en parallèle de la production d'hydrogène.

Références bibliographiques

- [1] DAEDALUS or Science and the Future, A paper read to the Heretics, Cambridge, on February 4th, 1923 by J. B. S. Haldane.
- [2] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 12 (2008) 553-563.
- [3] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1160-1190.
- [4] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, Biomass-based hydrogen production: A review and analysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8799-8817.
- [5] D.R. O'Keefe, J.H. Norman, D.G. Williamson, Catalysis research in thermochemical watersplitting processes, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 22 (1980) 325-369.
- [6] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 29 (2014) 573-588.
- [7] I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects, *J. Appl. Electrochem* 38 (2008) 1177-1194.
- [8] K. Mazloomi, C. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 3024-3033.
- [9] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1121-1140.
- [10] A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott, Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 3358-3372.
- [11] J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Volume 2, Electrochemical Processing.* New York, Plenum Press, 1981.
- [12] A. Ursua, Hydrogen production with alkaline electrolyzers: Electrochemical modeling, electric power supplies and integration with renewable energies, Ph.D. dissertation, Dept. Electric. Electron. Eng., Public Univ. Navarra, Pamplona, Spain, 2010.
- [13] K. Rajeshwar, R. McConnell, S. Licht, *Solar Hydrogen Generation. Toward A Renewable Energy Future.* New York, Springer-Verlag, 2008.
- [14] E. Mayousse, Production d'hydrogène, Développement et étude de composants optimisés pour l'électrolyse PEM, in: Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2010.
- [15] Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (Mémento de l'Hydrogène), in AFHYPAC: Association française pour l'hydrogène et les piles à combustibles, 2013.
- [16] M. Zahid, J. Schefold, A. Brisse, High-temperature water electrolysis using planar solid oxide fuel cell technology, A review, in "Hydrogen and Fuel Cells", D. Stolten, Ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag, 2010, pp. 227–242.
- [17] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5375–5382.

- [18] G.D. Berry, Hydrogen production, in "Encyclopedia of Energy", vol. 3. San Diego, CA, Elsevier/Academic Press, 2004, pp. 253–265.
- [19] H.S. Hong, U.S. Chae, S.T. Choo, K.S. Lee, Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying, *J. Power Sources* 149(2005) 84–89.
- [20] C. Yang, A. Coffin, F. Chen, High temperature solid oxide electrolysis cell employing porous structured $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_3$ with enhanced oxygen electrode performance, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3221–3226.
- [21] R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam, *Nucl. Eng. Des.* 233 (2004) 363–375.
- [22] S.A. Grigoriev, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 171–175.
- [23] P. Millet, D. Dragoë, S. Grigoriev, V. Fateev, C. Etievant, GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4974–4982.
- [24] H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, N. Wakabayashi, Solid polymer electrolyte water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 7 (2006) 397–403.
- [25] L. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. Chichester, U.K., Wiley, 2003.
- [26] Proton OnSite, <http://www.protononsite.com>
- [27] M. Santarelli, P. Medina, M. Cali, Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2519–2530.
- [28] F. Barbir, PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Solar Energy* 78 (2005) 661–669.
- [29] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4901-4934.
- [30] P. Millet, *Électrolyseurs de l'eau à membrane acide*, Techniques de l'ingénieur, 2007.
- [31] C. Lamy, J.M. Léger, Les piles à combustible : application au véhicule électrique, *J. Phys. IV* 4 (1994) 253-281.
- [32] C. Lamy, D.J. Jones, C. Coutanceau, P. Brault, S. Martemianov, Y. Bultel, Do not forget the electrochemical characteristics of the membrane electrode assembly when designing a Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10406-10423.
- [33] T.R. Ralph, M.P. Hogarth, Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, *Platinum Metals Rev.* 46 (2002) 117-135.
- [34] J. Petterson, B. Ramsey, D. Harrison, A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 157 (2006) 28–34.
- [35] M. Gabbasa, K. Sopian, A. Fudholi, N. Asim, A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 17765-17778.

- [36] S.A. Grigoriev, P. Millet, K.A. Dzhus, H. Middleton, T.O. Saetre, V.N. Fateev, Design and characterization of bi-functional electrocatalytic layers for application in PEM unitized regenerative fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5070–5076.
- [37] S.A. Grigoriev, P. Millet, V.I. Poremsky, V.N. Fateev, Development and preliminary testing of a unitized regenerative fuel cell based on PEM technology, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 4164–4168.
- [38] X.L. Zhuo, S. Sui, J.L. Zhang, Electrode structure optimization combined with water feeding modes for Bi-Functional Unitized Regenerative Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4792–4797.
- [39] W.H. Lee, H. Kim, Optimization of Electrode Structure to Suppress Electrochemical Carbon Corrosion of Gas Diffusion Layer for Unitized Regenerative Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 729–733.
- [40] S.Y. Huang, P. Ganesan, H.Y. Jung, B.N. Popov, Development of supported bifunctional oxygen electrocatalysts and corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell applications, *J. Power Sources* 198 (2012) 23–29.
- [41] T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 112 (2002) 583–587.
- [42] S. Zhigang, Y. Baolian, H. Ming, Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for 'unitized' proton exchange membrane regenerative fuel cell, *J. Power Sources* 79 (1999) 82–85.
- [43] T. Ioroi, T. Oku, K. Yasuda, N. Kumagai, Y. Miyazaki, Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 124 (2003) 385–389.
- [44] H. Ito, K. Abe, M. Ishida, C.M. Hwang, A. Nakano, Effect of through-plane polytetrafluoroethylene distribution in a gas diffusion layer on a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 16556–16565.
- [45] S.D. Yim, W.Y. Lee, Y.G. Yoon, Y.J. Sohn, G.G. Park, T.H. Yang, C.S. Kim, Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 713–718.
- [46] M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 355–363.
- [47] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading, *J. Power Sources* 132 (2004) 11–17.
- [48] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.* 88 (2009) 1–24.
- [49] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review, *J. Power Sources* 208 (2012) 96–119.
- [50] F.C. Walsh, R.G.A. Wills, The continuing development of Magneli phase titanium sub-oxides and Ebonex (R) electrodes, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6342–6351.
- [51] C.H. Yao, F. Li, X. Li, D.G. Xia, Fiber-like nanostructured Ti_4O_7 used as durable fuel cell catalyst support in oxygen reduction catalysis, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16560–16565.
- [52] J.R. Smith, F.C. Walsh, R.L. Clarke, Reviews in applied electrochemistry. Number 50 - Electrodes based on Magneli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex (R) materials, *J Appl Electrochem* 28 (1998) 1021–1033.

- [53] P. Krishnan, S.G. Advani, A.K. Prasad, Magneli phase Ti_nO_{2n-1} as corrosion-resistant PEM fuel cell catalyst support, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2515-2521.
- [54] O. Kasian, T. Luk'yanenko, A. Velichenko, R. Amadelli, Electrochemical Behavior of Platinized Ebonex (R) Electrodes, *Int J Electrochem. Sci.* 7 (2012) 7915-7926.
- [55] A.B. Velichenko, O.I. Kasian, T.V. Luk'yanenko, R. Amadelli, P.Y. Demchenko, R.E. Gladyshevskii, Physicochemical properties and electrochemical behavior of Ebonex/Pt-based materials, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 49 (2013) 705-711.
- [56] T. Ioroi, T. Akita, M. Asahi, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda, Platinum-titanium alloy catalysts on a Magneli-phase titanium oxide support for improved durability in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Power Sources* 223 (2013) 183-189.
- [57] T. Ioroi, H. Senoh, S.I. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda, Stability of corrosion-resistant magneli-phase Ti_4O_7 -supported PEMFC catalysts at high potentials, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 321-326.
- [58] R. Phillips, A. O'Toole, X.L. He, R. Hansen, R. Geer, E. Eisenbraun, Processing and functionalization of conductive substoichiometric TiO_2 catalyst supports for PEM fuel cell applications, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 461-467.
- [59] R. Phillips, P. Hansen, E. Eisenbraun, Atomic layer deposition fabricated substoichiometric TiO_x nanorods as fuel cell catalyst supports, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30 (2012).
- [60] R. Hansen, R. Phillips, E. Eisenbraun, Substoichiometric TiO_2 Thin Films as a Support Catalyst for Hydrogen Fuel Cells, in "Nanostructured Materials for Energy Storage and Conversion", K. Zaghbi, W. Chiu, V. Ramani, B.Y. Liaw, C. Julien, W. Mustain, W. VanSchalkwijk, Eds. Electrochemical Soc. Inc: Pennington, 2011, Vol. 35, pp 17-24.
- [61] G.Y. Chen, S.R. Bare, T.E. Mallouk, Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 1092-1099.
- [62] K. Senevirathne, R. Hui, S. Campbell, S.Y. Ye, J.J. Zhang, Electrocatalytic activity and durability of Pt/ NbO_2 and Pt/ Ti_4O_7 nanofibers for PEM fuel cell oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta* 59 (2012) 538-547.
- [63] X.T. Liu, X. Wu, K. Scott, Study of niobium and tantalum doped titania-supported Pt electrocatalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reactions, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3891-3898.
- [64] A. Bauer, L. Chevallier, R. Hui, S. Cavaliere, J.J. Zhang, D.J. Jones, J. Roziere, Synthesis and characterization of Nb- TiO_2 mesoporous microsphere and nanofiber supported Pt catalysts for high temperature PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* 77 (2012) 1-7.
- [65] S. Cavaliere, S. Subianto, L. Chevallier, D.J. Jones, J. Roziere, Single step elaboration of size-tuned Pt loaded titania nanofibres, *Chemical Communications* 47 (2011) 6834-6836.
- [66] L. Chevallier, A. Bauer, S. Cavaliere, R. Hui, J. Roziere, D.J. Jones, Mesoporous Nanostructured Nb-Doped Titanium Dioxide Microsphere Catalyst Supports for PEM Fuel Cell Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 1752-1759.
- [67] H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler, Ex Situ and In Situ Stability of Platinum Supported on Niobium-Doped Titania for PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009,) 1232-1237.

- [68] M. De Koninck, P. Manseau, B. Marsan, Preparation and characterization of Nb-doped TiO₂ nanoparticles used as a conductive support for bifunctional CuCo₂O₄ electrocatalyst, *J. Electroanal. Chem.* 611 (2007) 67-79.
- [69] N.R. Elezovic, B.M. Babic, L. Gajic-Krstajic, V. Radmilovic, N.V. Krstajic, L.J. Vracar, Synthesis, characterization and electrocatalytical behavior of Nb-TiO₂/Pt nanocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 195 (2010) 3961-3968.
- [70] S.Y. Huang, P. Ganesan, B.N. Popov, Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Appl. Catal. B-Environ.* 96 (2010) 224-231.
- [71] T.B. Do, M. Cai, M.S. Ruthkosky, T.E. Moylan, Niobium-doped titanium oxide for fuel cell application, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8013-8017.
- [72] S. Siracusano, A. Stassi, E. Modica, V. Baglio, A.S. Arico, Preparation and characterisation of Ti oxide based catalyst supports for low temperature fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11600-11608.
- [73] B. Avasarala, T. Murray, W.Z. Li, P. Haldar, Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1803-1805.
- [74] B. Avasarala, P. Haldar, Durability and degradation mechanism of titanium nitride based electrocatalysts for PEM (proton exchange membrane) fuel cell applications, *Energy* 57 (2013) 545-553.
- [75] K. Kakinuma, Y. Wakasugi, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, Preparation of titanium nitride-supported platinum catalysts with well controlled morphology and their properties relevant to polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 77 (2012) 279-284.
- [76] K. Kakinuma, Y. Wakasugi, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe, Electrochemical Activity and Durability of Platinum Catalysts Supported on Nanometer-Size Titanium Nitride Particles for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochemistry* 79 (2011) 399-403.
- [77] R. Kumar, S. Pasupathi, B.G. Pollet, K. Scott, Nafion-stabilised platinum nanoparticles supported on titanium nitride: An efficient and durable electrocatalyst for phosphoric acid based polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 109 (2013,) 365-369.
- [78] Y.H. Xiao, G.H. Zhan, Z.G. Fu, Z.C. Pan, C.M. Xiao, S.K. Wu, C. Chen, G.H. Hu, Z.G. Wei, Robust non-carbon titanium nitride nanotubes supported Pt catalyst with enhanced catalytic activity and durability for methanol oxidation reaction, *Electrochimica Acta* 141 (2014) 279-285.
- [79] M.H. Yang, Z.M. Cui, F.J. DiSalvo, Mesoporous titanium nitride supported Pt nanoparticles as high performance catalysts for methanol electrooxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 1088-1092.
- [80] H. Shintani, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe, M. Uchida, Performance of practical-sized membrane-electrode assemblies using titanium nitride-supported platinum catalysts mixed with acetylene black as the cathode catalyst layer, *J. Power Sources* 280 (2015) 593-599.
- [81] S. Yang, D.Y. Chung, Y.J. Tak, J. Kim, H. Han, J.S. Yu, A. Soon, Y.E. Sung, H. Lee, Electronic structure modification of platinum on titanium nitride resulting in enhanced catalytic activity and durability for oxygen reduction and formic acid oxidation, *Appl. Catal. B-Environ.* 174 (2015) 35-42.

- [82] M. Roca-Ayats, G. Garcia, J.L. Galante, M.A. Pena, M.V. Martinez-Huerta, Electrocatalytic stability of Ti based-supported Pt₃Ir nanoparticles for unitized regenerative fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5477-5484.
- [83] R.Q. Zhang, C.E. Kim, B.D. Yu, C. Stampfl, A. Soon, Mitigation of CO poisoning on functionalized Pt-TiN surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19450-19456.
- [84] M. Roca-Ayats, G. Garcia, M.A. Pena, M.V. Martinez-Huerta, Titanium carbide and carbonitride electrocatalyst supports: modifying Pt-Ti interface properties by electrochemical potential cycling, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18786-18790.
- [85] M. Roca-Ayats, E. Herreros, G. Garcia, M.A. Pena, M.V. Martinez-Huerta, Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride, *Appl. Catal. B-Environ.* 183 (2016) 53-60.
- [86] M. Chiwata, K. Kakinuma, M. Wakisaka, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, H. Uchida, Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Titanium Carbide, *Catalysts* 5 (2015) 966-980.
- [87] R.E. Fuentes, H.R. Colon-Mercado, M.J. Martinez-Rodriguez, Pt-Ir/TiC Electrocatalysts for PEM Fuel Cell/Electrolyzer Process, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 77-82.
- [88] A. Ignaszak, C.J. Song, W.M. Zhu, J.J. Zhang, A. Bauer, R. Baker, V. Neburchilov, S.Y. Ye, S. Campbell, Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC@TiO₂ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* 69 (2012) 397-405.
- [89] S. Sui, L.R. Ma, Y.C. Zhai, TiC supported Pt-Ir electrocatalyst prepared by a plasma process for the oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 5416-5422.
- [90] G.F. Cui, P.K. Shen, H. Meng, J. Zhao, G. Wu, Tungsten carbide as supports for Pt electrocatalysts with improved CO tolerance in methanol oxidation, *J. Power Sources* 196 (2011) 6125-6130.
- [91] A.T. Marshall, R.G. Haverkamp, Electrocatalytic activity of IrO₂-RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1978-1984.
- [92] J.C. Cruz, S. Rivas, D. Beltran, Y. Meas, R. Ornelas, G. Osorio-Monreal, L. Ortiz-Frade, J. Ledesma-Garcia, L.G. Arriaga, Synthesis and evaluation of ATO as a support for Pt-IrO₂ in a unitized regenerative fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 13522-13528.
- [93] A. Patru, A. Rabis, S.E. Temmel, R. Kotz, T.J. Schmidt, Pt/IrO₂ TiO₂ cathode catalyst for low temperature polymer electrolyte fuel cell Application in MEAs, performance and stability issues, *Catal. Today* 262 (2016) 161-169.
- [94] T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 112 (2002) 583-587.
- [95] S. Zhigang, Y. Baolian, H. Ming, Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for unitized proton exchange membrane regenerative fuel cell, *J. Power Sources* 79 (1999) 82-85.
- [96] T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto, H. Takenaka, Iridium Oxide/Platinum Electrocatalysts for Unitized Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2018-2022.
- [97] H. Lee, J. Kim, J. Park, Y. Joe, T. Lee, Performance of polypyrrole-impregnated composite electrode for unitized regenerative fuel cell, *J. Power Sources* 131 (2004) 188-193.

- [98] G. Chen, D.A. Delafuente, S. Sarangapani, T.E. Mallouk, Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction — water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells, *Catal. Today* 67 (2001) 341–355.
- [99] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3945–3952.
- [100] A. Marshall, B. Borresen, G. Hagen, R. Tunold, M. Tsytkin, Proceedings of the First European Hydrogen Energy Conference, Grenoble, France, 2003.
- [101] M.H. Shao, Q.W. Chang, J.P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594-3657.
- [102] Y.T. Liang, S.P. Lin, C.W. Liu, S.R. Chung, T.Y. Chen, J.H. Wang, K.W. Wang, The Performance and Stability of the Oxygen Reduction Reaction on Pt–M (M= Pd, Ag and Au) Nanorods: An Experimental and Computational Study, *Chem. Commun.* 51 (2015) 6605-6608.
- [103] S. Zhang, X. Zhang, G. Jiang, H. Zhu, S. Guo, D. Su, G. Lu, S. Sun, Tuning Nanoparticle Structure and Surface Strain for Catalysis Optimization, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7734-7739.
- [104] K. Jayasayee, J.R. Van Veen, T.G. Manivasagam, S. Celebi, E.J. Hensen, F.A. De Bruijn, Oxygen Reduction Reaction (ORR) Activity and Durability of Carbon Supported PtM (Co, Ni, Cu) Alloys: Influence of Particle Size and Non-Noble, Metals Appl. Catal., B 111 (2012) 515-526.
- [105] M.H. Miles, E.A. Klaus, B.P. Gunn, J.R. Locker, W.E. Serafin, S. Srinivasan, The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 521-526.
- [106] S. Trasatti, Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1503-1512.
- [107] C. Angelinetta, S. Trasatti, L.D. Atanasoska, R.T. Atanasoski, Surface properties of RuO₂+IrO₂ mixed oxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 214 (1986) 535-546.
- [108] T. Audichon, T.W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K.B. Kokoh, IrO₂ Coated on RuO₂ as Efficient and Stable Electroactive Nanocatalysts for Electrochemical Water Splitting, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 2562-2573.
- [109] S. Park, Y.Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9331-9344.
- [110] E. Antolini, Iridium As Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells, *ACS Catal.* 4 (2014) 1426-1440.
- [111] A.T. Marshall, S. Sunde, A. Tsytkin, R. Tunold, Performance of a PEM water electrolysis cell using Ir_xRu_yTa_zO₂ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2320-2324.
- [112] J.B. Cheng, H.M. Zhang, G.B. Chen, Y.N. Zhang, Study of Ir_xRu_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6250-6256.
- [113] Y.F. Wang, D.Y.C. Leung, J. Xuan, H.Z. Wang, A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 65 (2016) 961-977.

- [114] G. Chen, D.A. Delafuente, S. Sarangapani, T.E. Mallouk, Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction — water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells, *Catal. Today* 67 (2001) 341–355.
- [115] S. Rivas, L.G. Arriaga, L. Morales, A.M. Fernandez, Evaluation of Pt-Ru-Ir as Bifunctional Electrocatalysts for the Oxygen Electrode in a Unitized Regenerative Fuel Cell, *Int J Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3601-3609.
- [116] S.D. Yim, W.Y. Lee, Y.G. Yoon, Y.J. Sohn, G.G. Park, T.H. Yang, C.S. Kim, Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 713-718.
- [117] S.D. Yim, G.G. Park, Y.J. Sohn, W.Y. Lee, Y.G. Yoon, T.H. Yang, S. Um, S.P. Yu, C.S. Kim, Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1345-1350.
- [118] Y. Takasu, N. Yoshinaga, W. Sugimoto, Oxygen reduction behavior of RuO₂/Ti, IrO₂/Ti and IrM (M : Ru, Mo, W, V) O_x/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 668-672.
- [119] G. Zhang, Z.G. Shao, W.T. Lu, G.F. Li, F.Q. Liu, B.L. Yi, One-pot synthesis of Ir@Pt nanodendrites as highly active bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution in acidic medium, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 145-148.
- [120] S.Y. Huang, P. Ganesan, H.Y. Jung, B.N. Popov, Development of supported bifunctional oxygen electrocatalysts and corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell applications, *J. Power Sources* 198 (2012) 23-29.
- [121] Y.N. Zhang, H.M. Zhang, Y.W. Ma, J.B. Cheng, H.X. Zhong, S.D. Song, H.P. Ma, A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell, *J. Power Sources* 195 (2010) 142-145.
- [122] F.D. Kong, S. Zhang, G.P. Yin, N. Zhang, Z.B. Wang, C.Y. Du, Pt/porous-IrO₂ nanocomposite as promising electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell, *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 63-66.
- [123] L. Swette, A. LaConti, S.A. McCatty, Proton-exchange membrane regenerative fuel cells, *J. Power Sources* 47 (1994) 343–351.
- [124] S. Zhigang, Y. Baolian, H. Ming, Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for 'unitized' proton exchange membrane regenerative fuel cell, *J. Power Sources* 79 (1999) 82–85.
- [125] T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto, H. Takenaka, Iridium Oxide/Platinum Electrocatalysts for Unitized Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2018–2022.
- [126] V. Bambagioni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, F. Vizza, P.K. Shen, Self-Sustainable Production of Hydrogen, Chemicals and Energy from Renewable Alcohols by Electrocatalysis, *ChemSusChem* 3 (2010) 851-855.
- [127] Y.X. Chen, A. Lavacchi, H.A. Miller, M. Bevilacqua, J. Filippi, M. Innocenti, A. Marchionni, W. Oberhauser, L. Wang, F. Vizza, Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis, *Nature Communications*, 5 (2014) 4036.
- [128] C. Coutanceau, S. Baranton, Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview, *WIREs Energy Environ.* 5 (2016) 388-400.

- [129] W. L. Guo, L. Li, S. Tian, S. L. Liu, Y. P. Wu, Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 9415-9419.
- [130] C. Lamy, A. Devadas, M. Simoes, C. Coutanceau, Clean Hydrogen Production through the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid in a PEM Electrolysis Cell (PEMEC), *Electrochim. Acta* 60 (2012) 112-120.
- [131] S. R. Narayanan, W. Chun, B. Jeffries-Nakamura, T. I. Valdez, Hydrogen generation by electrolysis of aqueous organic solutions, US Patent 7056428 B2, June 6, 2006.
- [132] T. Take, K. Tsurutani, M. Umeda, Hydrogen production by methanol-water solution electrolysis, *J. Power Sources* 164 (2007) 9-16.
- [133] Z. Hu, M. Wu, Z. Wei, S. Song, P. K. Shen, Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis, *J. Power Sources* 166 (2007) 458-461.
- [134] G. Sasikumar, A. Muthumeenal, S.S. Pethaiah, N. Nachiappan, R. Balaji, Aqueous methanol electrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5905-5910.
- [135] C.R. Cloutier, D.P. Wilkinson, Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3967-3984.
- [136] S. Uhm, H. Jeon, T.J. Kim, J. Lee, Clean hydrogen production from methanol-water solutions via power-saved electrolytic reforming process, *J. Power Sources* 198 (2012) 218-222.
- [137] C. Lamy, B. Guenot, M. Cretin, G. Pourcelly, Kinetics Analysis of the Electrocatalytic Oxidation of Methanol inside a DMFC working as a PEM Electrolysis Cell (PEMEC) to generate clean Hydrogen, *Electrochim. Acta* 177 (2015) 352-358.
- [138] B. Guenot, M. Cretin, C. Lamy, Clean Hydrogen Generation from the Electrocatalytic Oxidation of Methanol inside a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): effect of methanol concentration and working temperature, *J Appl Electrochem* 45 (2015) 973-981.
- [139] A. Caravaca, F.M. Sapountzi, A. de Lucas-Consuegra, C. Molina-Mora, F. Dorado, J.L. Valverde, Electrochemical reforming of ethanol-water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9504-9513.
- [140] C. Lamy, T. Jaubert, S. Baranton, C. Coutanceau, Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). Effect of the nature and structure of the catalytic anode, *J. Power Sources* 245 (2014) 927-936.
- [141] A.T. Marshall, R.G. Haverkamp, Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions in a PEM electrolysis cell, *Int. J Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4649-4654.
- [142] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, Electrochemical Valorisation of Glycerol, *ChemSusChem* 5 (2012) 2106-2124.
- [143] P. A. Selembo, J. M. Perez, W. A. Lloyd, B. E. Logan, High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5373-5381.
- [144] J. Rezaian, N.P. Cheremisinoff, *Gasification Technologies*, Taylor & Francis CRC Press, Boca Raton FL (2005) Chap. 2, pp. 35-117.

- [145] C. Lamy, Operation of fuel cells with biomass resources (hydrogen and alcohols), in "Waste gas treatment for resource recovery", P. Lens, C. Kennes, P. Le Cloirec, M. Deshusses, Eds, IWA Publishing, London (2006), Chap. 21, pp. 360-384.
- [146] J. Gornay, X. Secordel, M. Capron, G. Tesquet, P. Fongarland, E. Payen, J.L. Dubois, F. Dumeignil, Direct Synthesis of 1,1-dimethoxymethane from Methanol by Minor Modification of the Formaldehyde Production Process over FeMo Catalysts, *Oil & Gas Science and Technology* 65 (2010) 751-762.
- [147] C.R. Anthony, L. McElwee-White, Selective electrochemical oxidation of methanol to dimethoxymethane using Ru/Sn catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 113-117.
- [148] N. Wakabayashi, K. Takeuchi, H. Uchid, M. Watanabe, Characterization of Methoxy Fuels for Direct Oxidation-Type Fuel Cell, *J Electrochem. Soc.* 151 (2004) 1636-1640.
- [149] G.K.S. Prakash, M.C. Smart, G.A. Olah, S.R. Narayanan, W. Chun, S. Surampudi, G. Halpert, Performance of dimethoxymethane and trimethoxymethane in liquid-feed direct oxidation fuel cells, *J. Power Sources* 173 (2007) 102-109.
- [150] R. Chetty, K. Scott, Dimethoxymethane and trimethoxymethane as alternative fuels for fuel cells, *J. Power Sources* 173 (2007) 166-171.
- [151] F. Vigier, C. Coutanceau, J.M. Léger, J.L. Dubois, Polyoxymethylenedimethylether ($\text{CH}_3\text{-O-}(\text{CH}_2\text{-O})_n\text{-CH}_3$) oxidation on Pt and Pt/Ru supported catalysts, *J. Power Sources* 175 (2008) 82-90.
- [152] J.H. Kim, Y.M. Kang, H.K. Kim, Air-breathing fuel cells fed with dimethoxymethane (DMM) vapor, *Electrochem. Comm.* 12 (2010) 1145-1148.
- [153] L. Dubau, C. Coutanceau, E. Garnier, J.M. Léger, C. Lamy, Electrooxidation of methanol at platinum-ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: Atomic composition and temperature effects, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 419-429.
- [154] S. Brimaud, C. Coutanceau, E. Garnier, J.M. Léger, F. Gérard, S. Pronier, M. Leoni, Influence of surfactant removal by chemical or thermal methods on structure and electroactivity of Pt/C catalysts prepared by water-in-oil microemulsion, *J. Electroanal. Chem.* 602 (2007) 226-236.
- [155] S. Lankiang, M. Chiwata, S. Baranton, H. Uchida, C. Coutanceau, Oxygen reduction reaction at binary and ternary nanocatalysts based on Pt, Pd and Au, *Electrochim. Acta.* 182 (2015) 131-142.
- [156] E. Lebègue, S. Baranton, C. Coutanceau, Polyol synthesis of nanosized Pt/C electrocatalysts assisted by pulse microwaves activation, *J. Power Sources* 196 (2011) 920-927.
- [157] T. Audichon, B. Guenot, S. Baranton, M. Cretin, C. Lamy, C. Coutanceau, Preparation and characterization of supported $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ nano-oxides using a modified polyol synthesis assisted by microwave activation for energy storage applications, *Appl. Catal. B-Environ.* 200 (2017) 493-502.
- [158] F.L.S. Purgato, P. Olivi, J.M. Leger, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi, E.R. Gonzalez, C. Lamy, K.B. Kokoh, Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol, *J. Electroanal. Chem.* 628 (2009) 81-89.
- [159] A. Marshall, B. Borresen, G. Hagen, M. Tsytkin, R. Tunold, Preparation and characterisation of nanocrystalline $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ electrocatalytic powders, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 226-232.
- [160] J.P. Zheng, A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 6-8.

- [161] E. Tsuji, A. Imanishi, K.-I. Fukui, Y. Nakato, Electrocatalytic activity of amorphous RuO₂ electrode for oxygen evolution in an aqueous solution, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2009-2016.
- [162] K. Chaitra, P. Sivaraman, R.T. Vinny, U.M. Bhatta, N. Nagaraju, N. Kathyayini, High energy density performance of hydrothermally produced hydrous ruthenium oxide/multiwalled carbon nanotubes composite: Design of an asymmetric supercapacitor with excellent cycle life, *J. Energy Chem.* 25 (2016) 627-635.
- [163] K.H. Chang, C.C. Hu, Coalescence inhibition of hydrous RuO₂ crystallites prepared by a hydrothermal method, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 193102.
- [164] K.H. Chang, C.C. Hu, C.Y. Chou, Textural and capacitive characteristics of hydrothermally derived RuO₂ xH₂O nanocrystallites: Independent control of crystal size and water content, *Chem. Mat.* 19 (2007) 2112-2119.
- [165] K.H. Chang, C.C. Hu, C.Y. Chou, Textural and pseudocapacitive characteristics of sol-gel derived RuO₂ xH₂O: Hydrothermal annealing vs. annealing in air, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 978-983.
- [166] E. Bae, N. Murakami, T. Ohno, Exposed crystal surface-controlled TiO₂ nanorods having rutile phase from TiCl₃ under hydrothermal conditions, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 300 (2009) 72-79.
- [167] Q.H. Zhang, L. Gao, Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: Insights from rutile TiO₂, *Langmuir* 19 (2003) 967-971.
- [168] R. Piolet, Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance. Thèse Chimie-Physique Université de Bourgogne, 2014.
- [169] F.I. Mattos-Costa, P. de Lima-Neto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1515-1523.
- [170] L.E. Owe, M. Tsytkin, K.S. Wallwork, R.G. Haverkamp, S. Sunde, Iridium-ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: composition dependence of electrocatalytic activity, *Electrochim. Acta* 70 (2012) 158-164.
- [171] Y. Matsumoto, E. Sato, Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction, *Mater. Chem. Phys.* 14 (1986) 397-426.
- [172] L.A. De Faria, J.F.C. Boodts, S. Trasatti, Electrocatalytic properties of ternaryoxide mixtures of composition Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Ce_xO₂: oxygen evolution from acidic solution, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1195-1199.
- [173] L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. De Faria, Oxygen evolution at RuO_{2(x)}+ Co₃O_{4(1-x)} electrodes from acid solution, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1369-1375.
- [174] A. Devadas, S. Baranton, T.W. Napporn, C. Coutanceau, Tailoring of RuO₂ nanoparticles by microwave assisted Instant method for energy storage applications, *J. Power Sources* 196 (2011) 4044-4053.
- [175] S. Ardizzone, S. Trasatti, Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry, *Adv. Coll. Interface Sci.* 64 (1996) 173-251.
- [176] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, Inner and Outer active surface of RuO₂ electrodes, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 263-267.

- [177] R. Kötz, S. Stucki, Stabilisation of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1311-1316.
- [178] C. Coutanceau, M.J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 579-588.
- [179] L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.M. Leger, Study of the oxygen electroreduction at nanostructured PtBi catalysts in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3232-3241.
- [180] B. Avasarala, P. Haldar, Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 9024-9034.
- [181] G. Cognard, G. Ozouf, C. Beauger, G. Berthome, D. Riassetto, L. Dubau, R. Chattot, M. Chatenet, F. Maillard, Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton-exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal. B-Environ.* 201 (2017) 381-390.

Résumé :

L'hydrogène est un vecteur énergétique prometteur réalisant une très bonne synergie avec l'exploitation des sources d'énergie intermittentes telles que le solaire ou l'éolien. Le développement de ses moyens de production et de conversion électrochimique représente un enjeu majeur dans le contexte de transition énergétique dans lequel nous vivons aujourd'hui. Les piles à combustible et les électrolyseurs utilisant la technologie PEM (Membrane Echangeuse de Protons) sont des systèmes électrochimiques de conversion de l'énergie matures tandis que les systèmes réversibles capables de remplir ces deux fonctions – les piles à combustible régénératrices unitaires – sont encore à l'état de développement. Leur principal verrou technologique est la conception d'une électrode bifonctionnelle à oxygène. Les matériaux catalytiques mis en œuvre dans ces systèmes sont principalement des métaux nobles et il convient d'en réduire autant que possible la charge massique dans les électrodes pour diminuer le coût des systèmes. Trois aspects complémentaires ont été développés lors de ces travaux de thèse. D'une part, des oxydes d'iridium et de ruthénium ont été élaborés par voie hydrothermale afin de catalyser la génération d'oxygène en fonctionnement électrolyseur. D'autre part, des catalyseurs à base de platine supportés sur des matériaux non carbonés, en particulier le nitrure de titane, ont été synthétisés par des voies colloïdales, afin de catalyser la réduction de l'oxygène en fonctionnement pile à combustible. L'association de ces matériaux est une première étape vers la conception d'une électrode bifonctionnelle à oxygène. Le troisième point se concentre sur la production de l'hydrogène et propose une alternative à l'oxydation de l'eau. L'oxydation électrochimique de composés organiques tels que le méthanol ou le diméthoxyméthane à l'aide de catalyseurs à base de platine et de ruthénium métallique permet la production d'hydrogène de grande pureté avec une consommation d'énergie électrique moindre par rapport à l'électrolyse de l'eau.

Mots clés : Electrocatalyse, Nanomatériaux, Hydrogène, Electrolyseur, Pile à combustible

Abstract:

Hydrogen is a promising energy vector, particularly for energy storage from intermittent energy sources such as solar or wind. The development of its production methods and its electrochemical conversion represents a major challenge in the context of energy transition in which we live nowadays. Fuel cells and electrolyzers using PEM technology (Proton Exchange Membrane) are mature electrochemical energy conversion systems, while reversible systems capable of performing both functions – unitized regenerative fuel cells – are still in the early stage of development. Their main technological bottleneck is the design of a bifunctional oxygen electrode. The catalytic materials used in these systems are mainly noble metals and it is necessary to reduce as much as possible their loading in the electrodes to decrease the system cost. Three complementary aspects have been developed during this thesis. On the one hand, iridium and ruthenium oxides have been prepared by hydrothermal treatment in order to catalyze the oxygen evolution under electrolyzer operation. On the other hand, platinum-based catalysts supported on non-carbonaceous materials, especially titanium nitride, have been synthesized by colloidal routes, in order to catalyze the oxygen reduction under fuel cell operation. The combination of these materials is the first step towards the design of a bifunctional oxygen electrode. The third topic focuses on the production of hydrogen and proposes an alternative to the oxidation of water. The electrochemical oxidation of organic compounds such as methanol or dimethoxymethane using platinum and ruthenium based catalysts allows producing clean hydrogen with a lower electrical energy consumption compared to the electrolysis of water.

Keywords: Electrocatalysis, Nanomaterials, Hydrogen, Electrolyzer, Fuel cell