

Titre: Pile à combustible à électrolyte polymère solide à consommation directe de gaz propane
Title: directe de gaz propane

Auteur: Francisco Javier Rodriguez Varela
Author:

Date: 2004

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Rodriguez Varela, F. J. (2004). Pile à combustible à électrolyte polymère solide à consommation directe de gaz propane [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7454/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7454/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PILE À COMBUSTIBLE À ÉLECTROLYTE POLYMÈRE SOLIDE À
CONSOMMATION DIRECTE DE GAZ PROPANE

FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VARELA
PROGRAMME DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

MAI 2004



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

ISBN: 0-612-98184-3

Our file *Notre référence*

ISBN: 0-612-98184-3

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

PILE À COMBUSTIBLE À ÉLECTROLYTE POLYMÈRE SOLIDE À
CONSOMMATION DIRECTE DE GAZ PROPANE

présentée par: RODRÍGUEZ VARELA Francisco Javier
en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. LEGROS Robert, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, Dr.ès. Sciences, membre et directeur de recherche

Mme. CIUREANU Mariana, Ph.D., membre

M. DODELET Jean-Pol, Ph.D., membre

À mon épouse Luz Abril

À ma fille Abril Andréa

À toute ma famille au Mexique

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance à mon directeur de recherche le docteur Oumarou Savadogo pour avoir bien voulu diriger ce projet de doctorat. Il a toujours su montrer beaucoup d'intérêt et de disponibilité à mon égard. Ses fructueuses discussions scientifiques ainsi que ses conseils théoriques et pratiques ont contribué énormément à ma formation scientifique. Également, je lui exprime toute ma reconnaissance pour avoir tout fait pour m'assurer un soutien financier.

Je remercie le docteur Robert Legros d'avoir accepté d'être le président du jury et les docteurs Mariana Ciureanu et Jean-Pol Dodelet d'avoir contribué avec leur temps et leurs corrections comme membres du jury de ma thèse.

J'aimerais remercier également le docteur Teko Napporn pour son aide et conseils durant les montages expérimentales de la pile à combustible et le système de spectrométrie de masse. Ses discussions scientifiques sont très bien appréciées. Je remercie André Désiliet, Jaques Desrocher et Carole Massicotte pour leurs appuis techniques ainsi que Diane Temblay et Céline Labelle. Je reconnaiss aussi mon privilège d'avoir travaillé dans le Département de Métallurgie et de Génie des Matériaux.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues de laboratoire : Maricela Ocampo, Marc Lacroix, Hugo Chagnon, Baozhong Xing, Huimin Tian, Jinghong Ling, Xiangyang Yang, Yanick Cyr, Asmae Mokrini, Erik Nguwuo, Meng Guo, Ali Shanian, Rommi Hernández.

J'exprime toute ma reconnaissance au Conseil National des Sciences et Technologie (CONACyT-México) pour la bourse qui m'a permis d'effectuer mes études de doctorat à l'École Polytechnique de Montréal.

En fin, j'exprime ma profonde gratitude à mon épouse Luz Abril, ma petite fille Abril Andréa, mon frère José Manuel et ma belle-soeur Patricia pour le courage et les attentions qu'ils m'ont donnés durant mon séjour à Montréal.

RÉSUMÉ

Une pile à membrane polymère solide à consommation directe du gaz propane (DPFC) a été mise en opération à 80°C. Le propane a été introduit dans la pile sans avoir été soumis à des prétraitements de reformage. Des électrodes de composition 40% Pt/C, 40% PtRu/C (commerciales), 20% PtOx/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃ (fabriquées dans notre laboratoire) ont été utilisées comme catalyseurs à l'anode dans la pile à propane. Une membrane de Nafion® 117 a été utilisée comme électrolyte polymère solide. Les électrocatalyseurs à l'anode ont été aussi testés dans une pile à combustible H₂/O₂ afin de mettre en évidence leurs caractéristiques électrochimiques.

Les courbes de polarisation ont montré que le 40% Pt/C et le 40% PtRu/C génèrent des densités de courant plus grandes dans la pile H₂/O₂ que les catalyseurs 20% PtOx/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃. Cependant, une analyse plus détaillée a révélé des activités catalytiques importantes de ces anodes fabriquées à base de catalyseurs commerciaux. Par exemple, des densités de courant importantes ont été obtenues avec ces catalyseurs durant l'oxydation de l'hydrogène. Aussi, le potentiel anodique à circuit ouvert du catalyseur 20% PtOx/C a été plus faible que ceux des anodes commerciales. Également, à des potentiels élevés (970 mV) l'électrocatalyseur 20% Pt/C + 10% CrO₃ a exhibé une densité de courant plus grande que celles qui ont été montrées par les anodes basées sur 40% Pt/C et 40% PtRu/C. Par rapport aux paramètres cinétiques l'anode 20% Pt/C + 10% CrO₃ a présenté une densité de courant d'échange plus importante que le reste des catalyseurs. Il a été démontré également que l'activité massique du 20% Pt/C + 10% CrO₃ est la plus grande de toutes les anodes testées, tandis que l'activité massique la plus faible a été celle du 40% Pt/C. Ces résultats ont révélé que les anodes 20% PtOx/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃ présentent des activités électrocatalytiques intéressantes pour les piles à combustible PEM H₂/O₂.

Les électrocatalyseurs ont été étudiés par diffraction de rayons X et microscopie par transmission. Tous les matériaux ont présenté une structure polycristalline sauf le 20% PtO_x/C qui a exhibé une structure amorphe. La taille moyenne des particules et la surface active ont été calculées. Les résultats indiquent que le 40% PtRu/C possède la taille de particule la plus petite et conséquemment la surface catalytique la plus grande de tous les catalyseurs étudiés. Cette surface catalytique est deux fois plus grande que celles des matériaux 20% PtO_x/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃ et quatre fois plus grande que celle du catalyseur 40% Pt/C.

Les courbes de polarisation obtenues de la pile à consommation directe du propane ont mis en évidence que le catalyseur 20% PtO_x/C présente une activité électrocatalytique supérieure que les autres catalyseurs à l'anode. La performance du 20% PtO_x/C dans la pile à propane est suivie par celle du catalyseur 20% Pt/C + 10% CrO₃. Par contre, pour les deux anodes commerciales le catalyseur 40% PtRu/C a présenté des activités électrocatalytiques plus grandes que le catalyseur 40% Pt/C durant l'électrooxydation du propane. L'effet de la pression des gaz dans la pile a été aussi étudié. La densité de puissance optimale de la pile a été atteinte sous un rapport de pression anode/cathode égal à 2 pour tous les matériaux utilisés à l'anode. Les résultats ici obtenus ont montré que plusieurs éléments influencent l'activité électrocatalytique des matériaux utilisés en piles à combustible et non seulement leur surface catalytique. Cette activité électrocatalytique ne serait pas liée à l'augmentation de la surface catalytique mesurée par microscopie en transmission et diffraction de rayons X mais probablement à des propriétés synergétiques de ces catalyseurs pour cette réaction.

La réaction d'électrooxydation du propane suit plusieurs étapes, dont l'adsorption et la déshydrogénéation. Il y a aussi la formation des espèces partiellement oxygénées et la production du CO₂. Donc, la capacité de chaque catalyseur pour accélérer les différentes étapes répercute sur le processus d'électrooxydation du propane. Ainsi, il

est probable que les catalyseurs 20% PtO_x/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃ favorisent un ou plusieurs processus du mécanisme réactionnel complexe du propane en accélérant son taux d'oxydation.

La technique de spectrométrie de masse a été utilisée afin d'analyser les gaz produits de la chambre anodique de la pile à propane *en temps réel*. Pour ce faire un spectromètre de masse a été couplé à la pile à combustible. Les intensités relatives des ions générés par le spectromètre de masse ont confirmé qu'une réaction a eu lieu lors du passage du propane dans la pile. Les résultats renforcent l'hypothèse que des processus d'adsorption et dissociation des molécules de propane ont lieu sur les catalyseurs à base de Pt, puis les molécules sont déshydrogénées en produisant des espèces contenant trois atomes de carbone (C₃H_n). Les molécules de propane sont aussi soumises à des clivages des liaisons C—C formant des espèces telles que le méthane et l'éthylène. Autres intermédiaires ont été aussi identifiés dont le CO. L'interprétation faite des spectres de masse indique qu'au moins une partie des molécules de propane est électrooxydée totalement en CO₂. Par conséquent, un mécanisme de réaction du propane sur des catalyseurs à base de Pt a été proposé.

ABSTRACT

A Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell working with propane as the fuel has been studied. The propane was directly introduced into the cell without previous external reforming, resulting in a Direct Propane Fuel Cell (DPFC). Electrodes of composition 40% Pt/C and 40% PtRu/C (commercial), 20% PtOx/C and 20% Pt/C + 10% CrO₃ (home-prepared) have been tested as anodes catalysts in the DPFC. Commercial Nafion® 117 membranes were used as polymer electrolytes. The anode electrocatalysts were also tested in a H₂/O₂ fuel cell in order to asses their electrocatalytical characteristics.

It has been shown by the polarization curves that the anodes based on 40% Pt/C and 40% PtRu/C provide higher current densities from the H₂/O₂ fuel cell than the anodes 20% PtOx/C and 20% Pt/C + 10% CrO₃. However, a more in-depth analysis has revealed important features of both home-prepared anodes. For example, relatively high current densities were obtained from these electrocatalysts during the oxidation of H₂. Also, the lower open circuit anode potential for the oxidation of H₂ has been obtained with the anode 20% PtOx/C. On the other hand, the current density at high cell potentials (970 mV) of the fuel cell based on the anode 20% Pt/C + 10% CrO₃ was higher than the current densities of 40% Pt/C and 40% PtRu/C. Kinetic data has shown that the catalyst 20% Pt/C + 10% CrO₃ provided a more important exchange current density than the rest of the anode catalysts. It has also been shown that 20% Pt/C + 10% CrO₃ possess the largest mass activity while the lower mass activity is that of the catalyst 40% Pt/C. These results have revealed that the home-prepared anodes based on 20% PtOx/C and 20% Pt/C + 10% CrO₃ have important electrocatalytic characteristics for PEM fuel cells applications.

Samples of the electrocatalysts were analysed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. A polycrystalline structure has been shown for all Pt-based

materials except for 20% PtO_x/C which exhibits an amorphous structure. The average particle size and the catalytic surface area have been estimated indicating that the material 40% PtRu/C has the smaller particle size and therefore the largest catalytic area, which is about two times larger than the catalytic surface area of the anode catalysts 20% PtO_x/C and 20% Pt/C + 10% CrO₃, and four times larger than the catalytic surface area of 40% Pt/C.

The polarization curves from the direct propane fuel cell have shown more important electrocatalytic characteristics of the anode based on 20% PtO_x/C for the direct oxidation of propane at 80°C. This performance was followed by that of the anode 20% Pt/C + 10% CrO₃. In contrast, both commercial anodes have shown poorer performances for the direct electro-oxidation of propane. In this case, the anode based on 40% PtRu/C have shown a better performance than the anode based on 40% Pt/C. Also, the effect of the gas pressure has been analysed and a maximum power density was obtained from the DPFC under an anode/cathode pressure ratio of 2, regardless of the anode catalyst. The results here obtained have revealed that considering only the influence of the catalytic surface area on the catalytic activity of fuel cell materials is not sufficient and other aspects should be contemplated. The electrocatalytic activity would not be related to an increase in the catalytic surface as determined by XRD and TEM but probably to synergistic properties of these catalysts for this reaction.

The electrocatalytic oxidation of organic molecules includes several stepwise processes, including adsorption and subsequent dehydrogenation of adsorbed species, followed by the formation of oxygenated species and production of CO₂. The capacity of each catalytic material to enhance the different steps has an influence on the electro-oxidation of propane molecules. In this fashion, it is probable that the catalysts 20% PtO_x/C and 20% Pt/C + 10% CrO₃ promote one or more of the intermediary steps in the electro-oxidation of propane, increasing the oxidation rate of the gas.

The product gases of the cell were analysed *in real time* by coupling a mass spectrometer to the anode outlet of the DPFC. A propane reaction in the anode chamber has been confirmed by a variation in the relative intensity of the ions generated by the mass spectrometer. The results support the hypothesis that propane molecules are adsorbed on Pt-based electrodes. The adsorbate is then dehydrogenated forming species that contain three carbon atoms (C_3H_n). Propane molecules undergo also C—C bonds cleavage forming species like methane and ethylene. Other intermediates like CO have been identified as well. The interpretation of the mass spectra data indicates that at least some of the propane molecules are completely electro-oxidized into CO_2 . Accordingly, a reaction mechanism of propane on Pt-based anode catalysts has been proposed.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| DÉDICACE | iv |
| REMERCIEMENTS | v |
| RÉSUMÉ | vi |
| ABSTRACT | ix |
| TABLE DES MATIÈRES | xii |
| LISTE DES FIGURES | xv |
| LISTE DES TABLEAUX | xxii |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 LA PILE À COMBUSTIBLE À CONSOMMATION DIRECTE | 5 |
| 1.1 Principe d'opération des piles PEM | 5 |
| 1.1.1 Progrès technologiques des piles PEM | 7 |
| 1.2 La pile à combustible à consommation des hydrocarbures | 10 |
| 1.2.1 L'électrooxydation catalytique du propane à de basses températures | 12 |
| 1.2.2 Réactions dans une pile PEM à consommation directe de propane | 18 |
| 1.3 Les applications du propane dans le marché énergétique | 24 |
| CHAPITRE 2 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES | 27 |
| 2.1 Méthodes expérimentales en piles PEM | 27 |
| 2.1.1 Confection des électrodes à diffusion de gaz | 27 |
| 2.1.2 Fabrication des assemblages Électrode-Membrane-Électrode . . | 30 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.1.2.1 | Prétraitement des membranes polymériques de Nafion | 30 |
| 2.2 | Caractérisation électrochimique des assemblages EME | 31 |
| 2.2.1 | Essais de polarisation sur la pile à combustible PEM | 31 |
| 2.2.1.1 | Essais sur la pile PEM H ₂ /O ₂ | 33 |
| 2.2.1.2 | Essais sur la pile PEM C ₃ H ₈ /O ₂ | 34 |
| 2.2.1.3 | Fabrication et utilisation de l'électrode dynamique d'hydrogène | 35 |
| 2.2.1.4 | Mesure des potentiels anodiques dans la pile C ₃ H ₈ /O ₂ | 36 |
| 2.3 | Méthodes spectrométriques en piles à combustible : la spectrométrie de masse | 38 |
| 2.4 | Caractérisation physique des électrocatalyseurs | 39 |
| 2.4.1 | Diffraction de rayons X | 39 |
| 2.4.2 | Microscopie électronique par transmission | 39 |
| CHAPITRE 3 ÉVALUATION DES ÉLECTROCATALYSEURS DANS UNE PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE POLYMÉRIQUE . | | 40 |
| 3.1 | Comportement des catalyseurs dans une pile H ₂ /O ₂ | 40 |
| 3.2 | Évaluation des catalyseurs au sein d'une pile C ₃ H ₈ /O ₂ | 48 |
| 3.2.1 | Démonstration de la pile | 48 |
| 3.2.2 | Performance du Pt pour l'électrooxydation du propane | 49 |
| 3.2.3 | Performance du PtRu pour l'électrooxydation du propane | 60 |
| 3.2.4 | Performance du PtOx pour l'électrooxydation du propane . . . | 67 |
| 3.2.5 | Performance du Pt + CrO ₃ pour l'électrooxydation du propane . | 73 |
| 3.3 | Caractérisation des électrocatalyseurs par diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique par transmission (MET) | 82 |
| 3.3.1 | Analyse par diffraction de rayons X | 82 |
| 3.3.1.1 | Calcul de la surface catalytique des catalyseurs dispersés par analyse de diffraction de rayons X | 84 |

| | | |
|---|---|-----|
| 3.3.2 | Analyse par microscopie électronique par transmission | 87 |
| 3.3.2.1 | Calcul de la surface catalytique par analyse des images de microscopie par transmission | 88 |
| 3.4 | Discussion | 92 |
| CHAPITRE 4 ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE <i>EN TEMPS RÉEL</i> DES PRODUITS DE RÉACTION DE LA PILE À PROPANE | | 96 |
| 4.1 | Le spectre de masse du propane | 96 |
| 4.2 | Spectres de masse du propane oxydé par le Pt | 98 |
| 4.3 | Spectres de masse du propane oxydé par le PtRu | 102 |
| 4.4 | Spectres de masse du propane oxydé par le PtOx | 105 |
| 4.5 | Spectres de masse du propane oxydé par le Pt + CrO ₃ | 107 |
| 4.6 | Intensités relatives des ions lors de l'oxydation du propane sur catalyseurs à base de Pt | 111 |
| 4.6.1 | Mécanisme réactionnel du propane sur des électrocatalyseurs à base de Pt | 114 |
| 4.7 | Discussion | 119 |
| CONCLUSION | | 120 |
| RÉFÉRENCES | | 125 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|----------|---|----|
| FIG. 1.1 | Schéma de la pile PEM H ₂ /O ₂ . Le combustible est administré à l'anode et le comburant à la cathode. Les électrons empruntent un circuit externe et fournissent une charge électrique. | 6 |
| FIG. 1.2 | Mécanisme de réaction du propane sur une électrode de platine en milieu acide proposé par Cairns <i>et al.</i> L'oxydation du propane doit suivre le processus (1) montré ici. La réaction incomplète du propane emmène à la formation de résidus carbonés. | 17 |
| FIG. 1.3 | Applications du gaz propane dans le marché énergétique. | 25 |
| FIG. 2.1 | Schéma qui montre les différents composants de la pile PEM : 1) Blocs en cuivre (plaques de renforcement) ; 2) Assemblage électrode-membrane-électrode (AEME) ; 3) Joint de Téflon ; 4) Blocs de graphite (distributeurs des gaz et collecteurs de courant). | 29 |
| FIG. 2.2 | Schéma simplifié du banc d'essais utilisé pour caractériser les AEME installés dans les piles à combustible H ₂ /O ₂ et C ₃ H ₈ /O ₂ . 1) Débitmètres ; 2) Humidificateurs des gaz ; 3) Pile à combustible à membrane échangeuse de protons ; 4) Cartouches chauffantes ; 5) Contacts électriques. | 33 |
| FIG. 2.3 | Électrode dynamique d'hydrogène. 1) Auxiliaire, 2) EDH, 3) Électrode de travail (anode de la pile à propane). | 35 |
| FIG. 2.4 | Configuration expérimentale utilisée pour mesurer les différents potentiels dans la pile à combustible. 1) Pièce de Nafion® serrée contre l'AEME ; 2) AEME ; 3) Pile à combustible ; 4) Électrode de référence (électrode dynamique d'hydrogène) ; 5) Solution H ₂ SO ₄ 1M. | 37 |

| | | |
|----------|--|----|
| FIG. 3.1 | Courbes de polarisation de la pile PEM H ₂ /O ₂ équipée des anodes commerciales et anodes fabriquées au laboratoire. Anodes : 2 mg·cm ⁻² . Cathodes : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . T _{pile} =80°C. RP=1. T _{hydrogène} =95°C ; T _{oxygène} =90°C. Q _{H₂} = 1.2 L/min ; Q _{O₂} = 1 L/min. | 41 |
| FIG. 3.2 | Courbes de polarisation et des densités de puissance de la pile H ₂ /O ₂ . Anodes : 2 mg·cm ⁻² . Cathodes : Pt, 0.4 mg Pt·cm ⁻² . T _{pile} =80°C. RP=1. T _{hydrogène} =95°C ; T _{oxygène} =90°C. Q _{H₂} = 1.2 L/min ; Q _{O₂} = 1 L/min. La composition des anodes est montrée dans la Figure. | 42 |
| FIG. 3.3 | Courbes de polarisation anodiques et cathodiques de la pile H ₂ /O ₂ . (a) Intervalle complet des densités de courant; (b) Polarisation cathodique pour les faibles densités de courant; (c) Polarisation anodique pour les faibles densités de courant. Anodes : 2 mg·cm ⁻² . Cathodes : Pt, 0.4 mg Pt·cm ⁻² . Q _{H₂} = 1.2 L/min ; Q _{O₂} = 1 L/min. La composition des anodes est montrée dans la figure. | 43 |
| FIG. 3.4 | Comportement du potentiel quand un courant de 35 mA a été appliqué à la pile. Plusieurs gaz circulent : (a) H ₂ /O ₂ ; (b) N ₂ /O ₂ ; (c) C ₃ H ₈ /O ₂ , RP=atmosphérique/1 ; (d) C ₃ H ₈ /O ₂ , RP=1. T _{pile} = 80°C. Anode : PtRu ; cathode : Pt. Q _{C₃H₈} = 1.2 L/min ; Q _{O₂} = 1 L/min. | 48 |
| FIG. 3.5 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt, 2 mg·cm ⁻² . RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² | 50 |
| FIG. 3.6 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt, 2 mg·cm ⁻² . RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² | 50 |

| | | |
|-----------|--|----|
| FIG. 3.7 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt, 2 mg·cm ⁻² . RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 51 |
| FIG. 3.8 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt, 2 mg·cm ⁻² . RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 51 |
| FIG. 3.9 | Comportement de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ avec l'anode Pt sous différentes valeurs RP. (a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance. | 53 |
| FIG. 3.10 | Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant. | 54 |
| FIG. 3.11 | Potentiels de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt sous différents valeurs RP. (a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique. | 54 |
| FIG. 3.12 | Courbes de Tafel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt. (a) Courbe complète. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant. | 55 |
| FIG. 3.13 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtRu, 2 mg·cm ⁻² . RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 61 |
| FIG. 3.14 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtRu, 2 mg·cm ⁻² . RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 62 |
| FIG. 3.15 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtRu, 2 mg·cm ⁻² . RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 62 |

| | | |
|-----------|--|----|
| FIG. 3.16 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtRu, 2 mg·cm ⁻² . RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 63 |
| FIG. 3.17 | Comportement de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ avec l'anode PtRu sous différentes valeurs RP. (a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance. | 64 |
| FIG. 3.18 | Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant. | 65 |
| FIG. 3.19 | Potentiels de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtRu sous différentes valeurs RP. (a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique. | 66 |
| FIG. 3.20 | Courbes de Tafel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtRu. (a) Courbe complète. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant. | 66 |
| FIG. 3.21 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtOx, 2 mg·cm ⁻² . RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 68 |
| FIG. 3.22 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtOx, 2 mg·cm ⁻² . RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 68 |
| FIG. 3.23 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtOx, 2 mg·cm ⁻² . RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 69 |
| FIG. 3.24 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtOx, 2 mg·cm ⁻² . RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² . | 69 |

| | | |
|-----------|--|----|
| FIG. 3.25 | Comportement de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ avec l'anode PtOx sous différentes valeurs RP. (a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance. | 70 |
| FIG. 3.26 | Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant. | 71 |
| FIG. 3.27 | Potentiels de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtOx sous différentes valeurs RP. (a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique. | 72 |
| FIG. 3.28 | Courbes de Tafel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode PtOx. (a) Courbe complete. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant. | 72 |
| FIG. 3.29 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt + CrO ₃ , 2 mg·cm ⁻² . RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² | 74 |
| FIG. 3.30 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt + CrO ₃ , 2 mg·cm ⁻² . RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² | 75 |
| FIG. 3.31 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt + CrO ₃ , 2 mg·cm ⁻² . RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² | 75 |
| FIG. 3.32 | Courbes densité de courant-potentiel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt + CrO ₃ , 2 mg·cm ⁻² . RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, 0.4 mg·cm ⁻² | 76 |
| FIG. 3.33 | Comportement de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ avec l'anode Pt + CrO ₃ sous différentes valeurs RP. (a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance. | 76 |
| FIG. 3.34 | Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant. | 77 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| FIG. 3.35 | Potentiels de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt + CrO ₃ sous différentes valeurs RP. (a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique. | 78 |
| FIG. 3.36 | Courbes de Tafel de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ équipée de l'anode Pt + CrO ₃ . (a) Courbe complète. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant. | 78 |
| FIG. 3.37 | Courbes de polarisation et des densités de puissance de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ avec RP=2. La composition des anodes est montrée dans la figure. | 80 |
| FIG. 3.38 | Potentiels anodiques et cathodiques de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ avec RP=2. La composition des anodes est montrée dans la figure. | 80 |
| FIG. 3.39 | Diffractogrammes des catalyseurs à base de platine. | 83 |
| FIG. 3.40 | Micrographie des catalyseurs par microscopie en transmission en champ clair. (a) PtOx ; (b) Pt + CrO ₃ | 88 |
| FIG. 3.41 | Composition chimique des électrocatalyseurs utilisés pour fabriquer des anodes au laboratoire. (a) PtOx ; (b) Pt + CrO ₃ | 89 |
| FIG. 3.42 | Distribution de la taille de particules des électrocatalyseurs obtenue par MET. (a) PtOx, $d=2.80$ nm, $SA=100.13\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; (b) Pt + CrO ₃ , $d=2.25$ nm, $SA=136.47\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 90 |
| FIG. 4.1 | Spectre de masse du propane introduit directement dans l'appareil spectrométrique. | 97 |
| FIG. 4.2 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : Pt. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt. | 99 |
| FIG. 4.3 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : Pt. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt. | 100 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| FIG. 4.4 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : PtRu. Membrane : Nafion [®] 117. Cathode : Pt. | 102 |
| FIG. 4.5 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : PtRu. Membrane : Nafion [®] 117. Cathode : Pt. | 103 |
| FIG. 4.6 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : PtOx. Cathode : Pt. Membrane : Nafion [®] 117. | 105 |
| FIG. 4.7 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : PtOx. Cathode : Pt. Membrane : Nafion [®] 117. | 106 |
| FIG. 4.8 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : Pt + CrO ₃ . Cathode : Pt. Membrane : Nafion [®] 117. | 108 |
| FIG. 4.9 | Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : Pt + CrO ₃ . Cathode : Pt. Membrane : Nafion [®] 117. | 109 |
| FIG. 4.10 | Intensités relatives (% du pic de base) des ions sélectionnés après le passage du propane dans la pile : influence du catalyseur et du potentiel de polarisation de la pile (100 mV, 200 mV, 500 mV et circuit ouvert). L'intensité relative des ions générés lors de la fragmentation du propane sans avoir passé par la pile est aussi présentée. | 112 |
| FIG. 4.11 | Schéma simplifié du mécanisme de réaction du propane sur des électrodes à base de Pt. La présence des molécules H ₂ O à la surface est fondamentale pour l'oxydation des intermédiaires partiellement oxygénés comme le CO en CO ₂ | 118 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-----------|---|----|
| TAB. 1.1 | Données thermodynamiques standard des hydrocarbures saturés à chaîne courte. | 21 |
| TAB. 1.2 | Données physico-chimiques des hydrocarbures. Les données de l'hydrogène et du méthanol sont aussi présentées. | 23 |
| TAB. 3.1 | Valeurs à circuit ouvert des potentiels de la pile, anodiques et cathodiques pour les AEME testés dans la pile H ₂ /O ₂ . Membrane : Nafion® 117. | 44 |
| TAB. 3.2 | Densités de courant à 970 mV, 900 mV et 600 mV pour les AEME testés dans la pile H ₂ /O ₂ . Membrane : Nafion® 117. . . | 45 |
| TAB. 3.3 | Paramètres des matériaux à l'anode dans la pile H ₂ /O ₂ incluant leurs activités massiques. | 46 |
| TAB. 3.4 | Paramètres cinétiques à l'anode Pt en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$ | 56 |
| TAB. 3.5 | Paramètres cinétiques à l'anode PtRu en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$ | 67 |
| TAB. 3.6 | Paramètres cinétiques à l'anode PtOx en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$ | 73 |
| TAB. 3.7 | Paramètres cinétiques à l'anode Pt + CrO ₃ en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$ | 79 |
| TAB. 3.8 | Potentiels anodiques à circuit ouvert de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ en fonction de RP. T _{pile} =80°C. Membrane : Nafion® 117. | 81 |
| TAB. 3.9 | Densité de puissance de la pile C ₃ H ₈ /O ₂ en fonction de RP. T _{pile} =80°C. Membrane : Nafion® 117. | 81 |
| TAB. 3.10 | Taille moyenne d des particules des catalyseurs dispersés sur de carbone. | 85 |
| TAB. 3.11 | Surface catalytique S _A des catalyseurs calculée par rayons X. . | 87 |

| | | |
|-----------|--|----|
| TAB. 3.12 | Taille moyenne des particules et surface catalytique de différents électrocatalyseurs obtenues par diffraction de rayons-X et microscopie électronique par transmission. | 91 |
| TAB. 4.1 | Masse moléculaire de différents ions. | 98 |

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, de grands efforts ont été faits pour protéger l'environnement et réduire la quantité de polluants dans l'atmosphère. Ces efforts ont couvert plusieurs aspects scientifiques et technologiques, incluant le développement de nouveaux systèmes générateurs d'énergie qui ne constituent pas un risque pour l'environnement. Ces nouveaux systèmes de conversion d'énergie remplissent les exigences de zéro -ou faible- émission de rejets polluants en atmosphère et présentent de hautes performances de conversion. L'un des systèmes énergétiques alternatifs le plus étudié est celui des *piles à combustible*.

Il semble bien accepté maintenant que l'utilisation des piles à combustible comme système de production d'énergie dans les véhicules peut contribuer à résoudre les problèmes de pollution liés au transport. La pile à électrolyte polymère solide (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) est la plus adaptée pour ce type d'application dû à sa grande densité de puissance, capacité rapide de démarrage et simplicité de construction.¹ Présentement les meilleures performances de cette pile sont obtenues avec l'hydrogène comme combustible.² La cinétique de réaction d'oxydation de l'hydrogène sur un large intervalle de température est plus rapide que celle des combustibles composés (alcools, hydrocarbures, etc.). Cependant, quand de l'hydrogène est utilisé comme combustible il faut tenir compte des complications technologiques reliées à ce gaz. Par exemple, à pression atmosphérique trois kilogrammes d'hydrogène occupent un volume d'environ 36 mètres cubes, tandis que la pressurisation du gaz à 700 atmosphères réduit son volume à 0.18 mètre cube.³ Ainsi, en travaillant avec l'hydrogène il est nécessaire d'avoir un système de stockage ayant des caractéristiques physiques et mécaniques spéciales, ce qui implique l'élaboration d'une technologie appropriée mais qui de nos jours est chère. Ainsi, d'autres combustibles sont envisagés afin de pallier au

problème de stockage de l'hydrogène.

Jusqu'à maintenant le méthanol est le combustible alternatif le plus étudié,⁴ bien que l'oxydation de cette molécule organique soit complexe.^{5–7} La problématique de l'utilisation de l'alcool englobe plusieurs questions, dont : a) une toxicité élevée du méthanol ; b) une cinétique d'oxydation lente à de basses températures conduisant à une grande surtension anodique et à des intermédiaires fortement adsorbés ; et c) une grande perméabilité du méthanol à travers la membrane. Un autre point très important est la nécessité d'utiliser des alliages plurimétalliques à base de platine (surtout l'alliage PtRu) comme électrocatalyseur anodique parce que le platine seul devient empoisonné par les intermédiaires de réaction adsorbés sur la surface de l'électrode, particulièrement du CO, lors d'une oxydation incomplète de l'alcool.⁴

Les limitations du méthanol emmènent à chercher d'autres hydrocarbures légers comme combustible. Au cours des années 60 et 70 une grande variété d'hydrocarbures a été testée dans des piles à consommation directe de combustible.^{8–16} L'énorme disponibilité à l'état naturel des hydrocarbures, dont le propane, et l'existence d'une infrastructure de distribution vers les consommateurs ont augmenté l'intérêt pour les piles hydrocarbures/oxygène. La recherche s'est centrée sur trois aspects : 1) l'activité catalytique des électrocatalyseurs à base de métaux nobles vis-à-vis de l'électrooxydation anodique des hydrocarbures, dont le propane^{17–19} ; 2) l'évaluation de plusieurs électrolytes^{20–24} ; et 3) le comportement électrochimique des combustibles.^{15,25–33}

Il a été montré expérimentalement que seuls les électrocatalyseurs à base de platine ont une activité catalytique pouvant conduire à des cinétiques de réaction rapides de

consommation des hydrocarbures à 200°C, particulièrement dans le cas du propane.^{34,35} Cependant, à des basses températures les performances étaient très limitées. Par rapport aux électrolytes, l'acide sulfurique, phosphorique ou fluorhydrique était utilisé dans ces piles.^{34,35} Ceci parce qu'un milieu électrolytique acide est essentiel dans une pile à consommation des hydrocarbures pour avoir des réactions anodiques rapides et plus complètes. En effet, en milieu alcalin quelques produits relativement insolubles (carbonates solides par exemple) se forment à partir de la réaction entre des espèces OH et le dioxyde de carbone, puis s'adsorbent dans les interstices des électrodes poreuses bloquant ainsi les sites catalytiques disponibles pour la réaction d'oxydation. Ces produits causent la dégradation des électrolytes alcalins.³⁶

Concernant les combustibles, le propane a émergé comme l'hydrocarbure léger le plus actif.²⁴ La consommation directe du propane fut étudiée à plusieurs températures expérimentales^{34,37} et une conversion en CO₂ a été complétée dans l'intervalle de température compris entre 105 et 166°C en milieu acide utilisant des électrodes de Pt.^{8,13} Les études sur la pile hydrocarbures/oxygène n'ont jamais porté sur la pile PEM à consommation directe de propane fonctionnant à de basses températures (~80°C). Une telle pile au propane présente beaucoup d'avantages, dont : i) la simplification du système de conversion d'énergie, ii) la vaste disponibilité à l'état naturel du propane, iii) l'infrastructure de distribution du combustible vers le public déjà disponible, iv) une énergie spécifique du propane plus grande que celle du méthanol.

L'objectif essentiel de cette thèse est de développer pour la première fois les piles PEM à consommation directe de propane à des températures comprises entre 20°C et 80°C à base de membranes protoniques et de différents catalyseurs unimétalliques, binaires ou composites. Le concept de fonctionnement d'une telle pile sera démontré. La mise au point du système expérimental qui a permis un tel développement sera indiquée.

Nous déterminerons en particulier le rôle de la composition du catalyseur à l'anode sur la performance de la pile.

CHAPITRE 1

LA PILE À COMBUSTIBLE À CONSOMMATION DIRECTE

Les aspects fondamentaux des piles PEM sont introduits dans ce chapitre. Des études sur les processus électrochimiques de réaction des hydrocarbures sont aussi exposées. Une révision de la littérature sur les mécanismes de réaction du propane proposés est ainsi présentée. Les caractéristiques énergétiques théoriques de l'électrooxydation du propane au sein d'une pile à combustible sont également analysées.

1.1 Principe d'opération des piles PEM

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui produit de l'énergie électrique directement à partir de la réaction chimique entre un combustible et l'oxygène de l'air.^{38,39} Les piles à combustible PEM sont formées par trois éléments principaux : deux électrodes (l'anode et la cathode) et un électrolyte. Sur l'anode, la réaction d'oxydation du combustible se produit, en générant des électrons et des protons. Les protons ainsi formés diffusent vers la cathode à travers l'électrolyte, tandis que les électrons empruntent un circuit externe. Sur la cathode, la réduction de l'oxygène à lieu par combinaison entre l'oxygène et les électrons et protons produits à l'anode. L'électrolyte est le milieu de transport des protons d'une électrode à l'autre et sert de séparateur entre les réactifs anodiques et cathodiques. Les principales caractéristiques des électrolytes performants incluent une haute conductivité protonique, une haute résistivité électronique et une excellente stabilité électrochimique et thermique. La réaction d'oxydoréduction qu'a lieu dans la pile génère de l'eau et de la chaleur comme

produits de réaction. Un schéma général de la pile PEM H₂/O₂ est présenté à la Fig. 1.1.

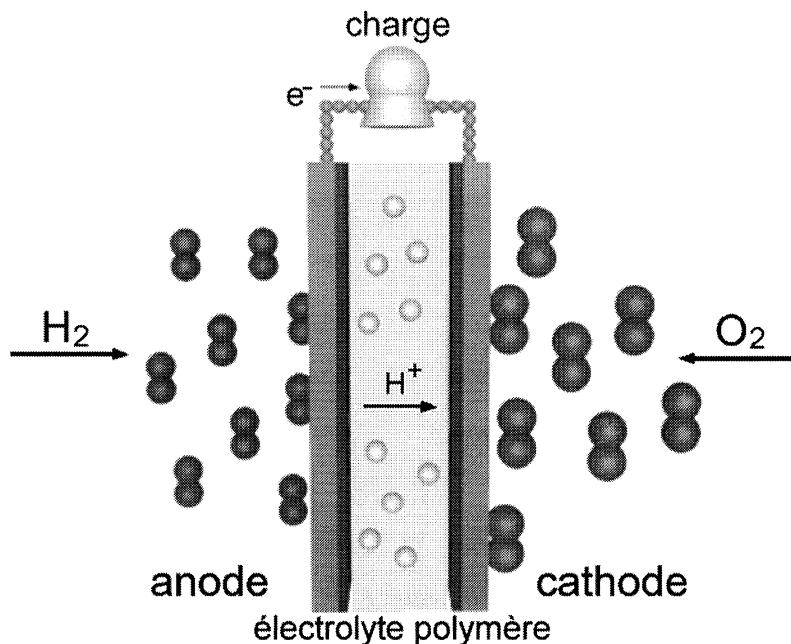


FIG. 1.1 Schéma de la pile PEM H₂/O₂. Le combustible est administré à l'anode et le comburant à la cathode. Les électrons empruntent un circuit externe et fournissent une charge électrique.

Les piles à combustible peuvent être classifiées d'après leur température d'opération (basse, moyenne et haute température) ou bien selon le combustible utilisé. Une troisième façon de les classifier est conformément à l'électrolyte utilisé (alcaline, à acide phosphorique, à carbonate fondu, à oxyde solide, et à électrolyte polymère solide).³⁸⁻⁴⁰ Les piles PEM sont des systèmes qui ont eu une avancée technologique ces dernières années. Récemment les principaux problèmes reliés aux piles PEM H₂/O₂ ont été identifiés et partiellement résolus.⁴¹ Aujourd'hui, des densités de puissance assez élevées sont obtenues à des pressions et températures relativement basses en utilisant des électrodes à diffusion de gaz à base de métaux nobles et un polymère solide comme électrolyte.³⁹ D'après leur performance et caractéristiques physiques les piles PEM ont

été proposées comme la meilleure alternative pour les voitures électriques.^{1,2,42}

1.1.1 Progrès technologiques des piles PEM

La pile PEM H₂/O₂ a connu un progrès important durant les années 60 grâce au programme spatial Gemini.^{41,43,44} Malgré cela les premières piles à membranes développées durant les années 60 présentaient quelques problèmes technologiques parmi lesquels on peut mentionner principalement⁴³ : 1) la faible stabilité électrochimique des membranes et 2) la quantité très élevée des électrocatalyseurs à base de Pt requise par les piles.

La faible stabilité des membranes a évidemment ralenti le développement des piles à membrane. Les premières piles PEM utilisaient des membranes polymères basées sur des hydrocarbures tels que le polystyrène divinylbenzène acide sulfonique liée transversalement à un film de fluorocarbure inerte, ou membranes de résine de formaldéhyde phénol sulfoné.^{43,45-47} Ces membranes n'avaient pas une stabilité électrochimique appropriée et présentaient de sérieux problèmes de dégradation à cause du clivage des liaisons C—H, ce qui limitait d'une façon significative la température d'opération des piles.^{41,43} Le développement des membranes perfluorées contenant des groupes acides sulfoniques par la société E.I. Dupont Nemours a fait renaître l'intérêt pour les piles PEM.⁴⁴ C'est le cas des membranes de la famille du Nafion® qui sont des ionomères constitués de chaînes fluorocarbonées portantes des groupes acides sulfoniques distribués le long de la chaîne principale de polytétrafluoréthylène.^{39,48} Ces membranes sont synthétisées par copolymérisation du tétrafluoroéthylène et du perfluorovinylether. Le copolymère ainsi obtenu est laminé sous forme d'un film de plusieurs dizaines de μm d'épaisseur.^{48,49} La membrane Nafion® 117 présente

une conductivité protonique élevée et des stabilités électrochimique, thermique et mécanique importantes.⁴⁹ Le principal désavantage des membranes du Nafion® est l'intervalle de température limité auquel elles peuvent fonctionner sans variation de ses caractéristiques physiques. Effectivement, une température relativement élevée ($>95^{\circ}\text{C}$) rend les membranes vers un état de déshydratation et une perte de conductivité protonique très accentuée. En effet, la conductivité des membranes perfluorées est reliée au contenu d'eau dans leur structure.^{43,49} D'autres types de membranes polymères ont été développées en vue d'augmenter la température maximale d'opération des piles à combustible PEM augmentant ainsi la cinétique des réactions dans la pile.⁴⁹ Un exemple de ces nouvelles membranes est le polybenzimidazol (PBI).^{50–54} Le PBI est un polymère dans lequel la chaîne principale est une longue chaîne de polymère aromatique ayant des groupes imidazole répétitifs qui font partie intégrante de la chaîne polymérique.⁵⁰ Des membranes de PBI peuvent fonctionner dans une pile à combustible à 200°C sans diminution de sa propriété électrolytique⁵⁵ prouvant ainsi ses avantages par rapport au Nafion®. Le PBI a montré de propriétés électrochimiques intéressantes lors de son utilisation dans des piles à combustible à consommation directe de méthanol^{4,56} et du propane.^{57,58}

La grande quantité des électrocatalyseurs requise, très important du point de vue économique avait une origine plutôt structurelle. En effet, les caractéristiques structurelles des anodes et cathodes habituellement utilisées provoquaient que l'interface entre les électrodes et la membrane polymérique présenterait une structure en deux dimensions limitant leur surface catalytique.⁵⁹ Seulement l'électrocatalyseur en contact physique avec la membrane conductrice était effectivement utilisé durant les réactions sur l'électrode. Ce problème a été résolu par le groupe de recherche à Los Alamos National Laboratory⁶⁰ aux États-Unis, en ajoutant le ionomère de Nafion® liquide à la surface des électrodes.^{41,43} Le Nafion® ajouté a pour fonction de pénétrer dans la couche

catalytique de l'électrode à diffusion de gaz augmentant ainsi la conduction protonique à l'interface électrode-électrolyte.^{44,61} La couche catalytique devient une couche à trois dimensions.^{44,62,63} La présence du Nafion® dans la couche catalytique provoque la création d'une zone de contact triple formée par les réactifs gazeux, l'électrolyte et l'électrode.^{44,64} C'est dans cette zone que les réactions ayant lieu sur la surface de l'électrode s'effectuent rapidement.⁶² Il a été démontré⁶¹ qu'en utilisant cette technique de préparation une électrode avec une teneur en électrocatalyseur plus petite pouvait donner de performances comparables à celles qui sont obtenues en employant des électrodes avec une plus grande quantité d'électrocatalyseur (0.35 vs. $4\text{ mg Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$).⁶¹ Évidemment, cette très faible teneur en électrocatalyseur a eu un impact favorable sur le développement des piles à combustible avec une réduction importante des coûts des catalyseurs et donc de fabrication. C'est durant les années 90 que la possibilité de diminution des coûts et l'augmentation de la densité de puissance libérée par les piles à hydrogène ont attiré nombreux groupes de recherche, des grandes sociétés (notamment dans l'industrie automobile) et des organismes gouvernementaux.^{41,43,44} Les piles à combustible PEM présentement disponibles sont des dispositifs électrochimiques très compacts et modulables d'un haut rendement énergétique et grande efficacité de conversion d'énergie.³⁹

La diminution de la teneur en électrocatalyseur dans les piles à combustible n'a pas pour autant résolu tous les problèmes liés à cette technologie. Le prix des membranes et des plaques d'interconnexion en graphite usiné jouant également un rôle important.

1.2 La pile à combustible à consommation des hydrocarbures

L'utilisation des hydrocarbures dans les piles à combustible a été étudiée depuis quelques années par plusieurs groupes de recherche en explorant différentes méthodes pour promouvoir l'oxydation complète de ces combustibles.^{34,65} Dans un premier cas l'intégration des systèmes de prétraitement externes au cœur desquels la réaction de base est la décomposition du combustible pour obtenir de l'hydrogène est perçue comme une méthode efficace pour la dissociation d'hydrocarbures et d'alcools.^{66–74} Un deuxième approche consiste en l'électrooxydation directe des combustibles contenant des atomes de carbone dans une pile à combustible.^{34,35} Ainsi, différents groupes de recherche ont reporté l'électrooxydation catalytique des hydrocarbures au sein des piles à combustible travaillant à hautes températures.^{75–77}

Cependant, un intérêt persistant est d'étudier les réactions d'électrooxydation directe des hydrocarbures dans une pile PEM fonctionnant à basse température.^{34,78,79} Parmi les hydrocarbures les plus étudiés on peut mentionner le méthane, l'éthane et le propane.¹⁶ Les recherches ont surtout porté sur les réactions anodiques à des températures relativement faibles (inférieures à 200°C) d'alcanes dans des piles à combustible à acide phosphorique,^{8–11} alcalines⁸⁰ ou les premières prototypes des piles PEM.⁴⁶ Les travaux sur les réactions électrocatalytiques ont aussi porté sur les espèces intermédiaires adsorbées à la surface des matériaux d'anodes ainsi que sur la détermination de paramètres de cinétique électrochimique.³⁵ Plus récemment l'utilisation de techniques spectroscopiques *in situ* ont facilité la détection des produits de réaction au voisinage immédiat de la surface ainsi que l'identification des intermédiaires réactifs adsorbés sur l'électrode.^{36,48,79}

Actuellement, il est clair que les espèces intermédiaires produites lors de l'adsorption des hydrocarbures et d'alcools doivent être oxydés sur des sites catalytiques parfois occupés par molécules d'eau ou par des anions provenant des électrolytes aqueuses.⁷⁹ Il a été montré que l'oxydation électrochimique de la plupart des hydrocarbures passe par des étapes d'adsorption et dissociation donnant des intermédiaires qui ont besoin d'espèces oxygénées comme H₂O pour s'oxyder totalement en CO₂.^{48,79}

Les études sur l'oxydation des hydrocarbures ont montré que l'identité des espèces formées lors de l'adsorption des hydrocarbures dépend de la structure du combustible. Quand la molécule à oxyder ne contient qu'un atome de carbone (C_n = 1) comme dans le cas du méthane la formation d'une seule espèce adsorbée (appelée espèce du type I) est mis en évidence par les traces d'oxydation du combustible obtenues expérimentalement par de méthodes potentiodynamiques.^{34,79} Contrairement, quand la molécule à oxyder est formée par plusieurs atomes de carbone (C_n ≥ 2) deux pics sont observés dans les courbes potentiodynamiques courant-potentiel mettant en évidence la formation de deux espèces adsorbées, celle du type I plus une deuxième espèce appelée du type II. L'espèce I partiellement oxygénée est plus facilement oxydée à presque 0.7 V. L'espèce II partiellement hydrogénée est oxydée aux potentiels plus élevés près de 1.2 V.^{34,79}

L'identification de l'espèce du type I formée durant l'adsorption du méthane sur électrodes de Pt à diffusion de gaz a été possible⁴⁸ en employant des méthodes spectroscopiques *in situ* (la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier). De la même façon à l'aide des méthodes spectroscopiques les espèces du type I et II créées pendant l'adsorption du méthane^{79,81} et de l'éthane⁷⁹ sur le platine lisse ont été identifiées. D'après les spectres obtenus, l'espèce I dont le nombre d'onde se situe autour de 2040 cm⁻¹ est attribuable au CO linéairement lié (CO_L). Ceci est égal soit la molécule adsorbée du CH₄ ou bien du C₂H₆.^{48,79} Effectivement, grâce à l'emploi des

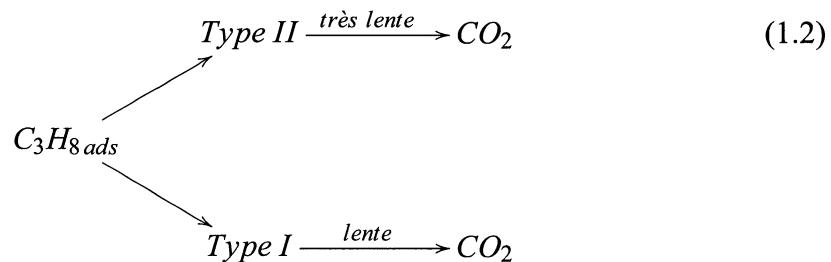
techniques spectroscopiques *in situ* il a été possible d'établir qu'il s'agit de la même espèce partiellement oxygénée formée durant le processus d'adsorption de ces deux molécules organiques. Le CO a été aussi détecté lors de l'adsorption du méthanol sur des électrodes à base de platine.³⁶ L'espèce du type II formée au moment de l'adsorption dissociative de l'éthane a été aussi identifiée. Zhao⁷⁹ a proposé le spécimen alcool $\text{H}_2\text{COH}_{(ads)}$ comme l'espèce du type II, un précurseur du CO dans le mécanisme de réaction de l'éthane.

1.2.1 L'électrooxydation catalytique du propane à de basses températures

Niedrach *et al.* ont étudié l'oxydation électrocatalytique du propane en utilisant des méthodes potentiodynamiques¹⁹ et galvanostatiques.⁸⁰ Durant ces études, ils ont déterminé que l'adsorption du propane sur le platine pourrait entreprendre deux chemins de réaction.¹⁹ Le premier processus proposé par Niedrach *et al.* implique la rupture des liaisons C—C du propane adsorbé menant à la formation d'une espèce appelée du type I partiellement oxygénée ne contenant qu'un atome de carbone qui est par la suite facilement oxydée en CO_2 . Le deuxième processus qualifié de plus probable que la voie 1 comprend l'accumulation à la surface de l'électrode d'une espèce nommée du type II contenant plusieurs atomes de carbone. L'espèce du type II réagit avec des radicaux OH présentes à la surface formant des espèces du type I lesquelles sont subséquemment oxydées en CO_2 . Il est évident que le deuxième processus proclamée par Niedrach implique un chemin plus complexe à l'égard d'une électrooxydation total des molécules de propane en CO_2 . En effet, un chemin réactionnel plus long augmente la possibilité d'une réaction incomplète du propane.¹⁹

À l'aide de techniques potentiodynamiques et de désorption anodique²⁶ Brummer *et*

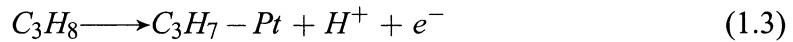
al. ont étudié l'adsorption et l'oxydation du propane sur des électrodes de platine lisse en milieu phosphorique.^{26,82} Contrairement aux conclusions présentées par Niedrach le schéma réactionnel proposé par Brummer *et al.* indique que la formation de l'espèce II ne précède pas celle de l'espèce I lors de l'adsorption et l'oxydation du propane.²⁶ Brummer a conclu que les processus produisant les espèces II et I mènent à la production du CO₂ et se déroulent parallèlement sur la surface des électrodes. C'est-à-dire que la formation de l'espèce II est une réaction latérale par rapport à la formation de l'espèce I. La cinétique de ces réactions est lente selon le schéma suivant présenté par Brummer²⁶ :



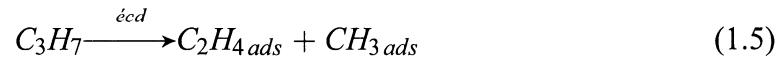
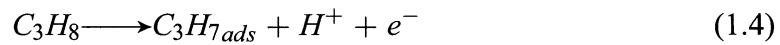
D'après Brummer *et al.* l'étape cinétiquement déterminante (écd) dans l'oxydation électrochimique du propane en CO₂ est l'adsorption initiale du C₃H₈.²⁶

Bockris *et al.* ont accompli des études sur l'oxydation anodique des hydrocarbures

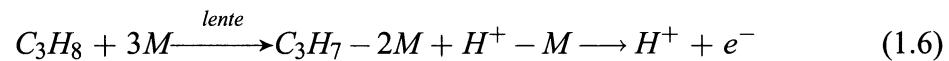
saturés dont le propane en acide phosphorique.³¹ En analysant les caractéristiques courant-potentiel en régime stationnaire, Bockris *et al.* ont déduit que l'adsorption initiale du propane sur des électrodes de platine est caractérisé par la dissociation d'une seule liaison C—H conduisant à la libération de protons selon le schéma :



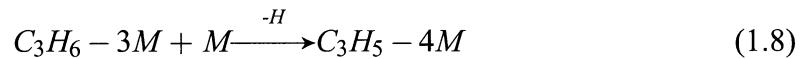
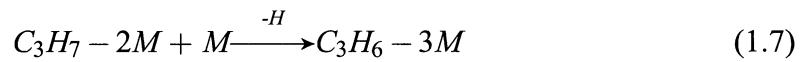
Le nombre de possibles mécanismes de réaction des molécules adsorbées d'après l'équation (1.3) a été réduit dans l'analyse fait par Bockris.³¹ Cela signifie vraisemblablement que l'étape cinétiquement déterminante de la réaction serait définie par une réaction chimique à la surface qui provoque la rupture soit des liaisons C—C ou bien des liaisons C—H. En considérant les énergies de liaison, il a été conclu que le mécanisme de la réaction du propane sur le platine est favorisé par le craquage des liaisons C—H selon les réactions³¹ :

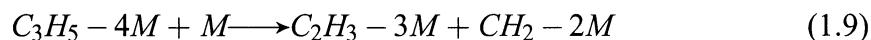


l'aide des méthodes potentiodynamiques, Cairns *et al.* ont étudié l'électrooxydation du propane en milieu fluorhydrique sur des électrodes de platine lisse.^{20,21} Deux espèces adsorbées ont été observées lors de l'adsorption dissociative du propane en HF à 90°C.²⁰ Les résultats présentés par Cairns *et al.* établissent que l'adsorption du propane est plus rapide dans un milieu fluorhydrique que dans autres milieux acides. Ceci est dû à une faible adsorption de l'anion fluorure sur l'électrode.^{34,35} Une analyse des caractéristiques courant-potentiel obtenues par des méthodes potentiodynamiques les a permis de montrer que l'espèce du type II est une molécule partiellement hydrogénée et occupe entre 3.5 et 4.5 électrons par site d'adsorption.^{20,21} D'après ces auteurs^{34,35} le propane est chimisorbé de façon dissociative selon la réaction :

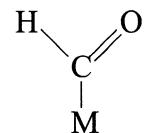


suivie par une rapide déshydrogénéation :





Tous ces spécimens sont considérés comme représentants de l'espèce du type II.²¹ Cairns *et al.* ont aussi montré que la structure du spécimen du type I correspond à une espèce occupant entre 1.2 et 3 électrons par site d'adsorption à la surface, ce qui représente une espèce partiellement oxygénée. Ceci est une conclusion cohérente avec les résultats obtenus par les auteurs cités ci-dessus. Cairns *et al.* ont proposé^{20,21}



comme l'espèce I.

Ensuite, l'espèce du type II réagit avec des molécules de H₂O présentes à la surface de l'électrode et la réaction produit une espèce partiellement oxygénée (du type I)²¹ :



et



L'espèce CHO est électrochimiquement plus active que celle du type II. Cette espèce partiellement oxygénée est ensuite oxydée menant à la formation du CO₂. Selon Cairns le mécanisme de réaction du propane en milieu acide est d'après le schéma montré à la Fig. 1.2.³⁴

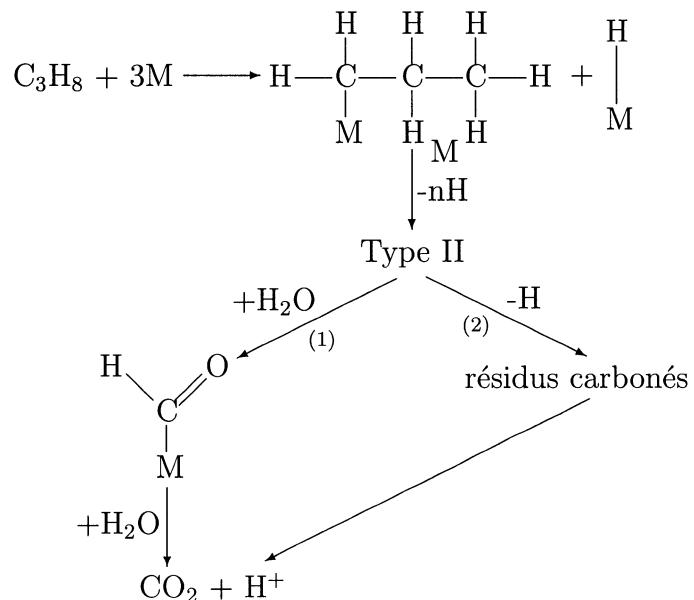


FIG. 1.2 Mécanisme de réaction du propane sur une électrode de platine en milieu acide proposé par Cairns *et al.* L'oxydation du propane doit suivre le processus (1) montré ici. La réaction incomplète du propane emmène à la formation de résidus carbonés.

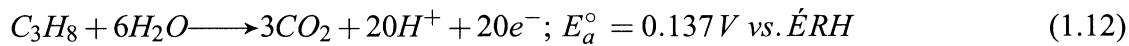
Le schéma présenté à la Fig. 1.2 suggère qu'une réaction incomplete de l'espèce du type II pourrait provoquer la formation de résidus carbonés (la réaction 2 dans le

schéma montré à la Fig. 1.2) difficiles à oxyder.³⁵ Il a été établi que ces résidus riches en carbone sont oxydés à des vitesses raisonnables à des potentiels supérieurs à 1.7 V. Une accumulation de tels résidus bloquerait des sites catalytiques, en affectant les processus de chimisorption et d'oxydation des espèces. Il est donc souhaitable que la réaction d'électrooxydation du propane suive le processus (1) de la Fig. 1.2 décrit par Cairns.

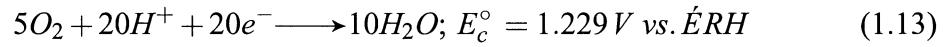
Les mécanismes de réaction présentés ci-dessus indiquent clairement les étapes intermédiaires qu'il faut accélérer à l'égard d'une réaction complète du propane en CO₂. Les matériaux électrocatalytiques susceptibles d'être utilisés pour l'électrooxydation du propane doivent assurer l'adsorption du propane et accélérer simultanément deux réactions très importantes : 1) la conversion de l'espèce du type II en l'espèce du type I, et 2) l'oxydation de l'espèce du type I en CO₂.

1.2.2 Réactions dans une pile PEM à consommation directe de propane

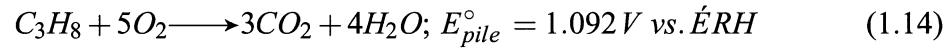
L'utilisation du propane dans une pile à combustible à consommation directe présente des avantages énergétiques théoriques importants. Une électrooxydation complète d'une molécule de propane génère 20 électrons. À l'anode l'équation de la réaction d'électrooxydation du C₃H₈ est représentée par la réaction :



pendant qu'à la cathode la réaction est



et le bilan d'une pile complète C₃H₈/O₂ s'écrit :



où $E_{pile}^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ$ représente la force électromotrice (fem) du système électrochimique en considérant une réaction dans les conditions standard. La force électromotrice est reliée à l'enthalpie libre d'après la relation :

$$\Delta G^\circ + nFE_{pile}^\circ = 0 \quad (1.15)$$

où n est le nombre d'électrons théoriquement échangés ($n=20$ pour le système C₃H₈/O₂), F est le Faraday (96500 C), et l'enthalpie libre est donc :

$$\Delta G^\circ = -2107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1.16)$$

Le rendement théorique réversible d'une pile à combustible peut se calculer selon l'équation :

$$\varphi_{REV} = \frac{W_e}{-\Delta H} = \frac{nFE_{pile}^\circ}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.17)$$

où W_e est le travail électrique fourni par la pile. L'enthalpie standard ΔH de la réaction (1.14) est $-2219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, alors le rendement réversible pour la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ résulte, à 25°C :

$$\varphi_{REV} = 94.9 \% \quad (1.18)$$

Une comparaison des données thermodynamiques de plusieurs hydrocarbures saturés est présentée au Tableau 1.1. Le rendement théorique et le potentiel standard augmentent conformément au poids moléculaire du combustible mais le mécanisme réactionnel devient en même temps plus complexe.

TAB. 1.1 Données thermodynamiques standard des hydrocarbures saturés à chaîne courte.

| Réaction | n | Enthalpie libre (kJ·mole ⁻¹) | Potentiel standard (V) | Rendement théorique (%) |
|---|----|---|---------------------------|-------------------------|
| $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ | 8 | -818 | 1.059 | 91.7 |
| $C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ | 14 | -1467 | 1.085 | 93.9 |
| $C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ | 20 | -2107 | 1.091 | 94.9 |
| $C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$ | 26 | -2743 | 1.093 | 95.3 |

Lorsqu'une pile à combustible fonctionne elle débite un courant d'intensité i . Cela occasionne un écart entre la valeur de la force électromotrice à l'équilibre ($i = 0$) et la différence de potentiel aux bornes de la pile quand $i \neq 0$. Les réactions ayant lieu aux électrodes induisent l'apparition de surtensions électriques et la résistance de l'électrolyte mène à une chute ohmique. On écrit alors :

$$E(i) = E_c - E_a = E_{pile}^{\circ} - (|\eta_c| + |\eta_a|) - R_e i \quad (1.19)$$

avec

$E(i)$ = différence de potentiel aux bornes de la pile quand $i \neq 0$;

E_c, E_a = potentiels cathodique et anodique quand $i \neq 0$;

η_c, η_a = surtensions cathodique et anodique ;

R_e = résistance ohmique de l'électrolyte.

Finalement, la valeur du rendement de la pile est égale au rapport entre le travail

électrique et l'énergie chimique de la réaction :

$$\varphi = \frac{W_e}{-\Delta H} = \frac{n_{exp}FE(i)}{-\Delta H} = \frac{nFE_{pile}^\circ}{-\Delta H^\circ} \times \frac{E(i)}{E_{pile}^\circ} \times \frac{n_{exp}}{n} \quad (1.20)$$

où

$$\varphi = \varphi_{REV}\varphi_E\varphi_F \quad (1.21)$$

en définissant

$$\varphi_E = \frac{E(i)}{E_{pile}^\circ} = \text{rendement en potentiel}$$

$$\varphi_F = \frac{n_{exp}}{n} = \text{rendement faradique, où } n_{exp} \text{ est le nombre d'électrons effectivement échangés lors de la réaction}$$

L'énergie spécifique d'un combustible est un indicateur de sa capacité énergétique. Se définit comme le rapport entre l'énergie électrique fournie par unité de temps et la masse du combustible. Pour le propane l'énergie spécifique est :

$$W = \frac{-\Delta G^\circ}{3600 \times M} = 13.30 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1.22)$$

avec

ΔG° : enthalpie libre standard en $\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$

M : masse molaire du propane en $\text{kg} \cdot \text{mole}^{-1}$

3600 : constante de conversion

Les données physico-chimiques de plusieurs hydrocarbures à chaîne courte sont comparées à celles de l'hydrogène et le méthanol au Tableau 1.2. L'énergie spécifique des alcanes diminue par rapport à leur poids moléculaire. Nonobstant, celle-là est plus grande que l'énergie spécifique du méthanol. L'hydrogène possède l'énergie spécifique la plus grande de tous les combustibles utilisés en piles à combustible.

TAB. 1.2 Données physico-chimiques des hydrocarbures. Les données de l'hydrogène et du méthanol sont aussi présentées.

| Réaction | Point d'ébullition (°C) | Point de fusion (°C) | Change molaire | Énergie spécifique ($\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$) |
|---|-------------------------|----------------------|----------------|--|
| $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ | -252 | -259 | -3 | 32.80 |
| $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ | 65 | -94 | 1 | 6.09 |
| $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ | -164 | -182 | -2 | 14.20 |
| $C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ | -89 | -183 | -2.5 | 13.56 |
| $C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ | -42 | -190 | -3 | 13.30 |
| $C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$ | 1 | -138 | -3.5 | 13.14 |

En conclusion, l'électrooxydation directe du propane dans une pile à combustible à basse

température présente d'avantages théoriques intéressants d'un point de vue énergétique. Cependant, il y a des difficultés qui devront être adressées. Les électrocatalyseurs anodiques doivent :

- a) présenter une grande activité catalytique, compte tenu des 20 électrons échangés lors d'une oxydation totale du propane en CO₂ ;
- b) être stables chimiquement et structurellement dans un milieu acide ;
- c) être capables de minimiser l'effet d'empoisonnement par des intermédiaires de réaction, certains parmi lesquels s'adsorbent fortement à la surface du catalyseur, principalement le CO_{ads} ;
- d) exhiber une activité catalytique multifonctionnelle car le mécanisme de réaction très complexe du propane exige des matériaux efficaces pour déstabiliser les espèces intermédiaires à fin de faciliter leur oxydation en CO₂.

1.3 Les applications du propane dans le marché énergétique

Le propane est un gaz inflammable sans odeur ni couleur obtenu principalement à partir de la production du gaz naturel et du raffinage du pétrole.⁸³ Son nom commercial est *gaz du pétrole liquéfié*. Au Canada le 90% du propane est obtenu dès l'exploitation du gaz naturel, pendant qu'aux États-Unis 53% du propane vient d'usines de gaz naturel et 47% des raffineries.⁸³ Le propane disponible commercialement est composé de 95% en masse de propane et propène avec rémanents d'éthane, butane et butène.⁶⁷

Du point de vue logistique le transport du propane se fait facilement sans grand risque, pour des industries localisées loin des lignes de distribution. Il s'agit d'un produit utilisé pour diverses applications résidentielles, industrielles, chimiques, etc.⁸³

Grâce à ses propriétés physico-chimiques le propane peut s'utiliser à n'importe quelles conditions météorologiques sans réduction de sa valeur énergétique. En analysant ses caractéristiques énergétiques, l'un des attributs distinctifs d'une molécule de propane (C_3H_8) est son contenu d'hydrogène qui est relativement élevé. Aussi son énergie spécifique ($13.30 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$) est plus grande que celle du méthanol et d'autres hydrocarbures, ce qui donne une importance remarquable à ce gaz. Les applications du propane dans le marché sont présentées à la Fig. 1.3 (schéma d'après la référence⁸³)

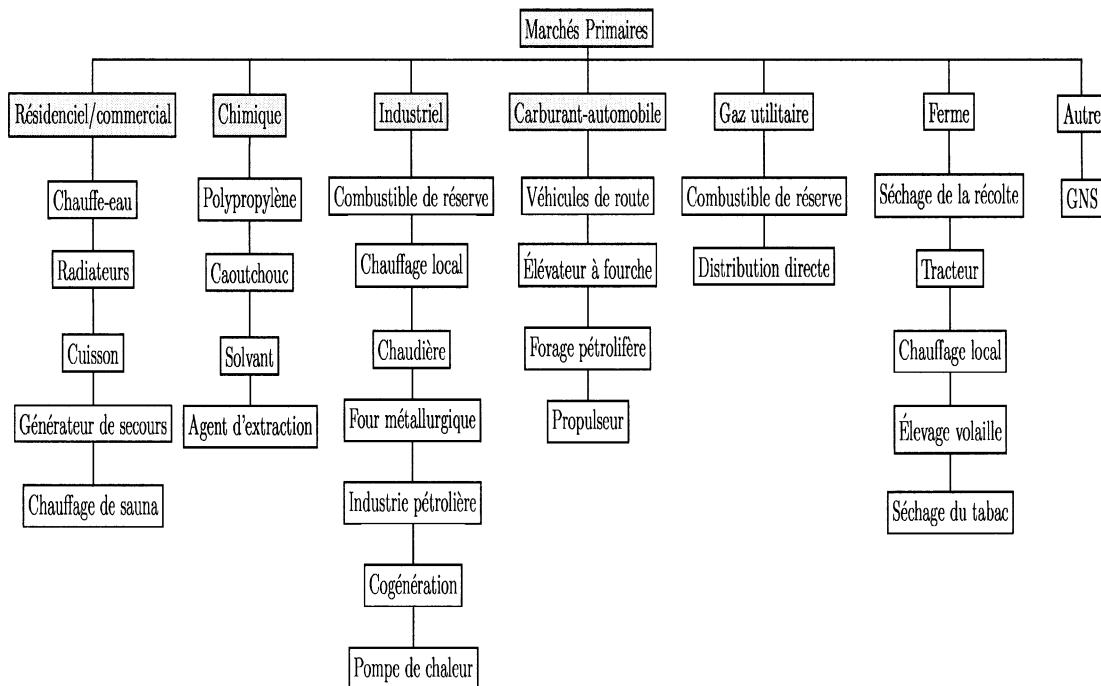


FIG. 1.3 Applications du gaz propane dans le marché énergétique.

Aujourd'hui l'intérêt de l'industrie automobile pour le propane est croissant, dû principalement à sa faible émission de polluants et un indice d'octane élevé⁸³ comparé à celui de l'essence (104-110 vs. 87-94).⁸³ Récemment, une étude a montré que le propane peut être utilisé comme combustible dans des voitures à très faible émission de substances nocives (ultra-low emission vehicles).⁸⁴

Dû à ses caractéristiques physico-chimiques le propane est un gaz idéal pour des applications au sein des systèmes électrochimiques de génération d'énergie à consommation directe ou indirecte.

CHAPITRE 2

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Les techniques de laboratoire utilisées durant cette thèse sont introduites en ce chapitre. Les méthodes employées dans le domaine des piles PEM comme la préparation des électrodes à diffusion de gaz et la fabrication des assemblages électrode-membrane-électrode sont présentées. Le banc de test de la pile à combustible est également décrit. Aussi, une description du spectromètre de masse couplée à la pile à combustible est faite.

2.1 Méthodes expérimentales en piles PEM

Cette section est consacrée à la description des méthodes particulièrement utilisées en piles PEM.

2.1.1 Confection des électrodes à diffusion de gaz

Les électrodes conçues pour les piles PEM (gas diffusion electrodes) sont des électrodes avec une structure poreuse qui favorise le transport de masse des réactifs et promeut les échanges électrochimiques essentiels pour accélérer les réactions à l'interface électrode/électrolyte^{62,63,85} (Chapitre 1). Ces électrodes sont composées par trois éléments :

- 1) tissu de carbone : le support de l'électrode et lequel sert de contact électrique ;
- 2) couche de diffusion : formée par particules de graphite et PTFE et qui joue un rôle déterminant dans la diffusion des espèces réactives au niveau des sites catalytiques ;
- 3) couche catalytique : la région à la surface de l'électrode où la réaction électrocatalytique a lieu.

Pour la réalisation du présent travail des électrodes à diffusion de composition 40% Pt/C et 40% PtRu/C (commerciales), 20% PtOx/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃ (fabriquées dans notre laboratoire) ont été utilisées comme catalyseurs à l'anode, chacune avec une quantité nominal d'électrocatalyseur de 2 mg·cm⁻². De la même façon, des cathodes commerciales à base de 20% Pt/C (E-Tek Inc.) avec une teneur en électrocatalyseur de 0.4 mg Pt·cm⁻² ont été employées dans tous les cas. Le Nafion® 117 a été utilisée comme membrane polymérique.

Les anodes fabriquées au laboratoire sont élaborées selon la technique de solution catalytique décrite auparavant.^{85,86} Des électrodes non catalysées (ETek) contenant déjà une couche hydrophobe de diffusion sur une de ces faces sont utilisées comme support. La couche catalytique est ajoutée sur cette face hydrophobe de l'électrode. D'abord, une solution catalytique est préparée dans un becher. La solution contenant du Nafion® solubilisé (5% en solution, DuPont) est mélangée à la poudre d'électrocatalyseur dispersée sur de carbone (20% PtOx/C ou 20% Pt/C, ETek) et non-dispersé (CrO₃, Fisher Scientific). Du dimethylformaldehyde (DMF, Aldrich) est ajouté dans un rapport de masse de 3.5 :1 :1 entre catalyseur sur carbone :Nafion(sec) :DMF. Le tout est alors agité pendant 30 minutes à l'ultrason.

La suspension homogène et visqueuse ainsi obtenue est étalée sur une pièce

d'électrode avec une surface géométrique de 2.25 cm^2 à l'aide d'un pinceau. Finalement, le tout est placé dans une étuve à 130°C pendant 30 minutes. La quantité d'électrocatalyseur déposée est mesurée par pesé.⁸⁶ Plusieurs couches successives de solution peuvent être déposées jusqu'à l'obtention de la quantité de catalyseur voulue.

Des couches catalytiques d'environ $25\text{-}30 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été étalées sur les anodes fabriquées au laboratoire. Les anodes ainsi confectionnées sont utilisées dans une pile PEM comme celle présentée à la Fig. 2.1.

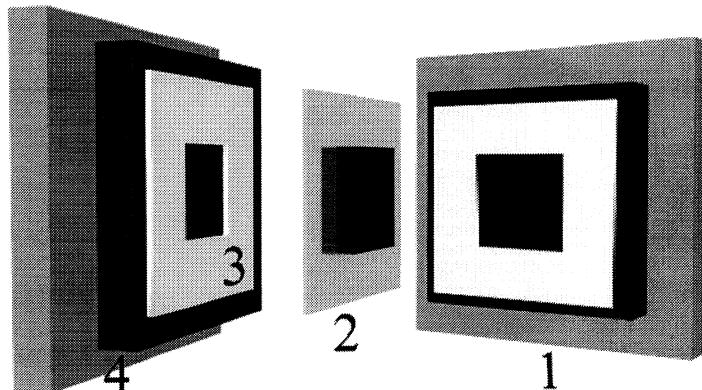


FIG. 2.1 Schéma qui montre les différents composants de la pile PEM : 1) Blocs en cuivre (plaques de renforcement) ; 2) Assemblage électrode-membrane-électrode (AEME) ; 3) Joint de Téflon ; 4) Blocs de graphite (distributeurs des gaz et collecteurs de courant).

Le rôle des blocs de graphite dans une pile PEM est à la fois de collecter le courant et d'assurer la distribution des gaz. Un circuit bien précis creusé dans le graphite permet une bonne distribution de ceux-ci. Les blocs en cuivre permettent de maintenir l'ensemble (l'assemblage EME, les joints et les blocs de graphite) serré à l'aide de quatre vis de manière à assurer l'étanchéité de la pile et ils servent également de collecteurs de courant.

2.1.2 Fabrication des assemblages Électrode-Membrane-Électrode

L'assemblage électrode-membrane-électrode (AEME) est le cœur des piles PEM. Pour fabriquer les AEME nous avons utilisé la technique du pressage à chaud (hot-pressing),⁶¹ où deux électrodes sont placées chacune d'un côté de la membrane et l'ensemble est ainsi serré dans une presse approvisionnée avec deux plaques chauffantes et un système régulateur de température.

Les AEME doivent être fabriqués en utilisant une température et une pression appropriées. En effet, des conditions de pressage extrêmes (haute température ou pression élevée) pourraient endommager la membrane. Au contraire, des faibles conditions de pressage provoqueraient des problèmes d'adhérence entre le film et les électrodes. Le pressage à chaud permet d'optimiser le contact entre le catalyseur métallique et l'électrolyte solide.^{61,86} D'une façon systématique les AEME utilisés au cours de cette thèse ont été fabriqués à une température de 130°C et une pression de 1.5 tonnes métriques pendant 3 minutes. La membrane utilisée est le Nafion® 117. Une fois préparés, les AEME sont placés dans de l'eau déionisée jusqu'à leur utilisation.

2.1.2.1 Prétraitement des membranes polymériques de Nafion

Les membranes de Nafion® 117 utilisées pour la fabrication des AEME sont d'abord prétraitées afin d'éliminer les impuretés organiques, inorganiques et les protoner.⁸⁶⁻⁸⁸ Dans un premier temps, la membrane est plongée dans une solution de H₂O₂ 10% en volume chauffée à 60°C pendant une heure pour oxyder les produits organiques. À

la suite, la membrane est rincée plusieurs fois avec de l'eau déionisée bouillante pour éliminer complètement le peroxyde d'hydrogène. Ensuite, elle est immergée dans une solution H_2SO_4 5M à 85°C pendant une période d'une heure. L'immersion dans l'acide a pour le but de produire un échange d'ions Na^+ par ions H^+ dans la structure de la membrane. Finalement, la membrane est rincée à l'eau déionisée bouillante et stockée dans de l'eau déionisée à la température ambiante quotidiennement jusqu'au moment de l'utilisation. Pour réduire les manipulations après le nettoyage les membranes sont préalablement coupées en carré (3 x 3 cm).

2.2 Caractérisation électrochimique des assemblages EME

La caractérisation électrochimique des AEME a été effectuée à l'aide d'un banc de test de pile à combustible capable de fonctionner avec différents gaz anodiques et cathodiques. Nous avons utilisé de l'hydrogène, du propane et de l'azote de côté de l'anode, ainsi que de l'oxygène de côté de la cathode. Des gaz de qualité HP (AirLiquide) ont été utilisés.

2.2.1 Essais de polarisation sur la pile à combustible PEM

Un banc d'essais conçu dans notre laboratoire a été utilisé pour caractériser le fonctionnement de la pile PEM dans laquelle les différents AEME sont placés. Ce banc d'essai permet de contrôler tous les paramètres essentiels concernant le fonctionnement de la pile à combustible. Il est composé de :

- 1) Une charge électronique (6060B Hewlett-Packard) pilotée par un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition GPIB et du logiciel VEE OneLab d'Hewlett-Packard. La charge permet d'évaluer les performances de la pile en mode potentiostatique ou galvanostatique.
- 2) Deux humidificateurs de gaz fabriqués en acier inoxydable et chauffés par des résistances chauffantes. Les gaz sont humidifiés en les passant à travers de tubes en acier inoxydable fixés dans les humidificateurs contenant de l'eau désionisée. La température de l'eau est vérifiée par de thermocouples et pilotée par un ordinateur. Les gaz acheminés vers la pile entraînent donc une certaine quantité de vapeur d'eau qui est indispensable à l'hydratation de la membrane électrolytique.
- 3) Un régulateur thermique adapté avec un thermocouple et deux cartouches chauffantes. Il est possible de contrôler la température de la pile à combustible indépendamment de celle des autres composants du système. Les cartouches chauffantes sont insérées dans les collecteurs de courant (plaques en cuivre) tandis que le thermocouple incorporé dans la pile permet de réguler sa température par rapport aux cartouches chauffantes.
- 4) Le débit des gaz est fixé en utilisant des débitmètres placés à l'entrée de la pile. La pression dans chaque compartiment de la pile est régulée par de manomètres installés à la sortie de la pile à combustible (backup pressure).

Un diagramme simplifié du banc d'essais est présenté à la Fig. 2.2.

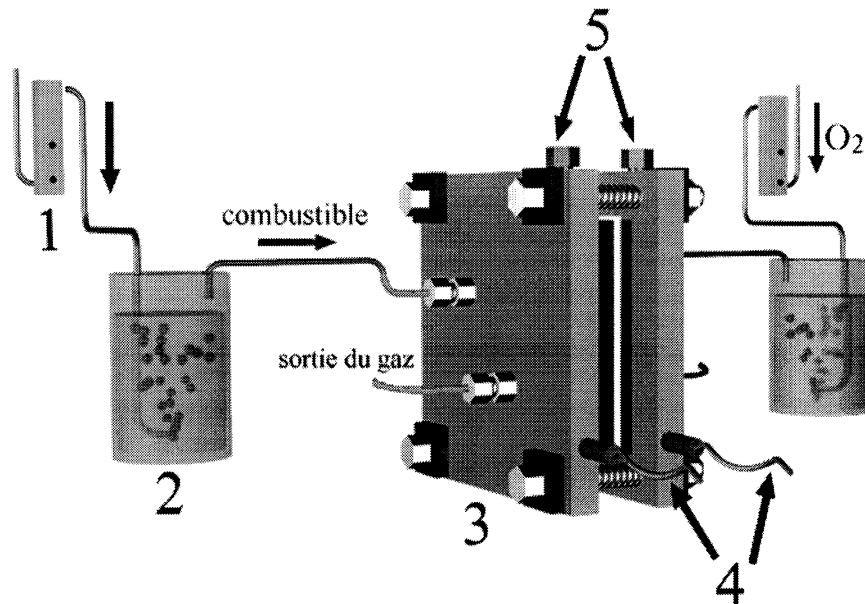


FIG. 2.2 Schéma simplifié du banc d'essais utilisé pour caractériser les AEME installés dans les piles à combustible H_2/O_2 et C_3H_8/O_2 . 1) Débitmètres ; 2) Humidificateurs des gaz ; 3) Pile à combustible à membrane échangeuse de protons ; 4) Cartouches chauffantes ; 5) Contacts électriques.

2.2.1.1 Essais sur la pile PEM H_2/O_2

Avant l'enregistrement des caractéristiques courant-potentiel d'un électrocatalyseur anodique, la mise sous tension du système doit être effectuée. On s'assure que les valves primaires d'alimentation contrôlant le flux des gaz et les débitmètres sont fermés. Ensuite, les réactifs sont introduits dans le système et les valves sont complètement ouverts. Les gaz sont graduellement introduits pour empêcher la création d'une surpression dans une des chambres de la pile pouvant endommager sérieusement la membrane. Pour effectuer les tests de polarisation de la pile H_2/O_2 , de l'hydrogène et de l'oxygène de haute pureté (gaz qualité HP, AirLiquide) ont été utilisés.

Lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont introduits dans le système, la température de la pile est élevée jusqu'à 60°C et la pression des deux gaz est augmentée à 1 atm. La température de l'humidificateur de l'hydrogène est fixée à 75°C et celle de l'humidificateur de l'oxygène à 70°C. Une fois que le système s'est stabilisé un courant de 200 mA est imposé à la pile. Cette polarisation sert à observer la qualité des AEME et permet en outre leur hydratation. Les molécules d'eau ainsi formées au sein de l'AEME sont plus facilement retenues par la membrane que celles qui sont apportées par les gaz réactifs. Après deux heures de polarisation à 200 mA la température de la pile est fixée à 80°C. Aussi, la température des humidificateurs est incrémentée, celle de l'hydrogène à 15°C tandis que celle de l'oxygène à 10°C au-dessus de la température de la pile. Ainsi, les tests de polarisation peuvent être effectués avec l'enregistrement du potentiel de la pile en fonction de la densité de courant.

2.2.1.2 Essais sur la pile PEM C₃H₈/O₂

D'abord, les assemblages EME sont soumis au même processus d'activation détaillé ci-dessus. Une fois que les AEME sont conditionnés à 60°C et 200 mA pour deux heures, la température de la pile est fixée à 80°C. Également, la température des humidificateurs est fixée à 95°C et 90°C pour l'hydrogène et l'oxygène respectivement. Lorsque les différentes températures se sont consolidées un courant de 35 mA est imposé à la pile. L'approvisionnement de l'hydrogène est ensuite fermé tandis que l'alimentation de l'oxygène est maintenue. De l'azote est introduit dans la pile afin d'enlever l'hydrogène qui pourrait se retrouver du côté anodique. Par la suite, la bouteille d'azote est fermée et le propane est introduit dans le système. De cette façon une pile à combustible propane/oxygène est assurée. Pour effectuer les essais de polarisation de la pile C₃H₈/O₂ du propane, de l'oxygène et de l'azote de haute pureté (gaz qualité HP, AirLiquide) ont été utilisés.

2.2.1.3 Fabrication et utilisation de l'électrode dynamique d'hydrogène

Une électrode dynamique d'hydrogène (EDH) a été utilisée pour mesurer les potentiels anodiques dans la pile à propane. Proposée originalement par Giner⁸⁹ l'électrode est composée de deux feuilles de platine platiné. Dans notre laboratoire les feuilles de l'EDH ont été platinées en utilisant une solution de platinage de noir de platine faite avec 1.5 g d'acide chloroplatinique et 0.0125 g d'acétate de plomb qui sont dissous dans 100 ml d'eau désionisée. Avant le platinage, les feuilles sont plongées dans une solution d'eau régale bouillante pendant une minute pour éliminer les impuretés à la surface. Une fois bien rincées à l'eau désionisée le noir de platine est déposé avec une intensité de courant de $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pendant 4 minutes.⁸⁶ La Fig. 2.3 illustre l'électrode dynamique d'hydrogène utilisée comme électrode de référence.

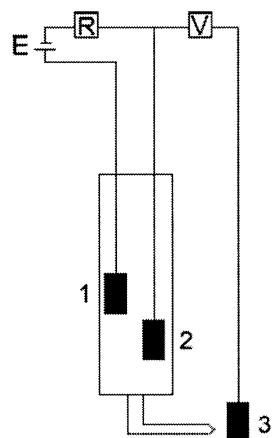
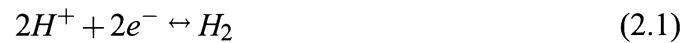


FIG. 2.3 Électrode dynamique d'hydrogène. 1) Auxiliaire, 2) EDH, 3) Électrode de travail (anode de la pile à propane).

Lors des tests de polarisation, l'électrode de référence est plongée dans un

compartiment terminé par un capillaire de Luggin de telle façon que l'EDH soit en bas et séparée par environ 1 cm de son auxiliaire. Avec une pile 9 V et une résistance 10 k Ω en série un courant est imposé de telle façon que l'EDH soit polarisée cathodiquement de telle manière qu'il y a un grand dégagement d'hydrogène et ceci afin de réduire les oxydes présents à sa surface. La polarisation produit une réaction du type :



de telle façon que de l'hydrogène est généré *in situ* dans le compartiment. Si un courant approprié et constant est imposé le potentiel de l'électrode dynamique d'hydrogène diffère très peu du potentiel de l'électrode réversible d'hydrogène. Ce type d'électrode de référence s'avère très stable malgré les conditions difficiles d'utilisation.

2.2.1.4 Mesure des potentiels anodiques dans la pile C₃H₈/O₂

Une partie importante dans la caractérisation des électrocatalyseurs est la détermination de leur activité catalytique pour l'électrooxydation du combustible. Quand de l'hydrogène est utilisé comme combustible on peut considérer que la surtension d'oxydation sur le Pt est négligeable. Lorsque d'autres combustibles (le méthanol et les hydrocarbures par exemple) sont utilisés, il est nécessaire de mesurer expérimentalement les potentiels à l'anode.

Ici nous avons utilisé, avec quelques variations, une configuration proposée par Berthelot⁴⁸ pour l'enregistrement des potentiels dans une pile utilisant des combustibles carbonés. Afin de mesurer de manière isolée les potentiels anodiques Berthelot a "rallongé" la membrane électrolytique de manière à dépasser les blocs de graphite. L'excédent de la membrane est plongé dans une solution. Dans notre cas, au lieu de "rallonger" la membrane nous avons coupé une pièce de Nafion® et nous l'avons serré contre l'assemblage électrode-membrane-électrode. La Fig. 2.4 est un schéma du montage utilisé pour mesurer les potentiels anodiques dans la pile à propane.

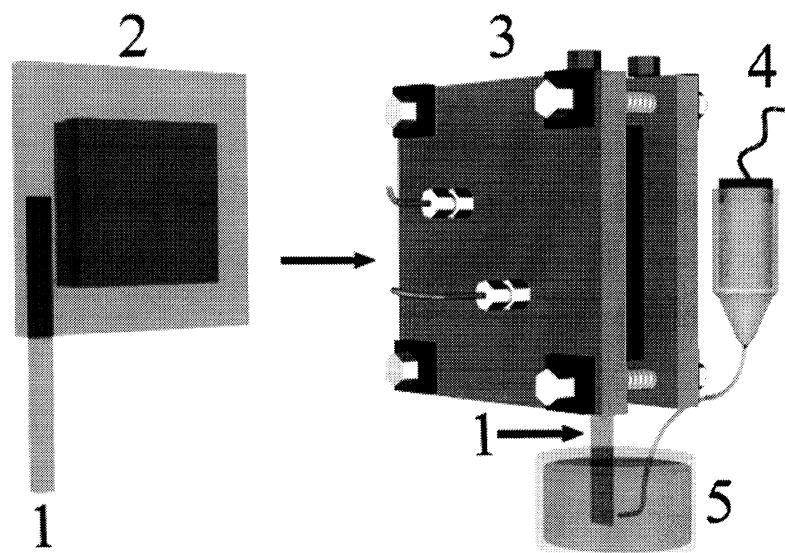


FIG. 2.4 Configuration expérimentale utilisée pour mesurer les différents potentiels dans la pile à combustible. 1) Pièce de Nafion® serrée contre l'AEME ; 2) AEME ; 3) Pile à combustible ; 4) Électrode de référence (électrode dynamique d'hydrogène) ; 5) Solution H₂SO₄ 1M.

Nous avons utilisé une solution d'acide sulfurique 1M pour y immerger la membrane. Une électrode dynamique d'hydrogène est placée dans l'acide par l'intermédiaire d'un pont électrolytique qui se termine par un capillaire de Luggin. Le capillaire est situé très proche de l'excédent de la membrane. De cette façon on peut mesurer le potentiel

anodique directement par rapport à notre électrode de référence.

2.3 Méthodes spectrométriques en piles à combustible : la spectrométrie de masse

Les méthodes spectrométriques couplées aux techniques électrochimiques sont de plus en plus populaires.^{56,90,91} Parmi ces méthodes figure la spectrométrie de masse *en temps réel*.^{92–94} La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires à partir d'une mesure de leur rapport masse/charge.⁹⁵ Les spectres de masse par un impact électronique s'obtiennent en routine avec un faisceau d'électrons de 70 eV. L'événement le plus simple est l'enlèvement, par un des électrons de ce faisceau, d'un électron d'une molécule en phase gazeuse.⁹⁶ Les spectromètres de masse peuvent être classés selon la méthode de séparation des particules chargées⁹⁶ : 1) Déflexion du champ magnétique, 2) Temps de vol, 3) Spectromètres de masse à quadripôle.

Dans notre laboratoire, nous avons couplé notre banc d'essais de piles à combustible montré dans la Fig. 2.2 à un système d'analyse de gaz (ThermoStar GSD 300T) formé par un spectromètre de masse (Prisma QMS200 de Balzers) et un système de vide (Pfeiffer GMBH). Le Prisma QMS200 est un spectromètre de masse à quadripôle équipé d'une source d'ions dans laquelle les molécules sont ionisées. Deux filaments, l'un de tungstène et l'autre de thorine (dioxyde de thorium) lesquels peuvent être utilisés alternativement sont la source du faisceau d'électrons avec lequel l'échantillon gazeux est bombardé. Le courant gazeux est ainsi acheminé vers l'analyseur dans lequel passe le faisceau d'ions venant de la source et allant vers le détecteur. L'appareil utilise une cage de Faraday et un moltiplicateur d'électrons secondaires (SEM) comme détecteurs. Le ThermoStar GSD 300T est conçu avec un capillaire en quartz. Le capillaire doit avoir

une longueur minimum de 100 cm afin de garantir une pression de $\sim 10^{-6}$ mbar dans la source d'ions. Le système d'analyse de gaz est piloté par un ordinateur où le logiciel Quadstar 422 V.6.02 a été installé.

2.4 Caractérisation physique des électrocatalyseurs

A fin de connaître leur structure microscopique, des poudres des électrocatalyseurs obtenues de la société ETek ont été analysées par diffraction de rayons X et microscopie électronique par transmission.

2.4.1 Diffraction de rayons X

Les électrocatalyseurs dispersés sur de carbone (Vulcan XC-72) ont été examinés en sec (dry powder analysis) dans un appareil Philips X'PERT qui permet l'identification de phases et la détermination de la texture cristallographique.

2.4.2 Microscopie électronique par transmission

Un appareil Philips CM30 opérant à 300 KV et équipé d'un spectromètre de rayons X a été utilisé pour effectuer des études de transmission sur les électrocatalyseurs. Pour faire les analyses les poudres sont placées dans une petite quantité de solution. On obtient ainsi une suspension dont on dépose une goutte sur une grille en cuivre destinée à l'observation au microscope. L'observation n'est réalisée que lorsque la goutte a séchée.

CHAPITRE 3

ÉVALUATION DES ÉLECTROCATALYSEURS DANS UNE PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE POLYMÉRIQUE

Les résultats de la caractérisation expérimentale des électrocatalyseurs à l'anode utilisés dans la pile PEM sont présentés dans ce chapitre. Les tests d'évaluation ont été faits dans une pile H₂/O₂ ainsi que dans une pile C₃H₈/O₂.

3.1 Comportement des catalyseurs dans une pile H₂/O₂

Les electrocatalyseurs à l'anode étudiés dans cette thèse (Pt/C, PtRu/C, PtOx/C et Pt/C+CrO₃) ont été testés au sein d'une pile PEM H₂/O₂ à base de membranes de Nafion® 117. Ces essais sont effectués afin de mettre en évidence l'activité électrocatalytique des électrodes et de vérifier l'état des assemblages électrode-membrane-électrode (AEME) après leur fabrication par pressage à chaud. Le processus d'activation des AEME effectué avant de réaliser les tests de polarisation a été décrit au Chapitre 2.

La Fig. 3.1 représente les courbes de polarisation obtenues pour des anodes commerciales de composition 40% Pt/C (Pt) et 40% PtRu/C (PtRu), ainsi que les courbes de polarisation pour des anodes fabriquées au laboratoire de composition 20% PtOx/C (PtOx) et 20% Pt/C + 10% CrO₃ (Pt + CrO₃). Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques mesurées par rapport à l'électrode dynamique d'hydrogène (EDH, Chapitre

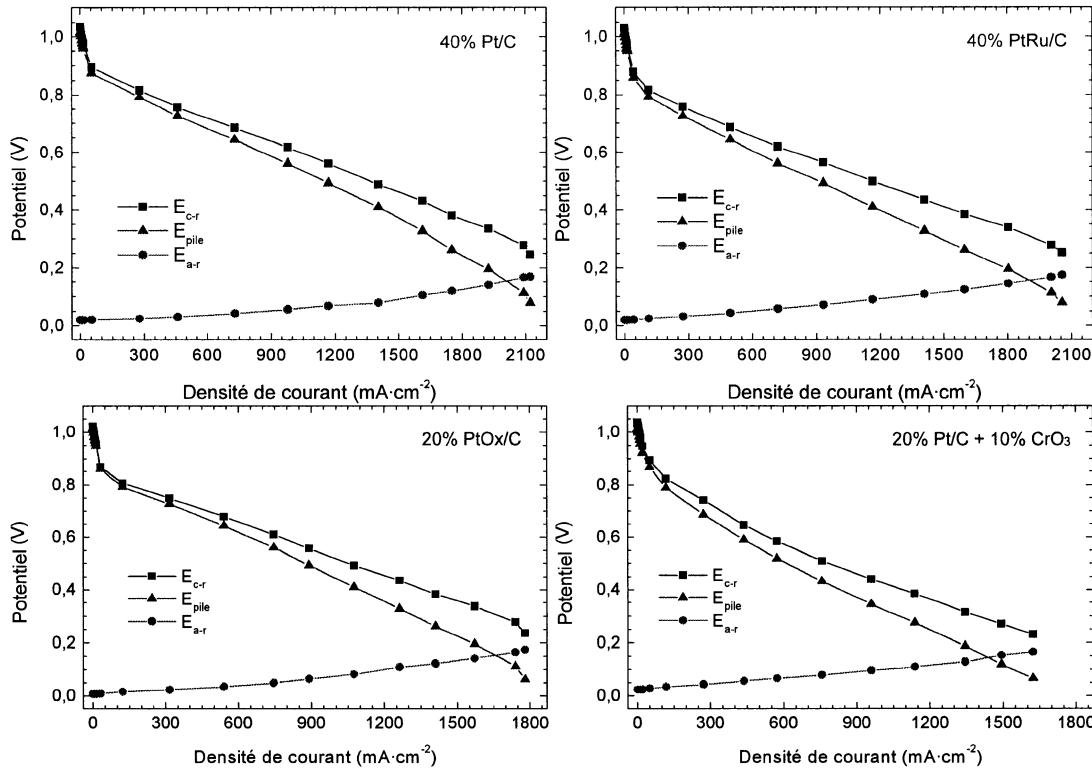


FIG. 3.1 Courbes de polarisation de la pile PEM H₂/O₂ équipée des anodes commerciales et anodes fabriquées au laboratoire. Anodes : 2 mg·cm⁻². Cathodes : Pt, 0,4 mg·cm⁻². T_{pile}=80°C. RP=1. T_{hydrogène}=95°C ; T_{oxygène}=90°C. Q_{H₂}= 1,2 L/min ; Q_{O₂}= 1 L/min.

2) sont aussi montrées. La teneur en catalyseur des anodes est de 2 mg·cm⁻² tandis que celle des cathodes est de 0,4 mg·cm⁻² (20% Pt/C dans tous les cas). Les essais de polarisation ont été effectués systématiquement à 80°C avec un rapport de pression (RP) anode/cathode 1/1 (RP=1, la pression en atmosphères). Les débits de l'hydrogène (Q_{H₂}) et de l'oxygène (Q_{O₂}) ont été fixés à 1,2 L/min et 1 L/min. La température des humidificateurs a été 95°C pour l'hydrogène et 90°C pour l'oxygène

Il est montré dans la Fig. 3.1 que la meilleure performance de la pile H₂/O₂ est obtenue lorsqu'un AEME contenant du Pt est utilisé. Cette performance est suivie par

celle de l'assemblage basé sur PtRu. Ces deux anodes sont des électrodes commerciales de la société ETek. Il est reconnu que le platine supporté sur de carbone est le matériel électrocatalytique le plus actif pour l'oxydation de l'hydrogène⁹⁷ et permet d'atteindre des densités de courant considérables dans des piles PEM et PAFC.³⁹ L'alliage PtRu pour sa part joue un rôle très important pour le développement des piles à combustible méthanol/oxygène. Cet alliage possède une activité catalytique supérieure à celle du Pt pour l'électrooxydation directe de l'alcool^{4,44,98} et pour les piles H₂/air utilisant H₂ reformé.⁴

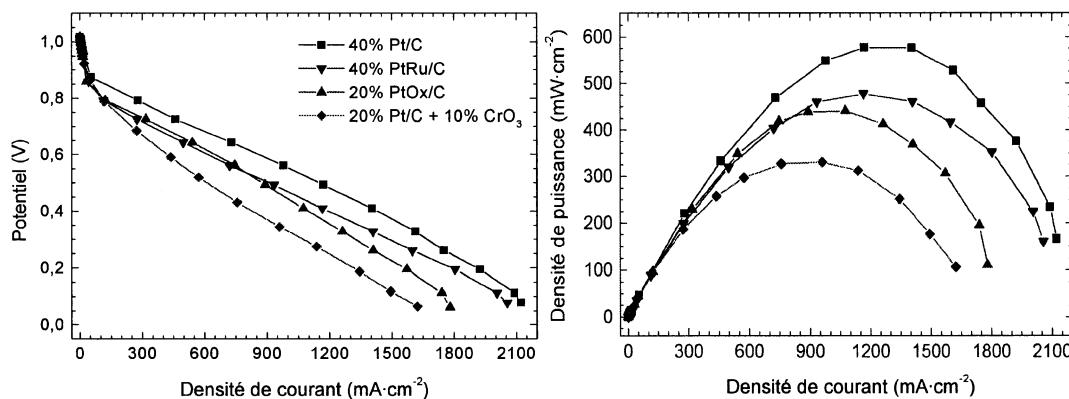


FIG. 3.2 Courbes de polarisation et des densités de puissance de la pile H₂/O₂. Anodes : 2 mg·cm⁻². Cathodes : Pt, 0.4 mg Pt·cm⁻². T_{pile}=80°C. RP=1. T_{hydrogène}=95°C; T_{oxygène}=90°C. Q_{H₂}= 1.2 L/min ; Q_{O₂}= 1 L/min. La composition des anodes est montrée dans la Figure.

Lorsque des AEME basés sur PtOx et Pt + CrO₃ (anodes fabriquées au laboratoire) sont employés les courbes de polarisation présentent également des performances notables avec des densités de courant élevées. Néanmoins, la performance de ces anodes n'est comparable à celle des anodes commerciales que jusqu'à les faibles densités de courant, dans la région d'activation. Au-delà de cette région la performance des AEME avec nos anodes diminue par rapport aux anodes de ETek. La Fig. 3.2 montre les courbes de polarisation (la force électromotrice, FEM) et des densités de puissance de la pile

H_2/O_2 . Il est plus clair la différence de performance entre les AEME testés.

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques sont présentées dans la Fig. 3.3. Le potentiel à l'anode E_{a-r} a été mesuré par rapport à l'EDH. Il est plus évident en observant ces courbes que la performance des AEME est très similaire dans la région des faibles densités de courant (Fig. 3.3a). La Fig. 3.3b montre les potentiels pour la réduction de l'oxygène à des faibles densités de courant. Les potentiels cathodiques sont très similaires pour les électrodes testées. La Fig. 3.3c présente les courbes de polarisation pour l'oxydation de l'hydrogène à des faibles densités de courant. Le matériel PtOx exhibe le potentiel anodique le plus faible suivi par le Pt et le PtRu. C'est le catalyseur Pt + CrO₃ qui exhibe le potentiel anodique le plus élevé dans la pile H₂/O₂.

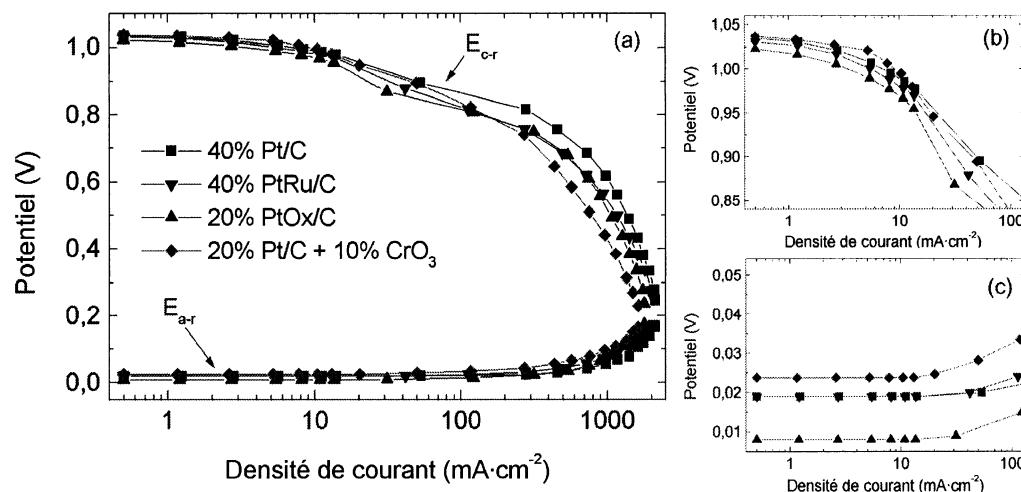


FIG. 3.3 Courbes de polarisation anodiques et cathodiques de la pile H₂/O₂. (a) Intervalle complet des densités de courant ; (b) Polarisation cathodique pour les faibles densités de courant ; (c) Polarisation anodique pour les faibles densités de courant. Anodes : 2 mg·cm⁻². Cathodes : Pt, 0,4 mg Pt·cm⁻². Q_{H₂} = 1,2 L/min ; Q_{O₂} = 1 L/min. La composition des anodes est montrée dans la figure.

Les potentiels de la pile à circuit ouvert E_{pile} , les potentiels anodiques E_{a-r} et les

potentiels cathodiques E_{c-r} pour distincts AEME sont montrés au Tableau 3.1. Le PtOx présente un potentiel anodique à circuit ouvert plus faible que les anodes commerciales (8 mV vs. 19 mV), tandis que le Pt + CrO₃ exhibe un potentiel anodique à circuit ouvert de 23 mV. Par ailleurs, les potentiels E_{pile} montrés au Tableau 3.1 sont équivalents pour tous les AEME.

TAB. 3.1 Valeurs à circuit ouvert des potentiels de la pile, anodiques et cathodiques pour les AEME testés dans la pile H₂/O₂. Membrane : Nafion® 117.

| Anode | E_{pile} (mV) | E_{anode} (mV) | $E_{cathode}$ (mV) |
|---------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 40% Pt/C | 1016 | 19 | 1035 |
| 40% PtRu/C | 1012 | 19 | 1031 |
| 20% PtOx/C | 1015 | 8 | 1023 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 1013 | 23 | 1036 |

Cathodes : Pt

Le Tableau 3.2 montre les valeurs des densités de courant lorsque la pile fonctionne à 970 mV, 900 mV et 600 mV. À des potentiels élevés les performances des assemblages EME sont très similaires. Les densités de courant à 970 mV sont comparables pour les quatre anodes testées (Tableau 3.2) mais la densité de courant du Pt + CrO₃ est plus grande que celle des anodes commerciales. À 900 mV la densité de courant de l'assemblage à base de Pt est supérieure pendant que la performance de l'assemblage à base de PtRu est semblable à celle de Pt + CrO₃. Le PtOx présente les densités de courant les plus faibles à 970 et 900 mV. À 600 mV la densité de courant du Pt surpassé celle du PtRu et PtOx par presque 200 mA·cm⁻². À 600 mV Pt + CrO₃ présente la densité de courant la plus faible (Tableau 3.2).

Une autre façon de comparer l'activité catalytique des matériaux est présentant des

TAB. 3.2 Densités de courant à 970 mV, 900 mV et 600 mV pour les AEME testés dans la pile H₂/O₂. Membrane : Nafion® 117.

| Anode | Densité de courant (mA·cm ⁻²) | | |
|---------------------------------|---|----------|----------|
| | @ 970 mV | @ 900 mV | @ 600 mV |
| 40% Pt/C | 10.17 | 41.60 | 859.80 |
| 40% PtRu/C | 8.35 | 30.58 | 646.05 |
| 20% PtOx/C | 7.90 | 22.94 | 648.35 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 10.58 | 31.60 | 419.75 |

Cathodes : Pt

paramètres cinétiques. Il est nécessaire de tracer des courbes *potentiel anodique vs. log i*. De ce type de courbes on peut calculer la densité de courant d'échange i_o et la pente de Tafel b pour chaque catalyseur. Le Tableau 3.3 montre les valeurs de i_o et de b calculées pour distincts AEME.

Les valeurs de i_o sont du même ordre de grandeur. Cependant, la densité de courant d'échange la plus grande correspond au Pt + CrO₃. Cette densité de courant d'échange est plus élevée que celle des anodes ETek. La densité de courant d'échange la plus faible est présentée par le PtOx. Les pentes de Tafel montrées au Tableau 3.3 sont toutes près des valeurs $b = 2.3(RT/F)$. La pente de Tafel la plus petite est celle du PtOx tandis que les catalyseurs Pt et PtRu exhibent presque la même valeur de b . La pente de Tafel la plus grande correspond au Pt + CrO₃.

Les valeurs de l'activité massique A_g (en mA·mg⁻¹_{Pt}) des électrocatalyseurs sont également présentées dans le Tableau 3.3. Cette activité est définie comme le taux de réaction par rapport à la masse du platine dans l'électrode et peut être calculée avec l'équation⁸⁶ :

$$A_g = \frac{I_{900}}{m_{Pt}} \quad (3.1)$$

où I_{900} est le courant de chaque assemblage EME à 900 mV et m_{Pt} est la quantité massique du platine dans chaque catalyseur. Les valeurs montrées dans le Tableau 3.3 indiquent que le Pt + CrO₃ possède l'activité massique la plus grande, suivie par celle présentée par le PtRu. Le Pt et le PtOx présentent des activités massiques plus modestes. Finalement, c'est le Pt qui offre l'activité massique la plus faible de tous les matériaux testés.

TAB. 3.3 Paramètres des matériaux à l'anode dans la pile H₂/O₂ incluant leurs activités massiques.

| Anode | Courant d'échange i_o (A·cm ⁻²) | Pente de Tafel b (mV·décade ⁻¹) | Activité massique (mA·mg _{Pt} ⁻¹) |
|---------------------------------|---|---|--|
| 40% Pt/C | 309x10 ⁻³ | 70 | 51.99 |
| 40% PtRu/C | 257x10 ⁻³ | 71 | 76.43 |
| 20% PtOx/C | 186x10 ⁻³ | 66 | 57.33 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 319x10 ⁻³ | 88 | 87.77 |

Cathodes : Pt

En conclusion, l'activité électrocatalytique des anodes Pt/C, PtRu/C, PtOx/C et Pt/C + CrO₃ (fabriquées au laboratoire) a été examinée dans une pile PEM H₂/O₂ équipée des membranes de Nafion® 117. D'après l'analyse des courbes de polarisation E_{pile} vs. densité de courant leur activité a été déterminée en ordre descendant Pt > PtRu > PtOx > Pt + CrO₃.

Cependant, les potentiels en circuit ouvert de la pile à base de chacun des matériaux catalytiques sont très similaires pour tous les assemblages EME. En plus, le Pt + CrO₃ exhibe une densité de courant plus élevée que le Pt et le PtRu à 970 mV. D'autre part, le potentiel anodique à circuit ouvert (la surtension anodique) le plus faible a été présenté par le PtOx. De plus, une comparaison des paramètres cinétiques indique que la densité de courant d'échange présentée par le Pt + CrO₃ est plus grande que celle des anodes Pt et PtRu. L'activité massique calculée pour le Pt + CrO₃ est aussi plus grande que l'activité massique des anodes commerciales. Ceci révèle que les catalyseurs Pt + CrO₃ et PtOx possèdent des caractéristiques électrocatalytiques intéressantes pour l'oxydation de l'hydrogène.

La différence de performance entre les anodes commerciales et les nôtres à des densités de courant élevées pourrait être due à l'épaisseur de la couche catalytique et à la dispersion de la suspension étalée sur les électrodes. En effet, tel qu'expliqué au Chapitre 1 c'est dans l'interface électrode-électrolyte que les réactions électrocatalytiques ont lieu. Ainsi, une couche catalytique plus grosse se traduit en des résistances plus grandes dans une pile PEM. Ces résistances sont plus accentuées à des densités de courant de la pile élevées. Il est probable que la couche ajoutée sur les anodes au laboratoire soit plus épaisse que celle des anodes commerciales et cela provoque une diminution dans la performance exhibée par ces anodes à des densités de courant élevées.

Il est important cependant de remarquer la performance de PtOx et Pt + CrO₃ durant l'oxydation de l'hydrogène. Une révision de la littérature nous fait supposer que ces catalyseurs sont utilisés pour la première fois comme anodes en piles PEM. Leur activité électrocatalytique sera comparée à celle des anodes commerciales au sein d'une pile à combustible à consommation directe de propane.

3.2 Évaluation des catalyseurs au sein d'une pile C₃H₈/O₂

3.2.1 Démonstration de la pile

Les essais de polarisation sur la pile C₃H₈/O₂ sont effectués à l'aide du banc d'essais montré au Chapitre 2. Lorsque la température de la pile s'est consolidée à 80°C et celles des humidificateurs à 95°C et 90°C pour l'hydrogène et l'oxygène respectivement, un courant de 35 mA est imposé à la pile et l'approvisionnement de l'hydrogène est fermé. L'alimentation de l'oxygène vers la cathode est maintenue à 1 atm. De l'azote est introduit du côté anodique afin d'enlever l'hydrogène. Ensuite le propane est introduit à l'anode. Le faible courant appliqué a pour objective d'assurer une adsorption des molécules du propane sur la surface de l'anode.

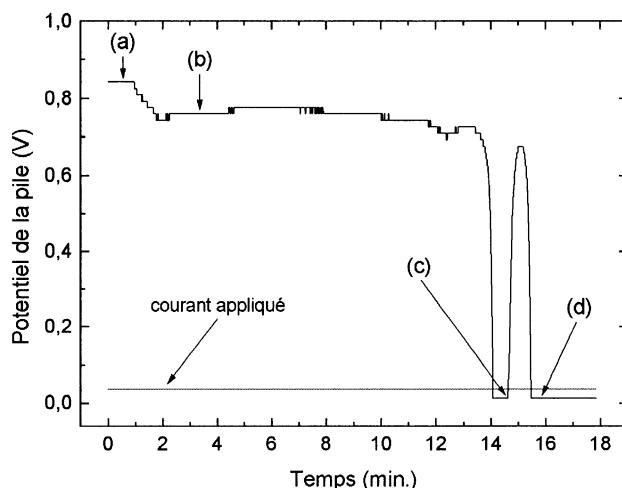


FIG. 3.4 Comportement du potentiel quand un courant de 35 mA a été appliqué à la pile. Plusieurs gaz circulent : (a) H₂/O₂ ; (b) N₂/O₂ ; (c) C₃H₈/O₂, RP=atmosph rique/1 ; (d) C₃H₈/O₂, RP=1. T_{pile}= 80°C. Anode : PtRu ; cathode : Pt. Q_{C₃H₈}= 1.2 L/min ; Q_{O₂}= 1 L/min.

Une séquence du comportement du potentiel de la pile quand un courant de 35 mA

est imposé est présentée à la Fig. 3.4. L'assemblage est intégré par une anode à base de 40% PtRu/C avec $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, une membrane Nafion® 117 et une cathode de Pt avec $0.4 \text{ mg Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Durant l'expérience différentes compositions du gaz circulent dans le système. En observant la Fig. 3.4, point (a) : H_2/O_2 , RP=1 ; point (b) : N_2/O_2 , RP=1 ; point (c) : $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$, RP= atmosphérique/1 ; point (d) : $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$, RP=1.

Lorsque le potentiel de la pile tombe à des valeurs près de zéro (point d dans la Fig. 3.4) une pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ à 80°C est consolidée. C'est à ce point que les courbes de polarisation sont obtenues. Le rapport de pression (RP) a été varié pour évaluer la performance des anodes à une température de la pile de 80°C . Les potentiels à l'anode E_{a-r} ont été mesurés par rapport à une électrode dynamique d'hydrogène placée dans une solution H_2SO_4 1M (Chapitre 2).

3.2.2 Performance du Pt pour l'électrooxydation du propane

Les Figures ci-dessous montrent les caractéristiques densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ à 80°C basée sur le Pt. La température de l'humidificateur du propane est de 95°C tandis que celle de l'humidificateur de l'oxygène est de 90°C . Débit propane ($Q_{\text{C}_3\text{H}_8}$)= 1.2 L/min ; débit oxygène (Q_{O_2})= 1 L/min.

L'observation des courbes nous permet de voir l'influence de la pression des gaz sur les caractéristiques $E - i$ de la pile. La performance augmente lorsque RP=2 (Fig. 3.6) suivie par RP=3 (Fig. 3.7). Lorsque RP= 1 et 1.5 la performance de la pile diminue. L'effet négatif de la pression sur le comportement de la pile avec l'anode Pt (avec RP=3 et 1.5) pourrait être attribué à la composition de la surface du platine lors du processus

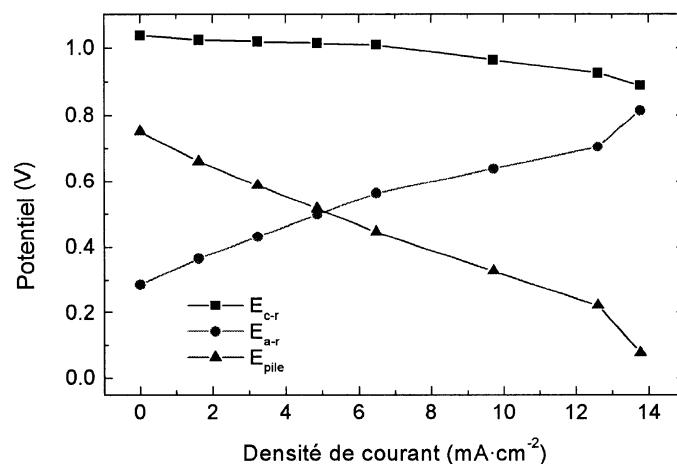


FIG. 3.5 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode Pt, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

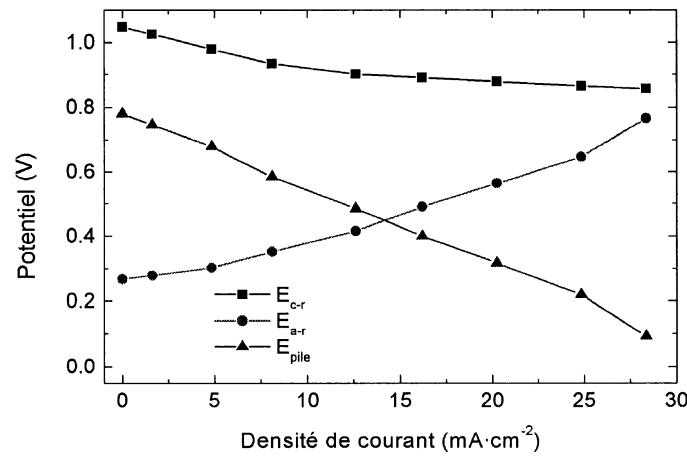


FIG. 3.6 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode Pt, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

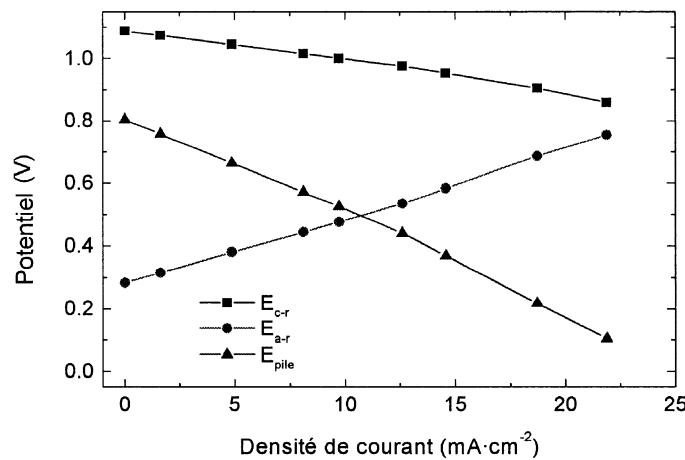


FIG. 3.7 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode Pt, $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

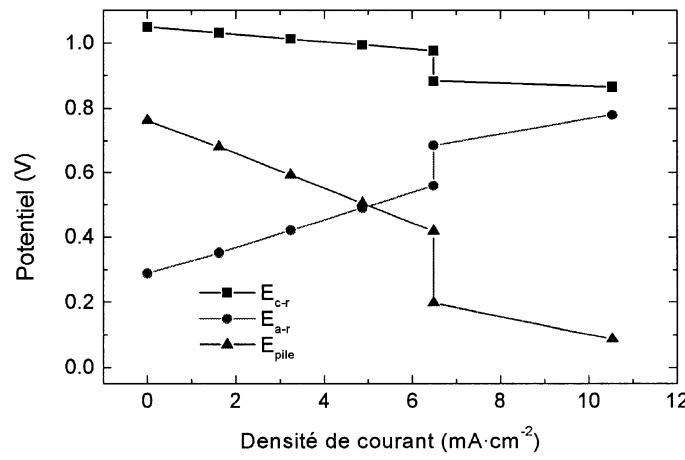


FIG. 3.8 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode Pt, $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

d'adsorption du propane. Ceci est particulièrement important en ce qui concerne à la disponibilité des espèces qui favorisent la réaction d'oxydation à la surface. Bockris *et al.* ont suggéré que l'influence négative de la pression durant l'oxydation des hydrocarbures est attribuable à une diminution dans le recouvrement de la surface (θ) par des molécules d'eau.⁹⁹ La réaction d'oxydation du propane est représentée par l'équation :



Ainsi, la disponibilité des molécules d'eau est déterminante durant la réaction des espèces adsorbées à la surface de l'électrode. Une augmentation dans la pression du propane déplacerait les molécules d'eau à la surface diminuant le taux l'oxydation en CO₂.

Il est aussi probable que la membrane électrolytique soit perméable au propane et que le gaz traverse vers le côté cathodique. Même si la cinétique de réaction de l'oxygène est plus rapide que celle du propane un effet négatif sur la performance pourrait être dû à une dépolarisation de la cathode par le propane ayant traversé la membrane de Nafion® quand RP=3. Le phénomène de perméabilité du Nafion® à différents combustibles a été abordé dans la littérature. Le *crossover* des hydrocarbures à travers une membrane de Nafion® a été reporté par Berthelot⁴⁸ durant ses études sur une pile PEM à oxydation directe du méthane. Selon ses résultats, lorsque RP>4 la perméabilité du Nafion® au méthane entraîne une dépolarisation très appréciable de la cathode.

Un phénomène plus visible apparaît lorsque RP=1.5 (Fig. 3.8). Sous ce rapport il y

a une région dans laquelle le potentiel expérimente une chute linéaire très accentuée de presque 200 mV (à $\sim 6.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Une explication à ce phénomène est qu'il pourrait s'agir d'espèces intermédiaires adsorbées sur le platine lesquelles empoisonnent très fortement l'anode sous ces conditions d'opération.

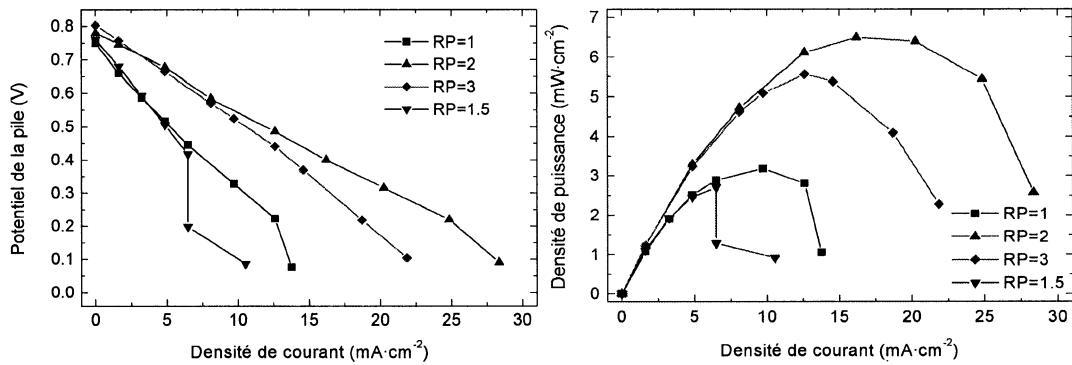


FIG. 3.9 Comportement de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ avec l'anode Pt sous différentes valeurs RP.
(a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance.

La Fig. 3.9 montre les courbes de polarisation E_{pile} vs. i et les courbes de densité de puissance de la pile avec différentes valeurs de RP. La performance de la pile diminue selon l'ordre RP=2 > RP=3 > RP=1 > RP=1.5. La pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ avec une anode à base de Pt atteint une densité de puissance optimale de $6.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (avec RP=2).

La Fig. 3.10 présente l'effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant à 500 mV et 300 mV. Il est évident que la performance de la pile augmente lorsque RP=2. Le comportement le plus faible est obtenu quand RP=1.5.

Les potentiels anodiques et cathodiques de la pile sous différentes valeurs RP sont présentés dans la Fig. 3.11. On observe que les potentiels à l'anode se situent dans l'intervalle compris entre 267 mV (RP=2) et 288 mV (RP=1.5) pour le catalyseur Pt.

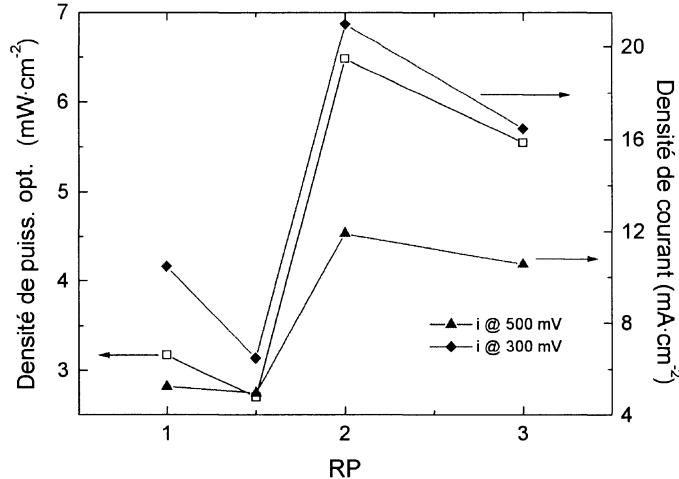


FIG. 3.10 Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant.

En conclusion, pour la pile avec une anode à base de Pt les meilleures performances sont obtenues sous un rapport RP=2 (Fig. 3.9). Par contre, les performances les moins élevées sont obtenues quand RP=1.5.

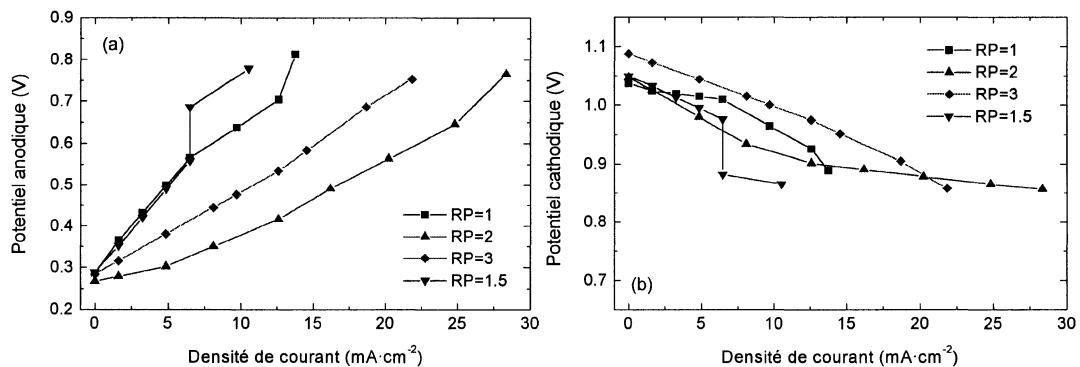


FIG. 3.11 Potentiels de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode Pt sous différents valeurs RP.
(a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique.

À partir des données présentées dans la Fig. 3.11(a) les pentes de Tafel b et les densités de courant d'échange i_o en fonction des rapports RP peuvent être déterminées.

Il est nécessaire de tracer des courbes $E = f \log(i)$. La Fig. 3.12 montre les courbes de Tafel pour l'anode à base de Pt (la densité de courant en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les valeurs de b et i_o obtenues de telles courbes sont montrées dans le Tableau 3.4.

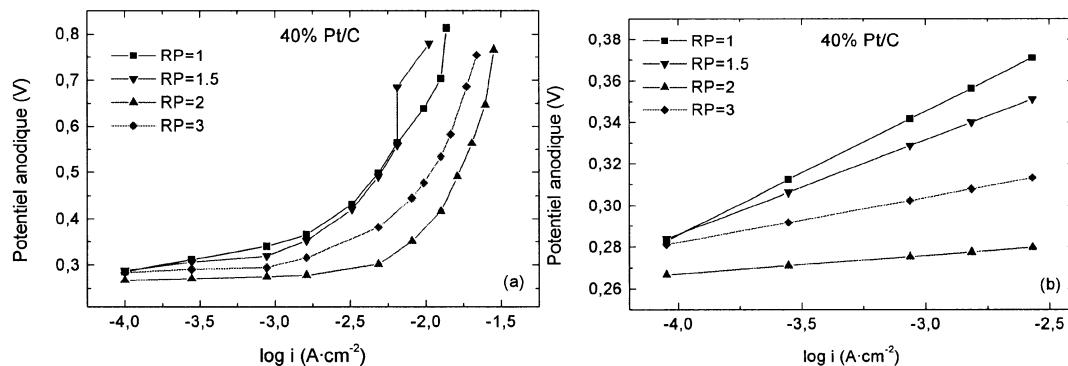


FIG. 3.12 Courbes de Tafel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode Pt. (a) Courbe complète. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant.

Deux pentes ont été ajustées pour des intervalles de densité de courant choisis. L'influence des rapports RP sur les pentes de Tafel, c'est-à-dire sur la cinétique de réaction d'électrooxydation du propane est évidente selon les valeurs montrées dans le Tableau 3.4. Pour les intervalles du $\log(i) < -2.5$ les valeurs de b anodiques sont très faibles, particulièrement quand RP=2. La deuxième pente présente des valeurs beaucoup plus élevées. Les valeurs de i_o obtenues sont de l'ordre de grandeur de $10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, tel que montré au Tableau 3.4.

La connaissance de certains paramètres est importante pour l'étude de l'étape cinétiquement déterminante (ecd) et l'élucidation du mécanisme réactionnel. Parmi ces paramètres, il est possible de mentionner les paramètres de Tafel.¹⁰⁰ Les paramètres de Tafel calculés à partir des courbes de polarisation vont être différents dépendamment de l'étape lente de la réaction. Dans le cas où une étape de transfert de charge est lente, la

TAB. 3.4 Paramètres cinétiques à l'anode Pt en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$.

| RP | Anode 40% Pt/C | | |
|-----|--------------------------|--|--------------------------|
| | $\log(i) < -2.5$ | | $-2.5 < \log(i)$ |
| | b (mV·déc $^{-1}$) | $i_o \times 10^{-10}$ (A·cm $^{-2}$) | b (mV·déc $^{-1}$) |
| 1 | 59 | 6.53 | 355 |
| 2 | 17 | 46 | 342 |
| 3 | 21 | 32 | 259 |
| 1.5 | 45 | 5.85 | 333 |

rélation densité de courant-potentiel est exprimée par l'équation de Butler-Volmer¹⁰¹ :

$$i = i_o \left\{ \exp \left[\frac{\beta \eta F}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-(1-\beta) \eta F}{RT} \right] \right\} \quad (3.3)$$

où i est la densité de courant, i_o est la densité de courant d'échange, η est la surtension et β est le facteur de symétrie. À une valeur élevée de surtension anodique l'équation (3.3) peut être simplifiée pour donner l'équation :

$$i = i_o \exp \left(\frac{\beta \eta F}{RT} \right) \quad (3.4)$$

ou sous forme logarithmique :

$$\log i = \log i_o + \frac{\beta \eta F}{2.3RT} = \log i_o + \frac{\eta}{b} \quad (3.5)$$

L'équation 3.5 peut être écrit aussi sous la forme :

$$\eta = b \cdot \log \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (3.6)$$

ou

$$\eta = b \cdot \log i + \alpha \quad (3.7)$$

Dans ces conditions la relation entre le potentiel et $\log i$ va être linéaire et les valeurs de b et α peuvent être déterminées à partir de la pente et des coordonnées à l'origine. Donc, dans le cas où la réaction de transfert de charge est l'écd, la pente b est exprimée par :

$$b = 2.3 \frac{RT}{\beta F} \quad (3.8)$$

Par contre, si l'écd est une réaction chimique entre les espèces adsorbées à la surface

on peut déduire la relation densité de courant-potentiel à partir d'une équation proposée par Bockris et Reddy¹⁰² :

$$i = i_o \left\{ \exp \left[\frac{(n - \vec{\gamma} - \beta r) \eta F}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-(\vec{\gamma} + \beta r) \eta F}{RT} \right] \right\} \quad (3.9)$$

où n est le nombre total des étapes de la réaction globale, $\vec{\gamma}$ est le nombre des étapes de transfert de charge qui précèdent l'écd et r est un facteur qui est égale à 1 lorsque l'étape déterminante est une réaction de transfert de charge et il prend une valeur zero lorsqu'une réaction chimique est l'écd. À une valeur élevée de surtension anodique et en prenant $n - \vec{\gamma} = 1$ et $r=0$ (pour une réaction chimique entre les espèces adsorbées), on arrive à :

$$i = i_o \exp \left(\frac{\eta F}{RT} \right) \quad (3.10)$$

L'équation (3.10) peut être exprimée sous forme d'équation de Tafel :

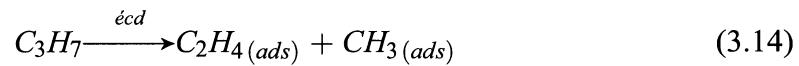
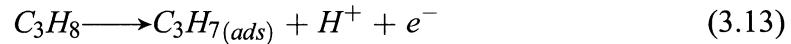
$$\eta = b \cdot \log \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (3.11)$$

Donc dans le cas où une réaction chimique est l'écd la pente de Tafel est donnée par (équation 3.10) :

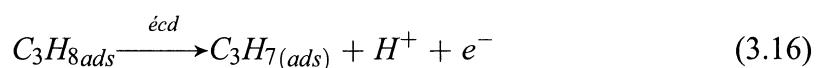
$$b = 2.3 \frac{RT}{F} \quad (3.12)$$

La comparaison des équations 3.8 et 3.12 montre que la valeur de la pente de Tafel peut varier en fonction de l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

Les pentes de Tafel pour les faibles densités de courant avec RP=2 et RP=3 montrées au Tableau 3.4 rapprochent une valeur $b = RT/F$. D'autre part, les pentes avec RP=1 et RP=1.5 sont près des valeurs $b = 2RT/F$. Sous des conditions de Langmuir et une pente $b = RT/F$ on peut trouver des possibles séquences de réaction.^{99,101} Ainsi, en considérant un faible recouvrement de la surface $\theta_{C_3H_8}$ une probable réaction est :



Par ailleurs, une pente $b = 2RT/F$ et un recouvrement $\theta_{C_3H_8}$ maximum ou minimum donnent une probable réaction représentée par :



Ainsi, l'étape cinétiquement limitante est une réaction chimique à la surface qui provoque la rupture des liaisons C—C ou bien une réaction électrochimique avec le transfert d'un électron. Cette conclusion est en accord avec le travail de Bockris *et al.*³¹ sur l'oxydation du propane sur des électrodes de platine.

Les valeurs de b pour les densités de courant plus élevées sont beaucoup plus grandes (Tableau 3.4). Plusieurs rapports dans la littérature sur la réaction de réduction d'oxygène sur des électrodes à diffusion de gaz ont attribué un agrandissement de la pente de Tafel à des effets structurels dans la couche catalytique des électrodes.^{103–105} Ces effets sont reliés à des résistances et/ou à la diffusion limitée de l'oxygène dans l'électrode à des densités de courant élevées. Des effets similaires pourraient avoir influencé la pente b obtenue lors de l'oxydation du propane à des grandes densités de courant.

3.2.3 Performance du PtRu pour l'électrooxydation du propane

Les Figures ci-dessous montrent les caractéristiques densité de courant-potentiel de la pile C_3H_8/O_2 à 80°C basée sur le PtRu, une cathode à base de Pt et une membrane Nafion® 117. La température de l'humidificateur du propane est de 95°C tandis que celle

de l'humidificateur de l'oxygène est de 90°C. $Q_{C_3H_8} = 1.2 \text{ L/min}$; $Q_{O_2} = 1 \text{ L/min}$.

La performance de la pile basée sur PtRu est très similaire lorsque RP=2 (Fig. 3.14) et RP=3 (Fig. 3.15). La performance d'ensemble de la pile avec le PtRu varie en relation avec celle de la pile basée sur le Pt. En effet, si l'on évalue la performance en fonction de la densité de courant sous chaque rapport de pression l'anode PtRu présente une activité électrocatalytique plus importante que le Pt pour l'oxydation anodique du propane. Également, le phénomène observé avec le Pt quand RP=1.5 (Fig. 3.8) n'apparaît pas dans le cas de l'anode PtRu (Fig. 3.16).

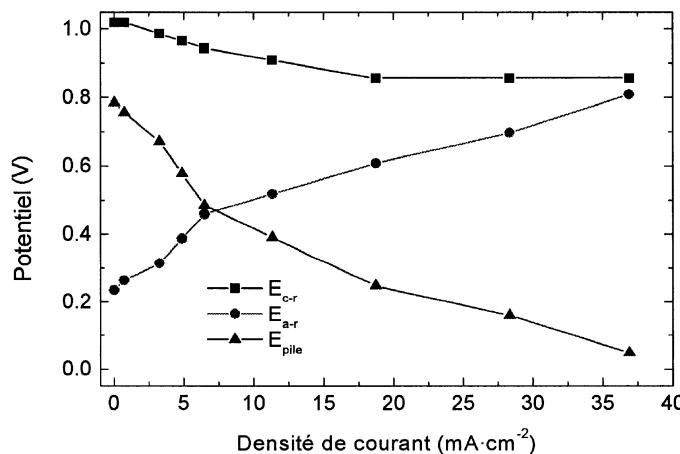


FIG. 3.13 Courbes densité de courant-potentiel de la pile C_3H_8/O_2 équipée de l'anode PtRu, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

L'activité électrocatalytique élevée de l'alliage PtRu pour l'oxydation des molécules organiques a été démontrée par plusieurs groupes de recherche.^{36,48,78} Berthelot⁴⁸ a trouvé des meilleures caractéristiques électrocatalytiques des anodes à base de PtRu pour l'oxydation anodique du méthane à 80°C comparées à celles du Pt. Également, le PtRu a montré une activité catalytique importante pour l'oxydation du méthanol.⁴ Cette activité a été attribuée à un mécanisme bifonctionnel de l'alliage PtRu,^{4,92} c'est-à-dire,

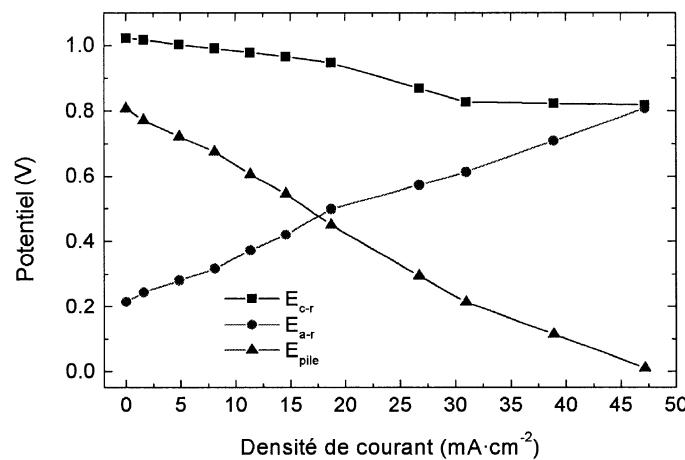


FIG. 3.14 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtRu, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

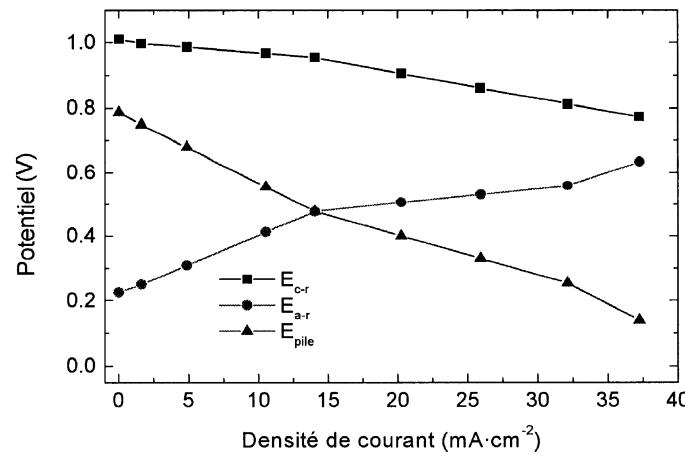


FIG. 3.15 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtRu, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

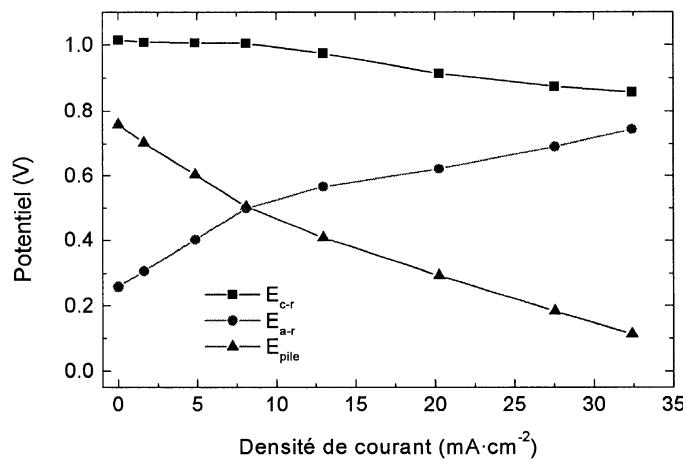
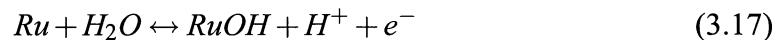
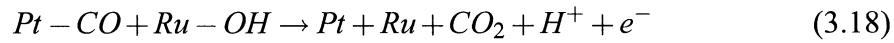


FIG. 3.16 Courbes densité de courant-potentiel de la pile C_3H_8/O_2 équipée de l'anode PtRu, $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

une réaction entre les espèces hydroxyles adsorbées de façon préférentielle sur les sites du Ru selon l'équation :



et le CO adsorbé sur les sites du Pt pour donner du CO_2 selon la réaction :



La réaction d'oxydation des hydrocarbures comprend plusieurs étapes intermédiaires dont la formation des espèces oxygénées comme le CO.³⁴ La meilleure performance

observée avec le PtRu est possiblement due à une réaction similaire à celles décrites par les équations 3.17 et 3.18.

La Fig. 3.17 montre des courbes de polarisation et des densités de puissance de la pile à base de PtRu. La densité de puissance lorsque RP=3 ($8.56 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) est légèrement supérieure à celle quand RP=2 ($8.41 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) mais à des densités de courant plus élevées. La performance la moins élevée avec le PtRu est observée lorsque RP=1.

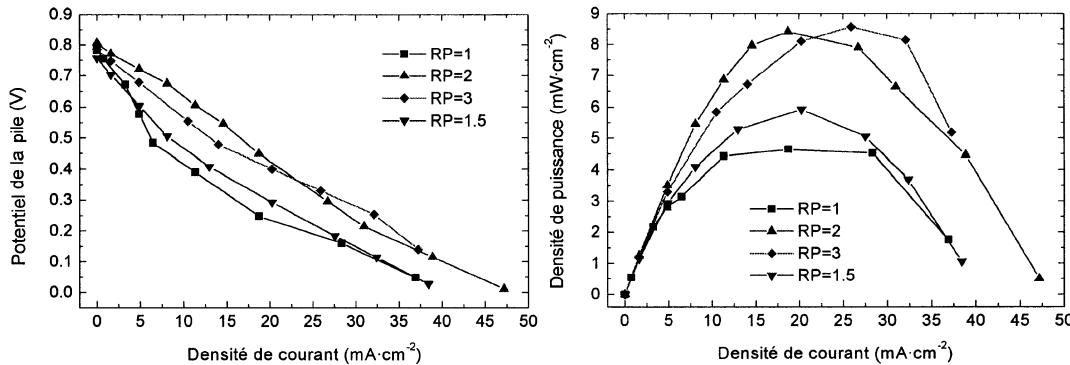


FIG. 3.17 Comportement de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ avec l'anode PtRu sous différentes valeurs RP. (a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance.

L'effet du rapport RP sur la densité de puissance et les densités de courant à 500 mV et 300 mV est présenté à la Fig. 3.18. On observe des valeurs similaires de densité de puissance optimale et de densité de courant à 300 mV avec RP=2 et RP=3. Les valeurs les plus faibles sont atteintes avec RP=1.

Par ailleurs, les résultats obtenus avec le PtRu exhibent un comportement en accord avec la théorie. Par conséquent les expériences les plus favorables sont celles avec $\text{RP} > 1$ comme montrée dans la Fig. 3.17. Ce comportement du PtRu avec le rapport RP est

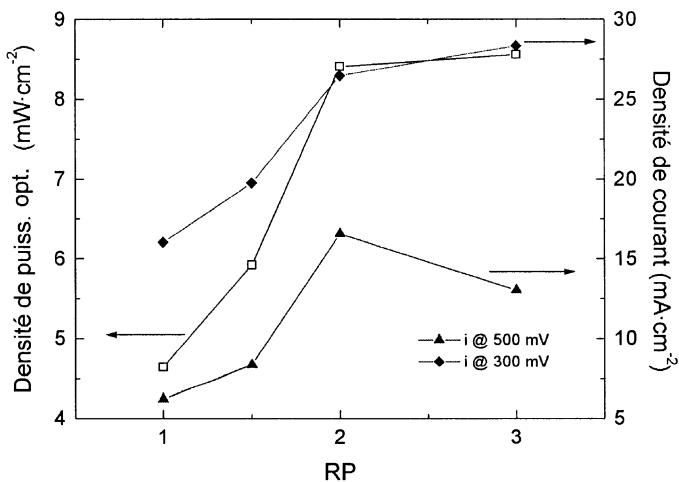


FIG. 3.18 Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant.

contraire à celui de l'anode basée sur le Pt, c'est-à-dire, il n'y a pas un effet négatif de la pression sur la performance de la pile. Ceci indique que la composition de la surface du PtRu durant le processus d'adsorption joue un rôle très important dans la réaction du propane. Des réactions comme celles qui sont décrites par les équations 3.17 et 3.18 accélèrent probablement une ou plusieurs étapes dans la réaction d'oxydation du propane.

La Fig. 3.19 présente les potentiels à l'anode et à la cathode de la pile C₃H₈/O₂. Les potentiels à l'anode se situent entre 215 mV (RP=2) et 257 mV (RP=1.5) pour le catalyseur PtRu. En conclusion la performance de la pile à propane à base de l'anode PtRu diminue selon les valeurs RP $2 \approx 3 > 1.5 > 1$.

La Fig. 3.20 montre les courbes de Tafel pour l'anode à base de PtRu dérivées des données de la Fig. 3.19(a). Les valeurs de b et i_o obtenues de telles courbes sont montrées dans le Tableau 3.5. Les valeurs de i_o estimées à partir des courbes de Tafel pour le

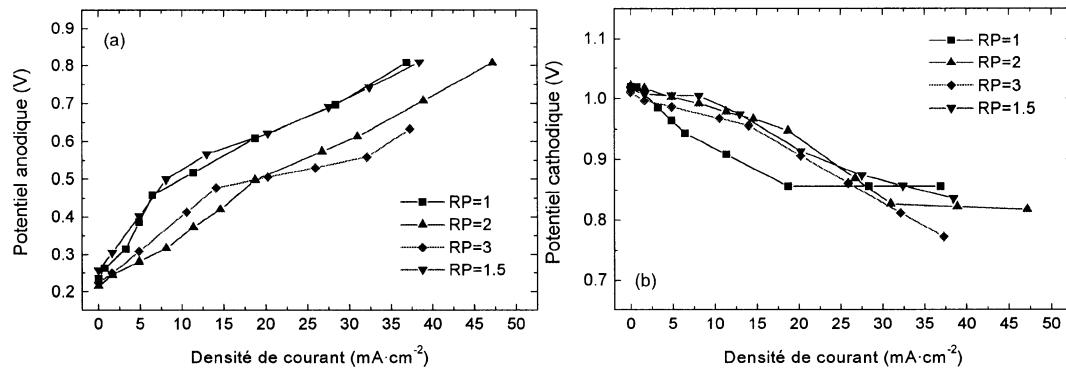


FIG. 3.19 Potentiels de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtRu sous différentes valeurs RP. (a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique.

catalyseur PtRu sont plus grandes que celles calculées pour le Pt (Tableau 3.4).

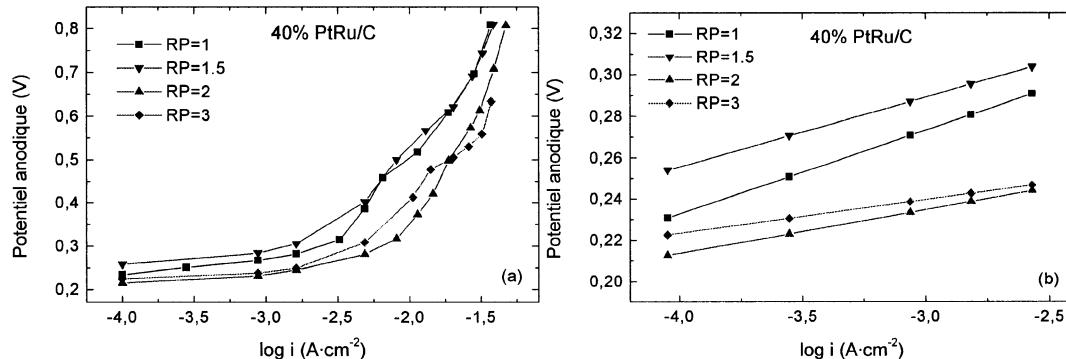


FIG. 3.20 Courbes de Tafel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtRu. (a) Courbe complète. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant.

Comme dans le cas du Pt, les pentes de Tafel pour les faibles densités de courant rapprochent des valeurs $b = RT/F$ (avec RP=2, 3 et 1.5) et $b = 2RT/F$ (avec RP=1). Il est donc possible de faire une analyse similaire à celui du Pt en considérant les valeurs de $\theta_{\text{C}_3\text{H}_8}$ minimum et maximum et sous des conditions de Langmuir. L'oxydation du propane sur le PtRu suit probablement les réactions décrites par les équations (3.13)-(3.14) et/ou (3.22)-(3.23). Également, les valeurs élevées des pentes de Tafel pour

TAB. 3.5 Paramètres cinétiques à l'anode PtRu en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$.

| RP | Anode 40% PtRu/C | | |
|-----|--------------------------|--|--------------------------|
| | $\log(i) < -2.5$ | | $-2.5 < \log(i)$ |
| | b (mV·déc $^{-1}$) | $i_o \times 10^{-10}$ (A·cm $^{-2}$) | b (mV·déc $^{-1}$) |
| 1 | 48 | 51 | 431 |
| 2 | 21 | 152 | 315 |
| 3 | 16 | 92 | 250 |
| 1.5 | 33 | 55 | 351 |

les densités de courant plus grandes sont peut être reliées aux effets structurels dans l'électrode, tel que signalé dans le cas du Pt.

3.2.4 Performance du PtOx pour l'électrooxydation du propane

Les Figures ci-dessous montrent les courbes de polarisation de la pile C₃H₈/O₂ à 80°C équipée de l'anode PtOx avec 2 mg·cm $^{-2}$, une cathode Pt avec 0.4 mg·cm $^{-2}$ et une membrane Nafion® 117. La température de l'humidificateur du propane est de 95°C tandis que celle de l'humidificateur de l'oxygène est de 90°C. Q_{C₃H₈}= 1.2 L/min ; Q_{O₂}= 1 L/min.

L'utilisation des anodes à base des oxydes de platine pour l'électrooxydation des hydrocarbures dans une pile à combustible a été reportée dans la littérature.^{14,15} Cairns *et al.*¹⁴ ont démontré que l'électrocatalyseur PtO₂ possède une activité catalytique supérieure à celle montrée par le platine pour l'électrooxydation du propane à 105°C dans une pile à acide fluorhydrique. L'activité électrocatalytique du PtO₂ a été vérifiée aussi avec différents hydrocarbures incluant *méthane*, *éthane*, *n-butane*, *n-pentane*,

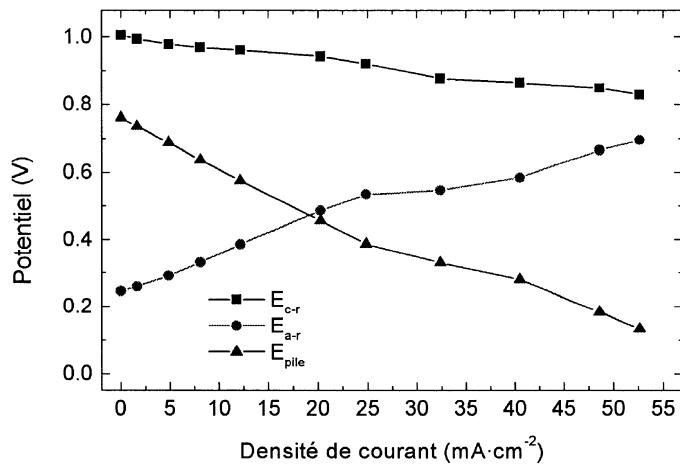


FIG. 3.21 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtOx, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

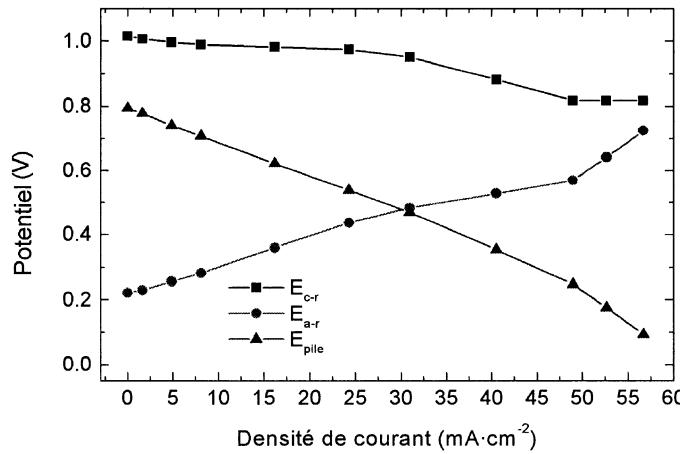


FIG. 3.22 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtOx, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

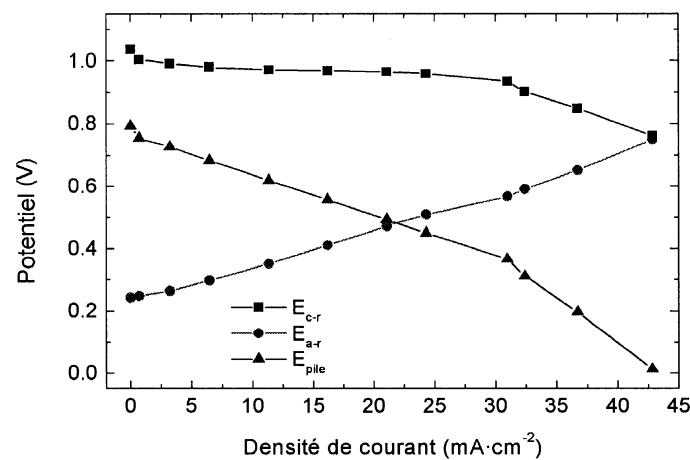


FIG. 3.23 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtOx , $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

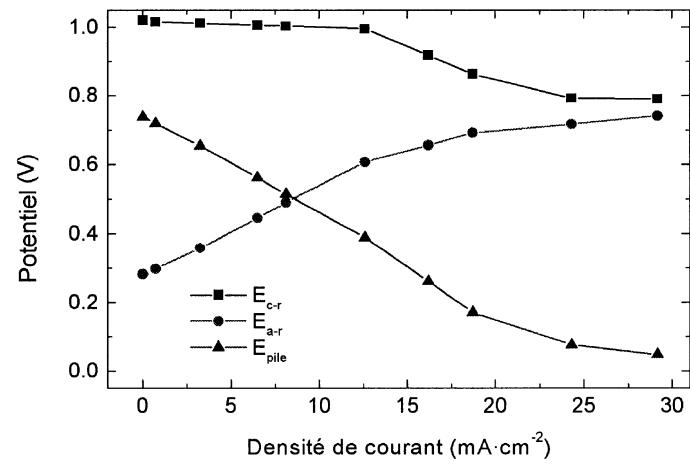


FIG. 3.24 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtOx , $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

*n-hexane et n-octane.*¹⁴ Les résultats présentés par Cairns *et al.* ont montré que les anodes à base de PtO₂ augmentent la cinétique d'oxydation de ces alcanes.^{14,34,35}

Récemment, l'activité électrocatalytique du catalyseur PtOx/C a été reportée par le groupe de Savadogo.^{106–109} Ce catalyseur a été utilisé durant des études sur l'électrooxydation directe des acétals et des alcools. Le PtOx a montré un comportement supérieur à celui du Pt pour l'oxydation de 1,3-dioxolane¹⁰⁶ et méthanol¹⁰⁸ entre autres combustibles.

Les densités de courant de la pile à propane à base de PtOx augmentent pour la plupart des rapports RP comparées aux densités de courant obtenues avec Pt et PtRu. La chute du potentiel observée avec le Pt lorsque RP=1.5 (Fig. 3.8) ne s'observe pas avec l'anode PtOx (Fig. 3.24), ce qui indique un moindre empoisonnement du PtOx par des intermédiaires sous les mêmes conditions de fonctionnement.

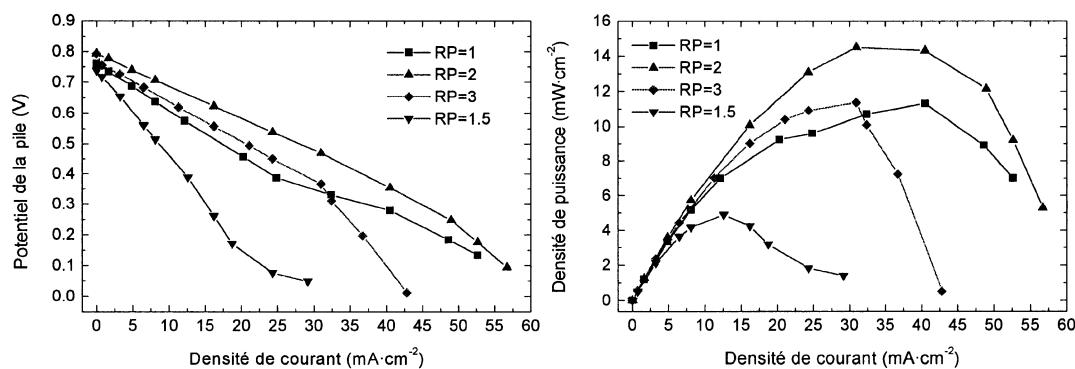


FIG. 3.25 Comportement de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ avec l'anode PtOx sous différentes valeurs RP. (a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance.

Les courbes de polarisation et des densités de puissance en fonction de RP sont

présentées à la Fig. 3.25. On observe que la pile diminue sa performance selon l'ordre $RP=2 > RP=3 \approx RP=1 > RP=1.5$. La densité de puissance la plus importante est obtenue lorsque $RP=2$ ($14.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), tandis que la densité de puissance avec $RP=3$ ($11.35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) est comparable à celle quand $RP=1$ ($11.31 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

L'effet du rapport RP sur la densité de puissance et les densités de courant à 500 mV et 300 mV est présenté dans la Fig. 3.26. Les valeurs les plus faibles de densité de puissance et densité de courant à 300 mV et 500 mV sont atteintes avec $RP=1.5$.

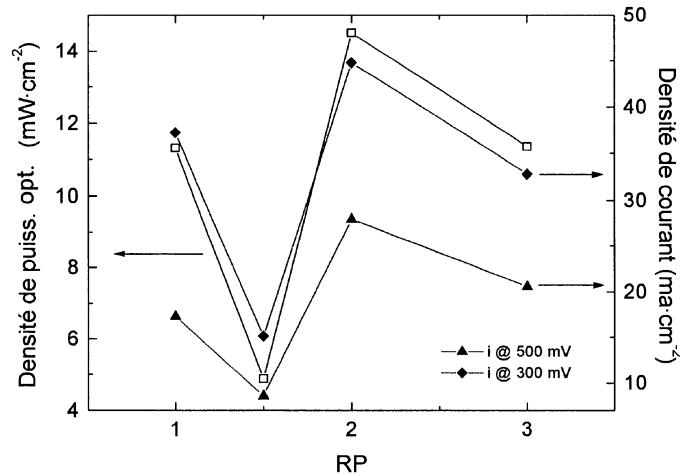


FIG. 3.26 Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant.

La Fig. 3.27 montre les potentiels anodiques et cathodiques de la pile en fonction des différents rapports RP. Le potentiel à l'anode se situe entre 221 mV ($RP=2$) et 283 mV ($RP=1.5$). En conclusion, lorsque l'anode PtOx est utilisée au sein de la pile C_3H_8/O_2 les meilleures performances sont obtenues sous un rapport RP=2, tandis que les performances les plus faibles sont observées avec un rapport RP=1.5 (Fig. 3.25).

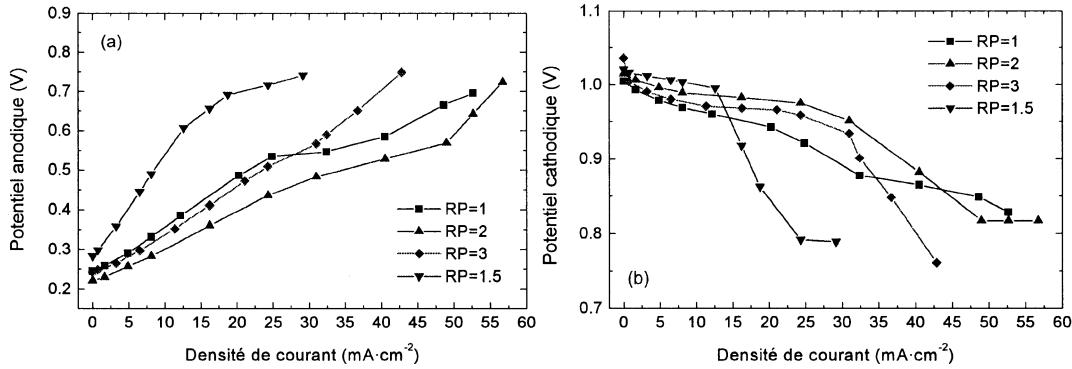


FIG. 3.27 Potentiels de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtOx sous différentes valeurs RP. (a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique.

La Fig. 3.28 montre les courbes de Tafel pour l'anode à base de PtOx dérivées des données de la Fig. 3.27(a). Les valeurs de b et i_o obtenues de telles courbes sont montrées dans le Tableau 3.6.

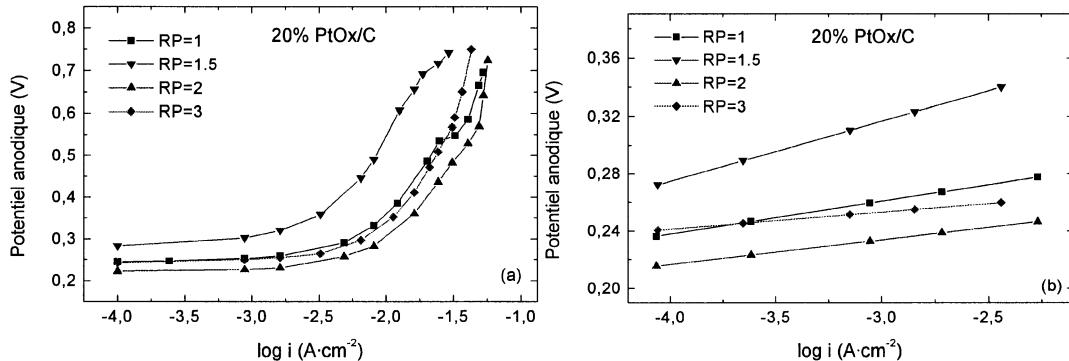


FIG. 3.28 Courbes de Tafel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode PtOx. (a) Courbe complète. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec le Pt et le PtRu. On constate au Tableau 3.6 que les valeurs de i_o avec le PtOx sont plus importantes que les valeurs avec Pt et PtRu (Tableaux 3.4 et 3.5). Également, les valeurs des pentes de Tafel à l'anode

pour les faibles densités de courant avec RP=1, 2 et 3 sont proches à $b = RT/F$, tandis que lorsque RP=1.5 la pente est près des valeurs $b = 2RT/F$.

TAB. 3.6 Paramètres cinétiques à l'anode PtOx en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$.

| RP | Anode 20% PtOx/C | | |
|-----|--------------------------|--|--------------------------|
| | $\log(i) < -2.5$ | | $-2.5 < \log(i)$ |
| | b (mV·déc $^{-1}$) | $i_o \times 10^{-10}$ (A·cm $^{-2}$) | b (mV·déc $^{-1}$) |
| 1 | 23 | 86 | 386 |
| 2 | 17 | 413 | 424 |
| 3 | 11 | 38 | 365 |
| 1.5 | 40 | 14 | 398 |

Ainsi, la même analyse avec le recouvrement $\theta_{C_3H_8}$ et des conditions de Langmuir peut être effectuée. On arrive aux mêmes conclusions que dans le cas du Pt et PtRu, c'est-à-dire, une réaction où l'étape cinétiquement limitante est une réaction chimique selon les équations (3.13)-(3.14) et/ou une réaction électrochimique avec le transfert d'un électron d'après les équations (3.22)-(3.23). Également, le phénomène des pentes de Tafel élevées à des densités de courant plus importantes est attribué à des effets structurels de l'électrode.

3.2.5 Performance du Pt + CrO₃ pour l'électrooxydation du propane

Les Figures ci-dessous montrent les courbes de polarisation de la pile C₃H₈/O₂ à 80°C sous différentes valeurs RP. La pile est équipée de l'anode Pt + CrO₃ avec 2 mg·cm $^{-2}$, une cathode de Pt avec 0.4 mg·cm $^{-2}$ et une membrane Nafion® 117. La température de l'humidificateur du propane est de 95°C tandis que celle de

l'humidificateur de l'oxygène est de 90°C. $Q_{C_3H_8} = 1.2 \text{ L/min}$; $Q_{O_2} = 1 \text{ L/min}$.

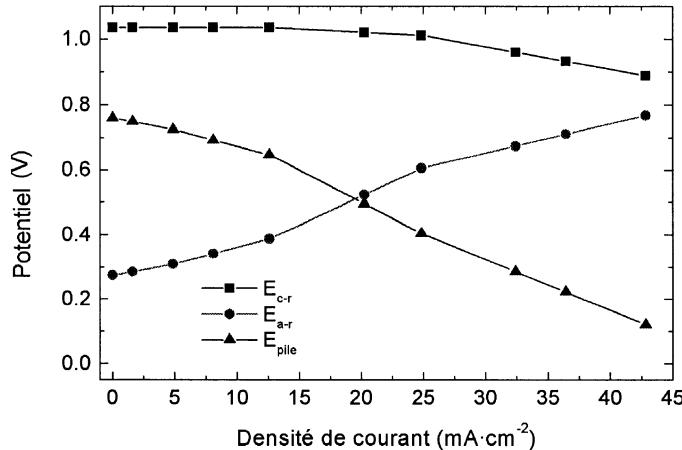


FIG. 3.29 Courbes densité de courant-potentiel de la pile C_3H_8/O_2 équipée de l'anode $Pt + CrO_3$, $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. RP=1. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Des catalyseurs à base d'oxydes de chrome sont utilisés dans l'industrie pour accélérer la déshydrogénéation des alcanes.¹¹⁰ Également, l'activité catalytique des catalyseurs contenant des *clusters* du chrome dispersés a été déterminée pour la déshydrogénéation oxydative^{111,112} et non-oxydative¹¹¹ du propane. Ces catalyseurs à base d'oxydes de chrome présentent aussi une activité catalytique comparable à celle des alliages de Pt pour l'oxydation des hydrocarbures et du CO.¹¹³ Une autre application des catalyseurs contenant des oxydes de chrome est dans la technologie des piles au lithium.¹¹⁴ Ainsi, des nouvelles cathodes à base de CrOx ont montré des caractéristiques intéressantes dans des piles au lithium rechargeables.¹¹⁴

C'est dans ce contexte que nous avons proposé l'emploi des oxydes de chrome non-dispersés mélangés avec du platine dispersé dans la pile PEM afin d'étudier leur influence pour l'électrooxydation directe du propane.

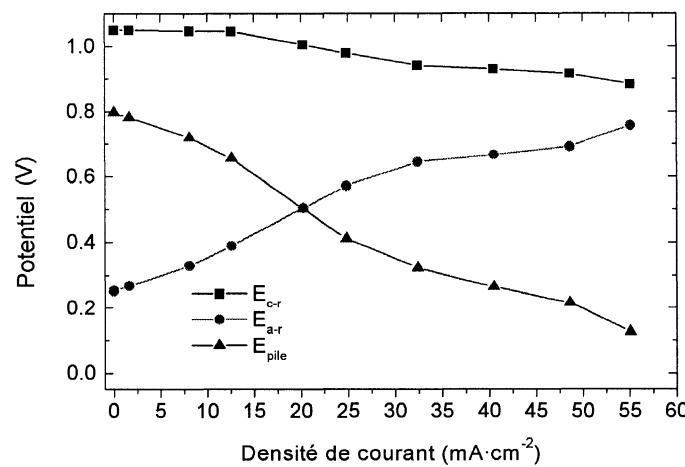


FIG. 3.30 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode $\text{Pt} + \text{CrO}_3$, $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. RP=2. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

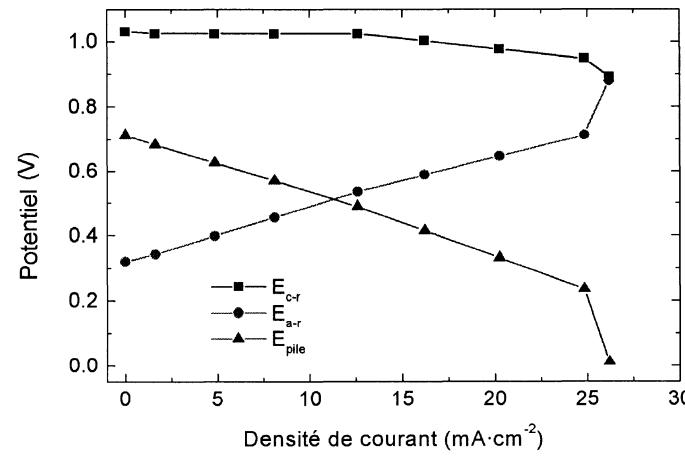


FIG. 3.31 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode $\text{Pt} + \text{CrO}_3$, $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. RP=3. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

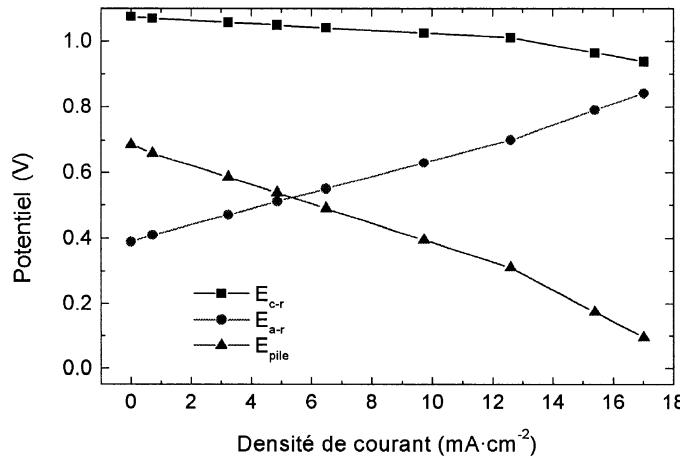


FIG. 3.32 Courbes densité de courant-potentiel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode $\text{Pt} + \text{CrO}_3$, $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. RP=1.5. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Comme dans les exemples exhibés ci-avant la densité de courant de la pile basée sur l'anode $\text{Pt} + \text{CrO}_3$ augmente lorsque RP=2. La performance diminue selon la valeur RP $2 > 1 > 3 > 1.5$. Cette tendance peut être appréciée dans la Fig. 3.33 où l'augmentation dans les densités de courant et de puissance lorsque RP=2 est plus évidente.

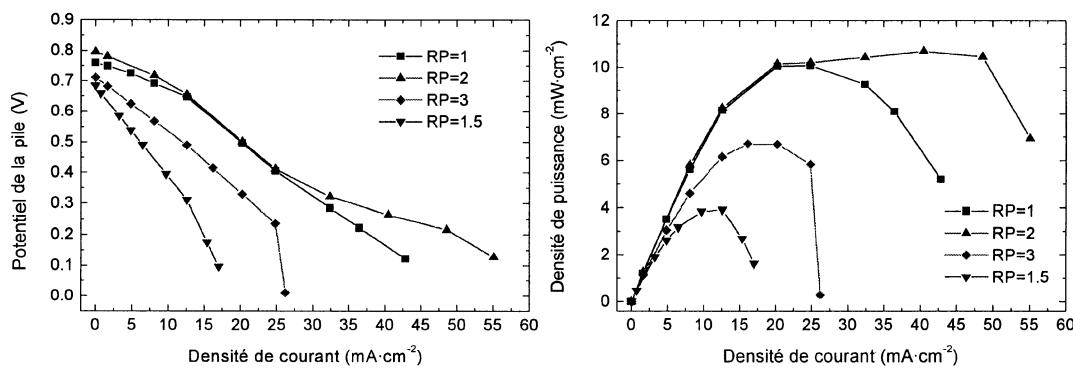


FIG. 3.33 Comportement de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ avec l'anode $\text{Pt} + \text{CrO}_3$ sous différentes valeurs RP. (a) Courbes de polarisation. (b) Courbes de densité de puissance.

L'influence du RP sur le comportement de la pile avec $\text{Pt} + \text{CrO}_3$ est observée à la

Fig. 3.34. La valeur de densité de puissance la plus grande est obtenue avec RP=2 (10.7 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), tandis que la plus faible est exhibée avec RP=1.5 (3.91 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

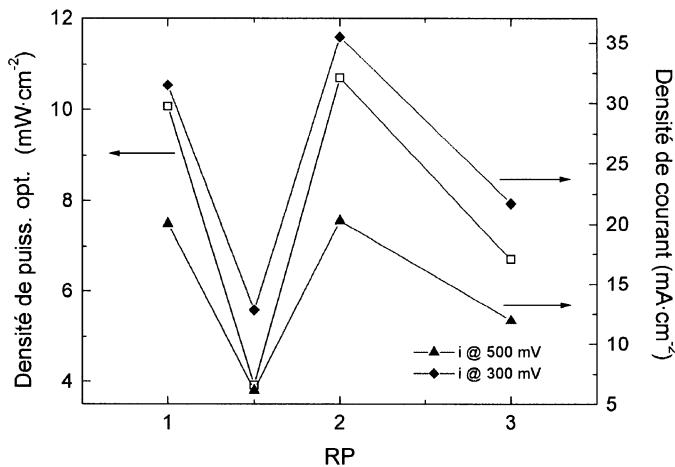


FIG. 3.34 Effet du rapport RP sur la densité de puissance et la densité de courant.

La Fig. 3.35 montre les potentiels anodiques et cathodiques de la pile avec le Pt + CrO₃. Il est possible d'apprécier que la surtension anodique plus importante apparaît lorsque RP=1.5. Sous ces conditions l'électrooxydation du propane commence à 390 mV par rapport à l'électrode réversible d'hydrogène. Cette surtension est la plus importante lors de l'électrooxydation catalytique du propane dans la pile à 80°C si on considère les résultats obtenus avec les autres catalyseurs à l'anode (Pt, PtRu, PtOx et Pt + CrO₃). Avec le Pt + CrO₃ le potentiel à l'anode se situe entre 252 mV (RP=2) et 390 mV (RP=1.5).

Le bilan de la pile C₃H₈/O₂ basée sur Pt + CrO₃ indique que les meilleures performances sont obtenues là-aussi sous un rapport RP=2. Les performances les plus faibles sont remportées quand RP=1.5 (Fig. 3.33).

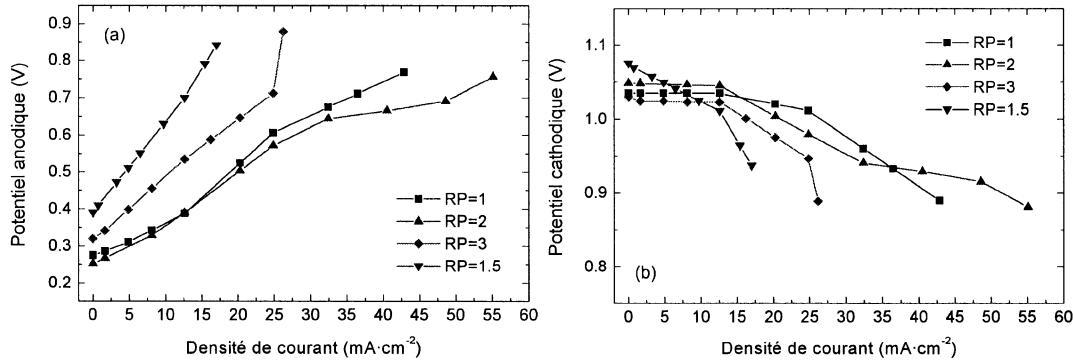


FIG. 3.35 Potentiels de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode $\text{Pt} + \text{CrO}_3$ sous différentes valeurs RP. (a) Potentiel anodique. (b) Potentiel cathodique.

La Fig. 3.36 montre les courbes de Tafel pour l'anode à base de $\text{Pt} + \text{CrO}_3$ dérivées des données de la Fig. 3.35(a). Les valeurs de b et i_o obtenues de telles courbes sont montrées dans le Tableau 3.7. On observe que sous la plupart des rapports RP les valeurs de i_o estimées pour $\text{Pt} + \text{CrO}_3$ sont plus grandes que les valeurs calculées pour le Pt (Tableau 3.4). Seulement avec RP=1.5 la densité de courant d'échange du $\text{Pt} + \text{CrO}_3$ est plus faible que dans le cas du Pt.

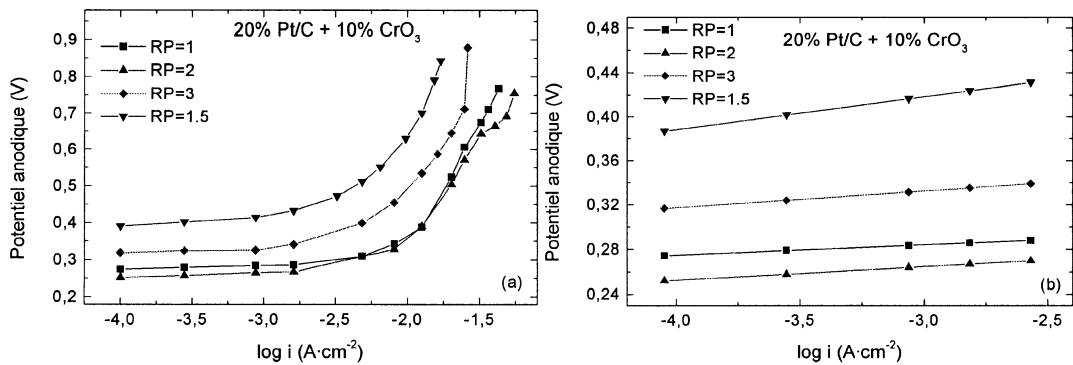


FIG. 3.36 Courbes de Tafel de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ équipée de l'anode $\text{Pt} + \text{CrO}_3$. (a) Courbe complète. (b) Région pour les faibles valeurs de densité de courant.

Les pentes de Tafel à des faibles densités de courant rapprochent une valeur

TAB. 3.7 Paramètres cinétiques à l'anode Pt + CrO₃ en fonction de RP obtenus à partir des courbes $E - \log(i)$.

| RP | Anode 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | | |
|-----|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| | $\log(i) < -2.5$ | | $-2.5 < \log(i)$ |
| | b (mV·déc ⁻¹) | $i_o \times 10^{-10}$ (A·cm ⁻²) | b (mV·déc ⁻¹) |
| 1 | 9 | 77 | 511 |
| 2 | 12 | 125 | 444 |
| 3 | 15 | 25 | 465 |
| 1.5 | 30 | 1.43 | 414 |

$b = RT/F$ pour tous les rapports RP. On arrive donc à des conclusions similaires qu'avec les matériaux à l'anode présentés dans ce Chapitre. L'oxydation du propane est probablement représentée par les équations (3.13)-(3.14) et/ou (3.22)-(3.23). Ainsi, l'étape limitante est caractérisée par une réaction chimique à la surface qui provoque la rupture des liaisons C—C ou bien par une réaction électrochimique avec le transfert d'un électron. Également, les valeurs de b à des courants élevés pour l'anode basée sur le Pt + CrO₃ sont attribuées à des effets structurels de l'électrode à diffusion de gaz.

Une balance sur le comportement de la pile à consommation directe C₃H₈/O₂ fonctionnant à 80°C nous indique que les performances les plus importantes sont obtenues quand la pile travaille sous un rapport RP=2. La Fig. 3.37 présente les courbes de polarisation et des densités de puissance de la pile avec RP=2. L'anode PtOx exhibe l'activité catalytique la plus importante pour l'électrooxydation anodique du propane suivie par l'anode Pt + CrO₃. Par rapport aux anodes commerciales, le PtRu possède une activité catalytique plus grande que celle montrée par le Pt.

Les potentiels anodiques et cathodiques avec RP=2 sont présentés à la Fig. 3.38 où l'on observe que le PtOx et le PtRu exhibent des potentiels à l'anode plus faibles pour

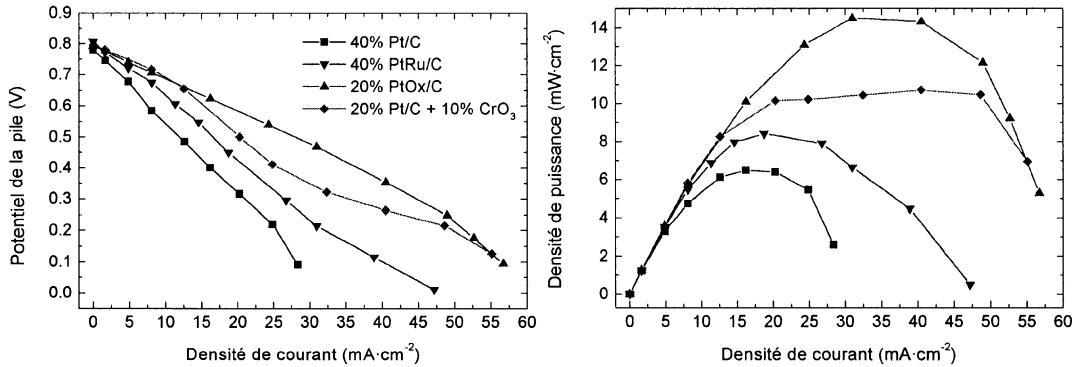


FIG. 3.37 Courbes de polarisation et des densités de puissance de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ avec $\text{RP}=2$. La composition des anodes est montrée dans la figure.

l'oxydation du propane, tandis que le Pt + CrO₃ présent un potentiel légèrement plus élevé. Le Pt montre un potentiel plus important que les autres catalyseurs. Le Tableau 3.8 présente les potentiels anodiques lorsque la pile fonctionne sous différents rapports RP. Les potentiels les plus faibles sont obtenus avec une valeur RP=2 pour tous les catalyseurs.

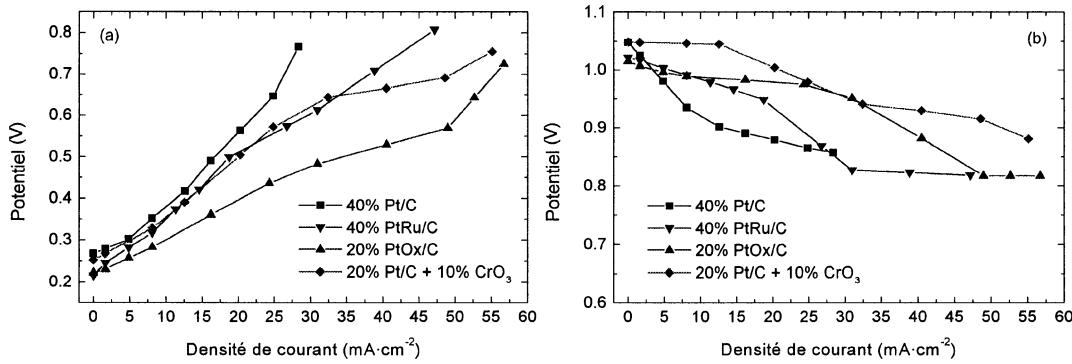


FIG. 3.38 Potentiels anodiques et cathodiques de la pile $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ avec $\text{RP}=2$. La composition des anodes est montrée dans la figure.

Le Tableau 3.9 montre les valeurs de densité de puissance atteintes par la pile à propane en fonction du rapport RP avec les catalyseurs à l'anode étudiés. Une densité

TAB. 3.8 Potentiels anodiques à circuit ouvert de la pile C₃H₈/O₂ en fonction de RP. T_{pile}=80°C. Membrane : Nafion® 117.

| Anode | Potentiel anodique (mV) | | | |
|---------------------------------|-------------------------|------|------|--------|
| | RP=1 | RP=2 | RP=3 | RP=1.5 |
| 40% Pt/C | 286 | 267 | 284 | 288 |
| 40% PtRu/C | 234 | 215 | 225 | 257 |
| 20% PtOx/C | 244 | 221 | 243 | 283 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 274 | 252 | 319 | 390 |

Cathode : Pt dans tous les cas.

de puissance optimale de 14.5 mW·cm⁻² a été obtenue avec l'anode PtOx et sous un rapport RP=2.

TAB. 3.9 Densité de puissance de la pile C₃H₈/O₂ en fonction de RP. T_{pile}=80°C. Membrane : Nafion® 117.

| Anode | Densité de puissance (mW·cm ⁻²) | | | |
|---------------------------------|---|-------|-------|--------|
| | RP=1 | RP=2 | RP=3 | RP=1.5 |
| 40% Pt/C | 3.17 | 6.48 | 5.55 | 2.70 |
| 40% PtRu/C | 4.64 | 8.41 | 8.56 | 5.92 |
| 20% PtOx/C | 11.31 | 14.50 | 11.35 | 4.88 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 10.07 | 10.70 | 6.70 | 3.91 |

Cathode : Pt dans tous les cas.

L'activité catalytique montrée par les différents catalyseurs à l'anode durant l'oxydation des hydrocarbures est influencée par plusieurs paramètres, dont : a) la capacité d'adsorption du combustible, b) la tolérance au empoisonnement par des espèces intermédiaires et des sous-produits de réaction, c) la capacité de conversion des espèces adsorbées en CO₂, d) la composition de la surface de l'électrode selon les conditions expérimentales. Ainsi, seulement avec les courbes de polarisation comme preuve de l'activité catalytique de chaque électrocatalyseur il n'est pas possible de

préciser les causes pour lesquelles l'anode à base de PtOx est plus active que les autres matériaux pour l'électrooxydation du propane.

D'autres études impliquant différentes techniques d'analyse sont nécessaires pour déterminer les raisons pour lesquelles un électrocatalyseur possède une activité catalytique supérieure. La technique de spectrométrie de masse a été utilisée pour caractériser les réactions qui se déroulent durant l'oxydation électrocatalytique de différentes molécules organiques.^{56,90,91} Cette méthode sera employée dans le cas du propane. Il s'agit de faire un diagnostic sur les espèces formées lors de l'oxydation du propane ainsi que de préciser le mécanisme de réaction de ce combustible sur les matériaux à l'anode étudiés dans cette thèse.

3.3 Caractérisation des électrocatalyseurs par diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique par transmission (MET)

Les catalyseurs à base de Pt, PtRu, PtOx et Pt + CrO₃ ont été analysés par diffraction de rayons X et microscopie électronique par transmission.

3.3.1 Analyse par diffraction de rayons X

De la poudre des électrocatalyseurs (ETek) a été analysée par diffraction de rayons X à sec (X-ray dry powder diffraction). La Figure 3.39 présente les patrons de diffraction du Pt, PtRu, PtOx et Pt + CrO₃.

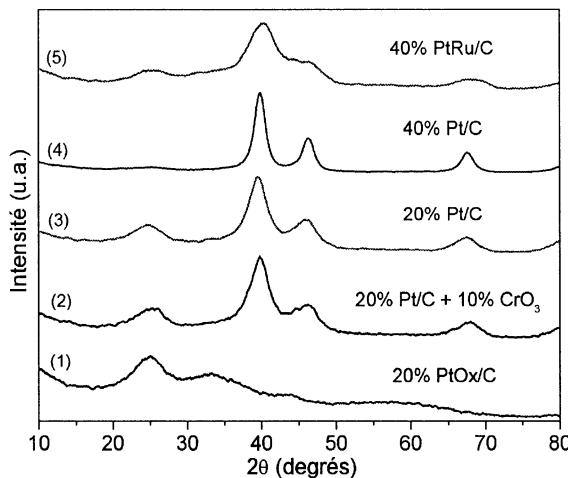


FIG. 3.39 Diffractogrammes des catalyseurs à base de platine.

Le diffractogramme du PtOx dans la Figure 3.39 (spectre n°1) ne présente pas les pics normalement observés pour le platine.^{115,116} Seulement le pic appartenant au carbone peut être clairement distingué à $2\theta = 26$ degrés. Deux larges pics de réflexion à presque $2\theta = 34^\circ$ et 57° peuvent aussi être observés. Le patron pour le PtOx exhibe une structure amorphe. Ceci est en accord avec des reports trouvés dans la littérature^{117,118} sur des électrodes à base d'oxydes de platine. Ces types de catalyseurs sont utilisés pour développer des condensateurs de stockage de mémoire. Il a été rapporté que des films du PtOx ayant quelques nm d'épaisseur exhibent une structure amorphe^{117,118} dans laquelle deux pics ont été observés par analyse de rayons X à $2\theta = 32$ et 55 degrés.¹¹⁷ Ces pics ont été attribués à du platine faiblement cristallisé.¹¹⁷ Il est donc très probable que les pics observés à 34° et 57° pour le catalyseur supporté PtOx (Figure 3.39) soient aussi dus au platine non cristallisé.

La Figure 3.39 présente aussi le patron de diffraction de l'électrocatalyseur Pt + CrO₃ (spectre n°2). Le spectre exhibe plusieurs pics appartenant aux différents plans du platine, notamment le pic (220) utilisé pour le calcul de la taille des particules. En

comparant le patron du Pt + CrO₃ avec celui du 20% Pt/C (spectre n°3 dans la Fig. 3.39) on peut constater qu'il n'y a pas des grands changements. En effet, les deux patrons sont semblables et aucun pic supplémentaire n'apparaît pas. Une analyse détaillée a identifié du CrO₃ à 2θ = 25 degrés. Cette valeur de 2θ pour l'oxyde de chrome a été reportée dans la littérature.¹¹⁴ Cependant, ce pic est masqué par le pic du carbone plus intense qui apparaît aussi à presque 26 degrés. D'autres pics de CrO₃ n'ont pas été observés. Également, aucune évidence du chrome métallique n'a pas été trouvée.

Les patrons de diffraction des électrocatalyseurs Pt et PtRu sont également présentés dans la Figure 3.39 (spectres n°4 et n°5 respectivement). Ces deux matériaux présentent également les pics de diffraction correspondants à différentes orientations du Pt.

3.3.1.1 Calcul de la surface catalytique des catalyseurs dispersés par analyse de diffraction de rayons X

Le patron de diffraction du catalyseur PtOx n'exhibe pas les pics associés au platine (spectres n°1 dans la Fig. 3.39). Pour cette raison il n'est pas possible de calculer la surface catalytique de ce matériel par analyse de rayons X. Pour ce faire le pic associé au plan (220) du Pt est utilisé.

La taille moyenne des particules pour Pt, PtRu et Pt + CrO₃ a été déterminée avec l'équation de Scherrer^{119,120} :

$$d = \frac{0.9\lambda_{K\alpha 1}}{\beta_{(2\theta)} \cos(\theta)_{max}} \quad (3.19)$$

où $\lambda_{K\alpha 1}$ est la longueur d'onde des rayons X utilisés (1.5418 Å), θ est l'angle maximal du plan (220) du platine (~ 67 degrés, Figure 3.39) et $\beta_{(2\theta)}$ est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction appartenant au plan (220), en radians. La largeur $\beta_{(2\theta)}$ a été obtenue en faisant un ajustement du pic (220) avec une fonction Lorentzienne¹²¹ (à l'aide du logiciel Origin, Microcal Inc.).

Le Tableau 3.10 nous montre les valeurs de la taille d ainsi que l'angle maximal du pic (220). Le diamètre d du catalyseur 40% Pt/C est le plus grand tandis que le diamètre de 40% PtRu/C est le plus petit. Les diamètres d pour 20% Pt/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃ sont pratiquement égaux, ce qui confirme que l'ajoutage d'oxyde de chrome sur le Pt/C n'a pas changé la structure du catalyseur dispersé.

TAB. 3.10 Taille moyenne d des particules des catalyseurs dispersés sur de carbone.

| Anode | Taille moyenne (nm) | Pic 220 (2θ) |
|---------------------------------|---------------------|--------------|
| 40% Pt/C | 4.78 | 67.600 |
| 40% PtRu/C | 1.46 | 67.764 |
| 20% Pt/C | 2.43 | 67.295 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 2.49 | 67.612 |

Une fois la valeur du diamètre d disponible la surface catalytique SA en m².g⁻¹ peut être calculée avec la relation suivante^{86,115,122} en supposant une géométrie sphérique des particules :

$$SA = \frac{6000}{\rho_{cat} \cdot d} \quad (3.20)$$

où ρ_{cat} est la densité du catalyseur et d est la taille moyenne des particules en nm. Dans le cas des catalyseurs PtRu et Pt + CrO₃ la densité a été calculée avec la relation¹¹⁵ :

$$\rho_{cat} = y_{Pt}\rho_{Pt} + y_M\rho_M \quad (3.21)$$

où y_{Pt} et y_M sont les fractions massiques du Pt et de l'autre matériel, tandis que ρ_{Pt} et ρ_M sont les densités du Pt et du deuxième matériel respectivement. Le calcul se fait considérant $\rho_{Pt}=21.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho_{PtRu}=12.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\rho_{CrO_3}=2.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

En utilisant l'équation 3.21 la densité ρ_{cat} pour PtRu est $18.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et la densité ρ_{cat} pour Pt + CrO₃ est $19.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Avec l'équation 3.20 la surface SA peut être calculée pour les électrocatalyseurs à l'aide des tailles de particules déjà obtenues. Le Tableau 3.11 nous présente les valeurs SA des électrocatalyseurs selon l'analyse de rayons X. La densité du matériel utilisée pour faire le calcul est aussi montrée.

TAB. 3.11 Surface catalytique SA des catalyseurs calculée par rayons X.

| Anode | Aire superficielle ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|---------------------------------|---|---|
| 40% Pt/C | 58.65 | 21.40 |
| 40% PtRu/C | 224.69 | 18.29 |
| 20% Pt/C | 115.38 | 21.40 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 123.31 | 19.54 |

3.3.2 Analyse par microscopie électronique par transmission

Les catalyseurs ont aussi été analysés par microscopie par transmission. Pour ce faire, de la poudre du catalyseur est dispersée par ultrason dans une solution puis une goutte de cette solution est déposée sur une grille en cuivre. Dans le cas du Pt, PtRu et PtOx du méthanol a été utilisé. Dû à la réactivité du CrO₃ avec le méthanol il a été nécessaire de disperser le catalyseur Pt + CrO₃ dans une solution de chloroforme sec.¹¹³ Une fois que la goutte a séché la grille en cuivre est introduite dans le microscope. Des analyses sur la composition chimique de l'échantillon ont été faites dans le microscope en transmission à l'aide d'un spectromètre rayons X. Les mesures furent prises dans des conditions de champ clair.

La Figure 3.40 montre des exemples des photomicrographies obtenues au microscope électronique. Du PtOx (Figure 3.40a) et du Pt + CrO₃ (Figure 3.40b) y sont présentés. Il est possible de distinguer dans la Figure 3.40 les particules de carbone Vulcan XC-72 qui se présentent sous la forme de sphères quasi-transparentes et les nanocristallites de catalyseur (taches noires) ayant une distribution dimensionnelle des particules uniforme et bien dispersées sur le Vulcan XC-72.

Il n'est pas possible de discerner entre les cristallites de platine et celles du chrome

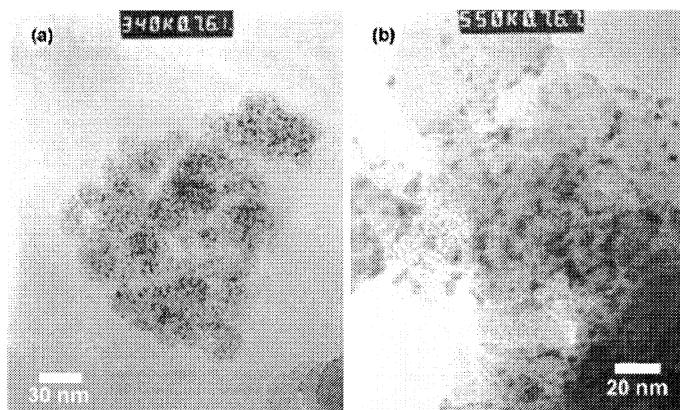


FIG. 3.40 Micrographie des catalyseurs par microscopie en transmission en champ clair.
(a) PtOx ; (b) Pt + CrO₃.

dans la photo du catalyseur Pt + CrO₃ montrée à la Figure 3.40(b). Néanmoins, une analyse chimique a confirmé la présence de celui-ci dans l'échantillon.

La Figure 3.41 présente les résultats de l'analyse chimique du PtOx et Pt + CrO₃ effectuée avec le spectromètre rayons-X inclus dans le microscope en transmission. L'analyse semi-quantitative a permis la détection de plusieurs pics de platine pour ces deux catalyseurs. L'analyse du PtOx a également signalé de l'oxygène moléculaire (Figure 3.40a) tandis que le spectre du Pt + CrO₃ a révélé la présence du chrome et de l'oxygène. Du cuivre (grille porte-échantillon) est aussi présent.

3.3.2.1 Calcul de la surface catalytique par analyse des images de microscopie par transmission

La taille des particules des catalyseurs a été calculée par une analyse des photomicroographies obtenues par MET. Avec plusieurs photos et un programme

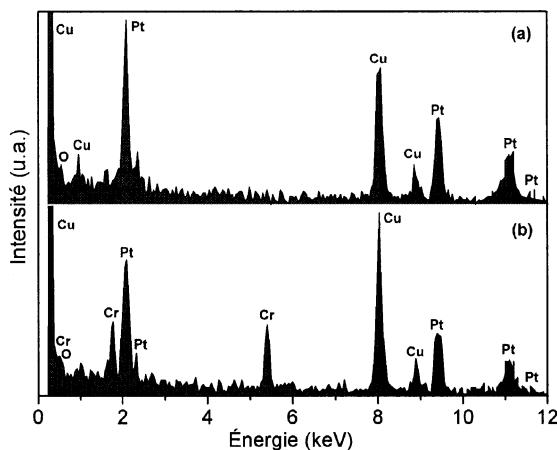


FIG. 3.41 Composition chimique des électrocatalyseurs utilisés pour fabriquer des anodes au laboratoire. (a) PtO_x; (b) Pt + CrO₃.

d'analyse d'image la taille des particules a été estimée. Pour ce faire, ~ 450 cristallites de chaque catalyseur ont été considérées pour évaluer la distribution et le diamètre moyen des particules, ce qui permet de calculer la surface catalytique des catalyseur^{115,120,121} SA en $m^2 \cdot g^{-1}$ en utilisant l'équation 3.20.

Par exemple, la Figure 3.42 présente les histogrammes obtenus pour PtO_x et Pt + CrO₃ à la suite de l'analyse des images. Une valeur de diamètre moyen $d=2.80$ nm a été estimée pour le PtO_x (Figure 3.42a). La surface catalytique de ce catalyseur est donc $SA=100.13\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon le calcul fait avec l'équation 3.20 en considérant une densité $\rho_{PtO_x}=21.4\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Dans le cas du Pt/C + CrO₃ un diamètre moyen $d=2.25$ nm a été déterminé (Figure 3.42b) en accord avec la valeur d obtenue par analyse de rayons X ci-dessus pour ce même catalyseur. En insérant d dans l'équation 3.20 on obtient une valeur $SA=136.47\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le Pt/C + CrO₃.

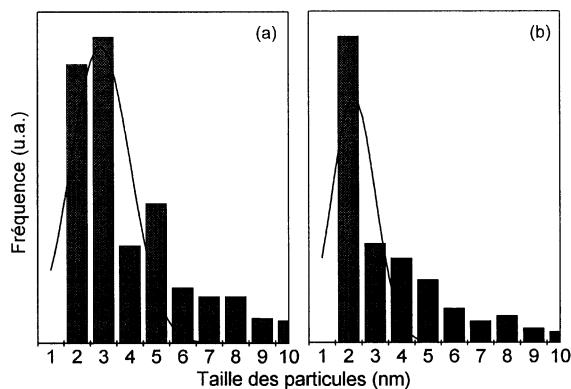


FIG. 3.42 Distribution de la taille de particules des électrocatalyseurs obtenue par MET. (a) PtOx, $d=2.80$ nm, $SA=100.13$ $m^2\cdot g^{-1}$; (b) Pt + CrO₃, $d=2.25$ nm, $SA=136.47$ $m^2\cdot g^{-1}$.

Une comparaison des tailles de particules et des surfaces catalytiques calculées par rayons X et microscopie électronique par transmission est présentée au Tableau 3.12. Quelques valeurs des catalyseurs supportés à base de platine (des catalyseurs commerciaux de la compagnie ETek) ont été adaptées d'après plusieurs rapports trouvés dans la littérature.^{97,115,123,124}

La taille moyenne d estimée par MET pour le PtOx (2.80 nm) est comparable à celle du catalyseur Pt (Me/C=20%) déterminée aussi en ce travail par MET et par DRX (2.62 et 2.43 nm, respectivement) tel que montré au Tableau 3.12. Ce diamètre est similaire au diamètre obtenu ailleurs pour le catalyseur 20% Pt. Effectivement, Antolini *et al.*^{97,115} ont déterminé une taille $d=2.6$ et $d=2.40$ pour le 20% Pt par MET et DRX, respectivement. Également, les tailles moyennes des particules que nous avons calculée par MET et DRX pour le catalyseur Pt + CrO₃ (2.25 nm et 2.49 nm, respectivement) sont en accord avec celles déterminées dans notre laboratoire pour le 20% Pt (Tableau

TAB. 3.12 Taille moyenne des particules et surface catalytique de différents électrocatalyseurs obtenues par diffraction de rayons-X et microscopie électronique par transmission.

| Échantillon | Taille des particules d | | Surface catalytique SA | |
|---------------------------------|---------------------------|------------------------|---|---|
| | DRX (nm) | MET (nm) | DRX ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | MET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
| 20% PtOx/C | - | 2.80 | - | 100.13 |
| 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | 2.49 | 2.25 | 123.31 | 136.47 |
| 20% Pt/C | 2.43, 2.4 ¹ | 2.62, 2.6 ² | 115.38 | 107.80 |
| 40% Pt/C | 4.78, 5.0 ³ | 4.85 | 58.65 | 57.80 |
| 40% PtRu/C | 1.46, 2.0 ² | 1.68 | 224.69 | 195.26 |

¹Donées d'après la référence⁹⁷, ³Donées d'après la référence¹²⁴

²Donées d'après la référence¹¹⁵

3.12).

Aussi montrées au Tableau 3.12 sont les tailles moyennes des catalyseurs Pt et PtRu (Me/C=40%). Une différence considérable et contrastante de taille moyenne et de surface catalytique est observée pour ces deux matériaux. En effet, la taille moyenne des particules estimée par MET et DRX pour le Pt est de 4.85 et 4.78 nm respectivement, une valeur plusieurs fois plus grande que celles des autres matériaux montrés au Tableau 3.12. Ceci est en accord avec la taille moyenne reportée dans la littérature pour ce matériel, c'est-à-dire, $d=5$ nm par DRX.¹²⁴ La surface catalytique du Pt calculée par DRX et MET est trop faible (58.65 et $57.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) si on considère les valeurs de SA obtenues pour les autres catalyseurs. Il a été rapporté^{97,115} que lorsque des catalyseurs ayant une teneur en catalyseur élevée sont préparés une croissance considérable de la taille des particules est observée dû à la formation des agglomérations.

Cependant, la taille d du PtRu est considérablement plus petite que celle estimée pour les autres matériaux. Ainsi, nous avons estimé une valeur $d=1.46$ nm par DRX et $d=1.68$

nm pour ce matériel (Tableau 3.12). Le fait que même avec des teneurs en catalyseur élevées la croissance de la taille des particules pour le PtRu est nulle a été attribuée par Antolini *et al.*¹¹⁵ à la présence du Ru comme précurseur durant la préparation du catalyseur. Apparemment le Ru empêche l'accroissement des particules permettant une meilleure dispersion des métaux.^{97,125} La taille moyenne du PtRu obtenue dans notre laboratoire est comparable à la taille reportée par Antolini *et al.* pour le même catalyseur par DRX.¹¹⁵

3.4 Discussion

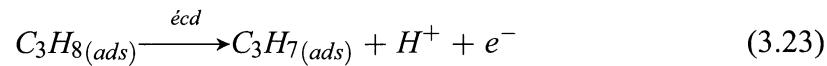
Le développement des piles à combustible à consommation directe de propane opérant à basse température a été abordée dans ce chapitre. La pile étudiée incluait une membrane du Nafion® 117 et deux électrodes à diffusion de gaz. La température de fonctionnement de la pile a été de 80°C. Quatre anodes à base de platine ont été testées dans la pile, dont deux anodes commerciales de composition 40% Pt/C et 40% PtRu/C, plus deux anodes fabriquées dans notre laboratoire de composition 20% PtOx/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃.

Les résultats indiquent que même à une température de 80°C il est possible d'oxyder les molécules de propane. Néanmoins, les densités de courant sont encore trop faibles comparées aux densités obtenues avec une pile H₂/O₂ ou avec une pile CH₃OH/O₂. La réaction d'oxydation du propane englobe multiples étapes pour réaliser une conversion totale en CO₂. En même temps les espèces intermédiaires et les sous-produits de réaction sont plus nombreux incrémentant les risques de surfaces catalytiques empoisonnées ou recouvertes par des spécimens inertes. Dans le cas du propane une électrooxydation complète en CO₂ implique 20 électrons, 3 molécules de CO₂ et 4 molécules de H₂O

(équation 3.2).

L'influence de l'électrocatalyseur anodique sur la performance de la pile à propane a été établie. Une comparaison des caractéristiques E_{pile} vs. *densité de courant* nous permet de conclure que le catalyseur PtOx possède une activité électrocatalytique importante pour l'oxydation anodique du propane, suivi par le catalyseur Pt/C + CrO₃. Cette activité est supérieure à celle montrée par les anodes commerciales à base de Pt et de PtRu. Par contre, les anodes commerciales avaient montré des performances supérieures dans la pile H₂/O₂.

Cette différence de comportement montre que le processus d'oxydation du propane n'est pas gouverné par une réaction similaire celle observée lors de l'oxydation de l'hydrogène, c'est-à-dire, une adsorption qui donne des ions H⁺. Ceci explique pourquoi la tendance dans la performance des catalyseurs dans la pile à propane n'est pas analogue à celle qui a été observée dans la pile à hydrogène. D'après ces résultats il est probable que l'oxydation du propane sur les catalyseurs à base de platine se déroule selon les réactions :



indiquant un recouvrement $\theta_{C_3H_8}$ maximum de la surface par des molécules de propane, selon l'analyse faite dans ce chapitre en considérant des conditions de Langmuir et une pente de Tafel $b = 2RT/F$. Les réactions représentées par les équations 3.22 et 3.23 sont suivies par d'autres étapes durant l'oxydation du propane.

Par ailleurs, des paramètres cinétiques ont été déterminés pour la pile à propane. Les densités de courant d'échange obtenues de la pile sont de l'ordre de $10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La valeur de i_o , la plus importante a été atteinte lorsque la pile était basée sur l'anode PtOx et avec RP=2 ($i_o=413 \times 10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Également, les résultats ici obtenus ont montré que plusieurs éléments influencent l'activité électrocatalytique des matériaux utilisés et non seulement leur surface catalytique. Cette activité électrocatalytique ne serait pas liée à l'augmentation de la surface catalytique mesurée par microscopie en transmission et par diffraction de rayons X mais probablement à des propriétés synergétiques des catalyseurs.

Ainsi, l'anode à base de Pt a présenté une activité électrocatalytique plus faible que les autres anodes pour l'oxydation du propane (Fig. 3.37). Ceci est en concordance avec sa petite surface active montrée au Tableau 3.12. Cependant, la valeur de SA de l'anode basée sur PtRu est plus grande que les valeurs de SA montrées par le PtOx et le Pt + CrO₃ mais sa capacité électrocatalytique dans la pile au propane est plus faible. En effet, les anodes fabriquées au laboratoire ont montré des électroactivités plus importantes lorsque la pile a fonctionné sous la plupart des rapports RP.

La pile à propane a généré les densités de courant les plus importantes sous un rapport

de pression RP=2. Sous ce rapport la performance de la pile à propane a diminué selon le catalyseur à l'anode :



Lorsque la pile a fonctionné sous des rapports RP=1, RP=1.5 et RP=3 sa performance a varié selon la composition du catalyseur à l'anode. Le PtRu est le seul catalyseur sur lequel il y a eu un effet positif de la pression, c'est-à-dire que la performance a augmenté avec RP>1.

L'effet négatif de la pression sur les autres catalyseurs a été attribué à la composition de la surface lors du processus d'adsorption du propane, particulièrement en ce qui concerne les molécules d'eau adsorbées. Il est probable que la couverture de la surface catalytique par des molécules d'eau diminue quand la pression à l'anode augmente. Ceci est très importante car durant l'oxydation des hydrocarbures le fournisseur d'oxygène, qui joue un rôle importante pour oxyder les intermédiaires de réaction en CO₂, sont les molécules d'eau adsorbées à la surface.

CHAPITRE 4

ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE EN TEMPS RÉEL DES PRODUITS DE RÉACTION DE LA PILE À PROPANE

La technique de spectrométrie de masse a été utilisée pour analyser les produits de réaction de la pile à consommation directe de propane. Le propane est alimenté dans la chambre anodique de la pile et le gaz d'échappement est acheminé vers le spectromètre permettant l'obtention d'information très importante concernant les réactions qui ont eu lieu sur les anodes. Aussi, le propane a été analysé directement dans le spectromètre sans être passé par la pile afin d'obtenir un spectre de référence.

4.1 Le spectre de masse du propane

La Fig. 4.1 montre le spectre de masse du propane sans être passé par la pile (spectre-échantillon). L'intensité relative de chaque ion a été calculée par rapport à l'intensité du pic de base (le pic le plus intense dans chaque spectre). Le pic de base reçoit une valeur arbitraire de 100% qui sert de référence pour obtenir les intensités relatives des autres ions. Dans la Fig. 4.1 l'ion moléculaire du propane est à m/z 44 tandis que le pic de base est à m/z 29. Le spectre du propane présente des pics dominants dans l'intervalle m/z 29-25 correspondant aux ions $C_2H_5^+$ jusqu'à C_2H^+ impliquant le clivage des liaisons C—C. Il y a aussi des pics dans l'intervalle m/z 15-12 dus à la présence des ions ayant un seul atome de carbone. Les pics à m/z 43-39 s'expliquent par l'apparition des ions qui ont été déshydrogénés (C_3H_n , n<8) tandis que les pics à m/z 18-16 sont dus à la présence d'eau dans le spectromètre.¹²⁶ Finalement il y a deux pics à m/z 1 et m/z

2 que correspondent aux ions H^+ et H_2^+ , respectivement. Ces ions sont produits après le processus de déshydrogénération des molécules du propane.

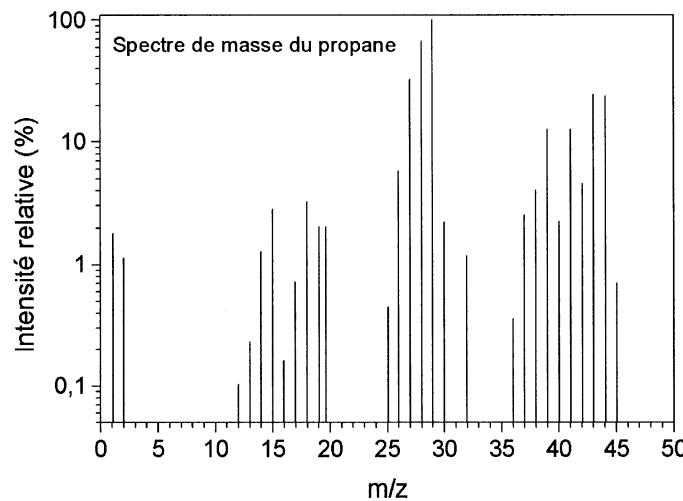


FIG. 4.1 Spectre de masse du propane introduit directement dans l'appareil spectrométrique.

La Fig. 4.1 présente donc trois régions clairement séparées avec des ions ayant 3 (C_3H_n), 2 (C_2H_n) et 1 (CH_n) atomes de carbone plus une région avec des ions H^+ et H_2^+ . Ce spectre va nous servir de référence pour comparer les spectres obtenus lorsque le propane a réagi avec les électrocatalyseurs à l'anode dans la pile à combustible.

Aussi, le Tableau 4.1 présente les valeurs de masse moléculaire de plusieurs ions⁹⁶ reliés à la fragmentation des molécules de propane. L'attribution des signaux dans les spectres de masse obtenus lors de l'oxydation du propane dans la pile sera basée sur ces valeurs.

TAB. 4.1 Masse moléculaire de différents ions.

| Ion | Masse moléculaire | Ion | Masse moléculaire |
|------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| CH_2^+ | 14.0157 | CO^+ | 27.9949 |
| CH_4^+ | 16.0313 | C_2H_4^+ | 28.0313 |
| OH^+ | 17.0027 | CO_2^+ | 43.9898 |
| H_2O^+ | 18.0106 | C_3H_8^+ | 44.0626 |

4.2 Spectres de masse du propane oxydé par le Pt

Une analyse moléculaire en temps réel du gaz à la sortie de la pile est faite à l'aide de l'appareil spectrométrique. La pile est basée sur une anode de Pt. La membrane polymérique est le Nafion® 117. Une cathode de Pt complète l'AEME. Du propane est alimenté dans la chambre anodique tandis que de l'oxygène est introduit du côté cathodique. La pile fonctionne sous un rapport RP=1 à 80°C. La température des humidificateurs a été fixée à 95°C et 90°C pour le propane et l'oxygène respectivement.

Les Figs. 4.2 et 4.3 montrent les spectres du gaz échappant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée ou bien travaille à circuit ouvert. On observe des différences entre les spectres des Figs. 4.2 et 4.3 et le spectre du propane introduit directement dans le spectromètre (spectre-échantillon, Fig. 4.1). Tout d'abord, plusieurs pics observés pour le propane n'apparaissent pas dans les spectres lors d'une polarisation de la pile à 100 mV et 500 mV. Aussi, l'intensité relative des ions CH_n augmente aux dépens des ions C_3H_n pour le même intervalle de polarisation révélant la prédominance des clivages C—C des molécules de propane. Dans cet intervalle de potentiel l'électrocatalyseur Pt semble favoriser la formation des ions CH_n comme CH_2^+ et CH_4^+ .

Quand la pile est polarisée entre 100 mV et 500 mV (Figs. 4.2 et 4.3) on distingue

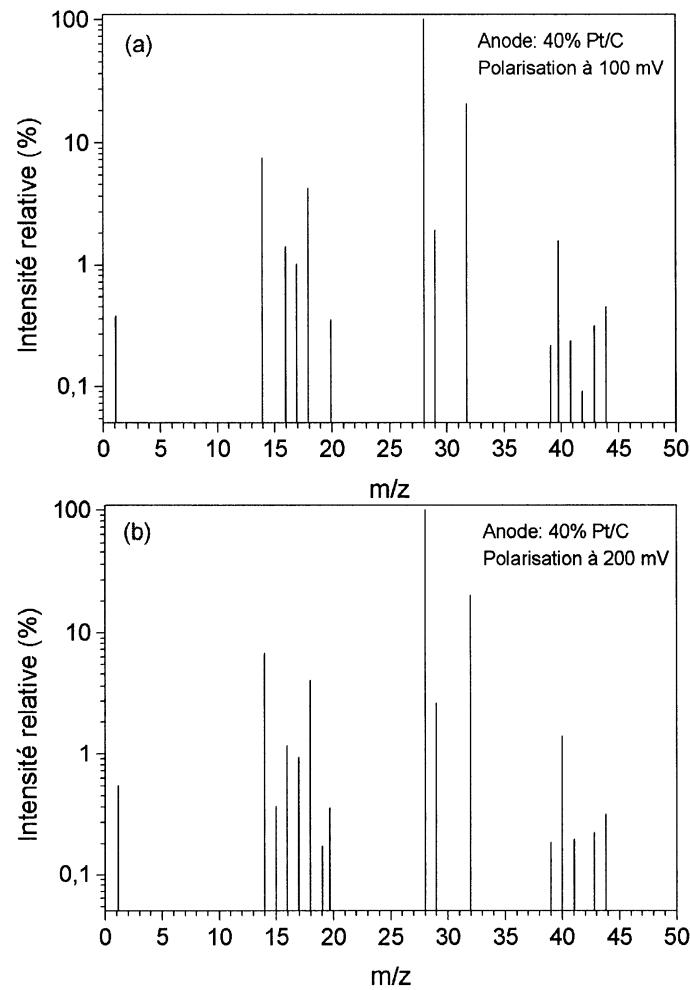


FIG. 4.2 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : Pt. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt.

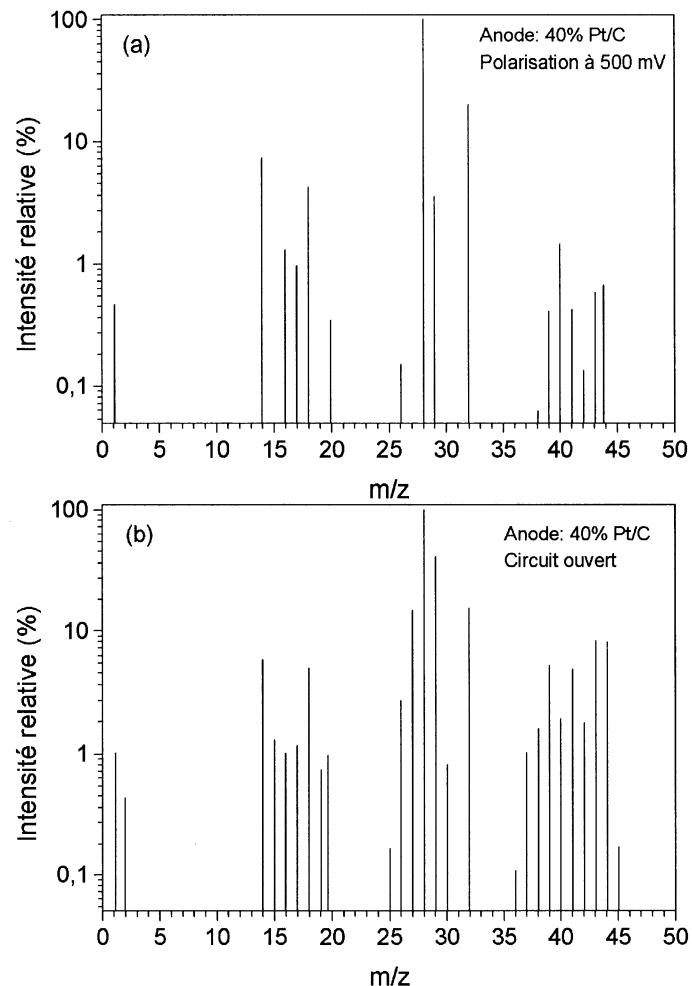


FIG. 4.3 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : Pt. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt.

plusieurs pics dans l'intervalle m/z 44-39 où le pic le plus intense est celui de C_3H_4^+ (m/z 40) indiquant une déshydrogénération des molécules du propane. Dans le même intervalle se trouve le pic correspondant à l'ion moléculaire à des m/z compris entre 43.81 et 43.88. Cette valeur est très proche de la valeur de masse moléculaire du CO_2^+ .⁹⁶ Ceci indique que l'un des produits de la réaction du propane dans la pile est très probablement le dioxyde de carbone, ce qui suggère une électrooxydation du C_3H_8 en CO_2 . En considérant la valeur m/z du ion moléculaire on peut conclure que deux ions pourraient contribuer à sa formation : très probablement CO_2^+ et C_3H_8^+ (voir valeurs m/z au Tableau 4.1).

Il est important de remarquer qu'il y a eu un déplacement du pic de base lors de la polarisation de la pile. En effet, après le passage du propane dans la pile le pic de base est maintenant à m/z 28 (Figs. 4.2 et 4.3) tandis que celui du spectre-échantillon est à m/z 29 (Fig. 4.1). Le fait que l'intensité relative du pic à m/z 28 ait augmenté est très important car cette masse moléculaire correspond à CO^+ . Ceci met en évidence la formation du monoxyde de carbone lors de la réaction catalytique du propane dans la pile. Deux ions pourraient contribuer à l'intensité du pic à m/z 28 : CO^+ et C_2H_4^+ (Tableau 4.1).

Finalement, le spectre quand la pile fonctionne à circuit ouvert (Fig. 4.3b) ressemble beaucoup au spectre-échantillon (Fig. 4.1) signalant que la réaction du propane est presque nulle sous cette condition d'opération.

4.3 Spectres de masse du propane oxydé par le PtRu

Les Figs. 4.4 et 4.5 présentent les spectres de masse du gaz propane échappant de la chambre anodique quand la pile a été polarisée ou fonctionne à circuit ouvert. La pile est basée sur une anode PtRu et une cathode Pt. La membrane polymérique est le Nafion® 117. La température d'opération de la pile est de 80°C avec RP=1.

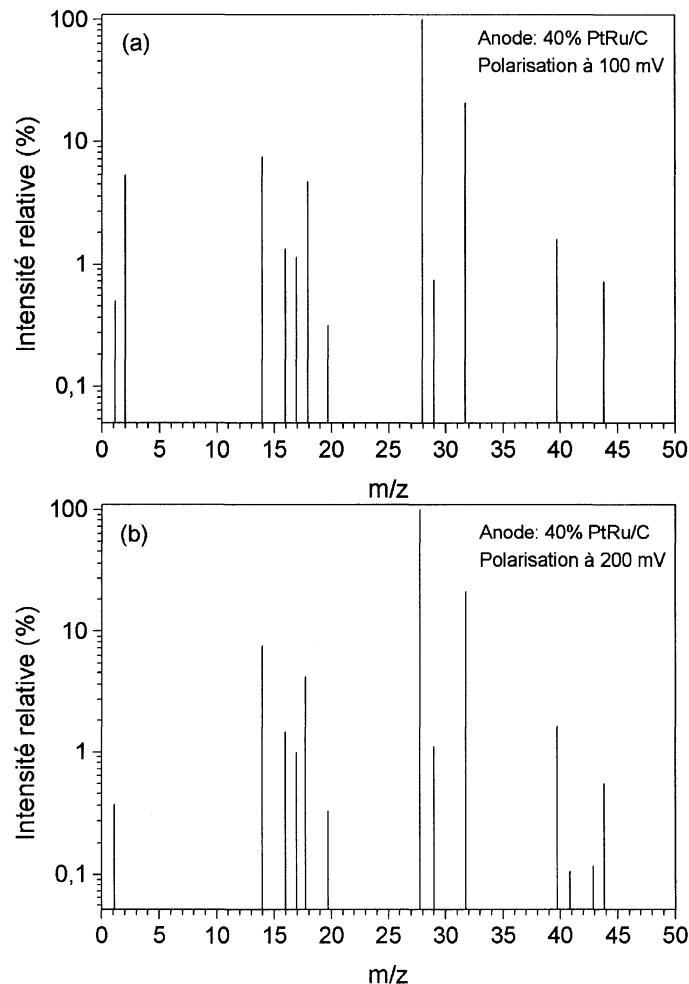


FIG. 4.4 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : PtRu. Membrane : Nafion® 117. Cathode : Pt.

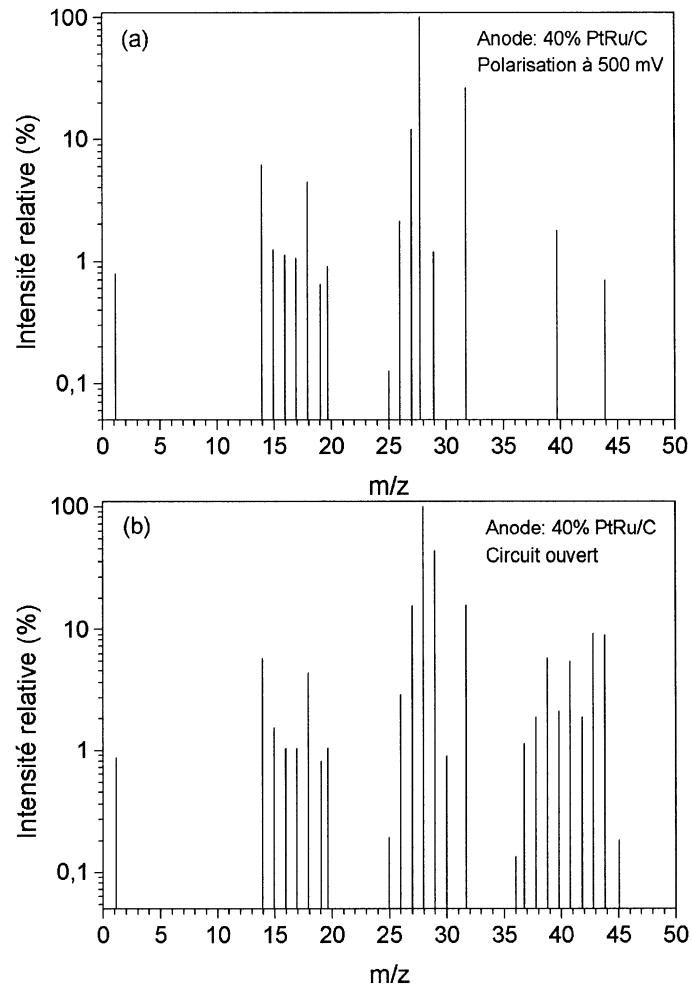


FIG. 4.5 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : PtRu. Membrane : Nafion[®] 117. Cathode : Pt.

Les spectres de masse avec le PtRu montrent les mêmes caractéristiques qu'avec l'anode Pt (Figs. 4.2 et 4.3), c'est-à-dire trois régions bien définies des ions C_3H_n , C_2H_n et CH_n . Néanmoins, dans la région m/z 44-40 pour le PtRu on observe moins de pics que dans le cas du Pt pour une polarisation de la pile entre 100 mV et 500 mV (Figs. 4.2 et 4.3). Cette différence indique que le propane réagit plus rapidement (réaction de déshydrogénéation) et plus complètement (moins des ions C_3H_n) sur le PtRu que sur le Pt. La moindre formation des ions C_3H_n signifie qu'il y a une diminution dans le nombre d'intermédiaires lors de la réaction du propane sur le PtRu.

Une fois que la pile est polarisée entre 100 mV et 500 mV les valeurs m/z des ions moléculaires (entre 43.81 et 43.88) se retrouvent très proches à la valeur m/z du dioxyde de carbone,⁹⁶ révélant la possible oxydation du C_3H_8 en CO_2 sur l'électrocatalyseur PtRu. Là-aussi, deux ions contribuent probablement à la formation de l'ion moléculaire : CO_2^+ et $C_3H_8^+$ (Tableau 4.1). Les valeurs m/z des pics de base pour le PtRu sont aussi à presque 28, exposant la présence du CO comme intermédiaire dans la réaction d'oxydation du propane sur PtRu à 80°C. Les ions CO^+ et $C_2H_4^+$ participent très probablement dans l'intégration de ces pics de base.

Les spectres montrés ci-dessus mettent en évidence le clivage des liaisons C—C des molécules du propane expliquant ainsi l'apparition des ions C_2H_n et CH_n . La réaction sur le PtRu favorise la formation des ions tels que CH_4^+ et CH_2^+ . Lorsque la pile fonctionne à circuit ouvert (Fig. 4.5b) le spectre ressemble au spectre-échantillon (Fig. 4.1), donc la réaction du propane sur le PtRu est presque nulle quand la pile n'est pas polarisée.

4.4 Spectres de masse du propane oxydé par le PtOx

Les spectres du propane échappant de la pile à base de l'anode PtOx et une cathode de Pt sont montrés dans les Figs. 4.6 et 4.7. Le Nafion® 117 est la membrane polymérique. La pile fonctionne sous un rapport RP=1 à 80°C.

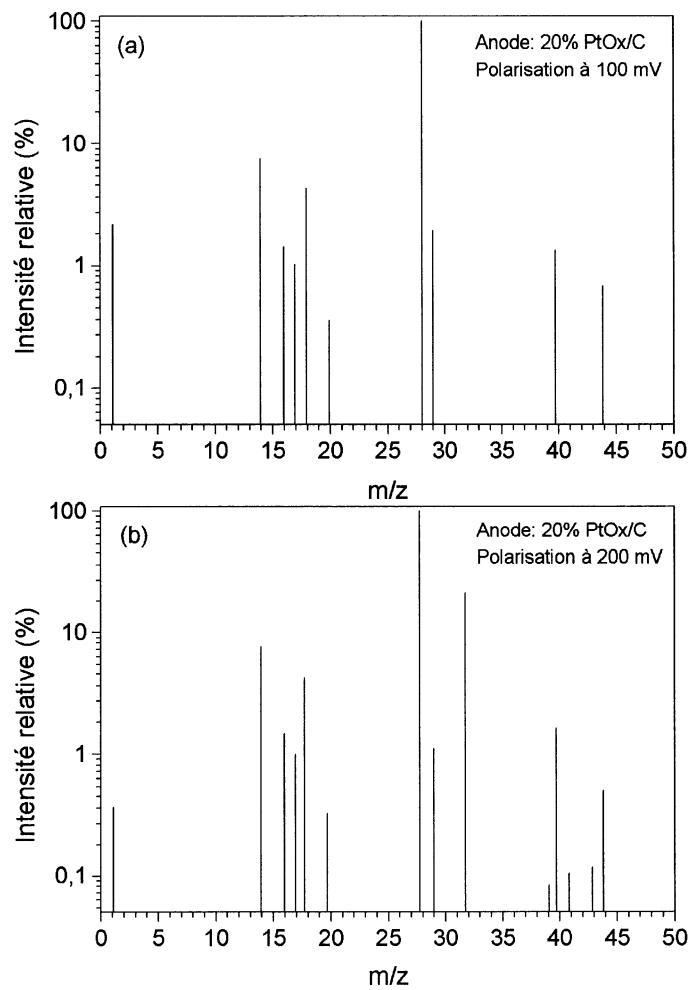


FIG. 4.6 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : PtOx. Cathode : Pt. Membrane : Nafion® 117.

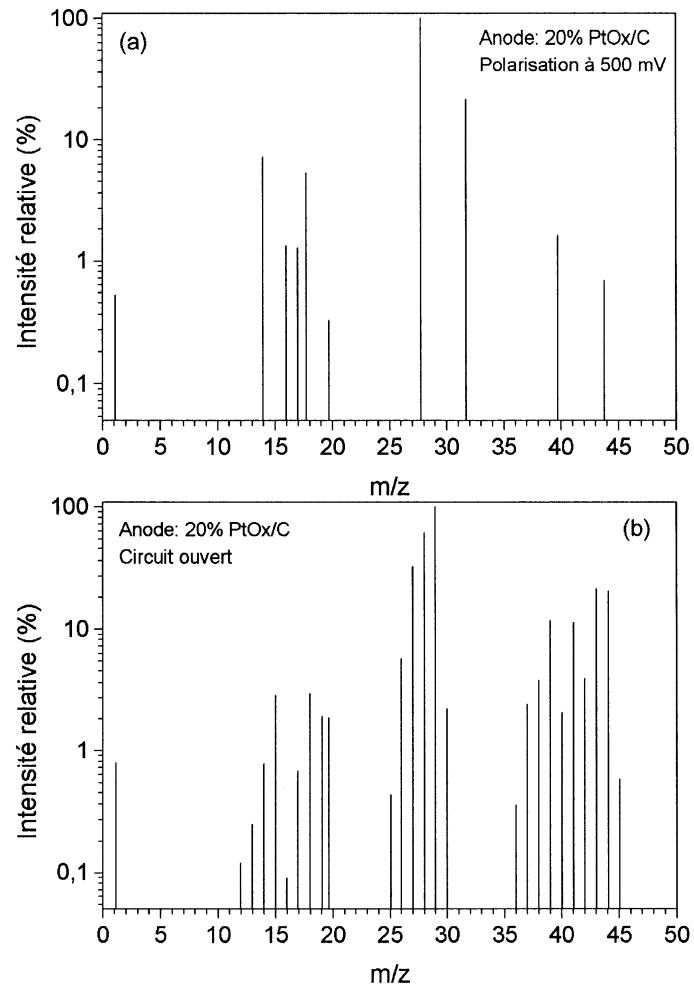


FIG. 4.7 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : PtO_x. Cathode : Pt. Membrane : Nafion® 117.

Les spectres pour le PtOx présentent des similarités avec ceux du Pt et du PtRu. Il y a la déshydrogénération du propane évidencée par l'apparition des ions C_3H_n ainsi que le clivage des liaisons C—C démontré par l'existence des ions C_2H_n et CH_n . Les pics dans l'intervalle m/z 44-40 quand la pile est polarisée entre 100 mV et 500 mV (Figs. 4.6 et 4.7) présentent des analogies avec les spectres de masse du PtRu (Figs. 4.4 et 4.5). Par exemple, une fois que la pile avec le PtOx est polarisée il y a des pics correspondant aux ions C_3H_n en un nombre inférieur à celui qui a été observé dans le cas du Pt (Figs. 4.2 et 4.3). Il semble que la réaction du propane sur le PtOx est aussi plus rapide et complète que sur le Pt, ce qui a été confirmé par la réduction dans le nombre d'ions C_3H_n .

Là-aussi les pics des ions moléculaires quand la pile est polarisée sont à des m/z compris entre 43.78 et 43.86. Ce sont des valeurs très proches à la valeur m/z du CO_2^+ (Tableau 4.1). Le pic de base est à m/z ~ 28 , la valeur m/z du CO^+ . Cela révèle que la réaction du propane sur l'électrocatalyseur PtOx inclut probablement une conversion du C_3H_8 en CO_2 . Cette réaction produit également du CO^+ et des ions CH_n (particulièrement CH_4^+ et CH_2^+) comme intermédiaires de réaction.

Finalement, lorsque la pile travaille à circuit ouvert (Fig. 4.7b) le spectre de masse ressemble lui aussi le spectre-échantillon (Fig. 4.1), une caractéristique montrée aussi par les électrocatalyseurs Pt et PtRu.

4.5 Spectres de masse du propane oxydé par le Pt + CrO₃

Les Figs. 4.8 et 4.9 montrent spectres de masse du gaz à la sortie de la chambre anodique lorsque la pile est basée sur l'anode Pt + CrO₃ et une cathode de Pt. Le

Nafion® 117 est la membrane polymérique. La pile fonctionne sous RP=1 à 80°C. RP=1.

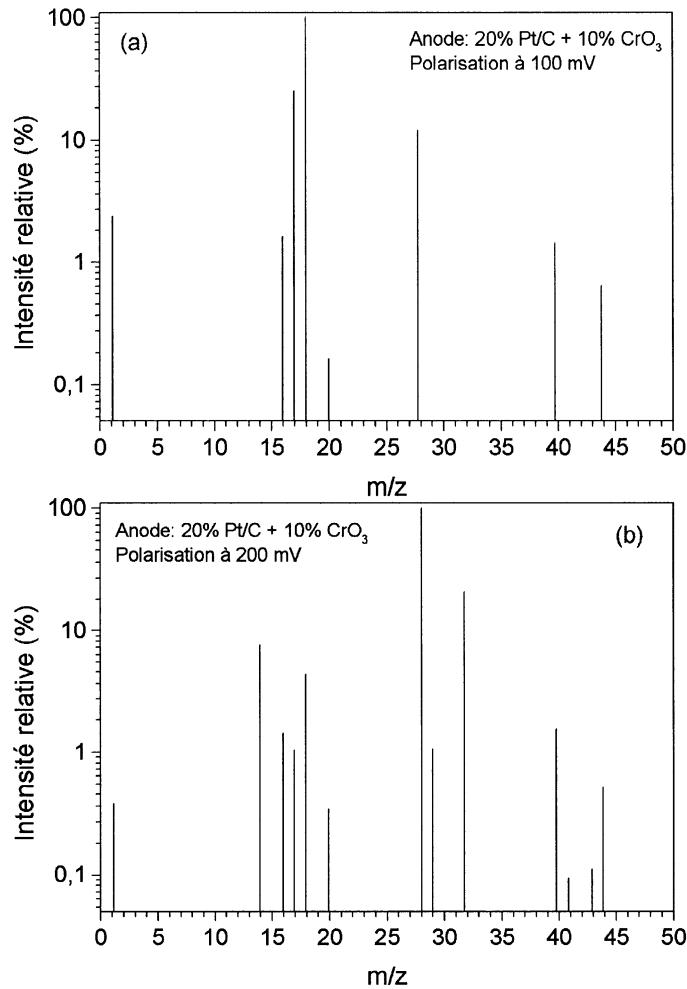


FIG. 4.8 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 100 mV ; (b) 200 mV. Anode : Pt + CrO₃. Cathode : Pt. Membrane : Nafion® 117.

On observe que les spectres présentent les trois régions caractéristiques de l'oxydation du propane dans la pile. Les ions produits sur le Pt/C + CrO₃ lors de la déshydrogénération des molécules du propane quand la pile est polarisée entre 100 mV et 500 mV (valeurs m/z dans l'intervalle 44-40) sont moins nombreux que les ions produits

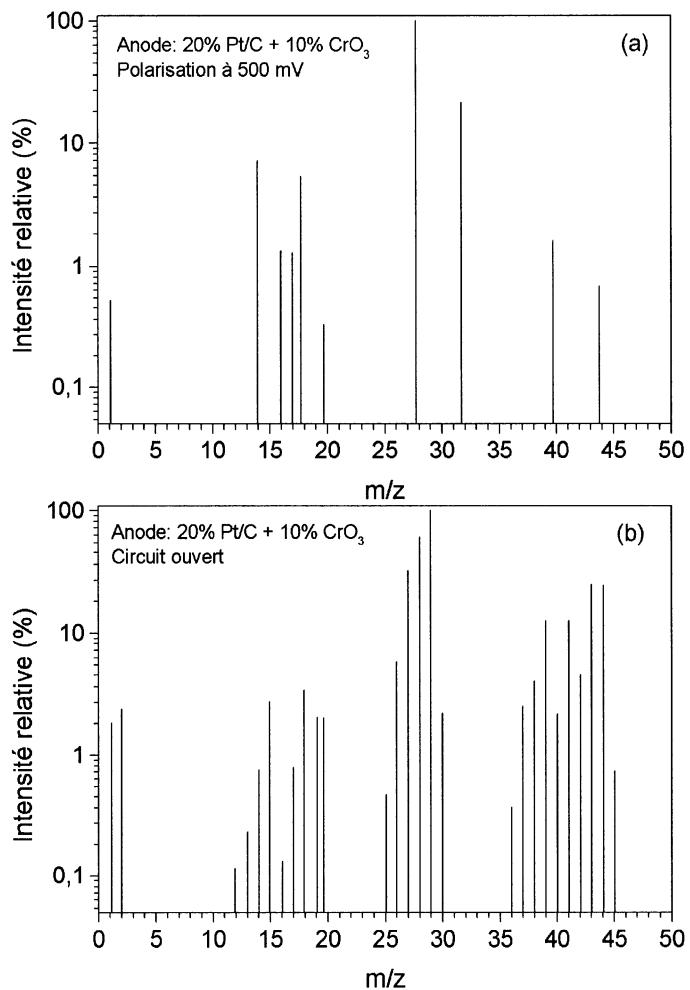


FIG. 4.9 Spectres de masse du gaz sortant de la chambre anodique lorsque la pile a été polarisée. (a) 500 mV ; (b) circuit ouvert. Anode : Pt + CrO₃. Cathode : Pt. Membrane : Nafion® 117.

sur le Pt (Figs. 4.2 et 4.3). La réaction du propane sur le Pt/C + CrO₃ génère des ions moléculaires à des valeurs m/z dans l'intervalle 43.75 et 43.84, suggérant encore une fois la formation du CO₂ comme produit de réaction du propane dans la pile à 80°C.

Le clivage des liaisons C—C quand la pile est polarisée entre 100 mV et 500 mV est aussi évidencé par l'augmentation dans l'intensité relative des ions C₂H_{*n*} et CH_{*n*} aux dépens des ions C₃H_{*n*} (Figs. 4.8 et 4.9).

Une différence importante avec le Pt/C + CrO₃ concerne le pic de base lorsque la pile est polarisée à 100 mV (Fig. 4.8a). Pour les autres matériaux présentés ici le pic de base est toujours autour des valeurs m/z 28. Dans le cas du Pt/C + CrO₃ le pic de base se situe à m/z 17.97 proche à la valeur m/z du H₂O⁺ (Tableau 4.1). L'intensité du pic de base est suivie par l'intensité du pic à m/z 16.97, près du m/z correspondant au OH⁺. Les ions H₂O⁺ et OH⁺ sont toujours présents dans les spectres de masse de l'oxydation du propane montrés en ce chapitre mais ils ne sont pas les pics prédominants. L'intensité de ces ions dans la Fig. 4.8a peut s'expliquer par un excédent d'eau acheminé par le propane dans la chambre anodique après qu'il est passé par l'humidificateur.

Les pics de base pour le Pt/C + CrO₃ lorsque la pile est polarisée à 200 mV et 500 mV sont à m/z 28, c'est-à-dire la valeur m/z de CO⁺ et C₂H₄⁺ (Tableau 4.1). Comme dans les cas précédents il est probable que ces ions contribuent à la formation du pic à m/z 28.

Finalement, lorsque la pile fonctionne à circuit ouvert avec le Pt/C + CrO₃ (Fig. 4.9b) le spectre est similaire au spectre-échantillon (Fig. 4.1).

4.6 Intensités relatives des ions lors de l'oxydation du propane sur catalyseurs à base de Pt

Les spectres présentés ci-dessus révèlent l'intensité relative des ions lors de l'oxydation du propane dans la pile. Cette intensité a été calculée par rapport à l'intensité du pic de base (le pic le plus intense dans chaque spectre). Ainsi le pic de base reçoit une valeur arbitraire de 100% qui sert de référence pour obtenir les intensités relatives des autres ions.

La Fig. 4.10 montre l'intensité relative de quelques ions sélectionnés. Ces données sont obtenues des spectres de masse pour chaque catalyseur selon le potentiel de polarisation de la pile (100 mV, 200 mV, 500 mV et circuit ouvert). Également, les intensités relatives des ions lors de la fragmentation du propane sans être passé par la pile (données de la Fig. 4.1) sont présentées dans la Fig. 4.10.

Les données nous confirment que quand le propane passe par la chambre anodique une réaction à lieu, ce qui change l'intensité relative des ions. Il est clair que la réaction du propane sur les catalyseurs à l'anode favorise la formation des ions CH_2^+ et CH_4^+ . Ceci est confirmé par l'augmentation dans l'intensité relative de ces ions. En effet, les pics de CH_2^+ et CH_4^+ sont plus intenses lorsque la pile est polarisée, comparé à leurs intensités quand la pile fonctionne à circuit ouvert ou quand le propane ne passe pas par la pile.

| Ion | Intensité relative du ion (% du pic de base) | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|------|------|-------|------------|------|------|-------|------------|------|------|-------|---------------------------------|------|------|-------|-------------------------------|
| | 40% Pt/C | | | | 40% PtRu/C | | | | 20% PtOx/C | | | | 20% Pt/C + 10% CrO ₃ | | | | C ₃ H ₈ |
| | 100 | 200 | 500 | ocv | 100 | 200 | 500 | ocv | 100 | 200 | 500 | ocv | 100 | 200 | 500 | ocv | |
| H ⁺ | 0.38 | 0.54 | 0.46 | 1.02 | 0.49 | 0.36 | 0.78 | 0.86 | 2.15 | 0.36 | 0.52 | 0.79 | 2.37 | 0.38 | 0.51 | 1.84 | 1.80 |
| H ₂ | - | - | - | 0.43 | 5.44 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.40 | 1.12 |
| CH ₂ | 7.54 | 6.71 | 7.40 | 5.85 | 7.60 | 7.60 | 6.13 | 5.72 | 7.54 | 7.60 | 7.25 | 0.77 | - | 7.57 | 7.24 | 0.752 | 1.27 |
| CH ₃ | - | 0.36 | - | 1.30 | - | - | 1.25 | 1.54 | - | - | - | 2.83 | - | - | - | 2.74 | 2.79 |
| CH ₄ | 1.41 | 1.16 | 1.30 | 1.01 | 1.32 | 1.46 | 1.12 | 1.03 | 1.41 | 1.46 | 1.33 | 0.08 | 1.60 | 1.40 | 1.33 | 0.13 | 0.16 |
| OH | 1.01 | 0.92 | 0.96 | 1.16 | 1.13 | 0.98 | 1.05 | 1.04 | 1.01 | 0.98 | 1.27 | 0.67 | 24.79 | 1.03 | 1.27 | 0.79 | 0.71 |
| H ₂ O | 4.28 | 4.03 | 4.21 | 4.92 | 4.80 | 4.21 | 4.43 | 4.39 | 4.28 | 4.21 | 5.36 | 2.94 | 100 | 4.35 | 5.35 | 3.42 | 3.21 |
| CO/C ₂ H ₄ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 60.94 | 12 | 100 | 100 | 60.84 | 67.12 |
| C ₂ H ₅ | 1.93 | 2.63 | 3.56 | 40.82 | 0.73 | 1.11 | 1.19 | 43.90 | 1.93 | 1.11 | - | 100 | - | 1.06 | - | 100 | 100 |
| C ₃ H ₃ | 0.21 | 0.18 | 0.41 | 5.17 | - | - | - | 5.80 | - | 0.08 | - | 11.73 | - | - | - | 12.55 | 12.55 |
| C ₃ H ₄ | 1.55 | 1.38 | 1.43 | 1.91 | 1.58 | 1.61 | 1.78 | 2.10 | 1.33 | 1.61 | 1.61 | 2.03 | 1.42 | 1.52 | 1.61 | 2.16 | 2.23 |
| C ₃ H ₅ | 0.24 | 0.19 | 0.42 | 4.87 | - | 0.10 | - | 5.40 | - | 0.10 | - | 11.34 | - | 0.09 | - | 12.65 | 12.66 |
| C ₃ H ₆ | 0.09 | 0.05 | 0.13 | 1.77 | - | - | - | 1.86 | - | - | - | 3.94 | - | - | - | 4.56 | 4.52 |
| C ₃ H ₇ | 0.31 | 0.22 | 0.58 | 8.31 | - | 0.11 | - | 9.22 | - | 0.11 | - | 21.09 | - | 0.11 | - | 24.86 | 24.46 |
| CO ₂ / C ₃ H ₈ | 0.31 | 0.45 | 0.67 | 8.12 | 0.54 | 0.69 | 0.71 | 9.01 | 0.50 | 0.68 | 0.69 | 20.34 | 0.51 | 0.64 | 0.68 | 24.54 | 24.00 |

FIG. 4.10 Intensités relatives (% du pic de base) des ions sélectionnés après le passage du propane dans la pile : influence du catalyseur et du potentiel de polarisation de la pile (100 mV, 200 mV, 500 mV et circuit ouvert). L'intensité relative des ions générés lors de la fragmentation du propane sans avoir passé par la pile est aussi présentée.

Le changement du pic de base est aussi montré dans la Fig. 4.10. En effet, le pic de base lorsque le propane est passé par la pile se situe à m/z 28 (ions CO⁺ et C₂H₄⁺) tandis que le pic de base pour le spectre-échantillon est à m/z 29 (ion C₂H₅⁺). Un pic de base à m/z 29 est aussi observé lorsque la pile est basée sur PtOx et fonctionne à circuit ouvert. Également, quand la pile est basée sur Pt + CrO₃ et fonctionne à 100 mV et circuit ouvert le pic de base est à m/z 29. La position du pic de base à m/z 28 lorsque la pile est polarisée révèle que la réaction du propane dans la pile produit des intermédiaires de réaction comme le CO⁺ et C₂H₄⁺. Donc, le mécanisme de réaction du propane sur des catalyseurs à base de Pt englobe des étapes similaires à celles qui ont été proposées pour le méthanol,^{36,93,94} dont la formation du CO.

D'autre part, on observe que l'intensité du pic à m/z 44 (ions CO_2^+ et/ou C_3H_8^+) est moins forte lorsque la pile est polarisée que quand la pile se trouve à circuit ouvert ou quand le propane ne passe pas par la pile. Cette diminution dans l'intensité du pic à m/z 44 confirme que le propane réagit sur les catalyseurs à l'anode. La composition du gaz échappant de la chambre anodique a changé et cela influe sur l'intensité relative de l'ion moléculaire, indiquant la présence du dioxyde de carbone comme produit de réaction.

Finalement, il est évident que lorsque le propane réagit sur le Pt un grand nombre d'ions apparaissent comparés aux ions générés sur les autres catalyseurs. Ceci est plus clair en observant les ions présents dans l'intervalle m/z 43-39 (ions C_3H_7^+ jusqu'à C_3H_3^+) pour le Pt. Ces ions sont présents sur les autres catalyseurs seulement quand la pile opère à circuit ouvert (Fig. 4.10). On observe ces ions également quand le propane ne réagit pas dans la pile. Le fait que les ions présents sur le Pt soient plus nombreux influe définitivement sur le possible mécanisme de réaction du propane sur ce catalyseur.

Une interprétation de ces résultats est comme suit :

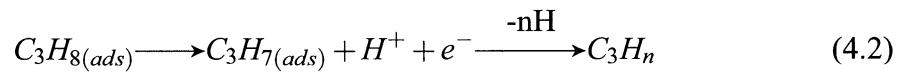
- (a) Lorsque la pile fonctionne à circuit ouvert les spectres du gaz propane ressemblent au spectre-échantillon (propane non passé par la pile). Il est évident que l'intensité du pic à m/z 44 est associé au ion C_3H_8^+ sous cette condition d'opération (circuit ouvert).
- (b) Contrairement, quand la pile est polarisée les spectres du gaz propane oxydé dans la pile sont très différents de celui du spectre-échantillon suggérant qu'une réaction catalytique a eu lieu dans la pile. Dans ce cas le pic de l'ion moléculaire est plus proche à la valeur m/z du CO_2^+ . Donc, il est très probable que le CO_2^+ contribue à l'apparition

du pic à m/z ~ 44 quand la pile est polarisée.

(c) Le propane passé par la pile réagit à la surface des catalyseurs (réactions d'adsorption, déshydrogénéation, clivage des liaisons, etc.) et produit des intermédiaires de réaction (CH_2 , CH_4 , CO_{ads} , C_2H_4 , etc.) mais il y a aussi une électrooxydation de l'alcane en CO_2 sur les catalyseurs anodiques.

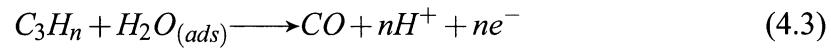
4.6.1 Mécanisme réactionnel du propane sur des électrocatalyseurs à base de Pt

Les résultats de spectrométrie de masse nous permettent de proposer des mécanismes de réaction simplifiés du propane sur les électrocatalyseurs à base de Pt testés dans la pile. Après adsorption les molécules de propane sont déshydrogénées, produisant une espèce contenant 3 atomes de carbone (C_3H_n) selon les réactions :

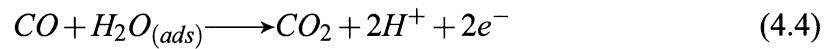


L'espèce C_3H_n réagit avec des molécules $\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$ à la surface du catalyseur générant

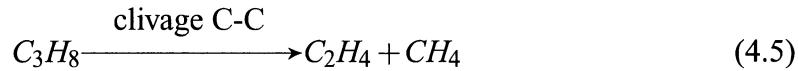
du CO :



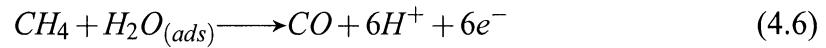
suivi par la production du CO₂ :



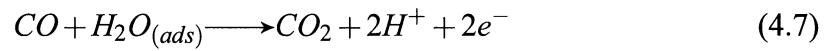
Lors de la réaction du propane il y a aussi le clivage des liaisons C—C, ce qui forme de l'éthylène et du méthane selon la réaction :



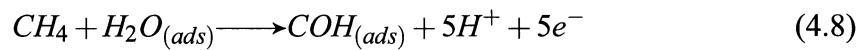
Le méthane et l'éthylène réagissent avec des molécules d'eau présentes à la surface pour produire du CO ou bien du CO₂. Dans le cas du méthane le CO se forme selon la réaction :



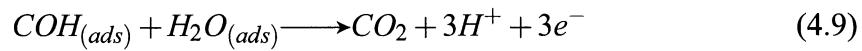
suivie par :



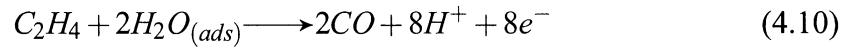
Il y a aussi une oxydation du méthane en CO₂ d'après les réactions¹²⁷ :



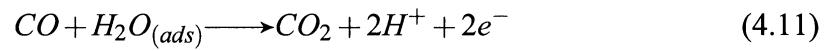
et



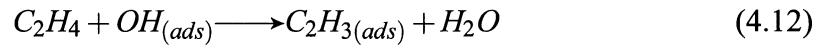
Dans le cas de l'éthylène il y a la formation du CO :



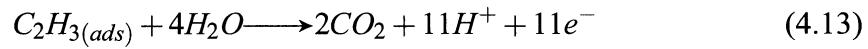
suivie par :



Également, du dioxyde de carbone est produit selon les réactions⁹⁹ :



et



Un schéma simplifié du mécanisme réactionnel du propane est montré à la Fig. 4.11.

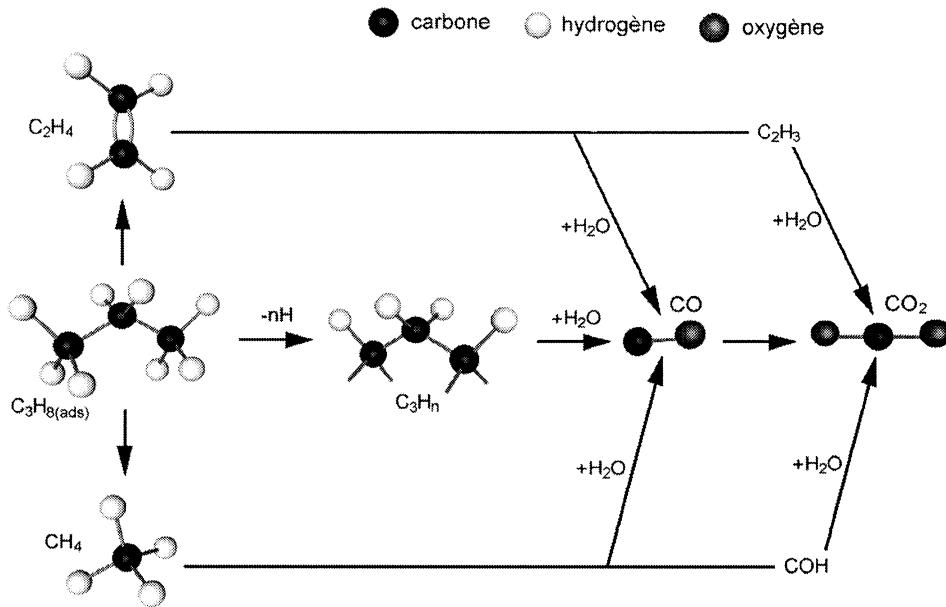


FIG. 4.11 Schéma simplifié du mécanisme de réaction du propane sur des électrodes à base de Pt. La présence des molécules H_2O à la surface est fondamentale pour l'oxydation des intermédiaires partiellement oxygénés comme le CO en CO_2 .

Tel qu'envisagé, l'oxydation des molécules de propane est très complexe. Le schéma dans la Fig. 4.11 nous présente un chemin réactionnel dans lequel plusieurs étapes sont nécessaires avant d'arriver à une oxydation totale du propane en CO_2 . Ce chemin comprend la formation des intermédiaires de réaction, dont le CO, l'éthylène et le méthane. Il y a aussi des intermédiaires formés lors du processus de déshydrogénéation des molécules de propane. Ces espèces sont plus nombreuses sur le catalyseur 40% Pt/C que sur les autres matériaux (40% PtRu/C, 20% PtOx/C et 20% Pt/C + 10% CrO_3). L'apparition de ces intermédiaires sur le Pt pourrait expliquer la performance plus faible de ce matériel pour l'oxydation du propane au sein de la pile à combustible.

4.7 Discussion

La spectrométrie de masse a été utilisée pour analyser le gaz échappant de la chambre anodique d'une pile à consommation directe de propane à 80°C. En général, les spectres du propane obtenus lors que la pile a été polarisée diffèrent du spectre quand le propane ne passe pas par la pile. Il a été confirmé que l'oxydation du propane sur des catalyseurs à base de platine suit plusieurs processus, dont l'adsorption, la déshydrogénéation et le clivage des liaisons C—C. La formation des intermédiaires comme le CH₄, le C₂H₄ et le CO a été aussi vérifiée. Tel qu'attendu, le mécanisme de réaction du propane est complexe et multiétapes. L'interprétation faite nous indique qu'au moins une partie du propane passé par la pile est oxydée totalement en CO₂.

Il a été démontré que les intermédiaires formés durant la déshydrogénéation du propane sont plus nombreux sur le Pt que sur les autres matériaux (PtRu, PtOx et Pt + CrO₃). Ces intermédiaires pourraient diminuer la capacité électrocatalytique du Pt pour l'oxydation du propane. D'autre part, la présence du CO empêche l'activité électrocatalytique de tous les matériaux utilisés.

En conclusion, le couplage des techniques spectrométriques et électrochimiques est un instrument très puissant qui peut aider à déterminer des mécanismes réactionnels des molécules organiques, ainsi qu'à identifier des matériaux qui possèdent une haute activité électrocatalytique.

CONCLUSION

La pile PEM à consommation directe de propane a été mise en opération pour la première fois. La température d'opération de la pile a été de 80°C. La pile à propane était basée sur des électrocatalyseurs à base de platine et une membrane de Nafion®. Des électrodes de composition 40% Pt/C, 40% PtRu/C (commerciales), 20% PtOx/C et 20% Pt/C + 10% CrO₃ (fabriquées dans notre laboratoire) ont été utilisés comme catalyseurs à l'anode dans la pile à propane.

Premièrement, des essais de polarisation ont été effectués dans une pile H₂/O₂ fonctionnant sous un rapport RP=1. Les courbes de polarisation ont indiqué que les anodes commerciales génèrent des densités de courant plus grandes que les anodes fabriquées au laboratoire à des faibles potentiels. Cependant, une analyse à des potentiels près du circuit ouvert a exposé des caractéristiques catalytiques intéressantes de nos anodes. Par exemple, l'anode basée sur le catalyseur PtOx a exhibé un potentiel à circuit ouvert plus faible que les autres anodes. Aussi, à un potentiel de la pile de 970 mV l'anode basée sur Pt + CrO₃ a présenté une densité de courant plus grande que le Pt et le PtRu.

Également, des paramètres cinétiques ont été déterminés à partir des pentes de Tafel. La densité de courant d'échange i_o calculée pour l'anode Pt + CrO₃ a été supérieure à celles obtenues pour les autres anodes indiquant une rapide réaction d'électrooxydation de l'hydrogène sur ce catalyseur. Aussi, l'activité massique A_g (le taux de réaction par rapport à la masse du platine dans l'électrode) de chaque assemblage EME a été estimé à l'aide de l'équation $A_g = I_{900}/m_{Pt}$. Ainsi, le Pt + CrO₃ a présenté l'activité massique la plus grande, suivi par le PtRu. La différence du comportement à des courants élevés

entre les anodes commerciales et les nôtres a été attribuée à l'épaisseur de la couche catalytique et à la dispersion de la suspension étalée sur ces dernières, ce qui pourrait avoir incrémenté les résistances internes en diminuant leur performance.

Les électrocatalyseurs ont été analysés par diffraction de rayons-X (DRX) et microscopie électronique par transmission (MET). Tous les électrocatalyseurs ont montré une structure polycristalline sauf le PtOx qui a exhibé une structure amorphe. Le catalyseur Pt + CrO₃ a présenté un patron de diffraction presque identique à celui du Pt, révélant qu'il n'a pas eu un changement dans la structure du Pt lors de l'addition de l'oxyde de chrome. La taille moyenne des particules *d* et la surface catalytique *SA* ont été calculées par DRX et MET. L'électrocatalyseur PtRu a présenté la taille *d* la plus petite et conséquemment la surface catalytique la plus grande. Contrairement, l'électrocatalyseur Pt a exhibé les valeurs de *d* et *SA* les plus faibles.

Les essais effectués dans la pile C₃H₈/O₂ à 80°C travaillant sous plusieurs rapports RP (1, 2, 3 et 1.5) ont déterminé que l'électrocatalyseur PtOx possède une activité électrocatalytique plus importante que les autres matériaux pour l'oxydation directe du propane sous la plus part des conditions d'opération. L'activité électrocatalytique du PtOx est suivi par celle du Pt + CrO₃ sous des valeurs RP=1, 2 et 3. Seulement sous un rapport RP=1.5 le PtRu exhibe une activité plus élevée que les anodes fabriquées au laboratoire. Par contre, le Pt a montré l'activité électrocatalytique la plus faible pour l'oxydation du propane sous toutes les conditions d'opération de la pile. La meilleure performance de la pile à consommation directe de propane a été obtenue avec RP=2. Les résultats obtenus de la pile C₃H₈/O₂ ont montré que même à une température de 80°C il est possible d'oxyder la molécule organique.

Il y a apparemment une contradiction entre la surface catalytique des électrocatalyseurs à l'anode et les caractéristiques densité de courant *vs.* potentiel de la pile. En effet, les postulats sur l'activité électrocatalytique des matériaux en piles à combustible indiquent qu'un matériel avec une surface active plus grande possède une activité plus élevée. Donc, ça serait le PtRu ($d=1.68$ nm, $SA=195.26\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ par MET) qui devrait exhiber une électroactivité beaucoup plus élevée que les autres matériaux durant l'oxydation du propane. Néanmoins, c'est le PtOx ($d=2.80$ nm, $SA=100.13\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ par MET) qui donne les meilleures performances suivi par le Pt + CrO₃ ($d=2.25$ nm, $SA=136.47\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ par MET). Il y a cependant deux éléments qu'on doit considérer à cette égard : a) La surface catalytique SA n'est pas identique à la surface électrochimiquement active SEA des catalyseurs. Dans le premier cas on considère que toute la surface de la particule participe dans la réaction, tandis que expérimentalement seulement une partie de cette surface contribue à la réaction électrochimique. Donc $SEA < SA$. b) Il faut tenir compte aussi que chaque électrocatalyseur a une activité intrinsèque qui est indépendante de la surface. La SEA peut se calculer en utilisant la technique d'adsorption du CO et voltampérométrie cyclique. De cette façon, on pourrait obtenir d'information importante sur l'activité électrocatalytique de ces matériaux.

Les résultats ici obtenus ont montré que plusieurs éléments influencent l'activité électrocatalytique des matériaux utilisés en piles à combustible et non seulement leur surface catalytique. Cette activité électrocatalytique ne serait pas liée à l'augmentation de la surface catalytique mesurée par microscopie en transmission et diffraction de rayons X mais probablement à des propriétés synergétiques de ces catalyseurs pour cette réaction. Il est donc nécessaire de considérer :

- 1) La réaction d'électrooxydation du propane englobe multiples étapes pour avoir une conversion complète en CO₂.

- 2) Le mécanisme réactionnel est influencé par la composition du catalyseur.
- 3) Les risques de n'avoir que des oxydations partielles augmentent quand les réactions électrochimiques deviennent plus complexes.
- 4) Les espèces intermédiaires et les sous-produits de réaction sont plus nombreux lorsque la molécule à oxyder est plus grande incrémentant les risques de surfaces catalytiques empoisonnées ou couvertes par des spécimens inertes.

Ainsi, l'activité électrocatalytique montrée par le PtOx dans la pile à propane doit être analysée en considérant les points mentionnés ci-dessus. La conversion du propane en CO₂ comprend l'adsorption de l'alcane, déshydrogénéation de l'espèce adsorbée, clivage des liaisons C—C, formation des intermédiaires partiellement oxydées, interaction avec des molécules d'eau à la surface et oxydation des intermédiaires en CO₂. Il est très probable que le PtOx soit capable d'accélérer une ou plusieurs étapes dans le mécanisme réactionnel du propane. De cette façon, ce catalyseur génère des densités de courant plus grandes que le PtRu même avec une surface plus faible. Cette conclusion est égale pour le Pt + CrO₃, lequel présente aussi une activité élevée pour l'électrooxydation du propane. Il est également probable que les matériaux PtRu et Pt deviennent plus rapidement empoisonnés par des espèces formées lors de la réaction d'oxydation du propane.

Les études par spectrométrie de masse *en temps réel* ont établi qu'une réaction a eu lieu dans la pile à propane quand celle-ci a été polarisée. Plusieurs intermédiaires de réaction ont été identifiés. Les spectres de masse ont confirmé l'adsorption des molécules de propane ainsi que la déshydrogénéation du produit adsorbé formant des espèces avec trois atomes de carbone (C₃H_n). Le clivage des liaisons C—C a été aussi confirmé. Ce clivage provoque la formation des espèces tels que le CH₄ et le C₂H₄. L'interprétation des spectres de masse suppose la production du CO lorsque le propane est oxydé dans la

pile. Les molécules de CH₄, C₂H₄ et CO réagissent postérieurement avec des molécules d'eau à la surface de l'électrode. Ainsi, l'oxydation totale d'au moins une partie des molécules de propane en CO₂ est envisagée dans le mécanisme de réaction du propane proposé sur des électrodes à base de platine.

Aussi, il a été montré que lorsque le propane est oxydé sur le Pt les ions qui apparaissent sont plus nombreux comparés aux ions générés sur les autres catalyseurs. Ceci est beaucoup plus clair en examinant les ions présents dans l'intervalle m/z 43-39 (ions C₃H₇⁺ jusqu'à C₃H₃⁺) pour le Pt. Ces ions sont présents sur les autres catalyseurs seulement quand la pile travaille à circuit ouvert. Nous avons trouvé ces ions également après l'étude du propane sans avoir passé dans la pile. Le fait que les ions présents sur le catalyseur Pt soient plus nombreux définitivement influe sur le mécanisme de réaction du propane et donc sur l'activité catalytique de ce matériel pour l'oxydation de la molécule organique.

En guise de résumé, il est possible de conclure que la pile PEM à consommation directe du propane à 80°C a été mis en opération pour la première fois. L'activité électrocatalytique des matériaux à l'anode pour l'oxydation directe du propane a été déterminée dans un ordre descendant 20% PtOx/C > 20% Pt/C + 10% CrO₃ > 40% PtRu/C > 40% Pt/C. La technique de spectrométrie de masse couplée à la pile PEM a démontrée être un instrument très puissant qui peut aider à déterminer des mécanismes réactionnels des combustibles utilisés en piles à combustible. L'interprétation des résultats indique qu'au moins une partie des molécules de propane est oxydée totalement en CO₂.

RÉFÉRENCES

- [1] 2000 Annual Progress Report. Transportation Fuel Cell Power Systems. Rapport technique, U.S. Department of Energy, 2000.
- [2] S. THOMAS et M. ZALBOWITZ. Fuel Cells. Green Power. Rapport technique, Los Alamos National Laboratory, 1999.
- [3] A. J. APPLEBY. *Pour la Science*, (263), 38, 1999.
- [4] A.S. ARICÒ, S. SRINIVASAN et V. ANTONUCCI. DMFCs : From Fundamental Aspects to Technology development. *Fuel Cells*, 1, 133, 2001.
- [5] Dans O. Savadogo, (éditeur) : *Ext. Abst. 4th. Int. Symp. on New Materials for Electrochemical Systems*, Chapitre 5, pp. 369–409, Montréal, 2001. Éditions de l’École Polytechnique de Montréal.
- [6] Dans O. Savadogo, (éditeur) : *Ext. Abst. 3rd. Int. Symp. on New Materials for Electrochemical Systems*, Chapitre 4, pp. 121–145, Montréal, 1999. Éditions de l’École Polytechnique de Montréal.
- [7] Dans O. Savadogo and P.R. Roberge, (éditeurs) : *Proc. of the 2nd. Int. Symp. on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Chapitre 6, pp. 477–548, Montréal, 1997. Éditions de l’École Polytechnique de Montréal.
- [8] W.T. GRUBB et L.W. NIEDRACH. A High Performance Saturated Hydrocarbon Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1086, 1963.
- [9] W.T. GRUBB et C.J. MICHALSKE. Electrochemical Oxydation of Methane in Phosphoric Acid Fuel Cells at 150°C. *Nature*, 201, 287, 1964.
- [10] W.T. GRUBB. High-performance Propane Fuel Cells. *Nature*, 201, 699, 1964.
- [11] W.T. GRUBB et C.J. MICHALSKE. A High Performance Propane Fuel Cell Operating in the Temperature Range of 150°-200°C. *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1015, 1964.

- [12] E.J. CAIRNS. High Performance Hydrocarbon Fuel Cells with Fluoride Electrolytes. *Nature*, 210, 161, 1966.
- [13] E.J. CAIRNS. Hydrocarbon Fuel Cells with Fluoride Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1200, 1966.
- [14] E.J. CAIRNS et E.J. MCINERNEY. High Activity Electrocatalysts for the Direct Anodic Oxidation of Saturated Hydrocarbons. *J. Electrochem. Soc.*, 114, 980, 1967.
- [15] E.J. CAIRNS et J. PAYNTER. Electrocatalysts for the Direct Electrochemical Oxidation of n-Octane in Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1218, 1968.
- [16] M. STOUKIDES. Electrochemical Studies of Methane Activation. *J. Appl. Electrochem.*, 25, 899, 1995.
- [17] L.W. NIEDRACH, S. GILMAN et I. WEINSTOCK. Studies of Hydrocarbon Fuel Cell Anodes by the Multipulse Potentiodynamic Method. I. Behavior of Ethane on Conducting-Porous-Teflon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1161, 1965.
- [18] L.W. NIEDRACH. Studies of Hydrocarbon Fuel Cell Anodes by the Multipulse Potentiodynamic Method. II. Behavior of Methane on Conducting-Porous-Teflon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 113, 645, 1966.
- [19] L.W. NIEDRACH et M. TOCHNER. Studies of Hydrocarbon Fuel Cell Anodes by the Multipulse Potentiodynamic Method. III. Behavior of Saturated Hydrocarbons on Conducting-Porous-Teflon Electrodes with Phosphoric Acid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 114, 17, 1967.
- [20] E.J. CAIRNS et A.M. BREITENSTEIN. The Kinetics of Propane Adsorption on Platinum in Hydrofluoric Acid. *J. Electrochem. Soc.*, 114, 764, 1967.
- [21] E.J. CAIRNS, A.M. BREITENSTEIN et A.J. SCARPELLINO. The Kinetics of Adsorption, Surface Reaction, and Electrochemical Oxidation of Propane on Platinum in Hydrofluoric Acid. *J. Electrochem. Soc.*, 115, 569, 1968.

- [22] A.A. ADAMS et H.J. BARGER. A New Electrolyte for Hydrocarbon Air Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 121, 987, 1974.
- [23] S.Y. HSIEH et K.M. CHEN. Anodic Oxidation of Methane. *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1171, 1977.
- [24] A.A. ADAMS et R.T. FOLEY. The Electrochemical Behavior of Low Molecular Weight Hydrocarbons in Trifluoromethanesulfonic Acid monohydrate. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 775, 1979.
- [25] J.A. SHROPSHIRE et H.H. HOROWITZ. Adsorption and Electrooxidation of Butane on Platinum Black in H_2SO_4 . *J. Electrochem. Soc.*, 113, 490, 1966.
- [26] S.B. BRUMMER et M.J. TURNER. Oxidation and Adsorption of Hydrocarbons on Noble Metals Electrodes. III. CH-type and O-type Intermediates During the Oxidative Adsorption of Propane on Platinum. *J. Phys. Chem.*, 71, 2825, 1967.
- [27] S.B. BRUMMER et M.J. TURNER. The Adsorption and Oxidation of Hydrocarbons on Noble Metals Electrodes. IV. n-Hexane on Smooth Platinum at 130°C. *J. Phys. Chem.*, 71, 3494, 1967.
- [28] S.B. BRUMMER et M.J. TURNER. The Adsorption and Oxidation of Hydrocarbons on Noble Metals Electrodes. V. Relation of Reduced Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem.*, 71, 3902, 1967.
- [29] A.H. TAYLOR et S.B. BRUMMER. The Adsorption and Oxidation of Hydrocarbons on Noble Metals Electrodes. VII. Oxidative Adsorption of Methane on Platinum Electrodes. *J. Phys. Chem.*, 72, 2856, 1968.
- [30] E. LUKSHA et E.Y. WEISSMAN. Electrochemical Oxidation of Multicomponent Hydrocarbon Fuels. I. Studies with n-Octane Based Fuels Containing Aromatic, Olefinic, and Naphthenic Components. *J. Electrochem. Soc.*, 116, 118, 1969.
- [31] J.O'M. BOCKRIS, E. GILEADI et G.E. STONER. The Anodic Oxidation of Saturated Hydrocarbons. A Mechanistic Study. *J. Phys. Chem.*, 73, 427, 1969.

- [32] A.H. TAYLOR et S.B. BRUMMER. The Adsorption and Oxidation of Hydrocarbons on Noble Metals Electrodes. VIII. Composition of Adsorbed CH₄ and Rate-Limiting Step in the Overall CH₄ and CO₂ Reaction. *J. Phys. Chem.*, 73, 2397, 1969.
- [33] G. ARONOWITZ et R.J. FLANNERY. Adsorption and Oxidation of Ethane, n-Butane and n-Octane on Platinum Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 116, 938, 1969.
- [34] H.A. LIEBHAFSKY et E.J. CAIRNS. *Fuel Cells and Fuel Batteries*, Chapitre 11. John Wiley and Sons, Inc., 1968.
- [35] E.J. CAIRNS. The Anodic Oxydation of Hydrocarbons. Dans P. Delahay and Ch. W. Tobias, (éditeurs) : *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 8, pp. 337–392. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.
- [36] Alexandre LIMA. *Catalyseurs Plurimétalliques pour l'Électro-Oxydation du Méthanol dans une Pile à Combustible*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 2000.
- [37] H.J. BARGER et M.L. SAVITS. Chemical Identification of Adsorbed Species in Fuel Cell Reactions. I. Propane Oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, 115, 686, 1968.
- [38] A.J. APPLEBY et F.R. FOULKES. *Fuel Cell Handbook*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [39] J. LARMINIE et A. DICKS. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley and Sons, Inc., England, 2000.
- [40] K. KORDESCH et G. SIMADER. *Fuel Cells and Their Applications*. VCH Publishers, Inc., New York, 1996.
- [41] Ch. STONE et A.E. MORRISON. From Curiosity to Power to Change the World. *Solid State Ionics*, 152, 1, 2002.
- [42] Fuels for Advanced CIDI Engines and Fuel Cells. 2000 Annual Progress Report. Rapport technique, U.S. Department of Energy, 2000.

- [43] M. L. PERRY et T. F. FULLER. A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. *J. Electrochem. Soc.*, 149, S59, 2002.
- [44] L. CARRETTE, K. A. FRIEDRICH et U. STIMMING. Fuel Cells-Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, 1, 5, 2001.
- [45] W.T. GRUBB. Batteries with Ion Exchange Electrolytes. I. Secondary Cells Employing Metal Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 106, 275, 1959.
- [46] L.W. NIEDRACH. The Performance of Hydrocarbons in Ion Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1092, 1962.
- [47] H.A. LIEBHAFSKY et E.J. CAIRNS. *Fuel Cells and Fuel Batteries*, Chapitre 14. John Wiley and Sons, Inc., 1968.
- [48] Sylvie BERTHELOT. *Oxydation Électrocatalytique du Méthane : Recherche de Catalyseurs en vue d'une Application à une Pile au Méthane à Électrolyte Polymère Solide*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 1998.
- [49] O. SAVADOGO. Emerging Membranes for Electrochemical Systems : (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cells. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 1, 47, 1998.
- [50] J.S. WAINRIGHT, J-T. WANG, D. WENG, R.F. SAVINELL et M. LITT. Acid-Doped Polybenzimidazoles : A New Polymer Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 142, L121, 1995.
- [51] Baozhong XING. *Acid and Alkali Doped PBI Electrolyte in Electrochemical System*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada, 2001.
- [52] B. XING et O. SAVADOGO. Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs) based on Alkaline-Doped Polybenzimidazole (PBI). *Electrochem. Commun.*, 2, 697, 2000.
- [53] O. SAVADOGO et B. XING. Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) based on Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3, 343, 2000.

- [54] B. XING et O. SAVADOGO. The Effect of Acid Doping on the Conductivity of Polybenzimidazole (PBI). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2, 95, 1999.
- [55] J-T. WANG, J.S. WAINRIGHT, R.F. SAVINELL et M. LITT. A Direct Methanol Fuel Cell using Acid-Doped Polybenzimidazoles as Polymer Electrolyte. *J. Appl. Electrochem.*, 26, 751, 1996.
- [56] Jiangtao WANG. *High Temperature Proton Conducting Polymer Fuel Cells*. Thèse de doctorat, Case Western Reserve University, É-U, 1996.
- [57] O. SAVADOGO et F.J. RODRÍGUEZ VARELA. Low-Temperature Direct Propane Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cell (DPFC). Dans O. Savadogo, (éditeur) : *Ext. Abst. 4th. Int. Symp. on New Materials for Electrochemical Systems*, p. 397, Montréal, 2001. Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- [58] O. SAVADOGO et F.J. RODRÍGUEZ VARELA. Low-Temperature Direct Propane Polymer Electrolyte Membranes Fuel Cell (DPFC). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 4, 93, 2001.
- [59] L.W. NIEDRACH et H.R. ALFORD. A New High-performance Fuel Cell Employing Conducting-Porous-Teflon Electrodes and Liquid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 112, 117, 1965.
- [60] I. D. RAISTRICK. Dans R.E. White, K. Kinoshita, J.W. Van Zee and H.S. Burney, (éditeurs) : *Proc. Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes*, Vol. 86-13, p. 172, 1986.
- [61] E.A. TICIANELLI, C.R. DEROUIN, A. REDONDO et S. SRINIVASAN. Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2209, 1988.
- [62] X. CHENG, B. YIA, M. HAN, J. ZHANG, Y. QIAO et J. YU. Investigation of Platinum Utilization and Morphology in Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Power Sources*, 79, 75, 1999.

- [63] S.J. LEE, S. MUKERJEE, J. MCBREEN, Y.W. RHO, Y.T. KHO et T.H. LEE. Effects of Nafion Impregnation on Performances of PEMFC Electrodes. *Electrochim. Acta*, 79, 75, 1999.
- [64] S. SRINIVASAN, B. B. DAVE, K. A. MURUGESAMOORTHI, A. PARTHASARATHY et A. J. APPLEBY. Overview of Fuel Cell Technology. Dans L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, (éditeurs) : *Fuel cell systems*, Chapitre 2. Plenum Press, New York, 1993.
- [65] *Fuel Cells. A Review of Government-Sponsored Research, 1950-1964*, Chapitre 15. NASA SP-120. 1964.
- [66] K. LEDJEFF-HEY, V. FORMANSKY, Th. KALK et J. ROES. Compact Hydrogen Production Systems for Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Power Sources*, 71, 199, 1998.
- [67] K. LEDJEFF-HEY, Th. KALK, F. MAHLENDORF, O. NIEMZIG, A. TRAUTMANN et J. ROES. Portable PEFC Generator with Propane as Fuel. *J. Power Sources*, 86, 166, 2000.
- [68] J.R. ROSTRUP-NIELSEN. Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 283, 2001.
- [69] F. JOENSEN et J.R. ROSTRUP-NIELSEN. Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells. *J. Power Sources*, 105, 195, 2002.
- [70] A. DOCTER et A. LAMM. Gasoline Fuel Cell Systems. *J. Power Sources*, 84, 194, 1998.
- [71] K. GEISSLER, E. NEWSON, F. VOGEL, Th.B. TRUONG, P. HOTTINGER et A. WOKAUN. Autothermal Methanol Reforming for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 289, 2001.
- [72] M.A. PEÑA, J.P. GÓMEZ et J.L.G. FIERRO. New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production. *Appl. Catal. A :General*, 144, 7, 1996.

- [73] S. AHMED et M. KRUMPELT. Hydrogen from Hydrocarbons Fuels for Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 291, 2001.
- [74] E. NEWSON et T.B. TRUONG. Low-temperature Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbons (C1–C10) for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, 1379, 2003.
- [75] T.W. NAPPORN, F. MORIN et M. MEUNIER. Evaluation of the Actual Working Temperature of A Single-Chamber SOFC. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A60, 2004.
- [76] I.A. PROCTOR, A.L. HOPKIN et R.M. ORMEROD. Development of Anodes for Direct Electrocatalytic Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells. *Ionics*, 9, 242, 2003.
- [77] S. MCINTOSH, J.M. VOHS et R.J. GORTE. Effect of Precious-Metal Dopants on SOFC Anodes for Direct Utilization of Hydrocarbons. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, A240, 2003.
- [78] Marshall C. SMART. *Chemical and Electrochemical Oxidation of Small Organic Molecules*. Thèse de doctorat, University of Southern California, É-U, 1998.
- [79] Qingjun ZHAO. *The Electrocatalytic Oxidation of Small Organic Molecules on Platinum*. Thèse de doctorat, Case Western Reserve University, É-U, 1993.
- [80] L.W. NIEDRACH. Galvanostatic and Volumetric Studies of Hydrocarbons Adsorbed on Fuel Cell Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1310, 1964.
- [81] F. HAHN et C.A. MELENDRES. Anodic Oxidation of Methane at Noble Metal Electrodes : an in Situ Surface Enhanced Infrared Spectroelectrochemical Study. *Electrochim. Acta*, 46, 3525, 2001.
- [82] S.B. BRUMMER, J.I. FORD et M.J. TURNER. The Adsorption and Oxidation of Hydrocarbons on Noble Metals Electrodes. I. Propane Adsorption on Smooth Platinum Electrodes. *J. Phys. Chem.*, 69, 3424, 1965.

- [83] A.A. HERMAN et S. SINGH. Propane Market Assesment. Draft Report. Rapport technique, U.S. Department of Energy, 10 février, 2000.
- [84] C. BUITRIAGO, S. SLUDER et R. LARSEN. Emissions Results for Dedicated Propane Chrysler Minivans : The 1996 Propane Vehicle Challenge. Rapport technique, Center for Transportation Research, Argonne National Laboratory, 1996.
- [85] M.S. WILSON et S. GOTTESFELD. Thin-film Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 22, 1, 1992.
- [86] Patrick BECK. *Nouveaux Électrocatalyseurs à Base de Platine et d'Oxyde de Tungstène pour la Réduction de l'Oxygène dans l'Acide Phosphorique 99% à 180°C*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada, 1996.
- [87] A. PARTHASARATHY, C.R. MARTIN et S. SRINIVASAN. Investigations of the O₂ Reduction Reaction at the Platinum/Nafion® Interface using a Solid-State Electrochemical Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 138, 916, 1991.
- [88] W. PAIK, T.E. SRINGER et S. SRINIVASAN. Kinetics of Fuel Cell Reactions at the Platinum/Solid Polymer Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 644, 1989.
- [89] J. GINER. A Practical Reference Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 111, 376, 1964.
- [90] M.C ARÉVALO, J.L. RODRÍGUEZ et E. PASTOR. Adsorption, Oxidation and Reduction Reactions of Propargyl Alcohol on Palladium as Studied by Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Electroanal. Chem.*, 472, 71, 1999.
- [91] S. WASMUS, S.R. SAMMS et R.F. SAVINELL. Multipurpose Electrochemical Mass Spectrometry : A New Powerful Extention of Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1183, 1995.
- [92] Z. JUSYS, H. MASSONG et H. BALTRUSCHAT. A New Approach for Simultaneous DEMS and EQCM : Electro-oxidation of Adsorbed CO on Pt and Pt-Ru. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1093, 1999.

- [93] Z. JUSYS et R. J. BEHM. Methanol Oxidation on a Carbon-Supported Pt Fuel Cell Catalysts—A Kinetic and Mechanistic Study by Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Phys. Chem. B*, 105, 10874, 2001.
- [94] Z. JUSYS, J. KAISER et R. J. BEHM. Methanol Electrooxidation over Pt/C Fuel Cell Catalysts : Dependence of Product Yields on Catalyst Loading. *Langmuir*, 19, 6759, 2003.
- [95] J.H. BEYNON. *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, Chapitre 1. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
- [96] R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASLER et T.C. MORILL. *Identification Spectrométrique de Composés Organiques*, Chapitre 2. De Boeck Université, Paris, 1998.
- [97] E. ANTOLINI. Formation, Microstructural Characteristics and Stability of Carbon Supported Platinum Catalysts for Low Temperature Fuel Cells. *J. Mater. Sci.*, 38, 2995, 2003.
- [98] M. NEERGAT, D. LEVERATTO et U. STIMMING. Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *Fuel Cells*, 2, 25, 2002.
- [99] J.O'M. BOCKRIS, H. WROBLOWA, E. GILEADI et B.J. PIERSMA. Anodic Oxidation of Unsaturated Hydrocarbons on Platinized Electrodes. *Trans. Farad. Soc.*, 61, 2531, 1965.
- [100] Kamyab AMOUZEGAR. *Hydrogénéation Électrocatalytique du Phénol sur des Électrodes à Base de Pt Dispersé*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada, 1994.
- [101] E. GILEADI. *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*, Chapitre 14. Wiley-VCH, New York, 1993.
- [102] J. O'M. Bockris et A.K.N. REDDY. *Modern Electrochemistry*, Chapitre 9. Plenum/Roseta, 1973.

- [103] T.E. SPRINGER et I.D. RAISTRICK. Electrical Impedance of a Porous Wall for the Flooded-Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1594, 1989.
- [104] I.D. RAISTRICK. Impedance Studies of Porous Electrodes. *Electrochim. Acta*, 35, 1579, 1990.
- [105] D.R. SENNA, E.A. TICIANELLI, V.A. PAGANIN et E.R. GONZALEZ. Effect of Water Transport in a PEFC at Low Temperatures Operating with Dry Hydrogen. *J. Electroanal. Chem.*, 477, 164, 1999.
- [106] O. SAVADOGO et X. YANG. Electrooxidation of Acetals for Direct Hydrocarbon Fuel Cell Applications. *J. Appl. Electrochem.*, 31, 787, 2001.
- [107] O. SAVADOGO et X. YANG. The Electrode Materials on Direct Electro-Oxidation of Acetals for Fuel Cell Applications. Dans O. Savadogo, (éditeur) : *Ext. Abst. 4th. Int. Symp. on New Materials for Electrochemical Systems*, p. 402, Montréal, 2001. Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- [108] H. CHAGNON et O. SAVADOGO. The Effects of the Electrode Materials on Direct Gaseous Methanol Fuel Cells. Dans O. Savadogo, (éditeur) : *Ext. Abst. 4th. Int. Symp. on New Materials for Electrochemical Systems*, p. 409, Montréal, 2001. Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- [109] H. CHAGNON et O. SAVADOGO. Effects of the Electrode Materials and the Supporting Electrolyte on the Oxydation of Gaseous Methanol. Dans O. Savadogo, (éditeur) : *Ext. Abst. 3rd. Int. Symp. on New Materials for Electrochemical Systems*, p. 145, Montréal, 1999. Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- [110] B.M. WECKHUYSEN et R.A. SCHOOHEYDT. Alkane Dehydrogenation Over Supported Chromium Oxide Catalysts. *Catal. Today*, 51, 223, 1999.

- [111] K.L. FUJDALA et T.D. TILLEY. Thermolytic Molecular Precursor Routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation and Dehydrogenation of Propane. *J. Catal.*, 218, 123, 2003.
- [112] S.M. AL-ZAHRANI, B.Y. JIBRIL et A.E. ABASAEED. Selection of Optimum Chromium Oxide-based Catalysts for Propane Oxidehydrogenation. *Catal. Today*, 81, 507, 2003.
- [113] P. HARRISON, N. LLOYD, W. DANIELL, C. BAILEY et W. AZELEE. Evolution of Microstructure during the Thermal Activation of Chromium-Promoted Tin(IV) Oxide Catalysts : An FT-IR, FT-Raman, XRD, TEM, and XANES/ EXAFS Study. *Chem. Mater.*, 11, 896, 1999.
- [114] R.P. RAMASAMY, P. RAMADASS, B.S. HARAN et BN. POPOV. Synthesis, Characterization and Cycling Performance of Novel Chromium Oxide Cathode Materials for Lithium Batteries. *J. Power Sources*, 124, 155, 2003.
- [115] E. ANTOLINI, L. GIORGI, F. CARDELLINI et E. PASSALACQUA. Physical and Morphological Characteristics and Electrochemical Behaviour in PEM Fuel Cells of PtRu/C Catalysts. *J. Solid State Electrochem.*, 5, 131, 2001.
- [116] C. ROTH, N. MARTZ et H. FUESS. Characterization of Different Pt-Ru Catalysts by X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 315, 2001.
- [117] K. KURIBAYASHI et S. KITAMURA. Preparation of Pt-Ptox Thin Films as Electrode for Memory Capacitors. *Thin Solid Films*, 400, 160, 2001.
- [118] T.P. LIU, W.P. HUANG et T.B. WUA. Enhanced Chemical Vapor Deposition of Tantalum Oxide Thin Films from *in-situ* Reduction of PtOx Electrode. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21, 502, 2003.
- [119] V. RADMILOVIC, H.A. GASTEIGER et P.N. Ross JR. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalysts for Methanol Oxidation. *J. Catal.*, 154, 98, 1995.

- [120] W. LI, C. LIANG, W. ZHOU, J. QIU, Z. ZHOU, G. SUN et Q. XIN. Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B*, 107, 6292, 2003.
- [121] M.-S. LOFFLER, B. GROB, H. NATTER, R. HEMPELMANN, Th. KRAJEWSKI et J. DIVISEK. Synthesis and Characterization of Catalyst Layers for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 333, 2001.
- [122] C. COUTANCEAU, M.J. CROISSANT, T. NAPPORN et C. LAMY. Electrocatalytic Reduction of Dioxygen at Platinum Particles Dispersed in a Polyaniline Film. *Electrochim. Acta*, 46, 579, 2000.
- [123] H. KIM, J.-N. PARK et W.-H. LEE. Preparation of Platinum-based Electrode Catalysts for Low Temperature Fuel Cell. *Catal. Today*, 87, 237, 2003.
- [124] X. CHENG, L. CHEN, Ch. PENG, Z. CHEN, Y. ZHANG et Q. FANC. Catalyst Microstructure Examination of PEMFC Membrane Electrode Assemblies vs. Time. *J. Electrochem. Soc.*, 151, A48, 2004.
- [125] X. WANG et I-M. HSING. Surfactant Stabilized Pt and Pt Alloy Electrocatalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochim. Acta*, 47, 2891, 2002.
- [126] W.E. WALLACE et D.A. FISCHER. Resonant soft X-ray Photofragmentation of Propane. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 130, 1, 2003.
- [127] M.G. SUSTERSIC, R. Córdova O., W.E. TRIACA et A.J. ARVÍA. The Electrosorption of Methane and its Potentiodynamic Electrooxidation on Platinized Platinum. *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1242, 1980.