

**Titre:** Corrélacion entre les propriétés physico-chimiques et électro-catalytiques de la réaction de réduction de l'oxygène sur des catalyseurs à base d'oxy-nitrure de titane pour la pile à combustible PEMFC  
**Title:**

**Auteur:** Achref Ben Salem  
**Author:**

**Date:** 2016

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Ben Salem, A. (2016). Corrélacion entre les propriétés physico-chimiques et électro-catalytiques de la réaction de réduction de l'oxygène sur des catalyseurs à base d'oxy-nitrure de titane pour la pile à combustible PEMFC [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
**Citation:** <https://publications.polymtl.ca/2295/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2295/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Oumarou Savadogo, & Mohamed-Salah Ouali  
**Advisors:**

**Programme:** Génie énergétique  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CORRÉLATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSICO- CHIMIQUES ET ÉLECTRO-  
CATALYTIQUES DE LA RÉACTION DE RÉDUCTION DE L'OXYGÈNE SUR DES  
CATALYSEURS À BASE D'OXY-NITRURE DE TITANE POUR LA PILE À  
COMBUSTIBLE PEMFC

ACHREF BEN SALEM

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE ÉNERGÉTIQUE)

AOÛT 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CORRÉLATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSICO- CHIMIQUES ET ÉLECTRO-  
CATALYTIQUES DE LA RÉACTION DE RÉDUCTION DE L'OXYGÈNE SUR DES  
CATALYSEURS À BASE D'OXY-NITRURE DE TITANE POUR LA PILE À  
COMBUSTIBLE PEMFC

présenté par : BEN SALEM Achref

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MARLEAU Guy, Ph. D, président

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état, membre et directeur de recherche

M. OUALI Mohamed Salah, Doctorat, membre et codirecteur de recherche

M. HARVEY Jean-Philippe, Ph. D, membre

## DÉDICACE

*À mon père Mohamed et à ma mère Souad*

*À l'âme de mon frère Ahmed*

*À ma chère Khaoula*

*À mon frère Aymen ... et à ma sœur Ikhlass*

*À mes chers amis,*

## REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été menés au Laboratoire de Nouveaux Matériaux pour l'Énergie et l'Électrochimie de l'École Polytechnique de Montréal.

Mes premiers remerciements vont à Mr. Savadogo Oumarou, Professeur à l'École Polytechnique de Montréal, Département Génie chimique et directeur du Laboratoire, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et son équipe de recherche. Je le remercie également pour avoir accepté d'être mon directeur de recherche. La pertinence de ses remarques et conseil sa éclairé mon cheminement durant mon projet de maîtrise.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr. Ouali Mohamed Salah, Professeur à l'École Polytechnique de Montréal, Département de Mathématiques et de Génie industriel, codirecteur de ce travail. Ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer toute ma gratitude. Entre autres, je le remercie pour toute la rigueur qu'il a apportée, pour le temps et les conseils qu'il n'a pas comptés, pour l'enthousiasme insatiable dont il fait preuve pour la recherche. Je le remercie également pour son extrême gentillesse ainsi que pour sa bonne humeur.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury de thèse :

M. Marleau Guy, Professeur titulaire à l'École Polytechnique de Montréal, ainsi que M. Harvey Jean-Philippe, Professeur adjoint à la même école, pour avoir accepté d'être les rapporteurs du mémoire et pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

J'exprime toute ma reconnaissance à Dr.Kentaro Oishi, Associé de Recherche, et Mr. Jean-Marques Simard, associé de recherche, au sein de laboratoire de Nouveaux Matériaux pour l'Énergie et l'Électrochimie. Je les remercie pour leur très précieuse aide, permettant ainsi l'accomplissement de mes travaux dans les meilleures conditions. Leurs conseils pertinents m'étaient fort utiles.

## RÉSUMÉ

Dans ce projet, l'oxy-nitride de titane ( $\text{TiOxNy}$ ) a été étudié, synthétisé et caractérisé comme un électro-catalyseur non noble pour la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) en milieu acide. La méthode sol-gel a été utilisée pour la préparation de notre catalyseur avec 3 précurseurs différents nommés respectivement ; 'Ur' à base de l'urée, 'O-isop' à base de l'isopropoxyde de titane et 'Ur+O-isop' où l'urée est ajoutée à la fin de la réaction. La deuxième étape étant le traitement thermique de chaque échantillon pendant 2 heures sous des températures respectives de 300, 500 et 700°C. Des analyses de diffraction des rayons X (XRD) ont été faites sur les différents échantillons recuits. Des pics de la structure anatase de  $\text{TiO}_2$  ont été observés pour les 'O-isop' pour les échantillons 'Ur', les pics caractéristiques de  $\text{TiN}$  ont été détectés, même à des températures de recuit plus basses. L'augmentation de cette température a également fait apparaître des pics beaucoup plus marqués indiquant la croissance de la taille des cristallites. De plus, un assemblage membrane électrode a été fait et les paramètres adéquats, à savoir la température, la pression et le temps de collage ont été choisis pour procéder aux différents assemblages. Outre les caractérisations physicochimiques mentionnées ci-dessus, la polarisation dans un banc d'essai de PEMFC a été utilisée pour évaluer les propriétés électrochimiques des électro-catalyseurs. Les valeurs de la pente de Tafel, la densité de courant d'échange et le potentiel en circuit ouvert de la réaction ont révélé que l'électro-catalyseur préparé par le procédé de 'Ur' et qui a été recuit à 700 °C, présentait une activité électro-catalytique plus élevée que tous les autres échantillons à base de ( $\text{TiOxNy}$ ). Cette activité électro-catalytique reste néanmoins inférieure à celle de l'électro-catalyseur commercial Pt/C. Les paramètres électro-catalytiques de l'échantillon préparé par le procédé 'Ur' sont : Pente de Tafel de -185 mV/décade ; densité de courant d'échange massique de  $1,2 \times 10^{-3}$  mA/mg, potentiel au repos ou en circuit ouvert de 0.47 volt / ENH (électrode normale à hydrogène) alors que celle de Pt/C commercial possède des valeurs respectives de -130 mV/décade, 220 mA/mg et de 0,91 Volt/ENH. Même si cette activité reste à améliorer pour l'électrode  $\text{TiOxNy/C}$  pour satisfaire des applications pratiques, ces résultats montrent néanmoins que ce type de matériau qui est moins onéreux et plus stable que le platine et qui est élaboré par des méthodes simple et moins onéreuses à une température plus basse présente des potentialités qui méritent d'être explorées.

## ABSTRACT

In this project, the titanium oxy-nitride ( $\text{TiOxNy}$ ) has been studied, synthesized and characterized as a non-noble electro catalyst for the reaction of oxygen reduction (ORR). The sol-gel method was used for the preparation of our catalyst with three different precursors named respectively; 'Ur' basic to urea, 'O-isop' basic to titanium isopropoxide and 'Ur+O-isop' with the urea added to the end of the reaction. We proceed to the heat treatment of each sample for 2 hours at respective temperatures of 300, 500 and 700°C. Diffraction analysis of X-ray (XRD) were made on different samples annealed. The peaks of the anatase  $\text{TiO}_2$  were observed for 'O-isop', for samples 'Ur', characteristic peaks of TiN were detected even at lower annealing temperatures. Increasing the temperature also showed much more pronounced peaks indicating the growth of the crystallite size. Furthermore, a membrane electrode assembly was made and the appropriate parameters, namely the temperature, pressure and time of bonding were chosen to perform the various assemblies. In addition to the physicochemical characterizations mentioned above, the polarization in a testbed PEMFC was used to evaluate the electrochemical properties of electro-catalysts. The values of the Tafel slope, exchange current density and the initial potential showed that the electro-catalyst prepared by the 'Ur' method and which was treated at 700 °C had the best electro-catalytic activity compared to other samples with a Tafel slope equal to -185 mV / decade, exchange current density around  $1.2 \times 10^{-3}$  mA / mg and the starting potential close to 0.47 volts versus NHE (normal hydrogen electrode). This activity is less significant if compared to commercial catalyst (Pt/C).

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 PILE À COMBUSTIBLE .....	4
2.1 Principe de Fonctionnement.....	4
2.2 Les types de piles à combustible .....	5
2.3 Composants du cœur de la pile à combustible à électrolyte polymère solide (pile à combustible PEM).....	7
2.3.1 L'électrolyte ou la membrane .....	7
2.3.2 Les Électrodes .....	9
2.3.3 Les plaques bipolaires .....	10
2.3.4 Les assemblages membrane électrode ou MEA.....	11
2.4 Applications des piles à combustible .....	12
CHAPITRE 3 PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS	16
3.1 Historique et caractéristiques des PEMFC.....	16
3.2 Réaction de réduction de l'oxygène .....	19



3.3	Réaction d'oxydation d'hydrogène .....	20
3.4	Assemblage Membrane Électrode (MEA) .....	20
3.5	Catalyseurs .....	22
3.5.1	Les Catalyseurs à base de platine ou métaux nobles :.....	22
3.5.2	Les Catalyseurs en métaux non noble :.....	24
3.6	Le fonctionnement théorique de la pile.....	25
3.7	Aspect économique. ....	29
3.8	Les avantages et inconvénients de la Pile à combustible .....	29
3.8.1	Les avantages .....	29
3.8.2	Les inconvénients .....	30
3.9	Objectifs et contexte de recherche. ....	31
3.9.1	Choix de $\text{TiO}_x\text{N}_y$ comme catalyseur pour le PEMFC.....	31
3.9.2	Structure cristallographique de $\text{TiO}_x\text{N}_y$ .....	32
3.9.3	Objectifs .....	33
CHAPITRE 4 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....		34
4.1	Synthèse d'oxy-nitride de titane .....	34
4.2	Synthèse des échantillons de $\text{TiO}_x\text{N}_y$ par la méthode Sol-Gel.....	35
4.2.1	Matériel .....	36
4.2.2	Processus expérimental .....	36
4.3	Traitement thermique des échantillons .....	39
4.4	Méthodes de caractérisation des matériaux synthétisés : Caractérisation structurale par diffraction des Rayons X.....	40
4.5	Étapes de préparation de la membrane, des électrodes et de la fabrication de l'assemblage membrane électrode .....	42
4.5.1	Préparation de membrane.....	42

4.5.2	Préparation des électrodes .....	42
4.5.3	Assemblage Membrane Électrode par presse à chaud .....	44
4.6	Description du banc d'essai de PEMFC.....	44
CHAPITRE 5 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION.....		49
5.1	Caractérisation physico-chimique des poudres de TiOxNy obtenus .....	49
5.1.1	Avant traitement thermique.....	49
5.1.2	Après traitement thermique .....	52
5.2	Caractéristiques du MEA de référence à base d'électro catalyseurs de platine. ....	55
5.3	Effet de la pression des gaz et de l'addition de la solution Nafion à l'électrode sur les caractéristiques de la pile utilisant une MEA à base de Pt commercial .....	62
5.4	Caractérisation électrochimique de TiOxNy comme catalyseur dans un PEMFC .....	66
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....		75
BIBLIOGRAPHIE .....		77

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Fonctionnement d'une pile à combustible Hydrogène-air (Extraite de technoscience.net, 2004) .....	5
Figure 2.2: Représentation schématique de la zone de triple contact [18] .....	10
Figure 2.3: Plaque bipolaire .....	11
Figure 2.4: Véhicules prototypes à pile à combustible [13] .....	12
Figure 2.5 : Photo du Direct fuel Cell DFC .....	13
Figure 2.6: SFC EFOY 2200 Fuel cell family .....	14
Figure 3.1: Empilement de cellules (Stack) .....	18
Figure 3.2: Modularité d'un stack : 3 Exemples de conception d'une PAC de 700 W .....	18
Figure 3.3: Représentation schématique de l'Assemblage électrode membrane électrode [30] ....	21
Figure 3.4: Représentation schématique de la courbe de polarisation d'une PAC [6] .....	27
Figure 3.5: Diagramme de phase ternaire du système Ti-N-O .....	32
Figure 3.6: Évolution de la conductivité de TiOxNy en fonction de leur température de croissance .....	33
Figure 4.1: Photo de la méthode de préparatoire des échantillons .....	36
Figure 4.2 : Organigramme de synthèse d'oxy-nitride de Titane à base d'urée : 'Ur' .....	37
Figure 4.3: Organigramme de synthèse d'oxyde de Titane par le deuxième précurseur : 'O-isop' .....	38
Figure 4.4: Organigramme de synthèse d'oxy-nitride de Titane le troisième précurseur : 'O-isop + Ur' .....	39
Figure 4.5: l'évolution de la température pendant le traitement thermique de 700°C .....	40
Figure 4.6: Schéma de principe de la diffraction X (condition de Bragg pour l'obtention d'interférences constructives). [115] .....	41
Figure 4.7: Schéma de principe général d'un banc d'essai et de caractérisation de pile à combustible PEMFC .....	45

Figure 4.8: Image réelle du banc d'essai couplé à une pile à combustible PEMFC .....	45
Figure 4.9: Schéma de l'assemblage d'une PEMFC.....	47
Figure 5.1: Poudre de TiOxNy avant et après le traitement thermique de 700°C.....	49
Figure 5.2: Diffractogramme « d'O-isop » synthétisée avec ceux de TiO <sub>2</sub> et TiN purs .....	50
Figure 5.3: Diffractogramme « d'Ur » synthétisée .....	51
Figure 5.4: Diffractogramme « d'O-isop+Ur » synthétisée sans traitement thermique.....	51
Figure 5.5 : Diffractogramme « d'O-isop» après le traitement thermique de 500°C et 700°C .....	52
Figure 5.6: Diffractogramme « d'Ur » avant et après le traitement thermique de 300°C.....	53
Figure 5.7: Diffractogramme « d'Ur » avant et après le traitement thermique de 300°C et 500°C .....	53
Figure 5.8: Diffractogramme « d'Ur » après le traitement thermique de 500°C et 700°C .....	54
Figure 5.9: Diffractogramme « d'O-isop+Ur » après le traitement thermique de 500°C et 700°C .....	55
Figure 5.10: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en papier de carbone active à 120°C, t=5 min .....	56
Figure 5.11: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en Tissu de carbone active à 120°C, t=5 min .....	56
Figure 5.12: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en papier de carbone active à 140°C, t=5 min .....	57
Figure 5.13: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en Tissu de carbone active à 140°C, t=5 min .....	57
Figure 5.14: Résistance en fonction de hautes pressions lors d'un MEA pour des électrodes en papier de carbone active à 140°C, t=5 min .....	58
Figure 5.15: Courbes tensions-courant et puissance-courant d'une pile unitaire à base de Nafion 117 et de Pt/C commercial et du papier de carbone chargé de platine à 0.5mg/cm <sup>2</sup> avec P <sub>H2</sub> = 2 bars et P <sub>O2</sub> = 2 bars pour une température d'essai de 80° .....	58

- Figure 5.16 : Courbes tensions-courant et puissance-courant d'une pile unitaire à base de Nafion 117 et de Pt/C commercial et du tissu de carbone chargé de platine à 0.5mg/cm<sup>2</sup> avec  $P_{H_2} = 2$  bars et  $P_{O_2} = 2$  bars pour une température d'essai de 80°. .....59
- Figure 5.17: Potentiel à circuit ouvert d'une pile PEM H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à base d'une MEA utilisant l'électro-catalyseur commercial Pt/C : Les gaz sont humidifiés et chauffés à 80°C,  $P_{H_2} = 2$  bars et avec une pression  $P_{O_2} = 2$  bars, et une température de cellule de 80°C. ....62
- Figure 5.18: Courbes tension-courant et puissance-courant d'une pile unitaire à base de Nafion® 117 et de Pt/C commercial sur du tissu de carbone comme support de l'électro-catalyseur chargé de platine à 0.5mg/cm<sup>2</sup> avec respectivement  $P_{H_2} = 2, 3$  et 4 bars et  $P_{O_2} = 2$  bars des gaz humidifiés et chauffés (80°C, pour (H<sub>2</sub>) et 70°C pour (O<sub>2</sub>)), et une température de la pile est de 80°C.....64
- Figure 5.19 : Allures de puissance et tension en fonction de densité de courant d'une cellule commerciale de Pt/C après ajout de Nafion 5% supplémentaire avec  $P_{H_2} = 2$  bars .....65
- Figure 5.20: Courbe de voltamétrie cyclique pour l'électro-catalyseur à base de Pt/C commercial dans une cellule unitaire de PEMFC sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.....67
- Figure 5.21: Courbe de voltamétrie cyclique pour une cellule de PEMFC utilisant TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> amorphe comme catalyseur sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> .....68
- Figure 5.22: Courbes de voltamétrie cyclique pour une cellule de PEMFC utilisant TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (après traitement thermique à 300°C comme catalyseur sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> .....69
- Figure 5.23: Courbe de voltamétrie cyclique pour une cellule de PEMFC utilisant TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> comme catalyseur et une autre commerciale sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. ....70
- Figure 5.24: Comparaison des courbes de Tafel pour les différents échantillons produits par les procédés Ur, O-isop, et O-isop+Ur et recuites à 300, 500 et 700°C .....71

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Différents types de pile à combustible [9] .....	6
Tableau 5.1: Paramètres d'assemblage membrane électrode .....	60
Tableau 5.2: Paramètres de performance d'une pile PEM à base de Pt/C commerciale à différentes pressions d'hydrogène pour une pression de O <sub>2</sub> de 2 bars et à une température d'opération de 80°C.....	61
Tableau 5.3: Paramètres de performance d'une pile PEM à base de Pt/C commercial à différentes pressions d'hydrogène pour une pression de O <sub>2</sub> de 2 bars et à une température d'opération de 80°C.....	64
Tableau 5.4 : Paramètres de performance d'une pile PEM à base de Pt/C commercial avec addition de 5% de Nafion en solution dans l'électrolyte de mise en forme de l'électro-catalyseur de l'hydrogène pour une pression de O <sub>2</sub> de 2 bars et à une température d'opération de 80°C.....	66
Tableau 5.5: Pente de Tafel, Potentiel à circuit ouvert et densité de courant d'échange pour le TiOxNy comme catalyseur pour PEMFC .....	73

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

PAC	Pile à combustible
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (Polymere Electrolyte Fuel Cell)
AFC	Pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell)
SOFC	Pile à combustible à céramique solide (Solid Oxide Fuel Cell)
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell)
MCFC	Pile à combustible à carbonates fondus (Molten Carbonat Fuel Cell)
EME	Électrode Membrane Électrode
AEME	Assemblage Électrode Membrane Électrode
CEI	Capacité d'échange ionique
PTFE	Poly Tétra Fluoro Ethylène
$E_{\text{théo}}$	Tension théorique (V)
$E^{\circ}$	Tension théorique standard (V)
$E$	Tension réelle mesurée de la pile (V)
$F$	Nombre de Faraday (96500 C/mol)
$I$	Intensité de courant (A)
$J$	Densité de courant (A/m <sup>2</sup> )
$i$	Courant traversant la pile (A)
$i_L$	Courant limite de diffusion (A)
$n$	Nombre d'électron

P	Densité de puissance (W/m <sup>2</sup> )
S	Surface active de la pile (m <sup>2</sup> )
T	Température (°C)
[H <sub>2</sub> ]	Concentration de l'hydrogène (mol/L)
[O <sub>2</sub> ]	Concentration de l'oxygène (mol/L)
P <sub>[H<sub>2</sub>]</sub>	Pression Partielle d'hydrogène (Bar)
P <sub>[O<sub>2</sub>]</sub>	Pression partielle d'oxygène (Bar)
$\eta_{\text{act}}$	Surtension d'activation (V)
$\eta_{\text{conc}}$	Surtension de concentration (V)
$\eta_{\text{ohm}}$	Chute ohmique (V)
$\nu_i$	Stœchiométrie des espèces chimiques
$\Sigma$	Conductivité (mS/cm)
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
C <sub>te</sub>	Constante
RHE	Potentiel standard de l'électrode d'hydrogène



## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'approvisionnement énergétique est l'un des plus importants enjeux de sécurité dans le monde. Selon l'US Department of Energy et la Commission Européenne, il s'agit d'une préoccupation qui durera aussi longtemps que l'occident dépendra des ressources énergétiques non renouvelables [1]. Aussi, cette dépendance aux énergies fossiles, tels que le pétrole, le gaz et le charbon, rend plusieurs économies des pays exportateurs ou/et importateurs très dépendantes de ressources fossiles qui sont liées à la fluctuation des marchés à cause entre autres des situations socio-politiques ; le cas actuel du moyen orient étant un bon exemple. De plus, la question de la pollution atmosphérique et du réchauffement climatique qui ne cesse de figurer dans les discours de climatologues aux congrès internationaux, pousse les chercheurs à développer des technologies alternatives moins ou non polluantes. Ce problème environnemental reste un grand défi aussi important que celui de la sécurité énergétique. Ce désastre environnemental est dû essentiellement aux rejets massifs de CO<sub>2</sub> qui proviennent de l'utilisation des hydrocarbures pour satisfaire nos besoins énergétiques[1]. La quantité de ces déchets n'a pas chuté malgré les accords internationaux portant sur la réduction de l'émission de ce type de gaz. Ces accords restent, à court terme, une solution non radicale pour la sécurité écologique et environnementale des prochaines générations[2]. Il fallait donc, trouver d'autres alternatives comme le développement des énergies dites vertes.

La communauté scientifique ne partage pas encore les mêmes avis quant au type de source énergétique primaire qui continuera à approvisionner l'aire industrielle en besoins énergétiques pendant les générations futures, notamment le solaire, l'eau, la biomasse et le nucléaire. Par contre, les avis s'accordent sur le fait que l'hydrogène soit parmi les principaux prochains vecteurs d'énergie et principalement pour des applications dans le domaine de transport [3]. Selon ces différents modes de production d'énergie, soit par électrolyse de l'eau, reformage du gaz naturel ou le charbon, l'hydrogène est connu comme étant un vecteur non polluant produisant de la chaleur et de l'électricité.

La pile à combustible (PAC), basée sur l'hydrogène, représente une bonne alternative aux énergies fossiles, surtout dans le domaine du transport. Cette solution qui continue à stimuler les chercheurs depuis plusieurs années à cause de ses faibles émissions acoustiques et polluantes en CO<sub>2</sub>, souffre

encore de plusieurs problèmes. Plusieurs types de piles à combustible ont été développés dont le plus connu est la PEMFC (pile à membrane échangeuse de protons). Le problème le plus important qui limite l'industrialisation et la commercialisation de PEMFCs à grande échelle et sa croissance technologique, est son coût élevé de fabrication. Ce coût est dû essentiellement à l'utilisation massive d'un métal précieux tel que le platine (Pt) supporté sur le carbone, surtout dans la partie cathode pour la réduction de l'oxygène. À ce problème de coût s'ajoute la corrosion importante du support de carbone dans les conditions réelles d'utilisation de la pile. Le choix d'un électro-catalyseur et de son support mieux approprié pour la réaction de réduction d'oxygène (RRO) du côté de la cathode dans un PEMFC dépend aussi bien des caractéristiques physico-chimiques du support que des propriétés électro-catalytiques du catalyseur. Des recherches sont effectuées pour essayer de réduire la quantité de platine utilisée en le remplaçant par des oxydes de Titane sur des supports de carbone tout en maintenant leurs performances électrochimiques. Néanmoins, la résistance à la corrosion et la durabilité restent limitées.

Afin de résoudre la question de stabilité et de durabilité de l'électrode, nous proposons de développer dans ce travail des cathodes à base de Pt déposé sur l'oxy-nitride de Titane (TiOxNy) tout en ayant une activité de la RRO acceptable. Le développement de nouvelles électrodes à base de TiOxNy comme catalyseur ou support pour le Pt est d'une grande importance. Il permettra, en effet, de disposer de cathodes peu onéreuses et durables pour le PEMFC, en particulier, dans des applications en transport.

La première étape dans le présent projet consiste à étudier l'effet du précurseur qui va être utilisé pour la synthèse de poudre de TiOxNy par la méthode sol-gel sur les propriétés physico-chimiques (compositions chimiques, structures cristallines, morphologie, etc.). Ceci permettra d'optimiser le processus de synthèse et le rôle de précurseur dans la composition de notre support. La deuxième étape permettra de préparer l'assemblage membrane/électrode/membrane en fonction de divers paramètres expérimentaux et de leur optimisation. Ensuite une encre de la poudre ainsi produite de TiOxNy sera préparée et déposée sur une mini électrode de carbone vitreux pour des études électrochimiques (voltammétrie cyclique, courbe de polarisation (Tafel), etc.) de la RRO sur du tissu ou papier de carbone comme cathode. Pour les tests dans la pile à combustible, l'encre de la cathode sera déposée sur un support de tissu de carbone. La caractérisation sera faite dans un banc d'essai d'une cellule de PEMFC. La membrane sera la Nafion117. L'assemblage cathode/membrane /anode sera effectué par pressage à chaud. Après avoir terminé la partie

préparation, différents tests électrochimiques seront réalisés pour différentes compositions des catalyseurs pour la cathode. Ensuite, une corrélation sera faite entre la composition de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , la méthode sol-gel utilisée et les différentes mesures électrochimiques de la RRO. Finalement, les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus avec le PEMFC contenant un électro-catalyseur en Pt ayant le carbone comme support.

Le mémoire est organisé comme suit. Après l'introduction, le chapitre 2 présente un aperçu général sur le domaine des piles à combustibles, leur principe de fonctionnement, les différents types de PAC et leurs applications variées. On y traite aussi des composants liés au cœur de la pile à combustible. Le chapitre 3 est consacré à l'explication en détails des caractéristiques de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ce chapitre contient aussi une revue sommaire de littérature sur les réactions mises en jeu, l'assemblage membrane électrode ainsi que les caractéristiques du catalyseur, le point qui nous intéresse le plus. Le chapitre 4 traite de la synthèse de notre électro-catalyseur à base d'oxy-nitride de Titane ainsi que les résultats physicochimiques obtenus sur ce matériau suite à son traitement thermique et à sa caractérisation physique. Les deux derniers chapitres portent respectivement sur l'assemblage membrane électrode et la caractérisation électrochimique de notre catalyseur sur un banc d'essai mono-cellule de PEMFC.

## CHAPITRE 2 PILE À COMBUSTIBLE

Ce chapitre décrit le principe général de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC). Il présente les principaux types ainsi que les différentes opportunités d'exploitation. Le chapitre met l'accent sur les principales composantes de la pile à combustible, en particulier, les caractéristiques de la membrane, des électrodes et de la plaque bipolaire.

### 2.1 Principe de Fonctionnement

La pile à combustible est une pile qui produit une tension électrique moyennant une réaction d'oxydo-réduction où le combustible est le dihydrogène ( $H_2$ ).

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible qui est un dispositif d'énergie électrochimique consiste à alimenter le cœur de la pile par un combustible (par exemple  $H_2$ ) et un oxydant (par exemple l'oxygène ou  $O_2$ ). Ainsi il s'agit d'utiliser l'énergie chimique de ces réactifs (hydrogène et oxygène) qui sont impliqués dans des réactions respectives d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène aux électrodes de la pile. Suite à la réaction d'oxydation de  $H_2$  à l'anode, des électrons sont libérés et vont migrer de l'anode vers la cathode par l'intermédiaire d'un circuit électrique, ce qui produit un courant électrique (Figure 2.1).

La pile la plus couramment étudiée et utilisée est la pile dihydrogène-dioxygène ou dihydrogène-air. Cette pile présente deux inconvénients majeurs : Premièrement, selon les besoins requis en énergie pour les types d'applications, elle peut occuper beaucoup d'espace. Deuxièmement, les méthodes utilisées d'accumulation physique de l'énergie peuvent s'avérer difficiles à exploiter dans certaines applications comme par exemple l'utilisation de cette pile dans les véhicules électriques.

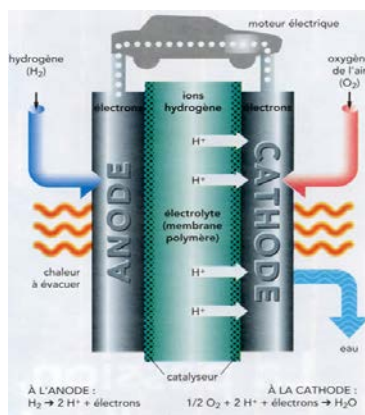


Figure 2.1: Fonctionnement d'une pile à combustible Hydrogène-air (Extraite de techno-science.net, 2004)

Cependant, il existe plusieurs types de piles à combustible autres que la pile électrolyte polymère solide à Oxygène- Hydrogène, un domaine où, les avancées technologiques ne cessent de progresser depuis des dizaines d'années.

Le rendement d'une pile à combustible varie selon le type de pile et peut être supérieur à 50%. À titre comparatif, le rendement d'un moteur à combustion interne est en moyenne de 30%. De plus, l'énergie non convertie en énergie électrique est émise sous forme de vapeur d'eau (donc de chaleur) utilisée à des fins de cogénération : chauffage, eau chaude, etc.

## 2.2 Les types de piles à combustible

Il existe, actuellement, de nombreuses piles à combustible qui ont été développées depuis leur découverte, il y a environ 175 ans (1838) par W.R Grove [2, 4].

Ces différentes piles se distinguent, en majorité par leur électrolyte ainsi que leur plage de températures de fonctionnement. En effet, on distingue les piles basses températures PEMFC, DMFC, AFC, FAFC, DBFC et PAFC et les piles hautes températures SOFC et MCFC qui fonctionnent entre 600 et 1000 °C [5-7]. Le tableau 2.1 présente un résumé comparatif des différents types de pile à combustible.

Tableau 2.1: Différents types de pile à combustible [9]

<b>Pile</b>	<b>Nom complet</b>	<b>Température de fonctionnement</b>	<b>Combustible</b>	<b>Domaines d'application</b>	<b>Niveau de développement</b>
AFC (Alkaline Fuel Cell)	Pile à combustible alcaline	65-90 °C	Dihydrogène	Portable, transport	Utilisé
DBFC(Direct Borohydride Fuel Cell)	Pile à combustible à hydrure de bore direct	20 à 80 °C	NaBH <sub>4</sub> en solution	Portable	Développement
PEMFC(Polymer Electrolyte Fuel Cell)	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	60-100 °C	Dihydrogène	Automobile, Portable, Cogénération, Maritime	Commercial
DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)	Pile à combustible à méthanol direct	90-120 °C	Méthanol	Portable, transport Stationnaire	Commercial
PAFC(Phosphoric Acid Fuel Cell)	Pile à combustible à acide phosphorique	200 °C	Dihydrogène	Cogénération, Transport Stationnaire	Développement
MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)	Pile à combustible à carbonates fondus	650 °C	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	Cogénération, Production centralisée d'électricité, Maritime	Commercial
SOFc(Solid Oxide Fuel Cell)	Pile à combustible à oxyde solide	800-1050 °C	Dihydrogène	Stationnaire	Prototype
FAFC(Formic Acid Fuel Cell)	Pile à combustible à acide formique	90-120 °C	Acide formique (acide méthanoïque)	Portable	Développement

Les différentes sortes de piles à combustible peuvent être classifiées en deux grandes catégories, et ce en se basant principalement sur leur température de fonctionnement comme critère de classification :

- Piles qui fonctionnent à hautes et moyennes températures.

Les piles fonctionnant à haute et moyenne température (600 - 1000 °C) comme les SOFC et les MCFC présentent quelques avantages mais aussi des inconvénients. Ces piles fonctionnent sans recours aux catalyseurs à base de métaux nobles comme le platine qui augmente souvent le coût de la pile. Cependant, le défi du développement de ce type de pile réside dans le fait que les matériaux constituant la pile doivent résister à des températures élevées et aux milieux corrosifs. Les matériaux remplissant ces conditions sont onéreux.

- Piles qui opèrent à de basses températures.

Les piles fonctionnant à basse température (60 - 200 °C) permettent un démarrage rapide lors de fonctionnement, une grande souplesse de fonctionnement et une bonne gestion thermique. Les faibles températures permettent également un choix plus large de matériaux. La température de fonctionnement étant faible, la présence de catalyseurs est indispensable pour que la vitesse de la réaction soit acceptable. Ces catalyseurs sont à base de métaux précieux (argent, platine, palladium) et induisent un coût élevé. En outre, ils sont très sensibles à la présence de poisons comme le monoxyde de carbone présent en faible quantité dans le combustible, qui bloquent l'activité électro-catalytique du catalyseur. Ceci implique une purification poussée du combustible et du comburant pour éliminer le CO.

La pile à combustible est donc potentiellement un excellent candidat pour remplacer les moteurs thermiques. C'est grâce à son rendement de conversion énergétique très élevé et à ses rejets de sous-produits non toxiques et d'une absence de quasiment de toutes les nuisances sonores, que la pile à combustible attire de plus en plus l'intérêt de l'industrie automobile.

## **2.3 Composants du cœur de la pile à combustible à électrolyte polymère solide (pile à combustible PEM)**

Le cœur de chaque pile à combustible PEM est constitué d'une membrane et de deux électrodes électro actives (anode et cathode) et deux plaques bipolaires.

### **2.3.1 L'électrolyte ou la membrane**

L'électrolyte ou la membrane est un élément indispensable pour le fonctionnement du système de pile à combustible [8-10]. Elle constitue l'électrolyte qui est le cœur de la pile et est un conducteur

protonique. Elle est prise en sandwich entre les deux électrodes (anodes et cathode). L'ensemble de tous ces éléments est assemblé entre deux plaques bipolaires.

Les principales fonctions qu'elle doit assurer sont principalement :

- Être un excellent conducteur ionique et un excellent isolant électrique,
- Assurer la conductivité protonique en permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode,
- Séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact direct du combustible et du gaz oxydant, etc.

Son rôle principal est de permettre le transfert des protons  $H^+$  de l'anode vers la cathode tout en évitant le passage des électrons [4]. Cette fonction est d'une grande importance puisque ce sont ces propriétés de conduction qui conditionnent la recombinaison électrochimique des protons avec l'oxygène à la cathode avec l'arrivée des électrons qui viennent de l'anode par le circuit électrique extérieur. Elle définit donc les performances de la cellule. Les pertes ohmiques qui limitent le fonctionnement à hautes densités de courant sont principalement associées à la résistance électrique de la membrane qui est fonction de son épaisseur et de sa conductivité. L'électrolyte sert aussi de séparateur entre les deux demi réactions électrochimiques d'oxydo-réduction.

De ce fait, la membrane doit être imperméable à l'hydrogène et à l'oxygène afin d'éviter le mélange des deux gaz. Elle doit aussi présenter de bonnes propriétés de résistance mécanique et chimique face aux contraintes thermiques de pression et d'hydratation. En outre, elle doit avoir la capacité de maintenir une teneur en eau élevée à haute température car cela conditionne les propriétés de conduction. Elle doit rester bien hydratée pour permettre le déplacement des protons  $H^+$  mais en même temps il ne faut pas qu'elle soit trop humidifiée pour éviter le phénomène de noyage. En effet, une sur-humidification de la membrane conduit à son noyage et bloque par conséquent la diffusion des protons. En revanche, son assèchement augmente sa résistance électrique et provoque par la suite une chute de rendement. Pour cette raison, la gestion de l'eau dans ce composant est l'un des problèmes majeurs dans les PAC.

La conductivité de l'électrolyte dépend essentiellement de sa température de fonctionnement et de son taux d'hydratation. Ce dernier point peut particulièrement complexifier la fabrication de l'électrolyte qui résulte d'un compromis entre les divers paramètres suivants : les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméabilité des gaz, la stabilité face aux réactifs



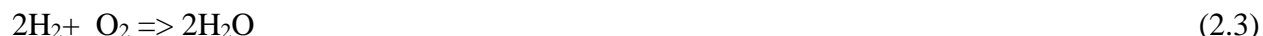
chimiques, les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication. Le matériau d'électrolyte utilisé varie en fonction du type de pile. Pour les piles PEM, le Nafion est souvent utilisé.

### 2.3.2 Les Électrodes

Les électrodes sont constituées par un feutre ou papier de carbone dont la face en contact avec l'électrolyte est enduite par une pâte contenant du carbone platiné, du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un électrolyte polymère conducteur protonique. Les électrodes volumiques, sièges des réactions d'oxydoréduction, sont constituées de deux couches : une couche de diffusion de gaz et une couche active. Les épaisseurs actuelles des électrodes sont de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$ , dont moins de 50  $\mu\text{m}$  représentent la couche active. Les demi-réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène ont lieu respectivement à l'anode et à la cathode de ces électrodes respectives :



Ce qui donne une réaction globale de :



La réaction (2.3) montre que l'eau est ainsi produite à la cathode. Ceci montre que le contrôle de sa production et de son évacuation joue un rôle important sur le bon fonctionnement de la PAC. Comme indiqué dans la section 2.3.1, les caractéristiques de la membrane déterminent ce bon fonctionnement.

La couche de diffusion est composée généralement de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle permet d'assurer la distribution des gaz vers la couche active. Cette alimentation doit être la plus homogène possible sur toute la surface de l'électrode et doit atteindre la plus grande partie du catalyseur, afin d'éviter le phénomène du point chaud dû au caractère exothermique de la réaction électrochimique. Son second rôle, qui est d'une importance vitale pour la pile, est de garantir une évacuation de l'eau produite par les réactions. Une mauvaise élimination de celle-ci contrarie l'accès du gaz à la couche active et interrompt la réaction (noyage de la cathode), ce qui explique l'utilisation du PTFE dans sa composition. La couche de diffusion constitue aussi le lien électrique entre la couche active et la plaque bipolaire. Elle doit être une bonne conductrice

d'électrons. Ses composants doivent avoir une bonne résistance chimique dans le milieu acide et corrosif de la pile. C'est pourquoi le carbone est généralement employé comme composant principal dans cette couche [11].

La couche active est le siège des réactions électrochimiques. Elle doit donc assurer la présence du gaz réactif, des protons ainsi que des électrons : zone de triple contact (gaz / électrolyte / électrode), primordial pour le bon fonctionnement de la pile (figure 2.2). Elle est constituée de carbone platiné mélangé avec un électrolyte polymère conducteur protonique et un polymère hydrophobe tel que le PTFE. L'électrolyte assure le transfert des ions et des gaz réactifs. Le carbone garantit la conduction électronique. Sa porosité permet la présence du polymère hydrophobe, l'alimentation en gaz réactif et le dégagement des gaz inactifs.

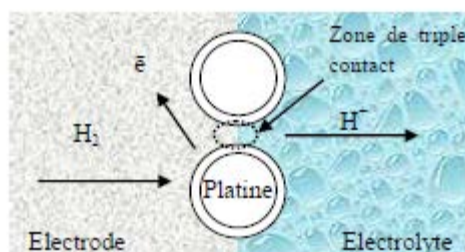


Figure 2.2: Représentation schématique de la zone de triple contact [18].

### 2.3.3 Les plaques bipolaires

La plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible. Elle intervient dans leur tenue mécanique et assure la liaison électrique entre les deux plaques monopolaires et le circuit externe. Elle joue ainsi le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons de la cellule voisine. Elle supporte des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés. Une face sert de distributeur d'hydrogène vers l'anode d'une cellule et l'autre face répartit l'oxygène dans la cellule voisine. La distribution doit être la plus homogène possible.

Les plaques bipolaires accolées aux électrodes permettent la diffusion des gaz vers les électrodes, la collecte des électrons ainsi que la régulation des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être imperméables

aux gaz et inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Ces plaques sont le plus souvent en graphite [12].

Le nombre de canaux, leurs dimensions (largeur, profondeur, longueur) et celles des voiles intermédiaires interviennent fortement dans les propriétés de circulation des gaz. Ils déterminent le régime hydraulique diphasique dans la cellule, la résistance au transfert d'électrons vers la couche de diffusion et les surfaces de la couche active travaillant réellement (Figure 2.3).

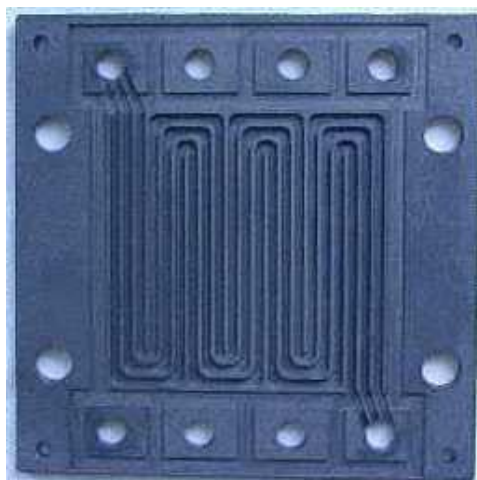


Figure 2.3: Plaque bipolaire

#### 2.3.4 Les assemblages membrane électrode ou MEA

Le MEA ou assemblage électrode membrane électrode est comme son nom indique, un pré assemblage d'une membrane entre une anode et une cathode, avant de les mettre entre les plaques bipolaires.

Ces trois composantes (électrolyte et électrodes) sont collées les uns aux autres moyennant une presse à chaud. La valeur de pression, la température et le temps de maintien représente les paramètres clés d'un tel assemblage dans une pile à combustible. On revient sur le MEA pour un PEM (la PAC la plus utilisée) avec plus de détails dans la section 3.4.

## 2.4 Applications des piles à combustible

Tel que mentionné dans la section précédente, nous disposons d'une grande variété de piles à combustible. Ces piles peuvent être exploitées dans diverses applications industrielles.

Une pile à combustible convertit directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. Par conséquent, en la comparant avec le moteur thermique, elle a une efficacité énergétique élevée de conversion. De cette façon, elle peut aider à diminuer la consommation d'énergie primaire et les émissions de CO<sub>2</sub>. En outre, le soufre est un poison pour tous les types de piles à combustible et il doit être séparé de tout carburant avant introduction dans le système. Par conséquent, aucun SO<sub>x</sub> n'est générés. D'autre part, parce qu'il n'y a pas de combustion, pas de NO<sub>x</sub> ne sont générés non plus. Par conséquent, le fait que les piles à combustible ne produisent pas d'émission polluante, les constructeurs automobiles s'en sont inspirés pour démarrer (depuis 1980) un programme de développement de voitures alimentées à pile à combustible. Parmi tous les types de piles à combustible, la pile à combustible PEM est la plus prometteuse pour les applications automobiles (voir Figure 2.4). Elle a la plus haute densité de puissance massique (1200 W/kg) et volumétrique (1000 W/litre) de tous les types de piles et elle peut facilement être allumée et être éteinte. Toutefois, elle reste dispendieuse.



Toyota Mirai, 2016

Suzuki SX4FC, Juillet 2008

Figure 2.4: Véhicules prototypes à pile à combustible[13]

À cause de son coût élevé pour des applications automobiles, les industriels peuvent aussi utiliser ces piles dans d'autres applications en énergie stationnaire. Elles offrent plusieurs avantages en termes d'efficacité énergétique, de nombre d'heures de fonctionnement annuel prolongé et de

temps d'entretien moins élevé. Ce type d'application de piles, en tant que générateur de puissance à distance, a trouvé sa place sur le marché, surtout dans les endroits là où la connexion aux réseaux électriques usuels est coûteuse.

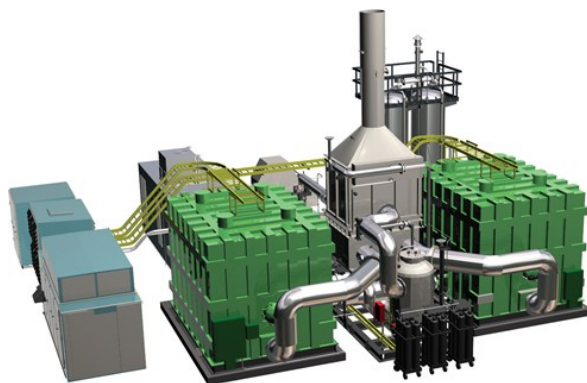


Figure 2.5 : Photo du Direct fuel Cell DFC

Direct Fuel cell DFC® 3000 (Figure 2.5) est parmi les grandes centrales des piles à combustible (MCFC)[14]. Elle est capable de fournir l'énergie électrique 24h/7j avec un rendement énergétique de 47%. Le système est particulièrement adapté pour des applications dans les hôpitaux, les universités, les usines de traitement des eaux usées (Figure 2.5).

Aussi, il est important de citer le projet HYPER (Installation Permitting Guidance for Hydrogen and Fuel Cells Stationary Applications) qui en 2008 était l'un des grands projets dans ce domaine. Le projet Hyper a été financé par la CE (Commission Européenne) et 15 partenaires industriels de la CE ainsi que la Russie et les États-Unis [15]. Ce projet ait pour objectif de générer de nouvelles connaissances dans le domaine de la sécurité de l'hydrogène et l'application des PEMFC dans le domaine de l'énergie stationnaire.

De plus, une autre importante application de piles à combustible est le domaine de la communication en l'occurrence la téléphonie mobile et les outils informatiques tels que les ordinateurs portables. Ces domaines d'application nécessitent une puissance de l'ordre de 400 mW en téléphonie et en moyenne de 10 W pour les ordinateurs portables. En effet, ces domaines connaissent une forte croissance. Ce marché bien plus hétérogène est celui des applications portables. Pour les applications spatiales ; ce n'est pas le coût qui est déterminant mais la commodité d'usage : la raison du succès des PAC dans ce domaine [16, 17].

Panasonic vient de présenter deux modèles de DMFC pour remplacer la batterie d'un portable par un réservoir de méthanol en plastique comme on remplacerait la cartouche d'un stylo à plume. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. Ainsi, l'utilisateur rechargera son portable comme il recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes. Chaque recharge donnera 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'un accumulateur actuel pour le même encombrement. Cette technologie pourrait se généraliser dans les années à venir. Motorola étudie, avec un laboratoire américain, une pile à combustible pour téléphone portable alimenté, pour une durée d'utilisation d'une semaine, par une cartouche de méthanol de la taille d'une cartouche d'encre d'un stylo [18].

Les piles à combustible EFOY de Smart Fuel Cell (SFC) ont été développées spécifiquement pour la mise à disposition fiable de courant destiné aux applications mobiles et portables dans la plage de puissance pouvant aller jusqu'à 250 W. La gamme s'est établie avec succès dans le monde entier, sur de nombreux marchés des domaines des loisirs (camping-cars, les voiliers ou les gîtes de vacances), ainsi que des applications de défense (systèmes de surveillance), etc. [18]. Les piles à combustible de la série EFOY Pro sont vendues à des utilisateurs pour des applications mobiles et stationnaires hors réseau. Dans ces domaines, elles livrent de l'énergie efficace, toujours disponible, pour de nombreuses installations allant de l'ingénierie de circulation, de la technique de sécurité et de surveillance, pour des capteurs, des systèmes de mesure et radio hors réseau et pour des véhicules électriques [19] (figure 2.6).



Figure 2.6: SFC EFOY 2200 Fuel cell family

Si les piles à combustible ne sont pas encore compétitives sur le plan économique, elles ont l'avantage par rapport aux autres technologies de systèmes énergétiques autonomes d'avoir un meilleur rendement énergétique, de causer moins de pollution et de limiter considérablement les nuisances sonores. De plus, les prix baisseront naturellement avec l'augmentation du volume du

marché lié au besoin progressif du grand public. L'avenir pourrait s'annoncer florissant avec cette technologie [20].

## **CHAPITRE 3    PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS**

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est la plus connue et répandue des PAC. Les recherches faisant appel à ce type de pile, notamment dans le secteur automobile, se focalisent sur l'amélioration de ses performances. Ce chapitre traite des caractéristiques, des composantes et des réactions chimiques mises en jeu et surtout de la partie catalyse dans le PEMFC.

### **3.1 Historique et caractéristiques des PEMFC**

La PEMFC a été utilisée pour la première fois par les missions spatiales de la NASA dans les années 60. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 80, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes telles que le Nafion, utilisé en tant qu'électrolyte. La température de fonctionnement de la PEMFC est de 80 °C. C'est ce type de pile qui fait actuellement l'objet de la majeure partie de la recherche au niveau mondial sur les piles à combustible. Comme son nom l'indique, l'électrolyte de cette pile est un polymère conducteur ionique. Le combustible utilisé est l'hydrogène [20-22].

Cette pile a comme composante principale la membrane en polymère. Comme indiqué dans la section 2.3, la pile à combustible PEM contient comme tout autre système électrochimique deux électrodes : anode et cathode séparées par l'électrolyte. L'assemblage de toutes ces composantes (membranes et électrodes) qui constituent le cœur de la pile à combustible s'appelle Assemblage membrane électrode (AME) connu en anglais par « Membrane Electrode Assembly (MEA) ».

Avec une seule anode et une seule cathode, c'est à dire un seul MEA, la pile est nommée « single PEMFC ». La tension à circuit ouvert réelle est aux alentours de 1 Volt. Cette tension descend si on augmente le courant dans la pile (voir figure 3.4). À partir des courbes tension-courant et puissance-courant pour un single PEMFC, la densité du courant optimum de fonctionnement serait entre 1 et 1,2 Amp/cm<sup>2</sup> pour une tension de 0.6 Volt (V). Cette valeur de 0,6 V est la moitié de la tension théorique de la pile qui est de 1,23 V. La tension d'utilisation de la pile est donc très faible par rapport à sa valeur théorique, ce qui réduit sa performance. Pour augmenter la capacité de la pile, un assemblage de plusieurs cellules en série logées dans un module appelé souvent en littérature « Stack » est réalisé. L'assemblage se fait en séparant les cellules par des plaques bipolaires qui représentent la majeure partie du module en masse et en volume (environ 80%). Pour



de fins d'optimisation, ces plaques ont été conçues de façon à servir comme une anode dans la première cellule et en même temps comme une cathode dans la cellule voisine. Aussi, ces plaques doivent être fabriquées d'un matériau ayant une bonne conductivité électrique, et perméable pour les gaz présents dans la réaction.

Une cellule de PAC ne fournit qu'une faible tension entre ces bornes. Pour obtenir une tension de sortie correspondante au courant demandé aux bornes de la PAC, il est nécessaire d'empiler plusieurs cellules en série pour former un Stack[23].

Dans un Stack (figure 3.1), toutes les cellules sont alimentées en même temps et parallèlement par de l'hydrogène et de l'oxygène à travers les canaux de distribution des plaques bipolaires. Au niveau de chaque cellule, les électrons libérés par l'oxydation de l'hydrogène à l'anode sont collectés par les plaques bipolaires et ramenés à la cathode de la cellule précédente. Une partie de l'eau produite du côté cathode diffuse vers l'anode à travers la membrane et sort avec l'hydrogène en excès.

Une autre partie est évacuée directement avec l'oxygène en excès du côté de la cathode. Les canaux de distribution des gaz sont reliés ensemble à travers les composants des cellules avec une entrée et une sortie au niveau des plaques terminales [4].

Le dimensionnement et la conception du Stack sont réalisés selon le cahier des charges de l'application de la PAC. Nous disposons de deux degrés de liberté pour choisir les dimensions du Stack :

- Le nombre de cellules empilées en série pour déterminer la tension de sortie totale aux bornes du Stack. La tension nominale élémentaire d'une cellule étant de l'ordre de de 0,6 à 0,7 V. La tension de sortie totale étant égale à la tension élémentaire de la cellule en série multipliée par le nombre de cellules.
- La surface d'une cellule pour déterminer le courant maximal que le Stack peut délivrer. Ce courant est proportionnel à la surface de contact des gaz avec les électrodes. En effet, plus cette surface de contact est grande plus le nombre de molécules d'hydrogène qui réagissent est grand, i.e. plus d'électrons libérés. On parle alors d'une densité de courant du Stack qui représente la quantité de courant fournie par unité de surface de la cellule.

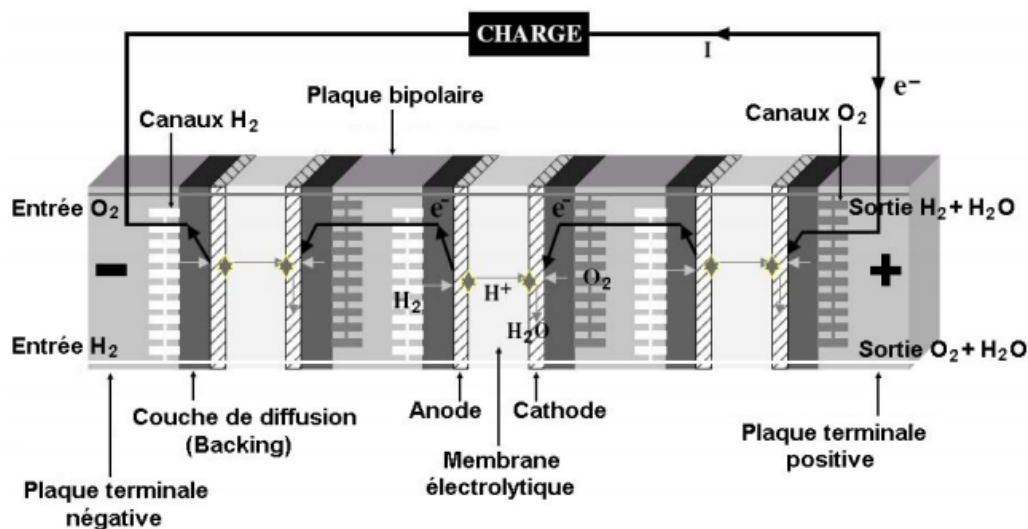


Figure 3.1: Empilement de cellules (Stack)

Cependant, le dimensionnement du Stack est encadré par des limites technologiques relatives au nombre de cellules, à la densité de courant et à la surface de contact. En effet, le nombre maximal de cellules est égal à 100 dans le cas de plaques bipolaires en graphite.

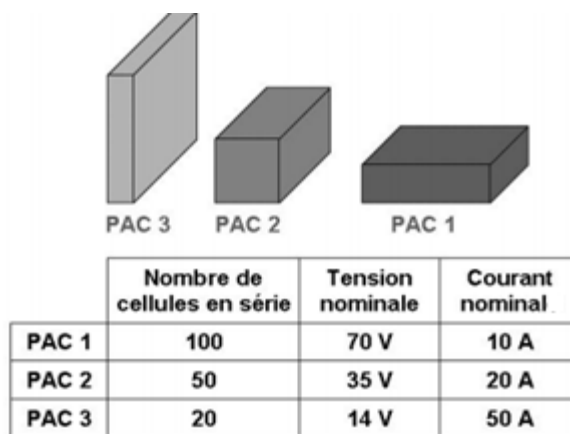


Figure 3.2: Modularité d'un stack : 3 Exemples de conception d'une PAC de 700 W

Ainsi, le stack est conçu suivant la puissance demandée par le cahier des charges, en jouant sur le nombre de cellules à empiler et la surface d'une cellule. La figure 3.2 illustre cette notion de modularité.

## 3.2 Réaction de réduction de l'oxygène

La réaction de réduction de l'oxygène, appelée aussi « RRO », est une réaction électrochimique qui se produit du côté de la cathode. Dans le cas d'un électrolyte acide (cas de la pile PEM), la réaction peut procéder de deux manières différentes :

- La première réaction consiste à mettre en jeu  $2e^-$  par la formation intermédiaire de  $H_2O_2$  lors de la réduction de l'oxygène en eau comme le montre l'équation (3-1) et (3-2) :



- La deuxième réaction met directement en jeu  $4e^-$  et permet en une seule étape la réduction directe de l'oxygène en  $H_2O$  (équation 3-3).



La réaction se produit en deux étapes avec production intermédiaire de  $H_2O_2$  si c'est l'or qui est utilisé comme électro-catalyseur. Elle se produira en une étape avec production directe de  $H_2O$  si c'est le platine qui est utilisé. Dans une pile PEM, il vaut mieux avoir la deuxième réaction car elle permet d'avoir deux fois plus de courant (4 électrons impliqués pour avoir l'eau) que la première (deux électrons impliqués pour avoir l'eau).

La cinétique de la deuxième réaction est très lente ce qui explique pourquoi la tension réelle de la pile est très faible (0,6 à 0,7 V) alors que la tension théorique est de 1,23 Volts. Pour l'accélérer, nous avons besoin d'un électro-catalyseur qui va changer son mécanisme réactionnel. Ce nouveau mécanisme doit permettre la réduction de l'oxygène directement à l'eau ( $H_2O$ ) (3-3) moyennant  $4e^-$  sans passer par la voie normale en introduisant la synthèse de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) (3-1, 3-2).

De nos jours, le catalyseur le plus utilisé et le plus performant pour la réduction de l'oxygène à la cathode et l'oxydation de l'hydrogène à l'anode reste le platine. Commercialement, pour les PEMFCs, la couche de catalyseur de l'électrode est construite essentiellement de nanoparticules de platine dispersées sur un support de carbone.

### 3.3 Réaction d'oxydation d'hydrogène

La réaction d'oxydation de l'hydrogène appelée en Anglais « Hydrogen Oxidation Reaction (HOR) » est une réaction électrochimique qui se produit au niveau de l'anode de PEMFC donnant naissance aux électrons. Cette réaction est largement étudiée dans différents milieux (acide, alcalin ou autre). Dans ce projet, nous nous limiterons au milieu acide. L'équation générale de la réaction s'écrit comme suit :



Cette réaction se produit dans la surface de catalyseur, globalement en trois phases : Adsorption, Atomisation et Désorption. Lors de la désorption, la réaction la plus lente, les électrons libérés migrent vers le côté cathodique via la membrane. Il y a d'autres mécanismes qui expliquent ce phénomène comme celui de Heyrovsky [24].

Le catalyseur le plus connu et utilisé dans cette réaction est le platine. Le problème majeur de cette réaction réside dans l'empoisonnement des sites actifs du catalyseur par le monoxyde de carbone « CO ». Ce dernier se trouve comme impureté dans le dihydrogène « H<sub>2</sub> » (issue généralement du reformage des hydrocarbures essentiellement le méthane CH<sub>4</sub>). Le « CO » dégrade d'une façon significative et rapide l'activité du platine jusqu'à empoisonnement total.

Pour résoudre cette insuffisance, réduire l'effet au maximum et augmenter la tolérance du Platine « Pt » avec le « CO », plusieurs activités de recherche ont été entreprises et qui menaient essentiellement à développer des alliages à base de Platine avec un ou plusieurs métaux de transition comme « Ru » [25-27], « Sn » [28], « Rh » [29], « Ni » [30], « Re » [23]. Ceci est essentiellement pour réduire l'adsorption de « CO » ou catalyser son oxydation. « Pt-Ru » [24] reste le plus utilisé comme catalyseur pour l'anode.

### 3.4 Assemblage Membrane Électrode (MEA)

Tel que mentionné au chapitre 2, le MEA comme cœur de PEMFCs est formé d'un électrolyte conducteur d'ions, sous forme d'une membrane solide et de deux électrodes. Ces derniers sont formés de deux couches de diffusion à gaz (GDL) et des couches minces de catalyseur en contact avec la membrane. Ces composantes sont prises en sandwich à une certaine température et pression et ce pour un temps relativement long.

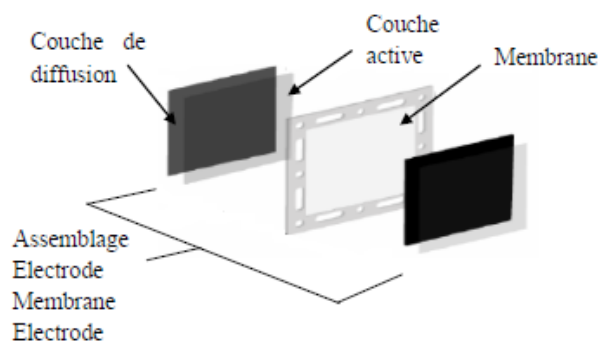


Figure 3.3: Représentation schématique de l'Assemblage électrode membrane électrode [30].

Ces conditions de fabrication jouent un rôle important dans la réalisation de MEA de haute performance. Par exemple, dans le cas où nous utilisons le polymère Nafion comme la membrane ionomère et le Nafion comme liant dans la couche de catalyseur, il est nécessaire d'augmenter la température de refonte de l'ionomère par fusion et de le laisser en contact à la fois avec le catalyseur et la membrane, et ce dans le but d'augmenter l'utilisation de catalyseur et de diminuer la résistance ionique. D'autre part, l'augmentation de la température à plus de 125° C, correspondant au point de polymère Nafion vitreux, décompose la membrane et réduit l'efficacité de la PEMFC d'une façon spectaculaire. Généralement, il correspond au moment idéal pour avoir la conductivité ionique la plus élevée et aussi la zone de réaction en trois phases. La pression appliquée dépend normalement de la résistance mécanique de la couche de diffusion de gaz, de son épaisseur et de la porosité. Nous devons mesurer la résistance totale de la MEA tout en augmentant la pression. La pression adéquate est obtenue au niveau du point de résistance le plus bas [10]. Généralement, la condition pour préparer les MEAs était sous une pression de 1~1.5 Kg/cm<sup>2</sup> à une température de 110-120°C pendant 4-5 minutes.

En général, il y a deux méthodes de fabrication des MEA. La première méthode consiste à imprimer la couche de catalyseur par-dessus la couche de diffusion de gaz, suivi par l'appui sur la membrane [11]. Cette méthode est appelée "méthode de l'électrode séparée". Dans la deuxième méthode, la membrane revêtue de catalyseur est tout d'abord préparée de sorte que la couche de catalyseur soit appliquée directement sur la membrane. Ensuite, les couches de diffusion de gaz sur les deux faces sont rajoutées[31, 32]. Dans cette deuxième méthode, le pressage n'est pas aussi crucial que la première méthode. Dans ce mémoire, le premier mode est la méthode de choix pour préparer la MEA à cause de la simplicité de sa mise en œuvre.

À l'impression de la couche de catalyseur (Catalyst Layer (CL)) de la membrane ou couche de diffusion de gaz GDL (Gaz Diffusion Layer), il existe différents procédés qui sont précisément expliqués dans la littérature. Ici, nous décrivons brièvement deux procédés. Pour le premier, les opérations de l'impression sont: épandage, pulvérisation [12], dépôt de la poudre de catalyseur [33], électro-dépôt [34]. L'intérêt est porté plus particulièrement au procédé d'étalement, dans lequel le catalyseur de l'encre a été étalé sur un tissu de carbone ou du papier carbone et ensuite exposé à la température ambiante pour évaporer le solvant. Dans le deuxième procédé, les principales opérations d'impression sont : la réduction imprégnation [35], le transfert de décalque de catalyseur [32], le dépôt par évaporation [35] et la pulvérisation à sec [5].

### **3.5 Catalyseurs**

Le catalyseur est un élément indispensable pour la pile à combustible, en particulier, et pour une réaction d'oxydo-réduction (tout système électrochimique), en général. Sa principale fonction est d'accélérer cette réaction chimique, surtout à basse température. Pour la PEM, plusieurs recherches ont été effectuées sur les catalyseurs dans l'anode et la cathode, et surtout pour l'oxydation de l'oxygène où les performances sont médiocres. Ces catalyseurs sont répartis en deux grandes familles : catalyseurs à base de métaux nobles (généralement le platine) et catalyseurs à base de métaux non nobles ou peu onéreux.

Le catalyseur est souvent sensible à l'empoisonnement chimique dû à la présence des espèces autre que l'hydrogène et l'oxygène. Parmi ceux-ci, nous citons le soufre, l'ammoniac et le CO qui sont les plus critiques. Ces empoisonnements réduisent considérablement l'activité de catalyseur, puisque ces particules s'adsorbent plus vite que l'hydrogène sur les sites actifs de catalyseur et lui bloquent l'accès. Le catalyseur doit donc avoir des sites actifs et aussi résistants à de tels empoisonnements.

#### **3.5.1 Les Catalyseurs à base de platine ou métaux nobles :**

Les chercheurs ont porté beaucoup d'intérêt à l'augmentation des sites actifs de platine. Plusieurs techniques ont été développées à base de nano-files de platine, de nanotubes de platine ou même de nanostructures tridimensionnelles poreuses. Le but ultime de ces techniques était en vue d'usage minimal de platine.

Afin de diminuer la quantité de platine dans l'électrode, les chercheurs utilisent également des alliages à base de platine comme catalyseur. Dans ce cas, il est important de signaler qu'en plus d'un usage inférieur du platine, l'activité catalytique est aussi améliorée. Cette amélioration est due principalement à un changement approprié de la structure électronique de la surface du catalyseur engendrant une faible interaction Pt-OH. Cet affaiblissement de la liaison Pt-OH rend le retrait d'OH, l'absorption ainsi que la dissociation d'O<sub>2</sub> plus facile grâce à l'effet de l'augmentation de l'activité de la RRO[36].

La Platine a été donc, allié avec des métaux précieux appropriés comme Ru, Ir, Pd, Rh, Os, Ag, Au ou bien des métaux de transition comme Cu, Fe, Co, or Ni ou même Cr et V qui ont été aussi développés pour surmonter les différents problèmes mentionnés ainsi que le problème de chute de potentiel dans la partie cathode dans les PEMFCs[36-43]. Nous citons surtout le Pt-Pd [44, 45], le Pt-Cu [46, 47] où ces catalyseurs présentent plus d'amélioration d'activité des RRO par rapport à ceux de Platine pur, et le Pt-Co[48].

L'activité catalytique des autres métaux nobles incluant les 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> éléments de tableaux périodiques en alliage avec des métaux non nobles a été l'objet de plusieurs études dont le but de trouver un catalyseur alternatif ayant une activité à la fois semblable à celle de la platine et beaucoup plus abondante. Malheureusement, même si dans certains cas il a été montré d'impressionnantes activités vers la RRO, leur stabilité est plus faible que celle de la platine. Ce qui pousse les chercheurs à considérer que celle-ci est un facteur aussi important que l'activité du métal[49-63]. En outre, il ne faut pas oublier les alliages de Pt avec des oxydes d'autres métaux qui ont été aussi étudiés comme PtWO<sub>3</sub>/C et Pt-TiO<sub>2</sub>/C, Pt-NbO<sub>2</sub>/C et Pt-CeOx/C[64, 65]. Lim et al. [65], et aussi Lee et al. [65], ont découvert que l'activité des RRO dans la cathode Pt-CeOx est plus grande que celle du platine commercialisé.

L'objectif consiste toujours à trouver une solution pour réduire au maximum l'utilisation de platine pour réduire le coût global de la pile. Pour ce faire, les alternatives possibles doivent prendre en considération les contraintes suivantes :

- Diminuer la taille de particules (quelques nanomètres).
- Augmenter la dispersion de platine sur le carbone ou autre support.
- Augmenter la surface spécifique de particules platine

Aujourd'hui, nous atteignons des quantités de l'ordre de 1 mg de platine par  $\text{cm}^2$  d'électrode.

### 3.5.2 Les Catalyseurs en métaux non noble :

Vu les problèmes posés par les catalyseurs à base de métaux nobles comme le prix, la rareté et la stabilité dans les milieux corrosifs, les catalyseurs de métaux non nobles sont utilisés comme alternatives. Afin d'être considéré comme une alternative appropriée du platine quatre exigences doivent être satisfaites :

- (1) une bonne activité catalytique,
- (2) une bonne conductivité électrique,
- (3) une stabilité à long-terme dans les milieux acides
- (4) un prix abordable.

Certainement, la condition la plus restrictive est le coût élevé de Platine. Une variété d'approches a été proposée pour remplacer les catalyseurs Pt/C (commercialisés maintenant) et résoudre ces problèmes en utilisant des complexes organométalliques, halogénures et/ou les oxydes des métaux de transition, carbures, nitrures, oxynitrures et carbonitrures. Pourtant, jusqu'ici, aucun de ces catalyseurs n'a rempli les exigences mentionnées en haut.

Les complexes organométalliques et les halogénures présentent une stabilité médiocre dans les milieux acides. Cependant, les nitrures de métaux de transition souvent connus comme des métaux de soupape sont utilisés en tant que des matériaux anticorrosion et de revêtement. Les oxydes de métaux comme Ti, V, Nb et Ta ont une grande stabilité chimique dans les acides. De ce fait, les nitrures, les oxydes et les oxy-nitrures de ces métaux sont supposés être stables dans une atmosphère acide et oxydatif. En outre, plusieurs travaux ont mentionné que ces composés sont une activité catalytique vis-à-vis des RRO. Par exemple, l'oxyde de zirconium [66, 67], l'oxy-nitride de zirconium [68], l'oxyde de titane [69], le carbure de tungstène [70], le carbure de tungstène avec addition de tantale [71], l'oxy-nitride de tantale [72-74], le carbonitrure de tantale [75, 76], le carbonitrure de niobium [77] et le carbonitrure de chrome [75, 76] ont montré une certaine activité catalytique pour la RRO qui reste encore insuffisante et une durabilité acceptable dans une solution acide.



Comme indiqué précédemment, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), quant à lui, a montré une certaine activité catalytique pour la réaction cathodique. Cependant, le potentiel d'apparition de l'RRO était beaucoup plus faible que celle du catalyseur Pt. Kim et al. [69], ont montré que la température et le temps de traitement thermique influent sur son activité catalytique et sa stabilité en changeant la structure de la surface exposée et la cristallinité.

Takasu et al. [78] ont également examiné les oxydes binaires de Ti, Zr et Ta sur un substrat afin d'améliorer l'activité de la RRO de ces catalyseurs. De ce fait, les chercheurs étudient encore les changements de propriétés physico-chimique et catalytiques d'oxy-nitrides et carbonitrides de métaux de transition.

Notre laboratoire a étudié ces dernières années de études de développement d'oxydes et d'oxy-nitride de titane comme électro-catalyseurs pour la RRO dans les piles à combustible PEM. L'Oxy-nitride de titane est alors préparé par le procédé sol-gel à base d'urée et comparées à d'autres méthodes de préparation, [79], [80]. Des températures de recuit des échantillons supérieures ou égales à  $700^\circ\text{C}$  avaient été utilisées. Les meilleures tensions en circuit de la cellule ( $V_{\text{co}}$ ) étaient obtenues avec les échantillons recuits à  $1100^\circ\text{C}$  ( $V_{\text{co}}$  de  $0,75\text{V}$ ) mais des densités de courant d'échange de  $4,5 \times 10^{-4} \text{ mA/mg}$  alors que les meilleures densités de courant d'échange ( $i_0$ ) étaient obtenues avec les échantillons recuits à  $700^\circ\text{C}$  ( $i_0 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mA/mg}$ ) avec une tension en circuit ouvert de  $0,47 \text{ V}$ .  $\text{TiOxNy}$  a aussi été utilisé comme support pour le platine ( $\text{Pt/TiOxNy}$ ). La comparaison des propriétés électro catalytiques de cette électrode pour la RRO a été comparée à celle du Pt/C commercial [81]. Il a été trouvé que  $\text{Pt/TiOxNy}$  présente de bien meilleures stabilités chimique et électrochimique que celles du Pt/C commercial [78]. Le support de  $\text{TiO}_2$  dopé avec le Nobium (Nb) a été aussi utilisé comme un nouveau support de l'électro-catalyseur de Pt catalyseur dans la pile PEMFC [82]. Il a été trouvé que  $\text{Pt/Nb-TiO}_2$  présente une plus grande stabilité électrochimique que l'électrode à base de Pt/C.

### 3.6 Le fonctionnement théorique de la pile

Les notions élémentaires théoriques nécessaires pour comprendre le fonctionnement d'une pile PEM mettent en jeu un ensemble de phénomènes thermodynamiques, thermiques, électrochimiques et fluidiques.

La pile à combustible a été conçue pour générer de la puissance électrique, soit un courant généré (i) dû à une différence de potentiel (E) entre l'anode et la cathode.

Cette énergie électrique est à l'origine un travail chimique dû à l'échange de l'énergie de Gibbs dans la réaction électrochimique selon l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln([A]^\alpha * \frac{[B]^\beta}{[C]^\gamma}) \quad (3-5)$$

Avec :

$\Delta G$  : Enthalpie libre de réaction

$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre standard de réaction

T : Température de réaction

R : Constante =  $8,314\,459\,8\,J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

[X] : Activité chimique de X

Cette équation permet de dériver l'équation (3-5) en se basant sur le fait que le rapport des activités des gaz n'est que le rapport de leurs pressions partielles respectives.

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \left( P_{H_2} * \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (3-6)$$

Dans notre cas, nous manipulons seulement le PEMFC. Les éléments chimiques mis en jeu sont  $O_2$  et  $H_2$  pour produire de l'eau, soit un  $\Delta G^0 = -237.19\,KJ/mol$  (eau liquide) /  $\Delta G^0 = -228.59\,KJ/mol$  (eau gazeux).

Pour les conditions standards de pression et de température, il y a le potentiel standard ( $V^0$ ) défini par :  $V^0 = (-\Delta G^0/nF)$  avec  $n=2$  électrons par mole de dihydrogène et (F) la constante de Faraday.

Soit un potentiel pour cette pile  $V^0 = 1.23\,V$ .

Pour d'autres valeurs de pression et température, le potentiel se calcule par l'équation (3-7) qui obéit à la loi de Nernst :

$$V = V^0 + R * \frac{T}{nF} \ln \left( P_{H_2} * \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (3-7)$$

L'échange des ( $e^-$ ) génère alors un courant électrique proportionnel au débit molaire de combustible hydrogène ( $J_{H_2}$ ).

$$i = -nF * J_{H_2} \quad (3-8)$$

Soit une puissance théorique :

$$P = V^o * i = \Delta G^o * J_{H_2} \quad (3-9)$$

Les performances d'une pile à combustible sont interprétées à partir de la courbe de polarisation qui représente les caractéristiques intensité-potentiel de la pile [34]. Le profil de cette courbe représentée à la figure 3.4 est la conséquence d'un ensemble de phénomènes.

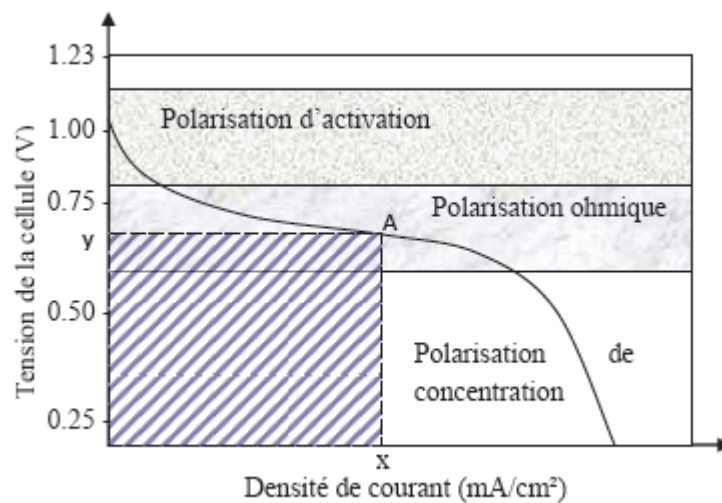


Figure 3.4: Représentation schématique de la courbe de polarisation d'une PAC [6].

Le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel à l'équilibre idéal, à cause des pertes appelées « polarisation ou surtension ». Donc, la pile à combustible produit un potentiel réel ( $E$ ) inférieur au potentiel théorique, de telle sorte que :

$$V_{réel} = V_{théo} - Pertes \quad (3-10)$$

Ces pertes sont de trois types : la polarisation d'activation, la polarisation ohmique et la polarisation de concentration.

Les pertes dites d'activation se manifestent à cause des réactions partielles qui se produisent au niveau de deux électrodes. Ces chutes augmentent avec le courant. Elles correspondent à la barrière

énergétique que les demi-réactions ont à surmonter afin de produire effectivement du courant. Les surtensions d'activation ( $\eta_{act}$ ) sont décrites par l'équation générale suivante :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3-11)$$

Dans cette équation, ( $\alpha$ ) désigne le coefficient de transfert électronique, ( $i$ ) est la densité de courant traversant la pile et ( $i_0$ ) est la densité de courant d'échange.

L'autre type de pertes est celle des polarisations ohmiques ( $\eta_{ohm}$ ). Ces chutes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte. C'est pourquoi, il est recommandé d'utiliser une membrane avec une très bonne conductivité pour limiter ce genre de pertes.

Les pertes ohmiques obéissent à la loi d'Ohm selon l'expression :

$$\eta_{ohm} = \Omega * I \quad (3-12)$$

Dans cette équation, ( $\Omega$ ) désigne la résistance totale de la pile et ( $I$ ) est le courant traversant la pile.

L'autre forme de polarisation correspond aux pertes dites de concentration ( $\eta_{conc}$ ). Celles-ci sont liées à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants. Alors, il y a une formation de gradient de concentrations. Les surtensions de concentration sont exprimées par la relation suivante :

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (3-13)$$

Dans cette équation, ( $i_L$ ) désigne la densité de courant limite de diffusion et ( $i$ ) la densité de courant traversant la pile.

Le potentiel dans la figure 3.4 évolue en fonction de la densité de courant pour une PEMFC. D'après cette figure, à faible densité de courant, les polarisations d'activation sont dominantes. À moyenne densité de courant, les polarisations ohmiques deviennent prépondérantes sur une large gamme de densités de courant. À haute densité de courant, les polarisations de concentration dues au transport du gaz deviennent dominantes. La densité de puissance d'un point A (x, y) de la courbe de polarisation (figure 3.4) est l'aire du rectangle hachurée.

Au cours du fonctionnement d'une pile à combustible, l'anode est alimentée par un combustible (hydrogène, méthanol, etc.) alors que la cathode est alimentée par le comburant (oxygène) [20]. Les électrodes doivent être perméables à ces gaz et possèdent une structure poreuse. L'électrolyte

assure le transport des ions intermédiaires de la réaction d'oxydation du combustible et doit aussi posséder une perméabilité aussi faible que possible aux gaz. La conduction électronique quant à elle, est assurée par le circuit extérieur de la pile.

### **3.7 Aspect économique.**

La pile à combustible PEM qui représente actuellement 95% du marché de la pile à combustible, souffre encore de coût élevé. Si le marché est en développement, c'est grâce aux subventions publiques qui ont été mises en place par de nombreux gouvernements afin d'accroître le développement d'une telle technologie. Le coût de cette pile englobe souvent, le coût de module qui représente 40 à 50 % ainsi que le coût de périphériques associés.

Actuellement, le coût est aux alentours de 2500 à 3500 US\$/KWe pour les petites séries, et est divisé par 3 pour les grandes séries, soit 1200 à 1500 US\$/KWe pour un système au complet. Il s'agit alors d'un coût qui est acceptable ou légèrement au-dessus de coût d'un système normal pour les applications stationnaires et les bus. En vue des durées de vie réduites (3000 heures, 10 à 15 fois moins importante que les bus), ce prix est loin d'être acceptable pour les automobilistes. Il faut que ce coût soit à l'ordre de 70 US\$/KWe pour être plus rentable que le moteur thermique largement utilisé actuellement. Ce qui ne pourra pas être atteint sans réduire les deux composantes qui contribuent les plus dans ce coût élevé, qui sont le catalyseur et la membrane.

Celle-ci exige que nous devions cibler un coût de 20 US\$/m<sup>2</sup> pour une membrane qui fonctionne aussi à 150°C afin de diminuer la taille de radiateur. D'autre part, pour le catalyseur, il va falloir arriver à fabriquer un MEA en série avec des électrodes à faible taux de platine (0.1 mg / cm<sup>2</sup>) ou avec un autre catalyseur peu onéreux.

## **3.8 Les avantages et inconvénients de la Pile à combustible**

Bien qu'elle présente des avantages, la pile à combustible souffre encore de plusieurs inconvénients et limites. Nous les décrivons ci-après.

### **3.8.1 Les avantages**

Les avantages de PAC sont nombreux :

- Un rendement énergétique global plus important par rapport aux systèmes énergétiques habituels, comme le moteur thermique, variant entre 40% à 70 %. En fait, pour le PEM, nous pouvons avoir 50% et plus, si nous utilisons de l'hydrogène pur. De plus, pour les applications stationnaires, ce rendement peut aller jusqu'à 80% à 90%, car nous récupérerons l'énergie perdue sous forme de chaleur que nous pourrions utiliser pour d'autres fins.
- Les faibles taux d'émissions des gaz polluants et à effet de serre, notamment le CO<sub>2</sub>, le CO, et le CH<sub>4</sub>. Nous citons, aussi, les faibles émissions acoustiques. Ces piles fonctionnent silencieusement, ce qui est un avantage surtout pour les applications en transport.
- L'absence du travail et de mouvement mécanique dans la pile qui permet d'éviter la contrainte d'usure mécanique. La fatigue et la durabilité est limitée par d'autres facteurs surtout chimiques liés à l'empoisonnement des sites actifs de catalyseur.
- Une large gamme de température d'opération, permettant de diversifier l'utilisation de PAC. Par exemple, les piles à faible température s'emploient dans les domaines mobiles, tandis que les autres (hautes températures) sont destinées pour des applications domestiques ou nous pourrions utiliser la chaleur produite pour le chauffage.

### **3.8.2 Les inconvénients**

Certes ce type de pile présente beaucoup d'avantages, mais la commercialisation de PAC à grande échelle est encore impossible vu des inconvénients qui limitent encore son industrialisation. On trouve notamment :

- Le coût très élevé de la pile qui est l'inconvénient majeure. Ce coût élevé est dû à l'utilisation des métaux nobles comme catalyseur (souvent le platine). On lui ajoute l'usinage coûteux de canaux de distribution de plaques bipolaires, ainsi que la membrane.
- La contrainte liée au combustible qui est le dihydrogène dans le cas de PEM : soit l'utilisation d'un reformeur, ou utilisation directe de H<sub>2</sub> avec les précautions qu'on doit prendre à cause de risque d'explosion et d'inflammabilité de ce dernier.
- Un autre problème majeur s'ajoute surtout pour les PAC de type PEM destinées aux applications en transport concerne la durée de vie de pile qui est encore limitée (entre 3000h et 5000h). Ceci est dû aux durées de vie limitées de différentes composantes de la

pile, notamment, les électrodes, le catalyseur et surtout la membrane, causant ainsi une chute de potentiel et de rendement. Les recherches sont amenées à considérer d'autres matériaux dans la fabrication des composantes ou de trouver des nouveaux matériaux qui résistent aux différentes causes de dégradation (usure, oxydation, empoissonnement, assèchement de la membrane...), ou encore de perfectionner les matériaux actuels.

- Le problème de température d'opération pour le PEM qui est relativement faible (aux alentours de 80°C) par rapport à ce qu'on souhaite (entre 150°C et 200°C) pour améliorer l'activité de catalyseur. Ceci est dû au fait que la membrane construite, généralement en Nafion, est incapable de maintenir l'eau au-dessus de 100°C.
- Un point très complexe concerne la gestion de l'eau au cœur de la pile. Il s'agit de l'évacuation de l'eau produite au niveau de la cathode, l'humidification de comburant et carburant à l'entrée de la pile. L'enjeu est de maintenir la membrane constamment humide sans sur-humidification qui bloquerait la diffusion de protons et sans assèchement qui provoquerait la chute de rendement.

## **3.9 Objectifs et contexte de recherche.**

### **3.9.1 Choix de TiOxNy comme catalyseur pour le PEMFC**

L'intérêt de commencer l'étude des oxy-nitrures de titane repose sur le fait qu'il existe déjà de très nombreuses données sur les binaires limitrophes Ti-O et Ti-N. Les oxydes et nitrures de métaux de transition existent sous un large éventail de compositions et de stœchiométries. Les principales utilisations de l'oxy-nitride de titane (TiOxNy) concernent les mêmes domaines que le TiN, c'est à dire la microélectronique, la mécanique et l'optique et le catalyse, avec, cependant, l'avantage d'avoir une meilleure résistance à la corrosion (stabilité chimique). L'insertion d'oxygène dans le nitride de titane permet, également, d'augmenter sa dureté, celle-ci décroît cependant rapidement si cette quantité d'oxygène est trop importante [83]. De même, le TiNxOy présente une bonne résistivité que dépend de la quantité d'oxygène [84]. En plus, il présente une activité catalytique envers la réduction de l'oxygène[85].

### 3.9.2 Structure cristallographique de $\text{TiO}_x\text{N}_y$

Les rares résultats de la littérature montrent que la structure de  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  reste plutôt méconnue, généralement décrite comme un mélange plus ou moins complexe de TiN et de différents oxydes (figure 3.5). Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique à faces centrées de type NaCl correspondant à une solution solide entre TiN et TiO [86], [87], [88] et notée  $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$ . Un mélange de deux phases cubiques distinctes correspondant respectivement à TiN et TiO a cependant été obtenu pour des oxy-nitrides de titane préparés par coiffusion, sous atmosphère d'argon et d'azote, à partir d'un mélange de titane métallique en poudre et de  $\text{TiO}_2$  rutile [87]. Des phases hexagonales ont également été observées seules pour des composés très lacunaires ( $\text{TiN}_x$  avec  $x = 0,25$ ) ou mélangées avec une phase cubique pour  $x = 0,45$  [89].

La phase cubique est conservée jusqu'à un taux de lacunes anioniques de 40 % alors que tous les sites cationiques sont remplis [90]. Au-delà de cette composition, c'est la structure du type  $\text{Ti}_2\text{N}$  qui est prévue [91].

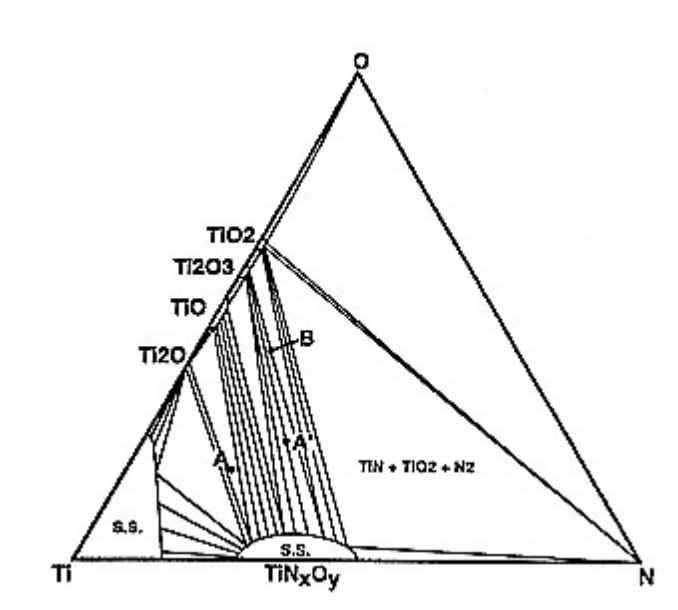


Figure 3.5: Diagramme de phase ternaire du système Ti-N-O



### 3.9.3 Objectifs

Les travaux précédents de notre équipe de recherche sur le développement des électro-catalyseurs à base d'oxy-nitrides de titane pour la RRO portaient sur des électrodes qui étaient thermiquement traitées à des températures supérieures à 700°C. Dans la poursuite des activités de développement de ces électro-catalyseurs, notre objectif principal dans ce travail est d'étendre l'étude de certains paramètres d'élaboration de ces électro-catalyseurs sur leurs propriétés électro-catalytiques de la RRO. Pour les tester dans des conditions standards, le premier objectif de ce travail est de rendre opérationnel le banc d'essai des piles à combustible afin de s'assurer de son bon fonctionnement pour une cellule unitaire de PEMFC en faisant différents tests et modifications nécessaires de calibrage avec des électrodes commerciales à base de Pt/C. Pour ce faire l'effet des paramètres de fabrication de l'assemblage membrane électrode (MEA) sur le bon fonctionnement du bac d'essai sera réalisé. Ensuite pour répondre à notre objectif principal, nous étudierons l'effet des conditions de préparation et des températures de traitement thermiques inférieures ou égales à 700°C sur les propriétés physico-chimiques et électro-catalytiques d'oxy-nitride de Titane pour la RRO. Ceci permettra de les comparer aux résultats antérieurs que nous avons déjà obtenus avec les électrodes qui ont subi des traitements thermiques supérieurs à 700°C. Le choix d'une telle température de traitement repose sur le fait que la conductivité augmente avec la température jusqu'à 700°C (Figure 3.6). Aussi les grains deviennent sphériques déjà à cette température et ressemblent à des perles et leur taille est comprise entre 20 et 50 nm environ[92].

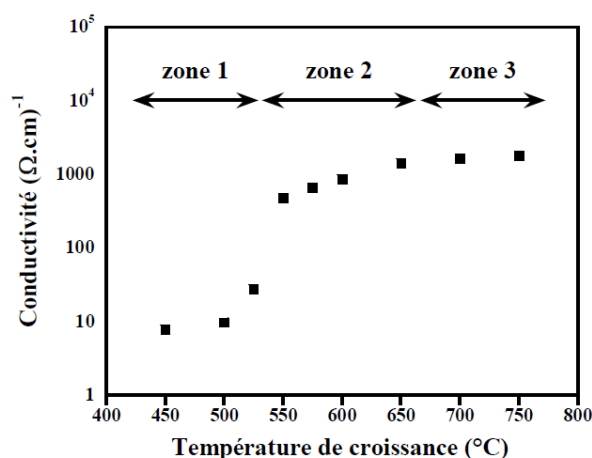


Figure 3.6: Évolution de la conductivité de TiOxNy en fonction de leur température de croissance

## CHAPITRE 4 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

### 4.1 Synthèse d'oxy-nitrure de titane

Dans ce chapitre, nous allons décrire le processus expérimental utilisé pour la synthèse de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , analyser les résultats obtenus et effectuer la caractérisation physico-chimique des échantillons obtenus.

Vu les ressources naturelles abondantes de l'Oxyde de Titane comparativement au Platine ainsi que ses caractéristiques électro-catalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène, l'oxyde de titane a été mis en évidence comme un candidat intéressant pour cette application. Il a été prouvé que l'activité catalytique de l'oxyde de titane pour la RRO peut être affectée par un changement d'état de surface, tel que la structure cristalline et le rôle électro-catalytique de ce dernier [66].

Un bon catalyseur, surtout pour les oxydes de métaux tel que  $\text{TiO}_2$  doit avoir une bonne capacité d'adsorption d'oxygène à sa surface [93, 94]. Une telle caractéristique est obtenue généralement en changeant la cristallinité du matériau pendant le traitement thermique [72, 73].

Ainsi malgré leur grande stabilité en milieu acide, en raison de la faible surface et de la conductivité électrique, l'oxyde de titane n'était pas acceptable pour les applications de type PEMFC. Afin de réduire cet intervalle de bande large des oxydes et de créer les défauts de surface requis, il a été montré que l'insertion N (nitrure) et/ou C (carbure) était la méthode la plus efficace, vu que les nitrures et/ou carbures de métaux de transition ont une conductivité électrique élevée [76].

L'étude des propriétés chimiques et électrochimiques du nitrure de zirconium, nitrure de niobium [94], nitrure de Cobalt [95], le carbure de tungstène [71], carbonitrure de chrome et de tantale [96, 97] a montré qu'en raison d'une diminution importante de l'énergie de Gibbs, les oxydes de métaux de transition sont thermodynamiquement plus stables que les carbonitrures et les nitrures. Ainsi, ces nitrures et carbonitrures sont essentiellement instables dans les conditions d'application à la RRO et facilement oxydés à des potentiels d'oxydation élevés [98, 99].

En outre, il a été observé que les nitrures purs de métaux de transition, tel que  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , comme les oxydes parfaits, montrent une activité catalytique médiocre pour la RRO et le potentiel d'apparition de la RRO était inférieure à 0,4 V vs RHE.

Selon leurs procédés de préparation, les oxy-nitrures ou carbonitrures de métaux de transition avaient des défauts de surface révélant une activité catalytique définie pour la RRO en plus de la stabilité électrochimique [68, 72, 73, 75, 77, 100] et chimique [74, 101, 102]. Ces propriétés varient avec le rapport N / O, avec un comportement de semi-conducteur pour les riches en oxygène tandis que les matériaux riches en azote sont plus stables et plus conducteurs.

L'expression oxy-nitride de titane qui désigne  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  est nouvelle. En revanche, cette appellation pour ce matériau ne signifie pas qu'il s'agit d'un mélange de nitrure de Titane ( $\text{TiN}$ ) de structure cristallographique NaCl ou de fameux dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) de structure anatase ou rutile. Ce matériau représente l'existence de l'oxygène, de l'azote et de Titane dans la même molécule. La formation d'un tel composé est possible ; par exemple en consultant le site [103], on voit clairement la possibilité de formation des composés reliant Ti, N et O tels que  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Ti}_3\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_{17}(\text{NO}_4)_6$ ,  $\text{Ti}_3\text{N}_4$  avec une énergie de formation acceptable.

Pour cela, nous avons choisi pour la suite de la recherche, l'oxyde de titane comme oxyde de métal de transition pour cette application catalytique (catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène) avec insertion de l'azote.

Comme mentionné précédemment, les composés de titane sont parmi les oxy-nitrures qui ont été développés en tant que matériau attrayant. Oxy-nitride de titane a été synthétisé par différentes méthodes telles que la pulvérisation réactive [104, 105], Chemical Vapor Deposition (CVD)[106], le procédé Solvo-thermique [107], le procédé d'hydro-thermique [108], nitruration l'oxyde de titane sous gaz ammoniac [109], du nitrure de titane oxydant [110], le procédé sol-gel [111-114].

## 4.2 Synthèse des échantillons de $\text{TiO}_x\text{N}_y$ par la méthode Sol-Gel

Dans cette section, nous avons choisi le procédé sol-gel comme méthode de synthèse d'oxydes et oxy-nitrures de Titane vue sa simplicité de contrôle par rapport aux autres procédés.

Le processus est simple, la synthèse est faite par trois méthodes sol-gel différentes. La synthèse a été réalisée pour évaluer les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de l'oxy-nitride de titane produit comme électro-catalyseur pour la RRO. Pour les oxydes de titane produits sans aucune insertion de source d'azote, l'électro-catalyseur est marqué "O-isop". Ensuite, lorsque l'urée a été ajouté après le procédé sol-gel, il participe seulement au processus de traitement thermique, le résultat a été appelé "O-isop + Ur". Dans l'autre procédé, la source d'azote a pris part au procédé

sol-gel pour réagir avec le précurseur de titane. Dans ce cas, la source d'azote était l'urée, et le produit résultant est "Ur". Diffraction des rayons X (XRD), la voltamétrie cyclique (CV), et d'autres mesures électrochimiques ont été effectuées.

#### 4.2.1 Matériel

L'isopropoxide de Titane (IV)  $[\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4]$  (97%) acheté de Sigma-Aldrich, a été utilisé comme source de dioxyde de titane, et l'urée (reagent ACS 99%), acheté de Fischer Scientific, comme source d'azote et le méthanol comme solvant.

#### 4.2.2 Processus expérimental

Tout d'abord, nous avons procédé à la synthèse de trois précurseurs de  $\text{TiO}_x\text{Ny}$  en utilisant la méthode Sol-Gel (Figure 4.1).



Figure 4.1: Photo de la méthode de préparatoire des échantillons

Les 3 échantillons à produire sont :

##### a. Synthèse de 'Ur'

Il est synthétisé de la manière décrite dans l'organigramme 4.2: une solution de 42 ml de d'éthanol mélangée avec 1,913 g d'urée. Après agitation du contenu pendant 30 minutes sous température

ambiante, nous ajoutons 4,67 ml de  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Après 5 à 8 heures de chauffage et reflux sous  $80^\circ\text{C}$ , la solution est séchée à  $150^\circ\text{C}$  sous purge de diazote.

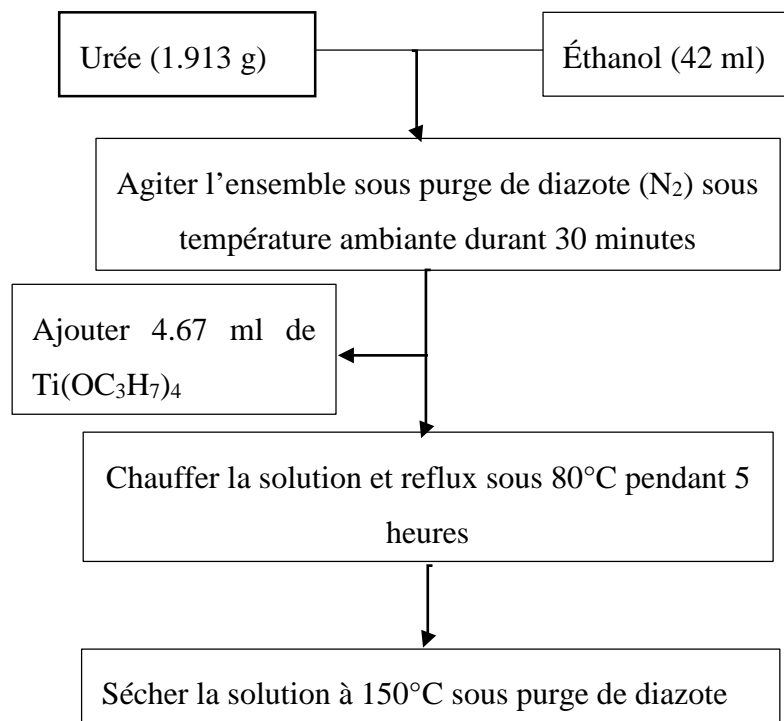


Figure 4.2 : Organigramme de synthèse d'oxy-nitride de Titane à base d'urée : 'Ur'

#### b. Synthèse de 'O-isop'

Sa synthèse suit l'organigramme de la figure 4.3: une solution de 42 ml de l'éthanol est mélangée avec 4,67 ml de  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Après 5 à 8 heures de chauffage et reflux sous  $80^\circ\text{C}$ , la solution est séchée à  $150^\circ\text{C}$  sous purge de diazote.

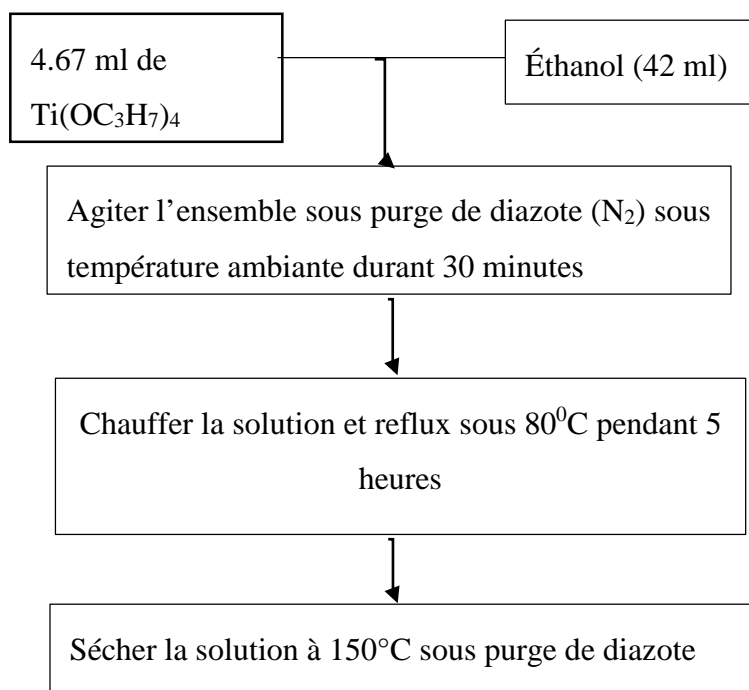


Figure 4.3: Organigramme de synthèse d'oxyde de Titane par le deuxième précurseur : 'O-isop '

### c. Synthèse de 'O-isop + Ur'

La dernière synthèse est faite suivant l'organigramme de la figure 4.4: on mélange une solution de 42 ml de l'éthanol à 4,67 ml de  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Après 5 à 8 heures de chauffage et reflux sous  $80^\circ\text{C}$ , la solution est séchée à  $150^\circ\text{C}$  sous purge de diazote et à la fin ajout de 1.913 g d'urée.

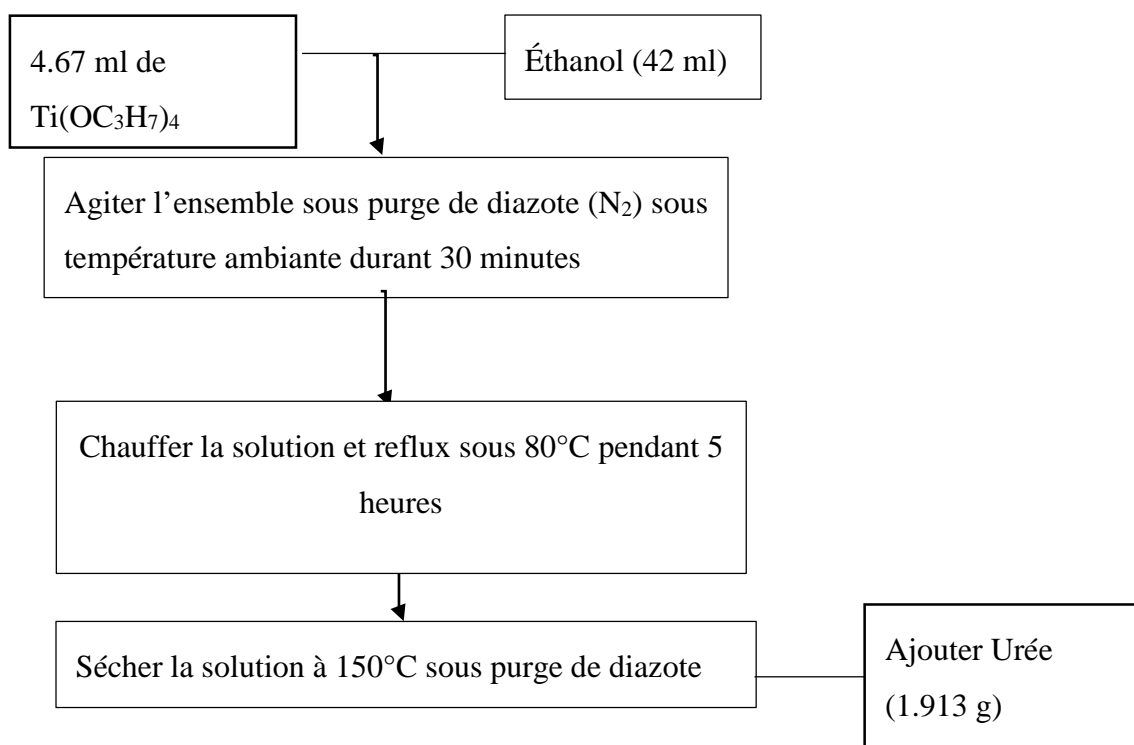


Figure 4.4: Organigramme de synthèse d'oxy-nitride de Titane le troisième précurseur : ' O-isop + Ur'

### 4.3 Traitement thermique des échantillons

La deuxième étape est le traitement thermique de différents échantillons issus de plusieurs précurseurs : (1), (2) et (3) pour des températures de  $300$ ,  $500$  et  $700^\circ\text{C}$  pour chaque échantillon sous un débit de  $200\text{ ml/min}$  de ( $\text{N}_2 + 3\% \text{H}_2$ ), et ce pour réduire au maximum la présence du gaz de l'oxygène dans le tube.

Nous avons utilisé un four à tube de silice (Model : 55031-A, 800 Watts, 115 Volts, by LINDBERG/HEVI-DUTY) pour le traitement. Le processus de traitement est le suivant (ceci montré sur la figure 4.5 ; l'échantillon est chauffé jusqu'à  $50^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, cette température sera stabilisée pendant une durée d'une heure et puis la température est augmentée linéairement jusqu'à atteindre la température du traitement souhaitée de  $300$ ,  $500$  ou  $700^\circ\text{C}$  avec un taux de  $10$  degrés Celsius par minute. Ensuite, la température est maintenue constante pendant 2 heures avant de revenir à la température ambiante avec un taux de  $05^\circ$  par minute.

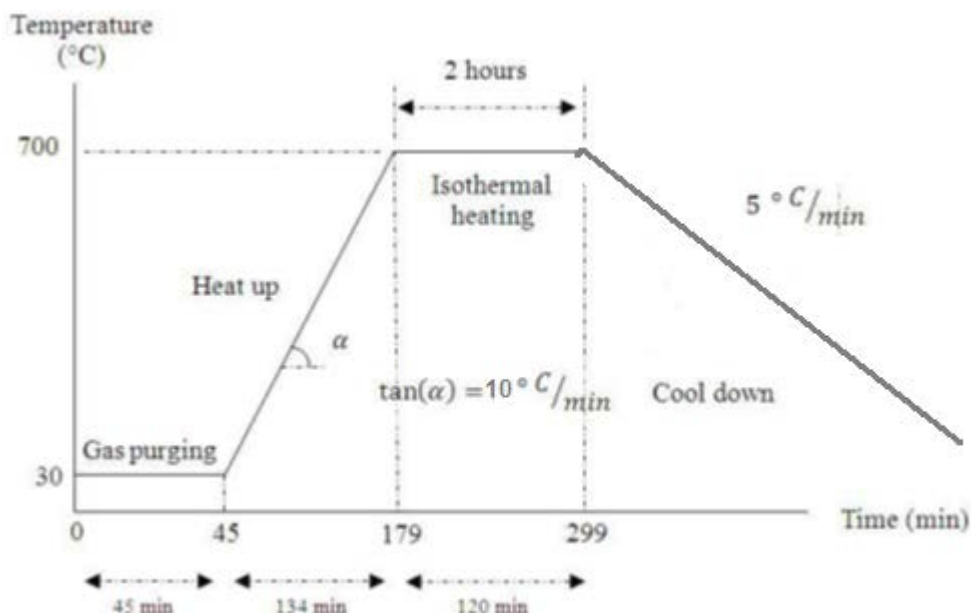


Figure 4.5: l'évolution de la température pendant le traitement thermique de 700°C

#### 4.4 Méthodes de caractérisation des matériaux synthétisés : Caractérisation structurale par diffraction des Rayons X

Pour caractériser la structure cristalline de deux échantillons produits, nous avons utilisé le diffractomètre X modèle Philips X'Pert équipé de radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (à 50 kV et 40 mA) dans un intervalle de scan( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  à  $85^\circ$  pour une vitesse de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Ceci permet l'identification des phases contenues dans ces échantillons. Les phases ou structures sont généralement identifiées par obtention de diffractogrammes et comparées à ceux d'une base de données internationale (*JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) contenant les diffractogrammes de référence pour plus de 70 000 composés dont le  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiN}$ . Le rayonnement monochromatique émis par le diffractomètre X (modèle Philips X'Pert) est réfléchi par l'échantillon et collecté au détecteur de façon à mesurer l'angle  $2\theta$  entre les rayons incidents et réfléchis. Le diffractogramme est obtenu par variation de l'angle  $2\theta$  (entre  $10^\circ$  et  $85^\circ$ ) par rotation de l'échantillon ; l'information contenue dans le diffractogramme inclut la nature des phases (position des pics), la concentration des espèces (hauteur des pics), la taille des cristallites et les contraintes mécaniques (largeur des pics).



Il faut rappeler que cette technique de caractérisation est non destructive et est applicable à beaucoup de classes de matériaux. La limite de détection pour les mélanges de phases est généralement de l'ordre de  $\sim 2\%$ . Le principe de base de cette méthode utilise l'analyse des interférences produites par la réflexion d'un rayonnement incident sur la structure périodique du réseau cristallin. Plus précisément, la technique s'intéresse aux interférences constructives qui se produisent dans certaines directions précises définies par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4-1)$$

Avec :  $n = 1, 2, \dots$  l'ordre de diffraction,  $d$  la distance entre 2 plans atomiques parallèles (plans réticulaires),  $\theta$  l'angle d'incidence du rayonnement,  $\lambda$  sa longueur d'onde.

Le schéma de principe correspondant à la loi de Bragg est représenté à la Figure 4.6.

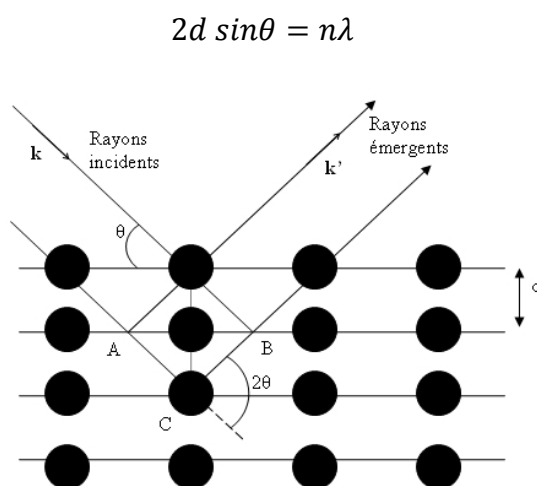


Figure 4.6: Schéma de principe de la diffraction X (condition de Bragg pour l'obtention d'interférences constructives).[115]

Les principes théoriques de base de la caractérisation XRD sont indiqués ci-dessous :

- Les espèces chimiques sont entièrement déterminées par la nature (composition chimique) et l'arrangement des atomes (structure cristalline) qui les constituent. La connaissance de ces 2 paramètres permet de bien caractériser chaque élément du matériau.

- Les rayonnements électromagnétiques (r.e.m) sont diffractés lorsqu'ils rencontrent des obstacles dont la taille est du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde. Comme les longueurs d'onde des rayons X sont de l'ordre de l'Angström et sont donc comparables aux distances atomiques dans les matériaux, ils peuvent être diffractés par les atomes.
- Lorsqu'il y a diffraction d'un rayon X, la figure de diffraction résultante est caractéristique de la structure de l'objet à l'origine de la diffraction. Dans le cas de la matière, les rayons X sont diffractés principalement par les électrons. La figure de diffraction permet donc d'obtenir de l'information sur la densité spatiale des électrons dans la maille élémentaire.

## **4.5 Étapes de préparation de la membrane, des électrodes et de la fabrication de l'assemblage membrane électrode**

Pour l'assemblage membrane électrode, nous avons utilisé un assemblage conventionnel, contenant une anode, une membrane et une cathode.

### **4.5.1 Préparation de membrane**

Les membranes (Nafion 117) ont été prétraitées avant leur utilisation dans l'assemblage. En premier lieu, nous les avons mises dans une solution de Peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (5%), sous une température de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour éliminer les impuretés organiques pendant une heure. Ensuite, elles ont été immergées dans l'eau ionisée à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant la même durée. Lors de la troisième étape, elles ont été placées dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (1 M) à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin de les protoniser. Cela sert à les activer pendant la même durée de temps.

### **4.5.2 Préparation des électrodes**

Nous distinguons deux méthodes de préparation d'électrode : la méthode à couche mince et celle de PTFE-Bund ou bonde de Teflon.

#### **Méthode à couche mince**

Elle consiste à préparer un mélange de notre catalyseur en poudre, perfluorosulfonate ionomères (PFSI, tel que le Nafion) et un solvant en utilisant un traitement ultrasons. Cette pâte est ensuite étalée sur la couche de diffusion par voie humide de papier de carbone. Les étapes sont les suivantes :

1. Mélanger une solution à 5% d'un ionomère de perfluorosulfonate solubilisé (tel que le Nafion) et 20% en poids de catalyseur dans un rapport de 1 : 3 Nafion / catalyseur.
2. Ajouter de l'eau et le glycérol pour pondérer des rapports de 1 : 5 : 20 pour électro-catalyseur : eau : glycérol. L'électro-catalyseur dans ce cas sera à base de platine (Pt) à l'anode (pour une charge de  $0.5\text{mgPt}/\text{cm}^2$ ) et à la cathode (pour une charge de  $0.5\text{mgPt}/\text{cm}^2$ ) dans le cas du MEA fabriqué avec le Pt commercial. Pour le MEA fait pour l'étude du comportement du nouveau électro-catalyseur développé dans cette étude, l'électro-catalyseur sera à base de Pt à l'anode (pour une charge de  $0.5\text{mgPt}/\text{cm}^2$ ) et de  $\text{TiOxNy}$  à la cathode (pour une charge de  $2\text{mg}/\text{cm}^2$ ).
3. Mélanger la solution aux ultrasons jusqu'à ce que le catalyseur soit réparti uniformément et le mélange soit suffisamment visqueux pour le revêtement.
4. Appliquer l'encre dans l'eau - glycérol à un côté de papier de carbone (deux couches sont généralement nécessaires pour le chargement de catalyseur adéquat).
5. Sécher l'électrode dans le vide, à la température d'environ  $160^\circ\text{C}$ .
6. Réaliser le MEA avec les paramètres adéquats décrits à la section 4.5.3.

### **Méthode de bonde de PTFE (Teflon)**

Ce processus consiste à préparer une encre contenant le catalyseur en poudre, solution Nafion et de solvant. Cette encre est ensuite chauffée sous vide. Plusieurs couches d'encre catalyseur / Nafion sont ajoutées jusqu'à ce que la charge de catalyseur souhaitée soit atteinte. Les différentes étapes sont :

1. Mélanger 20% en poids des particules de catalyseur pendant 30 min dans un solvant.
2. Ajouter une émulsion PTFE jusqu'à ce qu'elle occupe 30% du mélange.
3. Ajouter un bâtisseur de ponts et un agent de peptisation, suivie par 30 minutes d'agitation.
4. Suspendre le papier carbone par voie humide en utilisant un appareil de revêtement.
5. Sécher les électrodes pendant 24 h à température ambiante dans l'air.
6. Laminer les électrodes et les fritter à  $350^\circ\text{C}$  pendant 30 min.
7. Appliquer une solution de Nafion à 5% du poids sur l'électro- couche ( $2\text{ mg}/\text{cm}^2$ ).
8. Placer les électrodes dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  et les laisser sécher pendant une heure à température ambiante.

Pour raison de rapidité et facilité de manipulation, la méthode à couche mince a été choisie pour effectuer les différentes électrodes à utiliser ultérieurement.

### 4.5.3 Assemblage Membrane Électrode par presse à chaud

Les conditions de pressage à chaud pour la fabrication de l'ensemble d'électrode à membrane (MEA) d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ont été étudiés. Le temps, la température et la pression sont les paramètres clés de cet assemblage. Dans ce chapitre, le temps a été fixé à 5 min puisqu'il n'avait pas une grande influence sur l'assemblage. Les deux autres paramètres ont été variés de 1 à 70 bars puis de 70 à 100 bars pour la pression, et de 120 à 140°C, pour la température. Avoir une densité de puissance la plus élevée à partir de la MEA et un meilleur contact aux interfaces entre la couche de diffusion de gaz, la couche active et la membrane sont les principaux buts de ce processus de pressage. Les résultats expérimentaux ont été faites par des tests avec un MEA commercial dans la même condition de fonctionnement et avec le même équipement. On choisit le MEA après les tests électrochimiques faites au chapitre 5.

L'assemblage consiste à mettre la membrane entre deux électrodes (anode et cathode) fabriquées du carbone chargé de 0.5 mg/ cm<sup>2</sup> de Platine (Pt) de deux types : papier de carbone et tissus de carbone moyennant une presse à chaud.

Avant de monter l'assemblage électrode membrane électrode (MEA), nous avons fixé la température entre les deux plaques de cuivre à 120°C. La température et la pression utilisées ont été contrôlées par un contrôleur de température (avec une précision de  $\pm 3^\circ\text{C}$ ) et un manomètre (ayant une incertitude relative de 3%). Ainsi, nous avons varié la pression entre les plaques de 1 bar jusqu'à 70 bar, avec un pas fixe de 5 bars. Ensuite, nous avons mesuré la résistance entre les deux plaques de cuivre

## 4.6 Description du banc d'essai de PEMFC

Le banc d'essai sert à tester une ou plusieurs cellules de pile à combustible et à effectuer les différentes mesures susceptibles de juger de l'activité du catalyseur ainsi que les performances des cellules testées.

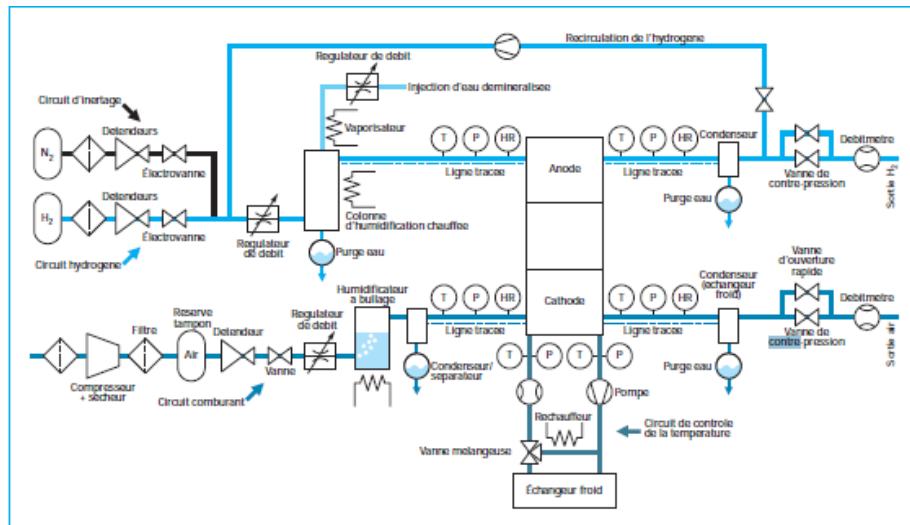


Figure 4.7: Schéma de principe général d'un banc d'essai et de caractérisation de pile à combustible PEMFC

Les circuits liés au combustible, au comburant et au contrôle de la température de pile sont schématisés sur la Figure 4.7. Il faut noter qu'il y a beaucoup de paramètres à contrôler et à optimiser : notamment la température de pile, la pression des réactifs et les taux d'humidification des gaz. Cela explique la complexité des bancs d'essai dédiés à la caractérisation de piles qui doivent assurer la répétabilité des mesures par la maîtrise des conditions opératoires.



Figure 4.8: Image réelle du banc d'essai couplé à une pile à combustible PEMFC

Le banc de test utilisé (Figure 4.8) englobe un ensemble de compartiments permettant le contrôle de la température de la cellule et des réactifs, la gestion de l'humidification, la mesure de pressions et débits de gaz, et finalement l'établissement de différentes mesures électriques (potentiel et courant). Le circuit d'humidification se fait moyennant deux cylindres remplis d'eau déionisée. Les gaz (réactifs) se dirigent vers ces cylindres, en utilisant des vannes qui permettent soit d'envoyer les gaz directement à la cellule, soit le passage par ce circuit.

Le  $H_2$  et l' $O_2$  sont, ensuite fournis aux cylindres à travers des injecteurs. Les tuyaux d'eau et les cylindres sont chauffés par des colliers chauffants. Le chauffage permet d'augmenter l'humidité et la température de gaz à la sortie. Il est très difficile de mesurer l'humidité relative de ces réactifs au cœur de la pile, on essaye de la contrôler en amont de processus. On remarque qu'il y a aussi toujours une légère condensation de l'eau dans les tuyaux en amont de la cellule.

Afin d'évacuer l'eau produite dans la cellule, on utilise, toujours des débits en sur-stœchiométrie. Ces débits sont contrôlés par des débitmètres réglables par un ordinateur. Les pressions partielles de réactifs dans les lignes sont souvent, gérées par l'ouverture de vannes pointeaux en sortie de la cellule.

L'acquisition de données se fait moyennant un potentiostat/galvanostat modèle 273 A (EG G Princeton Applied Research, USA). Cette station utilise une charge variable permettant de faire varier la tension et le courant jusqu'à 20V et 20A.

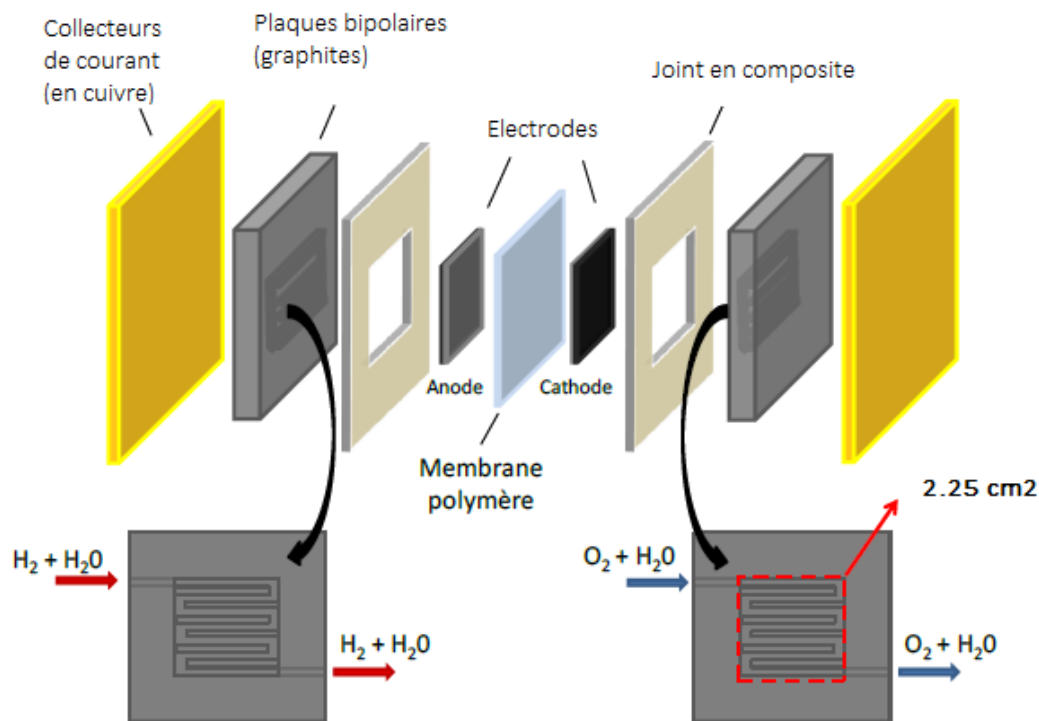


Figure 4.9: Schéma de l'assemblage d'une PEMFC

La cellule de test (montrée à la figure 4.9) est prévue pour un assemblage membrane-électrodes de  $2.25 \text{ cm}^2$ . L'écoulement de l'hydrogène et de l'oxygène de part et d'autre de l'AME est croisé. L'hydrogène est injecté dans le coin supérieur droit de l'AME et ressort dans le coin inférieur gauche. L'oxygène est injecté dans le coin supérieur gauche et ressort dans le coin inférieur droit de l'AME. Les électrodes de polarisation sont connectées directement aux plaques bipolaires en graphite. La collecte du courant se fait au travers des plaques de cuivre en contact périphérique avec les plaques bipolaires. Un thermocouple est inséré dans l'une des plaques bipolaires pour permettre la régulation de la température de la cellule.

La membrane polymère échangeuse de protons est placée entre les deux électrodes catalysées moyennant la presse à chaud. Les faces catalysées sont en contact avec la membrane. Les électrodes ont été préalablement découpées avec soin pour former des carrés de  $1,5 \text{ cm}$  de côté. La surface de la membrane est supérieure à celle des électrodes pour éviter le mélange des gaz (phénomène de cross-over). Entouré par les plaques de cuivre (collecteurs de courant), l'ensemble est maintenu solidaire avec 6 écrous serrés en étoile.

Le pilotage du système pile à combustible ne constitue certes pas un verrou technologique majeur au même titre que la charge en platine des électrodes ou la conductivité des membranes. Pour autant, il est impératif d'aboutir à des procédures de gestion du système efficaces et sûres. Pour offrir des performances optimales en termes de rendement, de puissance et de durée de vie, la cellule doit être placée dans des conditions opératoires favorables bien déterminées. Du fait des nombreux organes et paramètres à maîtriser, ces conditions précises ne sont pas atteintes facilement dû à la complexité des nombreux paramètres qui interviennent.



## CHAPITRE 5 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

### 5.1 Caractérisation physico-chimique des poudres de $\text{TiO}_x\text{Ny}$ obtenus

Le but du traitement thermique est de transformer les échantillons qui sont généralement, de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et Nitrure de Titane ( $\text{TiN}$ ) ou un mélange des deux à la formation d'oxy-nitrure de Titane ( $\text{TiO}_x\text{Ny}$ ). De plus, notre but ultime est de changer les propriétés physico-chimiques du catalyseur, en particulier, sa cristallinité, la taille de particules et la surface active.

La figure 5.1 montre les images avant et après le traitement d'un échantillon d'oxy-nitrure de titane.



Figure 5.1: Poudre de  $\text{TiO}_x\text{Ny}$  avant et après le traitement thermique de  $700^\circ\text{C}$

#### 5.1.1 Avant traitement thermique

##### a. Échantillon de 'O-isop'

La diffraction de l'échantillon produite (figure 5.2) montre qu'il n'est pas cristallin.

Cette structure amorphe est normalement due aux conditions expérimentales, la durée de reflux était insuffisante pour que les particules de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiN}$  prennent le temps pour se cristalliser.

Même si on obtient cette structure, les intensités de diffractions sont entre  $10^\circ$  et  $30^\circ$  ce qui prouve que le  $\text{TiO}_2$  est majoritaire dans cet échantillon. Les différents pics de cristallisation devront apparaître après un traitement thermique adéquat.

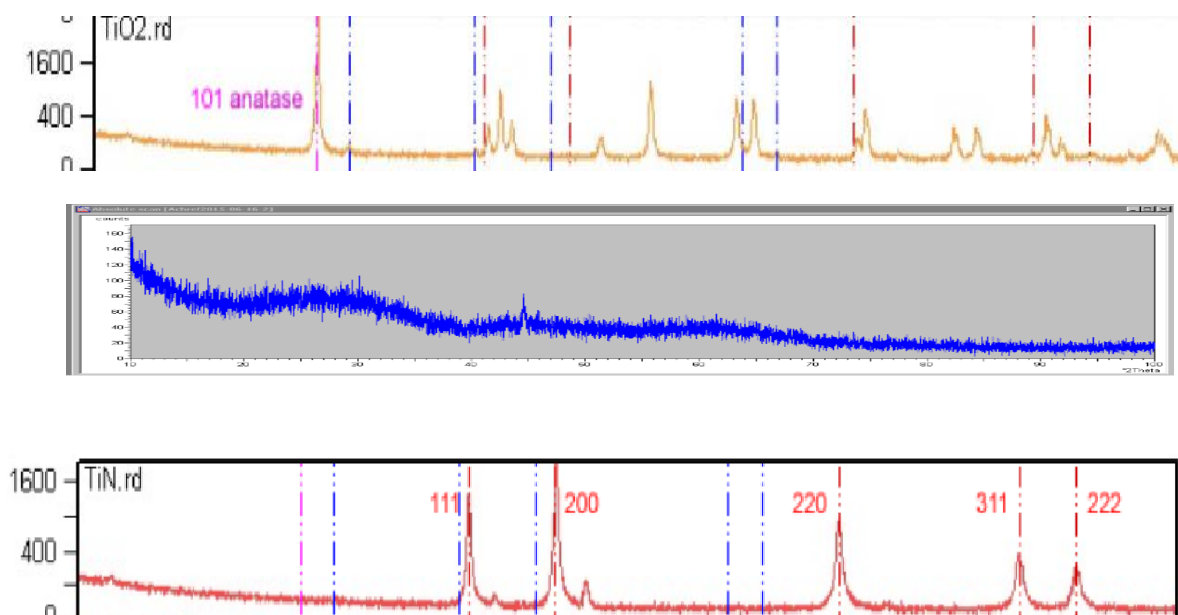


Figure 5.2: Diffractogramme « d'O-isop » synthétisée avec ceux de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiN}$  purs

### b. Échantillon de 'Ur'

Pour le deuxième échantillon 'Ur', nous remarquons que les principaux pics observés apparaissent aux angles suivants :  $14,185^\circ$  et  $38,375^\circ$  et la plus grande à  $44,57^\circ$ .

En le comparant aux échantillons références, nous pourrions dire que l'échantillon ne contient pas ni  $\text{TiO}_2$  pur ni  $\text{TiN}$  pur. Il s'agit d'un mélange de  $\text{TiN}$  et  $\text{TiO}_2$ . Cette diffraction (XRD) montre aussi que  $\text{TiN}$  est majoritaire par rapport à  $\text{TiO}_2$  car le pic de  $14,185^\circ$  provient de la structure anatase de  $\text{TiO}_2$  et les autres pics caractéristiques de la structure rutile de  $\text{TiN}$ . Donc la proportion de N est plus importante que O dans  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  puisque les principaux pics sont alentours de  $44^\circ$  et  $38^\circ$  correspondant aux (111) et (200) diffractions de  $\text{TiN}$ .

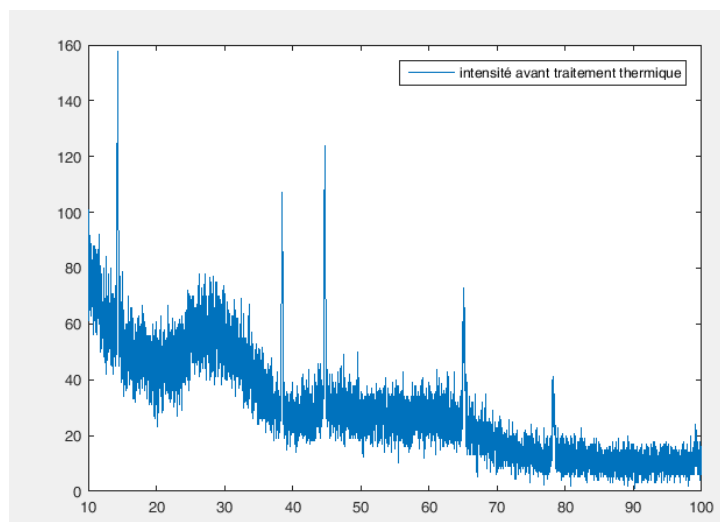


Figure 5.3: Diffractogramme « d'Ur » synthétisée

### c. Échantillon de 'O-isop+Ur '

La diffraction de l'échantillon produite O-isop+Ur (figure 5.4) montre qu'il n'est pas cristallin avec l'apparition de quelques pics à  $24.2^\circ$ ,  $66.7^\circ$ ,  $45.3^\circ$  et  $81.2^\circ$ .

Ces pics sont un mélange de caractéristiques entre  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiN}$  avec des longueurs et largeurs différentes.

Un traitement thermique adéquat est donc nécessaire pour permettre la cristallisation de l'échantillon et aux différents pics d'apparaître.

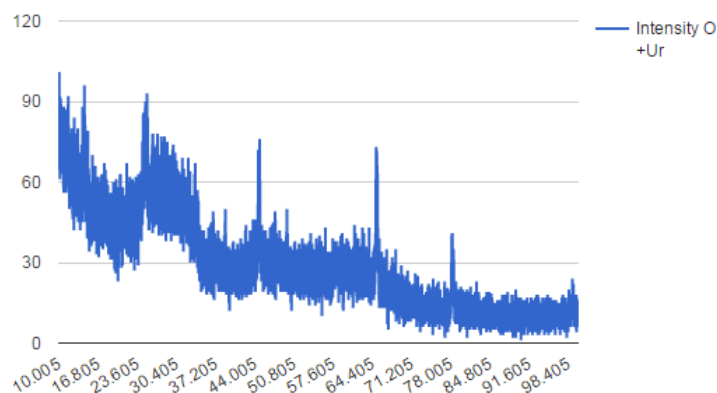


Figure 5.4: Diffractogramme « d'O-isop+Ur » synthétisée sans traitement thermique

## 5.1.2 Après traitement thermique

### a. Traitement d'O-isop

Le diffractogramme « d'O-isop » après le traitement thermique de 500°C et 700°C (figure 5.5) montre que notre échantillon est passé de l'état amorphe à l'état cristallin étant donné l'apparition de plusieurs pics de diffractions signe de la cristanillité de la poudre. En outre, on remarque de pics de diffractions relatifs à la structure de  $\text{TiO}_2$  plus importantes que celles de  $\text{TiN}$ , ce qui montre que la proportion de O est supérieure à la proportion de N dans  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ .

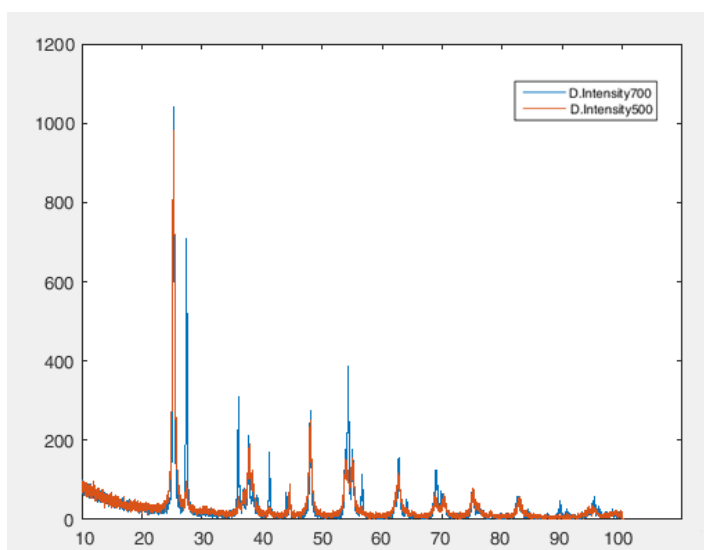


Figure 5.5 : Diffractogramme « d'O-isop » après le traitement thermique de 500°C et 700°C

### b. Traitement d'Ur

Nous avons fait, également la caractérisation de l'échantillon par l'analyse de diffraction X de l'échantillon produite avec l'urée, avant et après un traitement thermique de 700°C selon le processus décrit dans le paragraphe précédent.

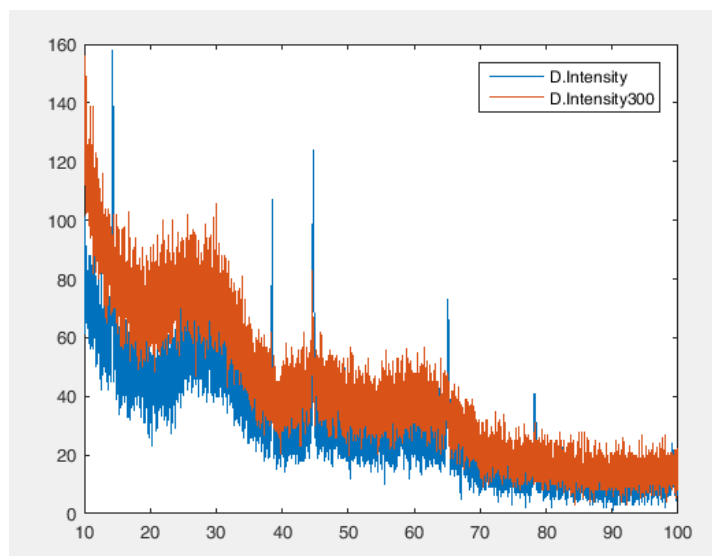


Figure 5.6: Diffractogramme « d'Ur » avant et après le traitement thermique de 300°C

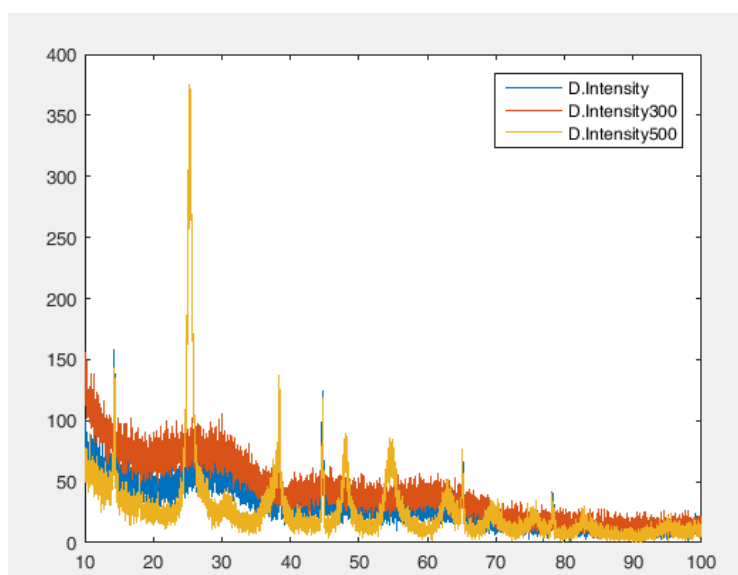


Figure 5.7: Diffractogramme « d'Ur » avant et après le traitement thermique de 300°C et 500°C

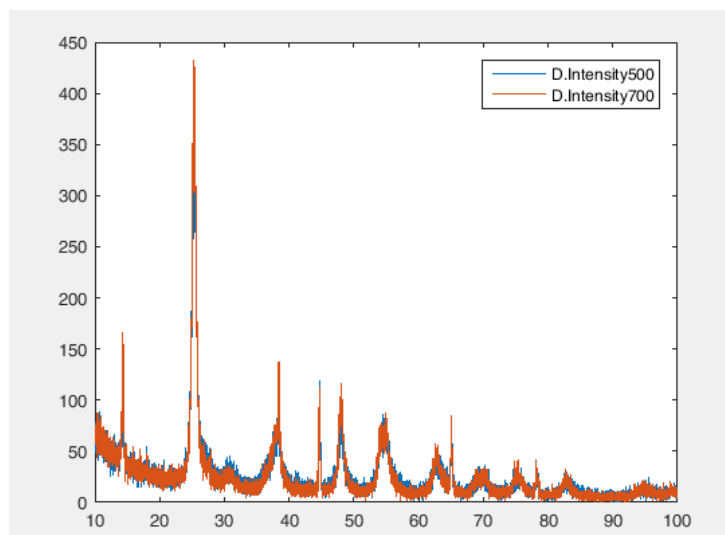


Figure 5.8: Diffractogramme « d'Ur » après le traitement thermique de 500°C et 700°C

A la lumière des figures précédentes nous pouvons définir la présence de principaux pics de diffraction (après traitement thermique) comme suit : le plus grand pic est à  $25.275^\circ$ , d'autres pics ont été également observés à  $14.285^\circ$ ,  $38.405^\circ$ ,  $44.715^\circ$ ,  $48.115^\circ$  et  $54.954^\circ$ .

En comparant la diffraction de Ur-700 à celle de TiN pur et  $\text{TiO}_2$  pur, nous pouvons dire que notre échantillon est un mélange de TiN et  $\text{TiO}_2$  puisque nous trouvons des pics caractéristiques de TiN aux alentours de  $38^\circ$  et  $44^\circ$  et d'autres moins importants de  $\text{TiO}_2$  indiquant ainsi la formation de  $\text{TiOxNy}$ . Ceci est en accord avec les résultats précédents obtenus dans notre laboratoire [79], [80]. On observe aussi que le traitement thermique semble augmenter la nature cristalline du matériau sans changement de sa structure. Ainsi pour toutes les températures de recuit utilisées dans ce travail et celles utilisées dans nos travaux précédents, nous avons la formation de  $\text{TiOxNy}$  mais ce sont les intensités des pics respectifs de diffraction qui augmentent avec la température.

#### a. Traitement d'O-isop+Ur

La diffraction par les rayons X des échantillons synthétisés par le procédé O-isop+Ur révèle plusieurs pics avec des longueurs et de largeurs différentes principalement après le traitement thermique de 500°C et 700°C.

On remarque des pics caractéristiques de  $\text{TiO}_2$  qui sont principalement situés à  $25.2^\circ$  et  $44.7^\circ$  larges montrant la taille de particules plus important que les autres.

On remarque aussi la présence de TiN qui correspond principalement aux pics de diffraction aux angles  $38.4^\circ$ ,  $55^\circ$  et  $83.1^\circ$ .

La présence de pics autres que TiN et  $\text{TiO}_2$  montre qu'il y a formation de  $\text{TiO}_x\text{Ny}$ .

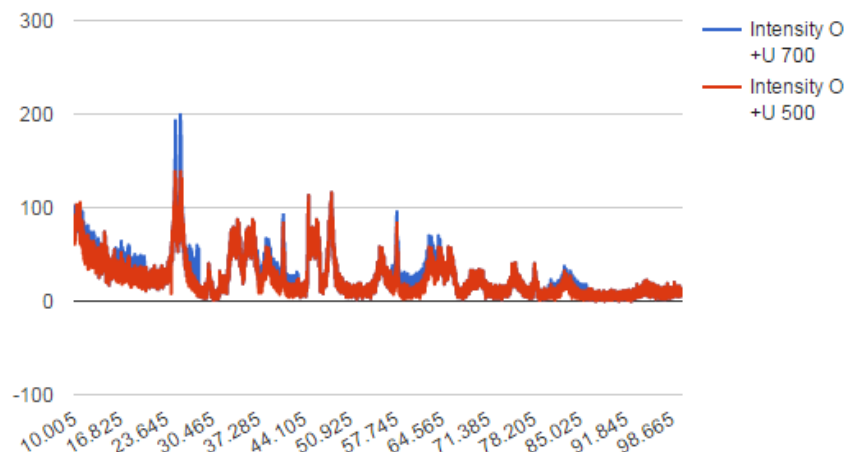


Figure 5.9: Diffractogramme « d'O-isop+Ur » après le traitement thermique de  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$

## 5.2 Caractéristiques du MEA de référence à base d'électro catalyseurs de platine.

Pour évaluer le bon fonctionnement du banc d'essai de la PAC, nous avons dans un premier temps standardisé le montage avec une MEA fabriqué avec un électro-catalyseur commercial à base de platine. Le premier assemblage est réalisé avec des électrodes en papier de carbone platinisé sous différentes pressions pour une température de  $120^\circ\text{C}$  (figure 5.10). Le deuxième assemblage est réalisé avec des électrodes en tissu de carbone et en gardant la même température (figure 5.11). Les résultats montrent que jusqu'à une pression de 70 bars les membranes n'ont pas été brisées et la température est inférieure à la température de transition vitreuse de Nafion. C'est pour cette raison qu'on a augmenté d'avantages la pression, on essaie de même avec une température de  $140^\circ\text{C}$ .

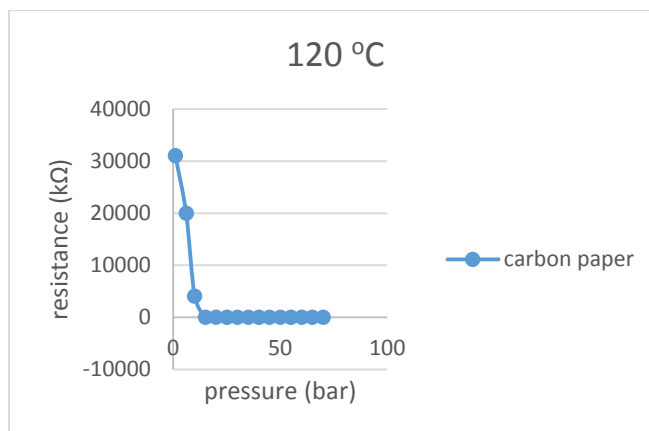


Figure 5.10: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en papier de carbone active à 120°C, t=5 min

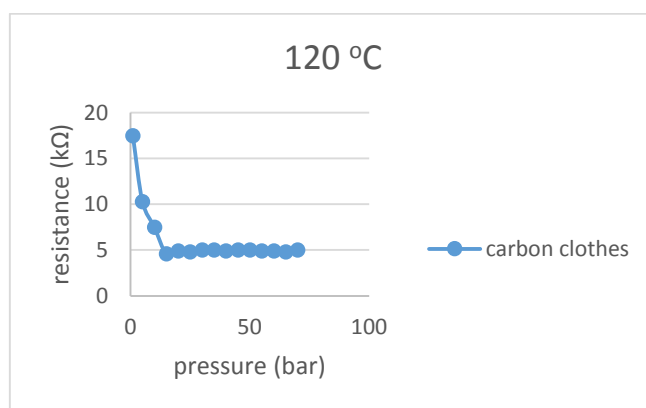


Figure 5.11: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en Tissu de carbone active à 120°C, t=5 min

On a ensuite fait varier la pression pour une température supérieure à 120°C, soit 140°C. Cette expérience est réalisée pour les deux sortes d'électrodes (papier et tissu de carbone). Les figures 5.13 et 5.14 montrent que la membrane est probablement brisée ou affectée puisqu'on a un changement d'allure dans les courbes surtout pour le tissu de carbone.



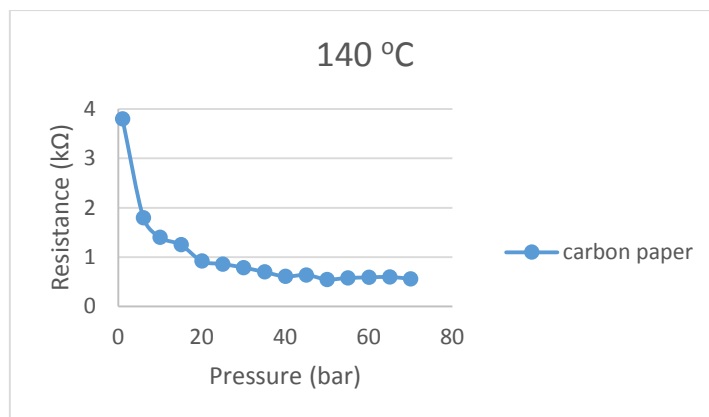


Figure 5.12: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en papier de carbone active à 140°C, t=5 min

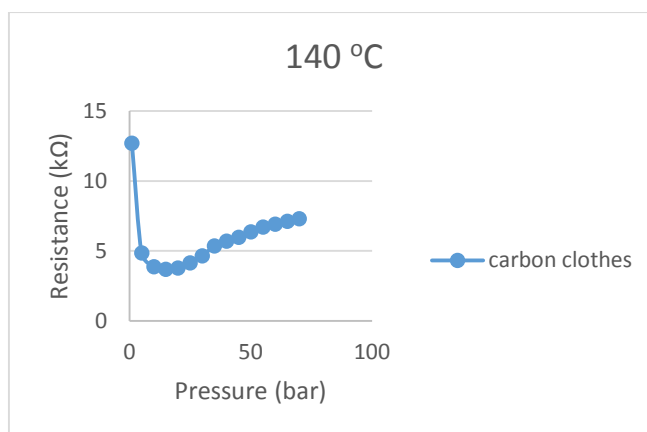


Figure 5.13: Résistance en fonction de la pression lors d'un MEA pour des électrodes en Tissu de carbone active à 140°C, t=5 min

Ensuite, nous avons appliqué des pressions supérieures à 70 bars, par le changement de presse à chaud pour mieux observer le point de destruction de la membrane (Figure 5.14). Les résultats montrent qu'au-delà de 80 à 100 bars on a eu une destruction de MEA. Par conséquent, les paramètres  $T=120^{\circ}\text{C}$  et  $P=70$  bars avec un temps de 5 min vont être utilisées pour les MEA ultérieurement.

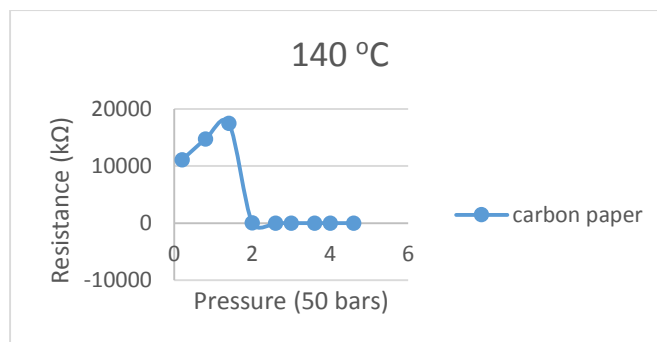


Figure 5.14: Résistance en fonction de hautes pressions lors d'un MEA pour des électrodes en papier de carbone active à 140°C, t=5 min

Pour choisir entre le papier de carbone et le tissu de carbone, on a réalisé les courbes de polarisation tension en fonction du courant de MEA à base respectivement de papier de carbone et de tissu de carbone dans une pile unitaire de 2,25cm<sup>2</sup> de surface active des électrodes. Les figures 5.15 et 5.16 montrent respectivement les courbes de polarisation tension en fonction du courant des MEA à base du papier de carbone et du tissu de carbone pour les mêmes charges de platine en milligramme (mg)/cm<sup>2</sup> d'électrodes à l'anode et à la cathode et les mêmes conditions expérimentales opératoires (pressions respectives des gaz à l'anode et à la cathode, température, taux d'humidification de la pile, etc.).

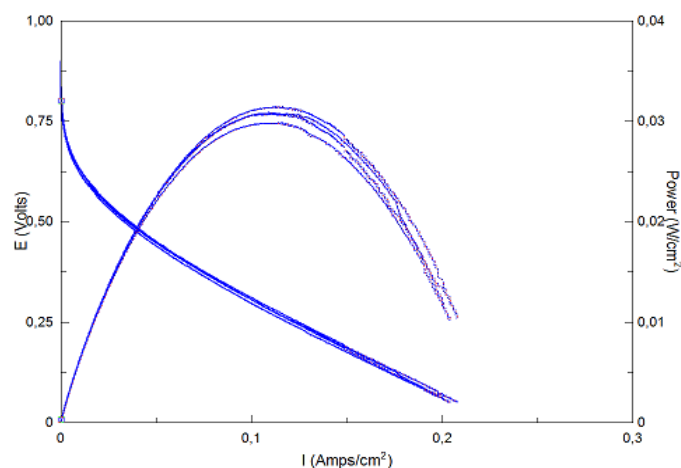


Figure 5.15: Courbes tensions-courant et puissance-courant d'une pile unitaire à base de Nafion 117 et de Pt/C commercial et du papier de carbone chargé de platine à 0.5mg/cm<sup>2</sup> avec P<sub>H2</sub>= 2 bars et P<sub>O2</sub> = 2 bars pour une température d'essai de 80°.

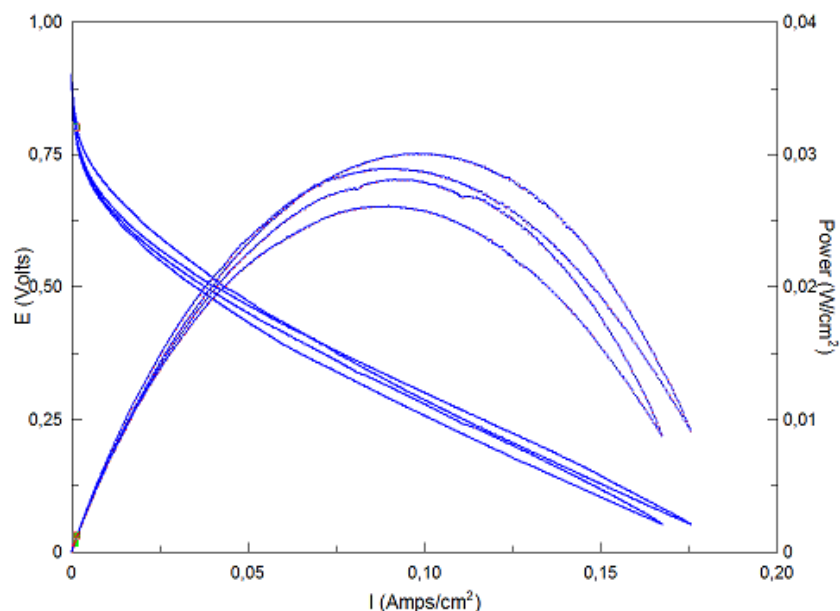


Figure 5.16 : Courbes tensions-courant et puissance-courant d'une pile unitaire à base de Nafion 117 et de Pt/C commercial et du tissu de carbone chargé de platine à 0.5mg/cm<sup>2</sup> avec P<sub>H2</sub>= 2 bars et P<sub>O2</sub> = 2 bars pour une température d'essai de 80°.

Les Figures 5.15 et 5.16 montrent respectivement les caractéristiques des courbes de polarisation tension-courant et puissance-courant des piles unitaires pour les supports à base de papier de carbone et de tissu de carbone. Sur les mêmes figures, nous observons aussi que les courbes obtenues avec des échantillons fabriqués dans les mêmes conditions sont reproductibles pour les MEA fabriqués pour le support de l'électro-catalyseur en papier carbone et pour le support en tissu de carbone. Les courbes obtenues avec le support en papier de carbone sont plus reproductibles que celles en tissu de carbone. Les caractéristiques de base (tension en circuit ouvert, courant en court circuit, densité de courant à 0,25 V et la puissance optimum obtenue) de ces piles sont indiquées dans le Tableau 5.2. Ces valeurs sont différentes de certaines valeurs obtenues dans la littérature [95] mais sont proches de celles obtenues précédemment dans les mêmes conditions expérimentales sur le même banc d'essai[116] et avec ceux de la littérature[117].

Les paramètres nécessaires à la fabrication d'un assemblage membrane électrode sont présentés au tableau 5.1. Les erreurs sont affichées par les appareils de mesures comme la température, la pression et le temps et les autres sont calculés comme la puissance.

Tableau 5.1: Paramètres d'assemblage membrane électrode

Paramètre	Description	Valeur	Erreur expérimentale (erreur de mesure)
T <sub>s</sub>	Température de l'assemblage	120 °C	+ - 2°C
P <sub>s</sub>	Pression de l'assemblage	70 bars	+ - 1 bar
T <sub>s</sub>	Temps de maintien de l'assemblage dans la presse	5 min	+ - 05 seconde

Pour les paramètres calculés :

La puissance fournie par la pile est définie par :

$$P = V * I$$

Avec V, le Potentiel de la pile et I le courant entre ses bornes.

On peut calculer l'erreur de la puissance ( $\Delta P$ ) de la manière suivante

$$\log(P) = \log(V) + \log(I)$$

$$\frac{dP}{P} = \left( \frac{dV}{V} + \frac{dI}{I} \right)$$

$$\Delta P = P * \left( \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta I}{I} \right)$$

A.N : Pour une valeur de  $P = 0.03 \text{ (W/cm}^2\text{)}$  on a ( $V = 0.3 \text{ V}$  et  $I = 0.1 \text{ A/cm}^2$ )

On a aussi la lecture de  $\Delta V$  et  $\Delta I$  à partir de système nous donne  $\Delta V = 0.01V$  et  $\Delta I = 0.005 A/cm^2$ .

De ce fait

$$\Delta P = 0.03 (W/cm^2) * \left( \frac{0.01}{0.3} + \frac{0.005}{0.1} \right)$$

$$\Delta P = 0.0016 (W/cm^2)$$

On applique cette formule à chaque fois qu'on a un calcul d'erreur de puissance.

Tableau 5.2: Paramètres de performance d'une pile PEM à base de Pt/C commerciale à différentes pressions d'hydrogène pour une pression de O<sub>2</sub> de 2 bars et à une température d'opération de 80°C

	<b>Voc (V)</b>	<b>I à 0,25 V (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Puissance opt (W/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Erreur de puissance (W/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Papier de carbone</b>	0.81	0.13	0.033	0.0016
<b>Tissu de carbone</b>	0.79	0.12	0.03	0.0014

Cette différence peut s'expliquer par une différence des performances de l'électro-catalyseur commercial même s'il provient du même fournisseur. La disponibilité des sites ou agglomération des particules de Pt pourrait également expliquer cette différence. Comme la répétition des tracés des courbes avec des échantillons en fonction du temps montre une bonne reproductibilité des courbes, nous considérons que ce montage peut être utilisé pour évaluer la performance relative des électro-catalyseurs que nous développons dans le cadre de ce travail. Les courbes obtenues avec le support en papier carbone sont plus reproductibles et ce type de support facilite la préparation du MEA, car on a rencontré souvent de déchirures de tissu de carbone lors de pression à chaud pendant l'assemblage. Pour cela, on a opté pour l'utilisation de papier de carbone chargé en platine pendant le calibrage et comme référence dans le banc d'essai. En plus on a choisi l'utilisation de papier de carbone comme support pour notre catalyseur TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

### 5.3 Effet de la pression des gaz et de l'addition de la solution Nafion à l'électrode sur les caractéristiques de la pile utilisant une MEA à base de Pt commercial

La caractérisation de la cellule commerciale se fait tout d'abord par la connaissance de potentiel à circuit ouvert

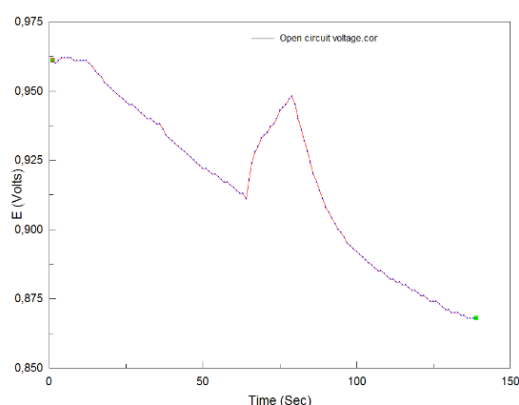


Figure 5.17: Potentiel à circuit ouvert d'une pile PEM  $H_2/O_2$  à base d'une MEA utilisant l'électro-catalyseur commercial Pt/C : Les gaz sont humidifiés et chauffés à  $80^\circ C$ ,  $P_{H_2} = 2$  bars et avec une pression  $P_{O_2} = 2$  bars, et une température de cellule de  $80^\circ C$ .

Le potentiel à circuit ouvert (Figure 5.17) se situe aux alentours de 0.92 V, (le potentiel de circuit ouvert était à 0.95 au début puis il oscille entre de 0.92 et 0.9 V) or on sait que le potentiel théorique est 1.23 V. Dans la réalité, cette tension est toujours entre 0.95 et 1.05 V pour des systèmes bien optimisés [95]. Un tel potentiel qui n'est pas trop loin de 1 V montre que notre système fonctionne bien. La valeur différente de la tension obtenue ici pourrait être liée aux propriétés de l'électro-catalyseur déjà mentionnées ci-dessus, sans oublier les facteurs liés à l'optimisation de système (banc d'essai), les paramètres (temps, température d'assemblage et pression) prises lors de l'assemblage membrane électrode.

L'interprétation des valeurs des paramètres des courbes de polarisation permettent d'évaluer facilement les aspects clés des couches actives pour une utilisation des piles à combustible : activité électro-catalytique du catalyseur dans la région des faibles courants, la résistance et qualité de l'assemblage membrane-électrode dans la zone linéaire de la courbe de polarisation), densité de la couche active et sa capacité à évacuer l'eau et à rester alimenté en gaz dans la région des courants élevés.

La variation de la tension en circuit ouvert en fonction du temps (figure 5.17) a été effectuée dans les conditions suivantes de fonctionnement : cellule  $H_2/O_2$ , des gaz humidifiés et chauffés ( $80^\circ C$ , pour ( $H_2$ ) et  $70^\circ C$  avec une pression de 2bars pour ( $O_2$ )), et une température de cellule de  $80^\circ C$ .

Nous avons essayé d'augmenter les performances en jouant sur les différents paramètres clés notamment la température de la cellule, l'humidification des gaz, les températures, les débits de réactifs et leurs pressions partielles.

La figure 5.18 montre les Courbes tension-courant et puissance-courant d'une pile unitaire à base de Nafion® 117 et de Pt/C commercial sur du tissu de carbone comme support de l'électro-catalyseur chargé de platine à  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$  avec respectivement  $P_{H_2} = 2 ; 3 \text{ et } 4 \text{ bars}$  et  $P_{O_2} = 2 \text{ bars}$  pour une température d'essai de  $80^\circ C$ . Le tableau 5.3 résume les valeurs moyennes des résultats obtenus sur les paramètres de base (tension en circuit ouvert, courant à 0,25 V, puissance optimum, etc.) de la pile PEM. Les valeurs de la tension et de la puissance augmentent évidemment avec  $\ln(P_{H_2})$  ; ce qui est en accord avec les équations 3.6 et 3.8 présentées précédemment. Aussi les puissances les plus élevées sont obtenues avec les pressions les plus élevées. Comme les variations de ces paramètres sont en accord avec les prédictions théoriques, il est possible de conclure que les résultats expérimentaux obtenus reflètent bien le comportement de la pile PEM à base de ces électro-catalyseurs.

Tableau 5.3: Paramètres de performance d'une pile PEM à base de Pt/C commercial à différentes pressions d'hydrogène pour une pression de O<sub>2</sub> de 2 bars et à une température d'opération de 80°C

	Voc (V) (+.0.01)	I à 0,25 V (A/cm <sup>2</sup> )	Puissance opt (W/cm <sup>2</sup> )	Erreur de puissance (W/cm <sup>2</sup> )
<b>2 bars</b>	0.84	0.22	0.05	0.0018
<b>3 bars</b>	0.88	0.26	0.065	0.0021
<b>4 bars</b>	0.92	0.29	0.073	0.0026

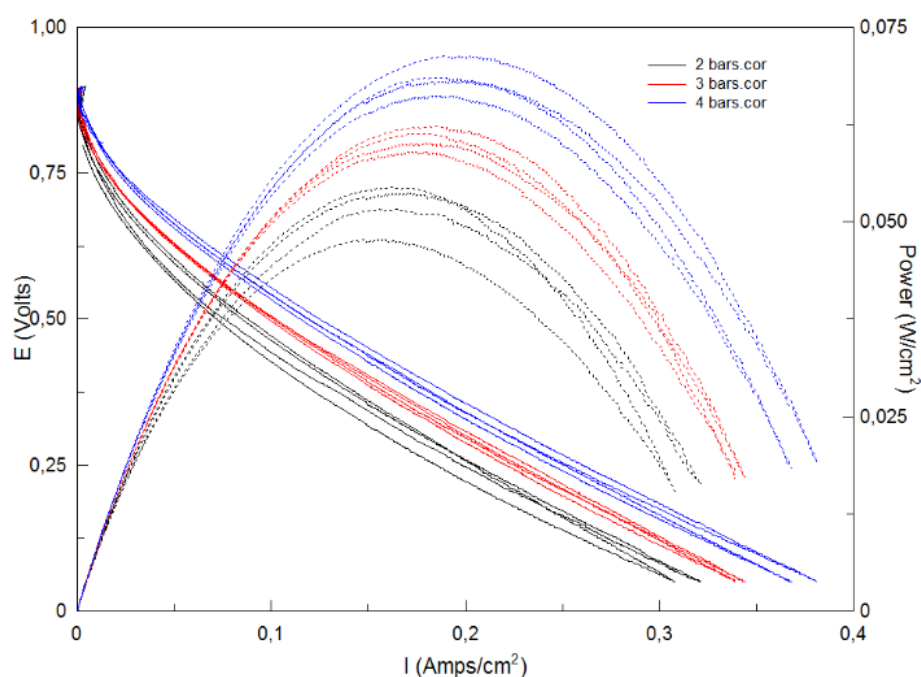


Figure 5.18: Courbes tension-courant et puissance-courant d'une pile unitaire à base de Nafion® 117 et de Pt/C commercial sur du tissu de carbone comme support de l'électro-catalyseur chargé de platine à 0.5mg/cm<sup>2</sup> avec respectivement P<sub>H2</sub>= 2, 3 et 4 bars et P<sub>O2</sub> = 2 bars des gaz humidifiés et chauffés (80°C, pour (H<sub>2</sub>) et 70°C pour (O<sub>2</sub>)), et une température de la pile est de 80°C.



Ensuite, dans le but d'améliorer la conduction protonique sur la couche catalytique, on a ajouté des gouttelettes de Nafion 5% sur cette couche et on refait la caractérisation sous les mêmes conditions que précédemment. Le résultat (figure 5.19) montre des performances moins importantes que celles obtenues auparavant avec l'électrode commerciale en Pt/C (chargé à  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  en Pt).

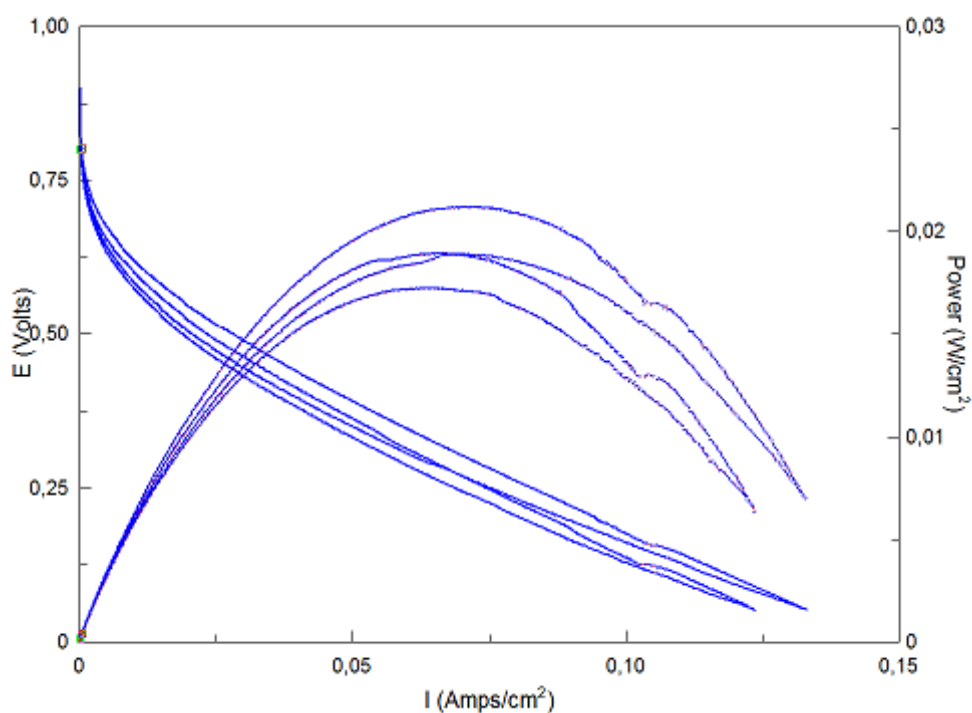


Figure 5.19 : Allures de puissance et tension en fonction de densité de courant d'une cellule commerciale de Pt/C après ajout de Nafion 5% supplémentaire avec  $P_{\text{H}_2} = 2$  bars

Tableau 5.4 : Paramètres de performance d'une pile PEM à base de Pt/C commercial avec addition de 5% de Nafion en solution dans l'électrolyte de mise en forme de l'électro-catalyseur de l'hydrogène pour une pression de O<sub>2</sub> de 2 bars et à une température d'opération de 80°C

Voc (V)	I à 0,25 V (A/cm <sup>2</sup> )	Puissance opt (W/cm <sup>2</sup> )	Erreur de puissance (W/cm <sup>2</sup> )
0.78	0.075	0.02	0.0009

Ces résultats montrent que l'ajout de 5% de solution dans l'encre de préparation de l'électro catalyseur ne contribue pas à améliorer les performances de la pile PEM. Ceci est en accord avec certains résultats de la littérature et dans nos travaux précédents qui montrent une diminution de performance de la pile PEM lorsque de la solution de Nafion est ajoutée à l'électrolyte de préparation du Catalyseur. Tout ajout supplémentaire de Nafion contribue à détériorer les performances de l'électro-catalyseur due à un blocage de ses sites actifs par l'ionomère.

Nous avons aussi vérifié expérimentalement que l'utilisation d'une solution initiale de moins de 5% de Nafion ne conduit pas à des résultats meilleurs. Ceci continue néanmoins de faire l'objet de nos travaux en cours avec le nouveau électro-catalyseur que nous développons ici afin de voir s'il y a un effet de l'électro-catalyseur sur cette concentration de Nafion.

## 5.4 Caractérisation électrochimique de TiO<sub>x</sub>Ny comme catalyseur dans un PEMFC

Les travaux expérimentaux précédents et les résultats qui en découlent montrent que le montage expérimental peut être utilisé pour caractériser correctement un nouvel électro-catalyseur qui pourra être utilisé dans une pile PEM.

La bonne performance de la MEA à base de Pt/C commercial dans la pile PEM peut aussi être mise en évidence par sa bonne activité électro-catalytique pour la RRO en traçant courbes cycliques courant-potentiel (voltamétrie cyclique) de cette réaction avec une cellule unitaire de PEMFC utilisant ce MEA à base de Pt/C commercial pendant deux cycles sous l'azote (courbe en rouge) puis avec l'oxygène (courbe en bleu).

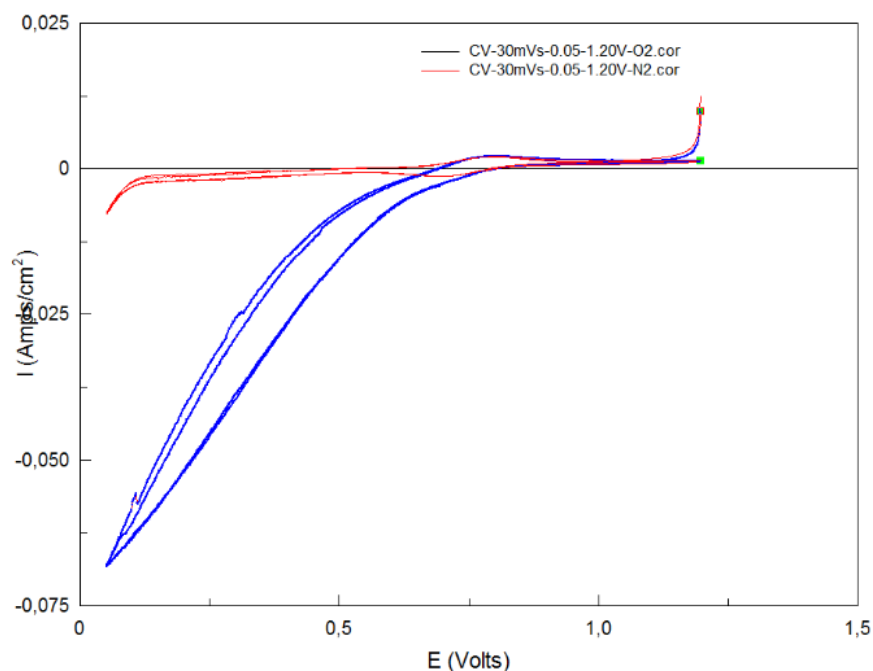


Figure 5.20: Courbe de voltamétrie cyclique pour l'électro-catalyseur à base de Pt/C commercial dans une cellule unitaire de PEMFC sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>

La figure 5.20 montre qu'en présence d'azote la densité de courant dans le domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène (domaine de potentiels inférieurs à 1 Volt) est très faible. Par contre en présence d'oxygène cette densité de courant est remarquable, ce qui montre la bonne activité électro-catalytique de Pt/C pour cette réaction. Cette courbe est analogue à celle que nous avons obtenue sur Pt/C qui n'était pas incorporée dans une pile PEM, mais en une seule électrode sans MEA. Le courant cathodique obtenu sous O<sub>2</sub> ( $I_{O_2}$ ) croît lorsque le potentiel décroît ce que n'est pas le cas sous N<sub>2</sub> où le courant reste pratiquement constant et faible lorsque le potentiel diminue. Le courant obtenu sous N<sub>2</sub> est un courant de charge appelée courant de la double couche de Helmholtz de l'électrode. Ce courant ( $I_{N_2}$ ) est un courant parasite qui ne contribue pas au bon fonctionnement de la pile. En fait, le courant de réaction de réduction d'oxygène  $I_{RRO}$  est la différence de ces deux courants ;  $I_{RRO} = I_{O_2} - I_{N_2}$ . Ceci justifie le bon fonctionnement de notre banc d'essai puisqu'on voit clairement que  $I_{RRO}$  est élevé ; ce qui montre

cette activité par rapport à L'RRO. Le tracé de la courbe de Tafel (courbe de variation de la tension en fonction de  $\ln(i)$  dans la région où le courant de la RRO commence à augmenter (entre 0,75 et 0,5 Volt sur la figure 5.20) permet de déduire les paramètres électro-catalytiques de la RRO sur l'électrode de Pt/C. Ces courbes qui sont analogues à celles obtenues dans nos études précédentes [79], [80] montrent que les paramètres électro-catalytiques de la RRO sur l'électrode Pt/C sont : Pentes de Tafel de -130 mV/décade, densité de courant d'échange de 220 mA/mg et potentiel en circuit ouvert de 0,91 Volt.

Après la fin de la préparation du banc d'essai et de la réalisation de différents tests avec une cellule commerciale de Pt/C, on est passé au stade suivant qui est l'évaluation de l'activité de catalyse du  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  dans une PEMFC.

Le premier test est fait en utilisant l'échantillon O-isop sans faire le traitement thermique comme électro-catalyseur utilisé dans le MEA de ce banc d'essai (Figure 5.21).

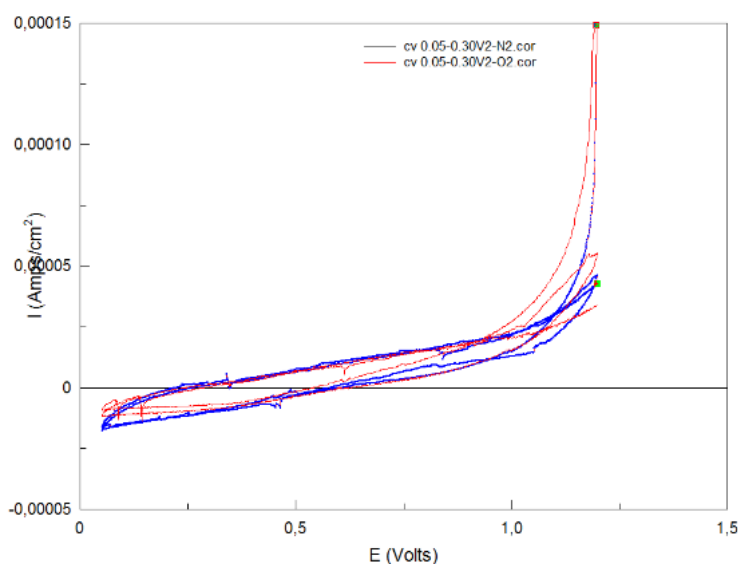


Figure 5.21: Courbe de voltamétrie cyclique pour une cellule de PEMFC utilisant  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  amorphe comme catalyseur sous  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$

Par comparaison avec ce qui vient d'être dit pour la figure 5.20, la Figure 5.21 montre que les courbes de polarisation cyclique de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  amorphe sous  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  sont identiques ; ce qui indique qu'on n'a aucune activité électro-catalytique de la RRO pour les échantillons de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  qui n'ont pas subi de traitement thermique. Ceci montre que le traitement thermique de

l'échantillon pourrait jouer un rôle important sur l'activité électro-catalytique de l'échantillon vis-à-vis de la RRO. Comme le traitement thermique permet de passer par transformation de phase, d'une structure amorphe à une phase cristalline de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , ceci peut contribuer à l'amélioration des propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la RRO.

De ce fait, on a utilisé dans un second test un échantillon qui a subi un traitement thermique pour voir l'effet de ce dernier.

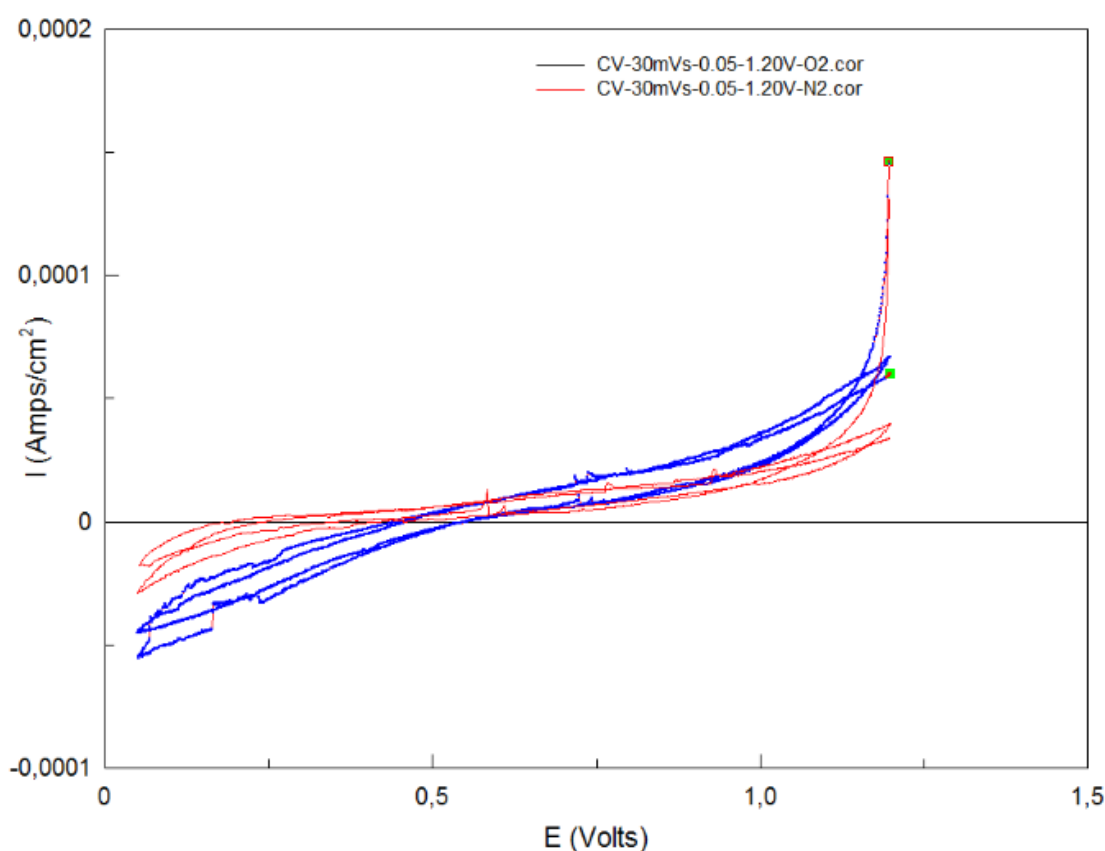


Figure 5.22: Courbes de voltamétrie cyclique pour une cellule de PEMFC utilisant  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  (après traitement thermique à 300°C comme catalyseur sous  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ )

La Figure 5.22 montre que pour l'échantillon de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  qui a subi un traitement thermique à 300 °C les courbes de polarisation cycliques de son MEA montrent une certaine activité vis-à-vis de la RRO (courbe bleue sous  $\text{O}_2$  par rapport à courbe rouge sous  $\text{N}_2$ ) car il y a une différence de courant de réduction entre la courbe bleue et rouge ; celle de la courbe bleue étant plus élevée que

celle de la courbe rouge. Même si elle semble faible, l'activité électro catalytique de cette électrode vis à vis de la RRO existe. Ceci montre que cette activité pourrait sans doute s'améliorer en fonction des conditions du traitement thermique de ce catalyseur ou par le procédé de synthèse chimique utilisé pour l'élaborer.

Une petite comparaison (Figure 5.23) a été faite entre le voltamogramme utilisant un MEA à base de Pt/C et celui utilisant un MEA à base de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ .

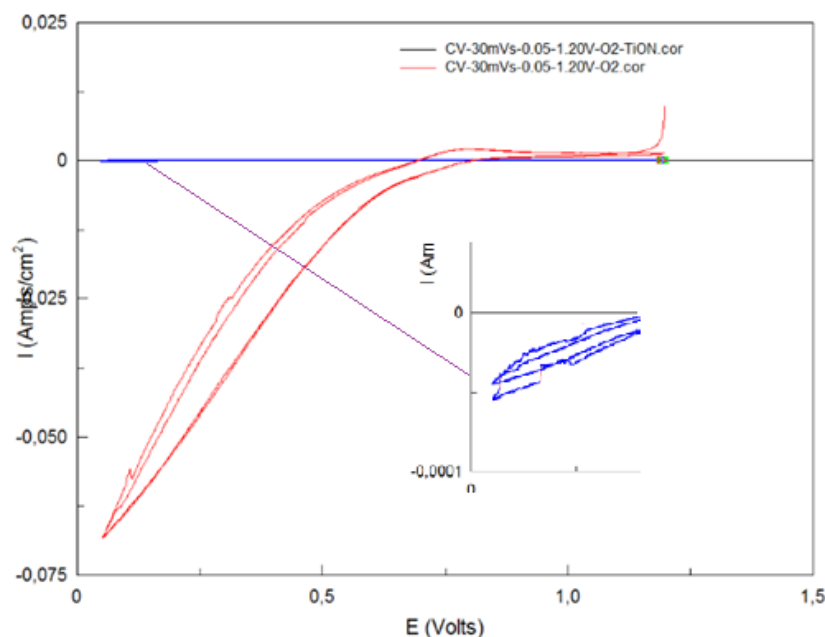


Figure 5.23: Courbe de voltamétrie cyclique pour une cellule de PEMFC utilisant  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  comme catalyseur et une autre commerciale sous  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ .

La Figure 5.23 montre que dans le domaine des potentiels de réduction de l'oxygène (RRO) (dans le domaine de potentiels inférieurs à 1 volt), les densités de courant sont nettement plus élevées pour l'électrode à base de Pt/C (courbe rouge) que pour l'électro-catalyseur à base de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  (courbe bleue). Cette différence apparente d'électro-activité peut être évaluée en traçant les courbes de Tafel de la RRO dans les régions de faibles densités de courant. On observe une différence qui est certes plus faible par rapport à celle de l'électrode commerciale de Pt/C (courbe rouge).

Cependant le fait que l'électrode montre une certaine activité électro-catalytique indique qu'il est possible de l'améliorer.

La détermination des caractéristiques électro-catalytiques (Pentes de Tafel), se fait en dressant et comparant les courbes de Tafel pour différents échantillons issus de différentes méthodes de fabrication et de recuits sous différentes températures.

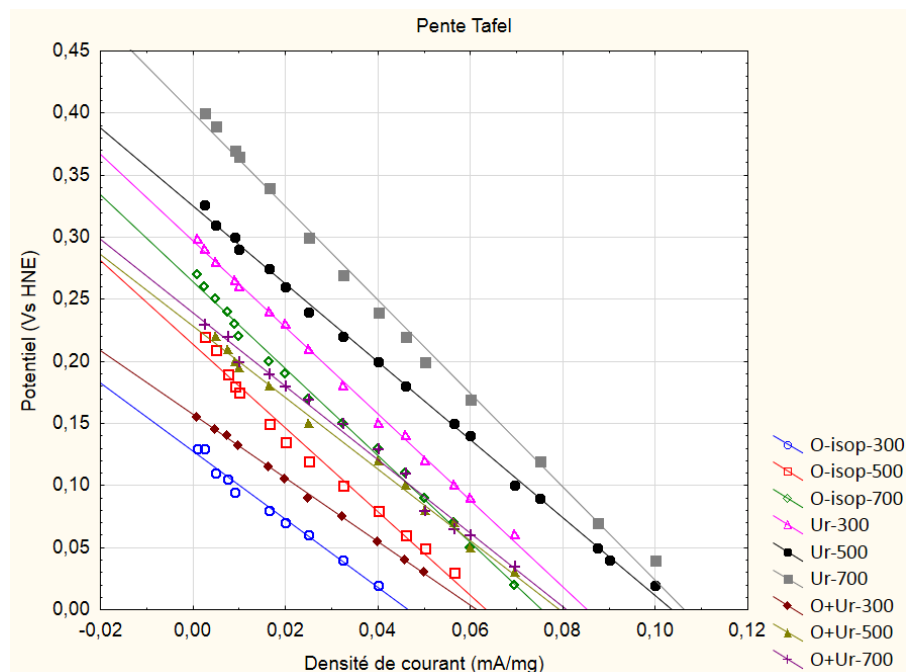


Figure 5.24: Comparaison des courbes de Tafel pour les différents échantillons produits par les procédés Ur, O-isop, et O-isop+Ur et recuits à 300, 500 et 700°C

La figure 5.24 montre les courbes de polarisation pour les différentes méthodes sol gel ; Ur, O-isop et U+O-isop, et traitées thermiquement pendant 2 heures à 300, 500 et 700°C. Ces résultats montrent que la densité de courant obtenue surtout à bas potentiel ne demeure pas trop significative mais quand même on remarque une légère activité qui dépend de la méthode sol gel utilisée et de la température de traitement. Pour ces courbes, on s'intéresse plutôt à la pente dite de Tafel c'est-à-dire pour la région à faible potentiel. Ces courbes montrent clairement que les densités de courant les plus faibles sont obtenus avec les échantillons préparés avec le "O-isop" et les méthodes

"O-isop+U" et les moins faibles densités sont obtenus avec les échantillons préparés avec méthode "Ur" et traités à 500°C et 700°C.

Par exemple, la densité de courant à 0,3 V par rapport à ENH est d'environ  $10^{-4}$  mA/mg pour l'échantillon préparé avec la méthode du "O-isop" et chauffé à 700°C alors qu'elle est d'environ  $10^{-3}$  mA/mg pour l'échantillon préparé avec la méthode du "Ur" et chauffé à 700°C. Les différents paramètres clés qui caractérisent l'activité électro-catalytique de ce catalyseur à savoir Pente de Tafel, Potentiel à circuit ouvert et densité de courant d'échange, pour les différents échantillons sont listés dans le tableau 5.5.

Le dispositif nous donne des erreurs approximatives sur le courant, la tension et le coefficient de transfert électronique  $\alpha$  et d'autres sont déduits par le calcul comme la pente de Tafel et la puissance.

Pour les paramètres calculés :

- La puissance calculée de la même façon qu'auparavant.
- Les paramètres de courbes de Tafel issue de l'équation suivante :

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

On peut calculer l'erreur pour la Pente de Tafel ( $\beta = \frac{RT}{\alpha n F}$ ) de la façon suivante ;

$$\log(\beta) = \log(R) + \log(T) - \log(\alpha) - \log(n) - \log(F)$$

$$\frac{d\beta}{\beta} = \frac{dT}{T} - \frac{d\alpha}{\alpha}$$

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}$$

$$\Delta\beta = \beta * \left(\frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)$$

A.N : Pour une valeur de  $\beta = -148$  (mV/décade) on a ( $T = 80^\circ\text{C}$  et  $\alpha = 0.6$ )

On a aussi la lecture de  $\Delta T$  et  $\Delta\alpha$  à partir de système nous donne  $\Delta T = 1^\circ$  et  $\Delta\alpha = 0.002$ .

De ce fait



$$\Delta\beta = 148 \text{ (mV/décade)} * \left( \frac{1}{80} + \frac{0.002}{0.6} \right)$$

$$\Delta\beta = 2.43 \text{ (mV/décade)}$$

Tableau 5.5: Pente de Tafel, Potentiel à circuit ouvert et densité de courant d'échange pour le TiOxNy comme catalyseur pour PEMFC

Variables				Résultats		Référence
Température de traitement thermique (°C)	Procédé utilisé	Pente de Tafel (mv/décade)	Erreur de Pente de Tafel (mv/décade)	Densité de courant d'échange (mA/mg) (+/-10 <sup>-5</sup> mA/mg)	Potentiel à circuit ouvert (V vs NHE)(+-0.01V)	
300	O-isop	-148	2.43	7x10 <sup>-4</sup>	0,31	Ce travail
500	O-isop	-150	2.44	9x10 <sup>-4</sup>	0,29	Ce travail
700	O-isop	-168	2.78	1,5x10 <sup>-3</sup>	0,35	Ce travail
300	Ur	-163	2.71	8,3x10 <sup>-4</sup>	0,3	Ce travail
500	Ur	-170	2.8	6,2x10 <sup>-4</sup>	0,33	Ce travail
700	Ur	-185	2.86	1,2x10 <sup>-3</sup>	0,47	Ce travail
300	O+Ur	-173	2.82	3x10 <sup>-4</sup>	0,25	Ce travail
500	O+Ur	-165	2.68	1x10 <sup>-3</sup>	0,28	Ce travail
700	O+Ur	-190	2.95	1,5x10 <sup>-3</sup>	0,33	Ce travail
Pt/C commercial	-	-130	2.13	220	0,91	Ce travail
900	Ur	-203	3.12	4,3x10 <sup>-4</sup>	0,75	[79], [80]..
1100	Ur	-217	3.23	7,5x10 <sup>-4</sup>	0,72	[79], [80]..

Les résultats de ce tableau montrent l'existence d'une activité électro-catalytique de la RRO sur les différentes électrodes de TiOxNy. Chaque activité de la RRO sur les électrodes de TiOxNy est nettement plus faible que celle de Pt/C. Pour une même méthode de fabrication donnée de l'électrode de TiOxNy, la tension en circuit ouvert de la cellule dans les conditions de la RRO augmente avec la température du traitement thermique de l'électrode. C'est ainsi que pour l'électrode fabriquée avec l'urée, elle passe de 0,3 V à 300°C à 0.75 Volt à 900°C où elle se stabilise car elle est de 0,72 V à 1100°C. Par contre pour toutes les méthodes de préparation, la densité de courant est meilleur pour les électrodes qui ont subi un traitement thermique de 700°C. Les électrodes élaborées avec l'urée seule (Ur) fournissent les paramètres électro-catalytiques les plus

élevés de la RRO. Nos premiers résultats d'analyses physico-chimiques par EDS et XPS montrent que les échantillons fabriqués en présence d'urée contiennent plus de TiN, donc plus d'azote que ceux fabriqués avec O-isop ou O+Ur. De plus, l'échantillon traité thermiquement à 700 °C présente plus d'azote provenant de TiN que les autres échantillons. Ces résultats montrent que l'activité électro catalytique de la RRO sur ces échantillons est liée à leur contenu en azote. Les autres méthodes d'élaborations des électrodes (O-isop ou O + Ur qui n'utilisent pas uniquement l'urée) ne favorisent pas l'apport d'azote dans l'échantillon.

Ce travail nous a permis de montrer que la bonne température de traitement thermique de ces électrodes pour la RRO dans les piles PEM semble être de 700°C.

En conclusion, pour une température de traitement thermique donné, le potentiel à circuit ouvert pour les échantillons préparés avec la méthode de « Ur » est supérieur à celui des électrodes préparées avec d'autres méthodes. En plus la densité de courant d'échange la plus significative est obtenue pour l'échantillon préparé avec la méthode "Ur" et chauffé à 700°C.

Les propriétés physico-chimiques de ces échantillons nous indiquent que les électrodes qui contiennent un mélange de TiN et TiO<sub>2</sub> avec une forte proportion de TiN avaient des activités électro-catalytiques plus significatives que celles qui avaient seulement la structure de TiO<sub>2</sub>. Cela veut dire qu'un tel mélange de structure favoriserait une des étapes importantes de la RRO qui est l'étape d'adsorption de l'oxygène à la surface de couche électro-catalytique.

Ces résultats montrent aussi que les performances des oxy-nitrures de titane pour la RRO dans une pile PEM sont évidemment moins élevées que celles de l'électro-catalyseur Pt/C commercial. Par contre, c'est un électro-catalyseur en développement. De plus, si on compare le coût extrêmement faible et les procédés faciles d'obtention d'oxy-nitride de titane, il est indiqué de poursuivre le développement de cet électro-catalyseur.

En plus, les anciens travaux dans notre laboratoire montrent que les électrodes utilisant TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et traitées thermiquement à des températures plus élevées que celles utilisées dans ce travail sont résistantes aux agressions chimiques et électrochimiques. Leurs stabilités chimiques et électrochimiques en milieu et potentiel extrêmement oxydants sont supérieures à celles de l'électrode à base de Pt/C commercial.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Selon les objectifs de cette maîtrise, les résultats montrent que des oxy-nitrures de titane ont été produits par le procédé sol-gel à base d'urée. Cette méthode a montré qu'il est possible de produire des oxy-nitrures de métaux de transition avec une grande quantité d'azote à des faibles températures et en un temps relativement réduit. Cependant, il est nécessaire d'étudier l'effet des paramètres effectifs de procédé sol-gel comme rapport de source d'azote et source de métal, le rapport de la solution et le métal précurseur, la durée de traitement thermique et également le type de gaz de nitruration.

Ensuite, les caractérisations physico-chimiques ont prouvé l'existence importante de structure rutile de TiN pour les échantillons préparés par la méthode Ur et l'existence de structure anatase pour ceux préparés par la méthode O-isop. Le traitement thermique de sa part a un grand impact sur la structure qualitative des échantillons ainsi que la taille de cristallites.

Les caractérisations électrochimiques ont également montré l'effet de ces caractéristiques physico-chimique sur l'activité de l'électro-catalyseur pour l'RRO.

Il a été déduit que l'échantillon traité à la chaleur à la température la plus élevée est l'échantillon dont le contenu de nitrure de titane est la plus élevé et qui présente la zone de surface la plus élevée et l'activité catalytique la plus élevée. De plus, la stabilité chimique et électrochimique a montré une meilleure stabilité par rapport au Pt/C électro-catalyseur commercialisé. Cependant, l'activité catalytique de notre oxy-nitrure de titane produit n'a pas été comparable à celle à base de platine comme électro-catalyseur. Mais sa stabilité chimique et électrochimique demeure le grand avantage et la raison principale de poursuivre les recherches sur ces types de matériaux.

A la fin, en guise de recommandation pour les futurs travaux dans ce volet, on suggère de travailler sur les aspects suivants :

- 1) Revaloriser l'oxy de titane-nitrure comme un support pour les électro catalyseurs commercialisés à base de Pt remplaçant ainsi le carbone utilisé actuellement, en raison de sa meilleure stabilité, l'activité catalytique et aussi sa grande surface spécifique.
- 2) Analyser la stabilité de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  comme support de Pt dans le PEMFC

- 3) Corriger les défauts de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  surtout au niveau d'activité électro-catalytique en modifiant ses propriétés physiques et surtout électrochimiques.
- 4) Étudier l'effet de la structure anatase de TiN sur les propriétés électro catalytique de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. Pachauri, R. and A. Reisinger, *Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*. 2007, GIEC.
2. Grove, W.R., XXIV. *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. The London and Edinburgh philosophical magazine and journal of science, 1839. **14**(86): p. 127-130.
3. Clark, W.W. and J. Rifkin, *A green hydrogen economy*. Energy Policy, 2006. **34**(17): p. 2630-2639.
4. Grove, W., *On a gaseous voltaic battery*. Journal of the Franklin Institute, 1843. **35**(4): p. 277-280.
5. Dicks, A.L., *The role of carbon in fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **156**(2): p. 128-141.
6. Danilov, V.A. and M.O. Tade, *An alternative way of estimating anodic and cathodic transfer coefficients from PEMFC polarization curves*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(2): p. 496-499.
7. S.M. Haile, Fuel cell materials and components, Acta Mater, 51 (2003) 5981-6000.
8. Tsampas, M., et al., *The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(13): p. 2743-2755.
9. Affoune, A.M., A. Yamada, and M. Umeda, *Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments*. Journal of power sources, 2005. **148**: p. 9-17.
10. Vayenas, C., M. Tsampas, and A. Katsaounis, *First principles analytical prediction of the conductivity of Nafion membranes*. Electrochimica acta, 2007. **52**(6): p. 2244-2256.
11. Zainoodin, A., S.K. Kamarudin, and W.R.W. Daud, *Electrode in direct methanol fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(10): p. 4606-4621.

12. Santarelli, M. and M. Torchio, *Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC*. Energy Conversion and Management, 2007. **48**(1): p. 40-51.
13. <http://www.motortrend.com/cars/toyota/mirai/2016/2016-toyota-mirai-first-drive/>.
14. <http://fuelcelltoday.com/news-archive/2012/december/fuelcell-energy-announces-sale-of-a-149-mw-fuel-cell-park-in-connecticut>.
15. Brennan, S., et al., *Hydrogen and fuel cell stationary applications: key findings of modelling and experimental work in the HYPER project*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(3): p. 2711-2720.
16. Chang, H.-P., et al., *The design and cost analysis of a portable PEMFC UPS system*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(3): p. 316-322.
17. Sisworahardjo, N., et al., *Neural network model of 100 W portable PEM fuel cell and experimental verification*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9104-9109.
18. Emonts, B., *Part I Technology*. 2012.
19. Penner, S., et al., *Commercialization of fuel cells*. Energy, 1995. **20**(5): p. 331-470.
20. Hasani-Sadrabadi, M.M., et al., *Novel high-performance nanocomposite proton exchange membranes based on poly (ether sulfone)*. Renewable Energy, 2010. **35**(1): p. 226-231.
21. Silva, V., et al., *Proton exchange membranes for direct methanol fuel cells: Properties critical study concerning methanol crossover and proton conductivity*. Journal of Membrane Science, 2006. **276**(1): p. 126-134.
22. Peighambardoust, S., S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9349-9384.
23. Grgur, B., N. Markovic, and P. Ross, *Electrooxidation of H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>/CO mixtures on a well-characterized Pt-Re bulk alloy electrode and comparison with other Pt binary alloys*. Electrochimica acta, 1998. **43**(24): p. 3631-3635.

24. Zhang, J., *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. 2008: Springer Science & Business Media.
25. Janssen, M. and J. Moolhuysen, *Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 1976. **21**(11): p. 869-878.
26. Schmidt, T., et al., *On the CO tolerance of novel colloidal PdAu/carbon electrocatalysts*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. **501**(1): p. 132-140.
27. Gasteiger, H.A., N.M. Markovic, and P.N. Ross Jr, *H<sub>2</sub> and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrode Studies of CO/H<sub>2</sub> Mixtures at 62. degree. C*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995. **99**(45): p. 16757-16767.
28. Andrew, M., et al., *Electrolytes for methanol-air fuel cells. I. The performance of methanol electro-oxidation catalysts in sulphuric acid and phosphoric acid electrolytes*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1977. **7**(2): p. 153-160.
29. Ross, P., et al., *Electrocatalysis on binary alloys: I. Oxidation of molecular hydrogen on supported Pt– Rh alloys*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975. **59**(2): p. 177-189.
30. Grgur, B., et al., *Electrooxidation of H<sub>2</sub>/CO mixtures on a well-characterized Pt<sub>75</sub>Mo<sub>25</sub> alloy surface*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(20): p. 3910-3913.
31. Larminie, J., A. Dicks, and M.S. McDonald, *Fuel cell systems explained*. Vol. 2. 2003: Wiley New York.
32. Bernay, C., M. Marchand, and M. Cassir, *Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications*. *Journal of Power Sources*, 2002. **108**(1): p. 139-152.
33. Ayad, A., J. Bouet, and J.-F. Fauvarque, *Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC*. *Journal of power sources*, 2005. **149**: p. 66-71.
34. Agel, E., J. Bouet, and J.-F. Fauvarque, *Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2001. **101**(2): p. 267-274.
35. Haile, S.M., *Fuel cell materials and components*. *Acta Materialia*, 2003. **51**(19): p. 5981-6000.

36. He, W., et al., *Simple preparation of Pd–Pt nanoalloy catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(4): p. 1046-1050.
37. Nørskov, J.K., et al., *Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(46): p. 17886-17892.
38. Stamenkovic, V.R., et al., *Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces*. Nature materials, 2007. **6**(3): p. 241-247.
39. Paulus, U., et al., *Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(16): p. 4181-4191.
40. Yang, J., et al., *Carbon-supported pseudo-core-shell Pd–Pt nanoparticles for ORR with and without methanol*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(7): p. B776-B781.
41. Zhou, Z.-M., et al., *Durability study of Pt–Pd/C as PEMFC cathode catalyst*. international journal of hydrogen energy, 2010. **35**(4): p. 1719-1726.
42. Stamenkovic, V.R., et al., *Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni (111) via increased surface site availability*. science, 2007. **315**(5811): p. 493-497.
43. Vogel, W., *Interaction of a Nanosized Pd Catalyst with Active C from the Carbon Support: An Advanced in Situ XRD Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **115**(5): p. 1506-1512.
44. Zhang, J., et al., *Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(14): p. 2132-2135.
45. Zhou, W.-P., et al., *Improving Electrocatalysts for O<sub>2</sub> Reduction by Fine-Tuning the Pt–Support Interaction: Pt Monolayer on the Surfaces of a Pd<sub>3</sub>Fe (111) Single-Crystal Alloy*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(35): p. 12755-12762.
46. Mani, P., R. Srivastava, and P. Strasser, *Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(7): p. 2770-2778.



47. Gupta, G., et al., *Highly stable and active Pt– Cu oxygen reduction electrocatalysts based on mesoporous graphitic carbon supports*. Chemistry of materials, 2009. **21**(19): p. 4515-4526.
48. Wu, H., et al., *Pt 1– x Co x nanoparticles as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cells with enhanced catalytic activity*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **124**(1): p. 841-844.
49. Tarasevich, M., et al., *Corrosion stability of nanosize Pd/C, PdCo/C, and PdCoCr/C catalytic systems in acidic media for fuel cell cathodes*. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2009. **45**(7): p. 782-786.
50. Sarkar, A., A.V. Murugan, and A. Manthiram, *Low cost Pd–W nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(1): p. 159-165.
51. Fouda-Onana, F. and O. Savadogo, *Study of O<sub>2</sub> and OH adsorption energies on Pd–Cu alloys surface with a quantum chemistry approach*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(6): p. 1769-1776.
52. Fouda-Onana, F., S. Bah, and O. Savadogo, *Palladium–copper alloys as catalysts for the oxygen reduction reaction in an acidic media I: Correlation between the ORR kinetic parameters and intrinsic physical properties of the alloys*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009. **636**(1): p. 1-9.
53. Kariuki, N.N., et al., *Colloidal synthesis and characterization of carbon-supported Pd– Cu nanoparticle oxygen reduction electrocatalysts*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(14): p. 4144-4152.
54. Xu, C., et al., *Nanotubular mesoporous PdCu bimetallic electrocatalysts toward oxygen reduction reaction*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(14): p. 3110-3116.
55. Yeh, Y.-C., et al., *Pd– C– Fe Nanoparticles Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy as Electrocatalysts for Oxygen Reduction*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(17): p. 4030-4036.

56. Guo, J., et al., *Improving oxygen reduction reaction activities on carbon-supported Ag nanoparticles in alkaline solutions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(10): p. 4324-4330.
57. Zhang, J., et al., *Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters*. Science, 2007. **315**(5809): p. 220-222.
58. Demarconnay, L., C. Coutanceau, and J.-M. Léger, *Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(25): p. 4513-4521.
59. Tributsch, H., et al., *Methanol-resistant cathodic oxygen reduction catalysts for methanol fuel cells*. Journal of applied electrochemistry, 2001. **31**(7): p. 739-748.
60. Otero, R., et al., *Tailoring surface electronic states via strain to control adsorption: O/Cu/Ru (0001)*. Surface science, 2004. **550**(1): p. 65-72.
61. Stiehl, J.D., et al., *Formation of molecularly chemisorbed oxygen on TiO<sub>2</sub>-supported gold nanoclusters and Au (111) from exposure to an oxygen plasma jet*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(13): p. 6316-6322.
62. Fernández, J.L., D.A. Walsh, and A.J. Bard, *Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(1): p. 357-365.
63. Nan, H., et al., *A platinum monolayer core-shell catalyst with a ternary alloy nanoparticle core and enhanced stability for the oxygen reduction reaction*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**: p. 5.
64. Wakisaka, M., et al., *Increased oxygen coverage at Pt-Fe alloy cathode for the enhanced oxygen reduction reaction studied by EC-XPS*. The Journal of physical Chemistry C, 2008. **112**(7): p. 2750-2755.
65. Lim, D.-H., et al., *Effect of ceria nanoparticles into the Pt/C catalyst as cathode material on the electrocatalytic activity and durability for low-temperature fuel cell*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **94**(1): p. 85-96.

66. Liu, Y., et al., *Transition metal oxides as DMFC cathodes without platinum*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(7): p. B664-B669.
67. Ohgi, Y., et al., *Zirconium oxide-based compound as new cathode without platinum group metals for PEFC*. Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(6): p. B885-B891.
68. Doi, S., et al., *Zirconium-based compounds for cathode of polymer electrolyte fuel cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(3): p. B362-B369.
69. Kim, J.-H., et al., *Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC*. Electrochimica acta, 2007. **52**(7): p. 2492-2497.
70. Pattabi, M., et al., *Electrochemical characterization of tungsten carbonyl compound for oxygen reduction reaction*. International journal of hydrogen energy, 2001. **26**(2): p. 171-174.
71. Lee, K., et al., *Stability and electrocatalytic activity for oxygen reduction in WC+ Ta catalyst*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(21): p. 3479-3485.
72. Ishihara, A., et al., *Tantalum (oxy) nitrides prepared using reactive sputtering for new nonplatinum cathodes of polymer electrolyte fuel cell*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(16): p. 5442-5450.
73. Ishihara, A., et al., *Tantalum oxynitride for a novel cathode of PEFC*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. **8**(4): p. A201-A203.
74. Shibata, Y., et al., *Effect of Heat Treatment on Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Ti Prepared by Electrophoretic Deposition*. Electrochemical and solid-state letters, 2007. **10**(2): p. B43-B46.
75. Ishihara, A., et al., *Partially oxidized tantalum carbonitrides as a new nonplatinum cathode for PEFC-I*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(4): p. B400-B406.
76. Ishihara, A., et al., *Tantalum oxide-based compounds as new non-noble cathodes for polymer electrolyte fuel cell*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(26): p. 7581-7589.
77. Nam, K.D., et al., *Partially oxidized niobium carbonitride as non-platinum cathode for PEFC*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(11): p. B158-B160.

78. Takasu, Y., et al., *Oxygen reduction characteristics of several valve metal oxide electrodes in HClO<sub>4</sub> solution*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(27): p. 8220-8229.
79. Wang, W., O. Savadogo, and Z.-F. Ma, *Preparation of new titanium oxy nitride based electro catalysts using an anhydrous sol-gel method for water electrolysis in acid medium*. *International journal of hydrogen energy*, 2012. **37**(9): p. 7405-7417.
80. Seifitokaldani, A., et al., *Electrochemical and physicochemical properties of titanium Oxy-nitride electrocatalyst prepared by sol-gel methods for the oxygen reduction reaction purposes*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015. **19**(10): p. 3097-3109.
81. Seifitokaldani, A. and O. Savadogo, *Electrochemically stable titanium oxy-nitride support for platinum electro-catalyst for PEM fuel cell applications*. *Electrochimica Acta*, 2015. **167**: p. 237-245.
82. Valenzuela, E., et al., *Nanostructured TiO<sub>2</sub> Doped with Nb as a Novel Support for PEMFC*. *Journal of Materials*, 2013. **2013**.
83. Makino, Y., et al., *Characterization of Ti (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) coatings produced by the arc ion plating method*. *Surface and Coatings Technology*, 1998. **98**(1): p. 934-938.
84. Bittar, A., et al., *Study of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin film selective surfaces produced by ion assisted deposition*. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1997. **15**(2): p. 223-229.
85. Gebauer, C., et al., *Performance of titanium oxynitrides in the electrocatalytic oxygen evolution reaction*. *Nano Energy*, 2016.
86. Bertoti, I., et al., *Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study*. *Applied surface science*, 1995. **84**(4): p. 357-371.
87. Granier, B., R. Renard, and J. Coutures, *TERNARY PHASE DIAGRAM TI-O-N. STUDY OF THE TIO-TIN CUBIC SOLID SOLUTION*. *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires*, 1980. **17**(3): p. 235.
88. Kuznetsov, M., J.F. Zhuravlev, and V. Gubanov, *XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN<sub>x</sub> films in vacuum*. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 1992. **58**(3): p. 169-176.

89. Guemmaz, M., et al., *Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: spectroscopical and theoretical investigations*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997. **9**(40): p. 8453.
90. Höchst, H., et al., *Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN*. Physical review B, 1982. **25**(12): p. 7183.
91. Bertoti, I., et al., *Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment*. Surface and interface analysis, 1994. **21**(6-7): p. 467-473.
92. Guillot, J., *Couches minces d'oxynitride de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique*. 2002, Université de Bourgogne.
93. Ishihara, A., et al., *Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(27): p. 8005-8012.
94. Ota, K.-i., et al., *Development of group 4 and 5 metal oxide-based cathodes for polymer electrolyte fuel cell*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(12): p. 5256-5263.
95. Azuma, M., et al., *Reduction of oxygen to water on cobalt-nitride thin film electrodes prepared by the reactive RF sputtering technique*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1988. **250**(1): p. 73-82.
96. Kim, J.-H., et al., *New non-platinum cathode based on chromium for PEFC*. Chemistry Letters, 2007. **36**(4): p. 514-515.
97. Kim, J.-H., et al., *Oxygen reduction reaction of Ta-CN prepared by reactive sputtering with heat treatment*. Electrochemistry, 2007. **75**(2): p. 166-168.
98. Shimada, S., *Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon*. Solid state ionics, 2001. **141**: p. 99-104.
99. Shimada, S., M. Johnsson, and S. Urbonaitė, *Thermoanalytical study on oxidation of TaC 1-x N x powders by simultaneous TG-DTA-MS technique*. Thermochimica acta, 2004. **419**(1): p. 143-148.
100. Maekawa, Y., et al., *Catalytic activity of zirconium oxynitride prepared by reactive sputtering for ORR in sulfuric acid*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008. **11**(7): p. B109-B112.

101. Ishihara, A., et al., *Partially oxidized tantalum carbonitride as new cathodes without platinum group metals for polymer electrolyte fuel cell*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2011. **8**(3): p. 031005.
102. Liu, G., et al., *Preparation, characterization of  $ZrO_x N_y/C$  and its application in PEMFC as an electrocatalyst for oxygen reduction*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(2): p. 503-510.
103. <https://materialsproject.org/>.
104. Kim, S., et al., *Titanium oxynitride films for a bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell prepared by inductively coupled plasma assisted reactive sputtering*. Journal of Power Sources, 2009. **193**(2): p. 570-574.
105. Rawal, S.K., et al., *Effect of ambient gas on structural and optical properties of titanium oxynitride films*. Applied Surface Science, 2010. **256**(13): p. 4129-4135.
106. Song, X., D. Gopireddy, and C.G. Takoudis, *Characterization of titanium oxynitride films deposited by low pressure chemical vapor deposition using amide Ti precursor*. Thin Solid Films, 2008. **516**(18): p. 6330-6335.
107. Chi, B., L. Zhao, and T. Jin, *One-step template-free route for synthesis of mesoporous N-doped titania spheres*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(17): p. 6189-6193.
108. Bellardita, M., et al., *Preparation of N-doped  $TiO_2$ : characterization and photocatalytic performance under UV and visible light*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(20): p. 4084-4093.
109. Aghababazadeh, R., et al., *Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors*. Surface science, 2007. **601**(13): p. 2881-2885.
110. Wu, Z., et al., *Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped  $TiO_2$  nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**(1): p. 57-63.
111. Di Valentin, C., et al., *N-doped  $TiO_2$ : theory and experiment*. Chemical Physics, 2007. **339**(1): p. 44-56.

112. Jagadale, T.C., et al., *N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol– gel method*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(37): p. 14595-14602.
113. Kuroda, Y., et al., *Preparation of Visible-Light-Responsive TiO<sub>2</sub>-x N x Photocatalyst by a Sol-Gel Method: Analysis of the Active Center on TiO<sub>2</sub> that Reacts with NH<sub>3</sub>*. Langmuir, 2005. **21**(17): p. 8026-8034.
114. Martínez-Ferrero, E., et al., *Nanostructured Titanium Oxynitride Porous Thin Films as Efficient Visible-Active Photocatalysts*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(16): p. 3348-3354.
115. <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
116. Oishi, K., *Oxygen Reduction Reaction on Palladium-Cobalt Alloy Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. 2012, École Polytechnique de Montréal.
117. Xu, L. Modeling and simulation of PEM fuel cell based on distributed-parameter model. in Consumer Electronics, Communications and Networks (CECNet), 2012 2nd International Conference on. 2012. IEEE.