

Nanoparticules de platine supportées sur carbone : catalyseur pour pile à combustible

P. BUVAT - J. BIGARRÉ - A. C. FERRANDEZ / CEA – Le Ripault

C. COUTANCEAU - S. BARENTON / Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, Université de Poitiers

D. DRU / ADEME, Angers

Face à l'augmentation de la demande énergétique mondiale, aux problèmes environnementaux et à la diminution des réserves énergétiques d'origine fossile, l'émergence de sources d'énergie peu polluantes et renouvelables devient un enjeu économique majeur. L'hydrogène mis en oeuvre au sein de piles à combustible à membranes échangeuses de protons (PEMFC) est une voie particulièrement prometteuse pour les applications transports ou stationnaires. Les PEMFC sont des générateurs électriques à rendement élevé qui utilisent l'hydrogène comme combustible. Elles nécessitent néanmoins des catalyseurs pour accélérer les réactions d'oxydo-réduction qui produisent l'énergie électrique. Les électrodes actuellement utilisées sont très fortement chargées en platine. Le CEA – Le Ripault mène des études pour réduire le chargement en platine, voire s'affranchir de ce métal noble et cher.

La pile à combustible PEMFC est appelée à jouer un rôle majeur dans la nouvelle économie de l'hydrogène. Cependant, dans le domaine du transport et, dans une moindre mesure, pour les applications stationnaires, les systèmes développés à ce jour souffrent de la comparaison avec les solutions plus classiques (moteurs thermiques) en termes de coût. Leur réduction nécessite de développer des composants du cœur de pile dont la mise en oeuvre repose sur des procédés industrialisables à moindre coût. Elle suppose également le développement de matériaux innovants dont les propriétés fonctionnelles répondent encore mieux aux cahiers des charges, tout en intégrant de nouvelles fonctionnalités, notamment dans le domaine des couches actives, très gourmandes en platine et donc très coûteuses.

Problématique

Classiquement, les couches actives des électrodes de PEMFC sont préparées à partir d'une solution d'électrolyte conducteur protonique telle que du Nafion® et contenant des nanoparticules de platine déposées sur une poudre de carbone. Cependant, en fonctionnement, une partie importante (~ 20 %) du platine n'est pas actif. Par ailleurs, une perte d'activité du platine est observée au cours du temps, liée à des phénomènes d'oxydation du support carboné et de migration du platine dans la membrane.

Enfin, on observe des phénomènes de coalescence des nanoparticules de platine conduisant à

une diminution de la surface de platine. Pour pallier ces phénomènes, des quantités initiales de platine importantes ($0,2-0,6 \text{ g.kW}^{-1}$) sont donc utilisées, ce qui nuit, dans un contexte d'utilisation rationnelle de ce métal noble, rare et cher, à la viabilité économique de ce type d'architecture.

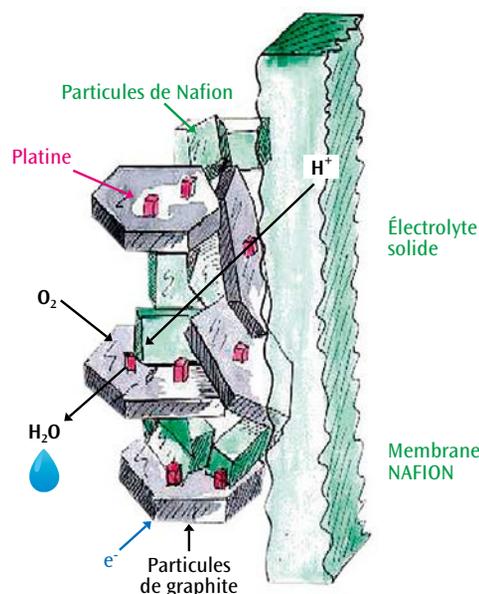


Figure 1. Concept du point triple.

Nouvelles architectures catalytiques

Les travaux menés au CEA - Le Ripault consistent à synthétiser de nouveaux complexes catalytiques à base de platine réunissant des propriétés de conduction protonique et électronique. L'originalité de ces travaux vise à développer des matériaux au sein desquels la phénoménologie du point triple illustrée sur la **figure 1** (cohabitation d'une zone de contact platine - carbone (conduction électronique) - conducteur protonique) est transposée à l'échelle moléculaire. Pour ce faire, le catalyseur (platine ou autre) est associé au support conducteur électronique (support carboné) et à un polymère conducteur ionique à travers un lien covalent assurant des fonctions de transport respectivement électronique et protonique (**figure 2**). Ces matériaux doivent permettre de favoriser les transferts de charges électriques et ioniques au sein des couches actives, tout en limitant la coalescence des nanoparticules, avec à terme, une réduction du chargement en platine et une meilleure durabilité des systèmes.

Ces études sont basées sur des travaux de synthèse organique pour synthétiser les entités conductrices protoniques et électroniques, fonctionnaliser les surfaces de platine, assurer le greffage chimique sur le platine et effectuer le greffage sur les supports carbonés. La synthèse des nanoparticules supportées sur carbone est développée en collaboration avec l'IC2MP.

Des composés originaux ont été obtenus par greffage de polymères conducteurs protoniques de type polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine fixées sur des particules de carbone [1,2]. Des techniques de «grafting onto» par post-greffage ou greffage *in situ*, ainsi que des techniques de «grafting from» (polymérisation à partir d'un amorceur greffé) du polymère, ont permis d'obtenir une large gamme de matériaux avec des densités de greffage variable (nombre de greffons à la surface du platine, mais aussi, masses moléculaires du polymère greffé). La structure chimique de ces composés originaux a été caractérisée par analyse RMN, infra rouge, Raman, et XPS.

Propriétés fonctionnelles des architectures catalytiques

Les propriétés électrochimiques de ces composés, déterminées par voltamétrie cyclique, électrode à disque tournant ou disque anneau montrent une excellente stabilité de la couronne organique jusqu'à 1 V, tension maximale de la pile, une capacité de transfert de charge et surtout de conduction protonique renforcée malgré une surface active de platine naturellement diminuée par le greffage [3,4].

Des premières électrodes de pile à combustible ont été réalisées. Les tests en pile, montrent que les performances de ces nouveaux complexes sont supérieures à celles que l'on obtient avec une simple dispersion de C/Pt dans un ionomère tel que le Nafion®. Ces résultats valident le concept de cataly-

seurs polyfonctionnels sous tendu par ces travaux. Ils permettent par ailleurs d'envisager de développer des couches actives sans Nafion® avec une activité catalytique renforcée. Ces travaux originaux, en association avec les développements du CEA - Le Ripault sur les membranes hybrides composites, ouvrent ainsi la voie à des électrodes sans Nafion®.

Conclusion

Le CEA - Le Ripault a structuré une importante activité de R&D, en partenariat avec des industriels et des partenaires académiques au travers de programmes collaboratifs, autour des matériaux de cœur de pile de type PEMFC. Dans le domaine des catalyseurs, de nouveaux complexes polyfonctionnels conducteurs ioniques, électroniques et dotés d'une activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène ont été développés. Ils permettront de réduire le chargement en platine des couches actives, contribuant ainsi à réduire sensiblement son impact sur les coûts.

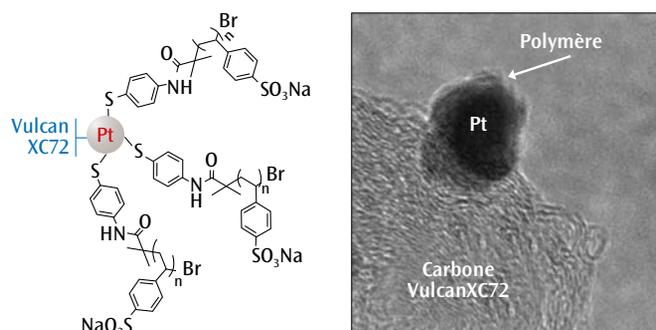


Figure 2. Complexes multifonctionnels électrocatalytiques conducteurs électriques et protoniques. (a) : représentation moléculaire - (b) : morphologie des complexes (image par microscopie électronique à transmission - MET).

Références

- [1] P. BUVAT, A.-C. FERRANDEZ, C. COUTANCEAU, S. BARENTON, «Procédé de préparation de particules aptes à catalyser la réduction de l'oxygène ou l'oxydation de l'hydrogène conductrices de protons», Brevet français N°11 60115 déposé le 07 novembre 2011.
- [2] P. BUVAT, A.-C. FERRANDEZ, C. COUTANCEAU, S. BARENTON, «Procédé de préparation de particules aptes à catalyser la réduction de l'oxygène ou l'oxydation de l'hydrogène conductrices de protons par greffage à leur surface de polymères conducteurs de protons», Brevet français, n°11 60117 déposé le 07 novembre 2011.
- [3] A.-C. FERRANDEZ *et al.*, "Pt Particles Functionalized on the Molecular Level as New Nanocomposite Materials for Electrocatalysis", *Langmuir*, **28**, p. 17832–17840 (2012).
- [4] A.-C. FERRANDEZ *et al.*, "Chemical Functionalization of Carbon Supported Metal Nanoparticles by Ionic Conductive Polymer via the 'Grafting From' Method", *Chem. Mater.*, **25**, p. 3797-3807 (2013).