



Fédération de recherche Hydrogène

Programme de la session PACEEP (Piles à Combustible et Electrolyseurs à Electrolyte Polymère)

Responsables scientifiques : **Christophe Coutanceau¹** et **Marian Chatenet²**

¹ IC2MP, UMR CNRS - Université de Poitiers n°7285, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106 ; 86073 Poitiers cedex 9, France

²LEPMI, CNRS, Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, Université de Savoie Mont-Blanc, Saint Martin d'Hères, France

Lundi 31 mai 2021

14h15 – 14h30 : **Bienvenue aux participants** (Christophe Coutanceau et Marian Chatenet)

14h30 – 16h00 : **Chairman Marian Chatenet**

14h30 – 15h00 **PACEEP 1 : Suivi de la propagation d'un défaut anodique dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)**

M. Crouillere¹, C. Bas¹, F. Dubelley¹, S. Touhami², O. Lottin², A. El-Kaddouri², M. Chatenet¹, L. Dubau¹, C. Nayoze-Coynel⁴, S. Rosini⁴, Y. Bultel¹, J. Mainka², J. Dillet², H. Barboza-da-silva³, O. Chadebec³, G. Cauffet³

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ Savoie Mont-Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, 73376 le Bourget-du-Lac, France ; ²Univ. Lorraine, CNRS, LEMTA, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France ; ³Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, G2Elab, F-38000, Grenoble, France ; ⁴CEA LITEN, F-38054, Grenoble

15h00 – 15h30 **PACEEP 2 : Effets d'un brouillard salin sur la dégradation des piles PEMFC : premiers résultats**

M. Lamard^{1,2}, B. Auvity², P. Buttin¹, C. Retière¹, S. Rosini³

¹CEA Tech, DGDO, Technocampus Océan, 5 rue de l'Halbrane, 44340 Bouguenais ; ²LTEN (UMR CNRS 6607) Polytech Nantes, Rue Christian Pauc, 44300 Nantes ; ³CEA Tech, LITEN, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

15h30 – 16h00 **PACEEP 3 : Impact d'un vieillissement mécano-chimique ex-situ sur les membranes PFSA pour piles à combustible**

M. Robert¹, A. El Kaddouri¹, M. Crouillere², J.-C. Perrin¹, L. Dubau², F. Dubelley², K. Mozet¹, M. Daoudi¹, J. Dillet¹, J.-Y. Morel¹, S. Leclerc¹, O. Lottin¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France ; ²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management, Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

16h00 – 16h15 : Pause

16h15 – 17h45 : **Chairman Olivier Lottin**

16h15 – 16h45 **PACEEP 4 : Experimental characterization of GDL mechanical behavior**

M. Ouergthemmi, C. Carral, P. Mélé

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble, 38000, France

16h45 – 17h15 **PACEEP 5 : Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel cells**

S. Touhami¹, L. Dubau², J. Mainka¹, M. Chatenet², J. Dillet¹, O. Lottin¹

¹LEMETA, CNRS, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France ; ²LEPMI, CNRS, Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, Université de Savoie Mont-Blanc, Saint Martin d'Hères, France

17h15 – 17h45 **PACEEP 6 : Stratégies d'utilisation de bio hydrogène pour la technologie PEMFC : Utilisation directe, purification, compression.**

K. P. Kamara, F. Druart, J. Deseure, L. Svecova

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Mardi 1^{er} juin 2021

8h30 – 10h00 : **Chairlady Florence Druart**

8h30 – 9h00 **PACEEP 7 : Synthèse de nanocatalyseurs de platine par pulvérisation plasma dans un liquide. Vers un procédé plasma oneshot de fabrication d'encres catalytiques**

Vanessa Orozco-Montes, Amaël Caillard, Pascal Brault

GREMI, Université d'Orléans – CNRS, BP6744 45067 ORLEANS Cedex 2

9h00 – 9h30 **PACEEP 8 : Procédés de recyclage de matériaux de piles à combustible**

F. Guillet, M. Chatenet, F. Druart, L. Dubau, L. Svecova, L. Duclos, R. Chattot

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble, France

9h30 – 10h00 **PACEEP 9 : Strategic doping of hetero atoms into MWCNTs and its effect on the Oxygen reduction reaction in alkaline media**

Rambabu Gutru^{a,b}, Zarina Turtayeva^b, Feina Xu^b, Gael Maranzana^{b,**}, Brigitte Vigolo^{a,*}, Alexandre Desforges^a

*a*Institut Jean Lamour, CNRS-Université de Lorraine UMR 7198, Campus Artem, 2 Allée André Guinier, F-54011, Nancy, France

*b*Laboratoire D'Énergie et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS-Université de Lorraine UMR 7563, 2 Avenue de La Forêt de Haye, F-54504, Vandœuvre-les-Nancy, France

10h00 – 10h15 : *Pause*

10h15 – 12h15 : **Chairman Gaël Maranzana**

10h15 – 10h45 **PACEEP 10 : Caractérisations par SECM et AFM pour l'étude de catalyseurs de l'ORR à l'échelle des agglomérats**

A. Boudet, O. Henrotte, N. Limani, F. El Orf, F. Oswald, B. Jusselme, R. Cornut

Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN, 91191, Gif-sur-Yvette, France

10h45 – 11h15 **PACEEP 11 : Synthèse de nanoparticules métalliques pour la catalyse hétérogène : Application dans les piles à combustible**

F. Asonkeng^{1,2}, G. Maranzana², T. Maurer¹

¹ *Laboratoire Lumière, Nanomatériaux & Nanotechnologies – L2n, Université de Technologie de Troyes & CNRS ERL 7004, 12 rue Marie Curie, 10000 Troyes, France ;* ² *Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, UMR 7563, 54504 Vandoeuvre Les Nancy, France*

11h15 – 11h45 **PACEEP 12 : Silicate Effect over Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Conditions**

R. Sgarbi¹, H. Doan¹, N. Borchtschoukova², Y. Wijsboom², G. Finkelshtain², R. Sharabi², M. Chatenet¹

¹ *Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France ;* ² *GenCell Energy, Petach Tikva, Israel*

11h45 – 12h15 **PACEEP 13 : N-doped activated carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction**

J. Quilez-Bermejo, S. Perez-Rodriguez, D. Torres-Gamarra, R. Canavesi, A. Celzard, V. Fierro,

Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France

Mercredi 2 juin 2021

8h30 – 10h00 : **Chairman Teko Napporn**

8h30 – 9h00 **PACEEP 14 : Apport de la microscopie électronique « operando » à l'étude des matériaux pour la production d'hydrogène**

Ovidiu ERSEN

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS – Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2

9h00 – 9h30 **PACEEP 15 : Oxydation du CO sur des nanosphères d'or en milieu alcalin**

Teko Napporn, N. Mayet, K. Servat et B. Kokoh

IC2MP UMR 7285 CNRS Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet B27 TSA 51106 86073 Poitiers Cedex 09

9h30 – 10h00 **PACEEP 16 : Effet du traitement thermique sur l'activité et la stabilité d'IrO₂**

Joumada Al Cheikh, Marc Dupont, Sara Cavaliere, Deborah Jones et Jacques Rozière

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR UM CNRS 5253, Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, Université de Montpellier, 34095 Montpellier cedex 5, France

10h00 – 10h15 : *Pause*

10h15 – 12h15 : **Chairlady Sara Cavaliere; Chairman Christian Beauger**

10h15 – 10h45 **PACEEP 17 : Réduction de la quantité d'Ir dans les électrolyseurs PEM grâce à l'utilisation de catalyseurs supportés : présentation du projet ANR MOISE**

C. Beauger¹, S. Cavaliere, D. Jones², J. Rozière², F. Maillard³, P. Millet⁴, L. Pierinet⁵

¹ MINES ParisTech, Université PSL, Centre Procédés Energies Renouvelables et Systèmes Energétiques (PERSEE), 06904 Sophia Antipolis, France ; ² Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France 34095 Montpellier Cedex 5, France ; ³ Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble, France ; ⁴ Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux, UMR CNRS n_8182, Université Paris Sud 11, bât 410, 91405 Orsay Cedex, France ; ⁵ Symbio, 14 rue Jean-Pierre Timbaud, Espace des Vouillands 2, 38600 Fontaine, France

10h45 – 11h15 PACEEP 18 : Nanostructured doped tin oxide as electrocatalyst support for PEM fuel cells and electrolyzers

S. Cavaliere^{1, 2}, I. Jiménez-Morales¹, K. Hamdi-Alaoui¹, F. Haidar¹, D. Jones¹, J. Rozière¹

¹ICGM Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier Cedex 5, France

²Institut Universitaire de France, Paris, France

11h15 – 11h45 PACEEP 19: Taking advantage of teamwork: Unsupported cobalt molybdenum sulfide as an active HER electrocatalyst in alkaline media

C. V. M. Inocêncio, C. Morais, B. Kokoh

Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR-CNRS 7285, B27 – TSA 51106, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 09, France

11h45 – 12h15 PACEEP 20 : The reversibility of graphite covered-Ni nanoparticles in alkaline hydrogen evolution reaction

Huong Doan, Marian Chatenet

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

Jeudi 3 juin 2021

14h00 – 15h30 : Chairlady Elena Savinova

14h00 – 14h30 PACEEP 21 : Matériaux oxyfluorés comme électrocatalyseurs d'oxydation de l'eau

A. Guiet¹, K. Lemoine¹, Z. Gohari Bajestani¹, R. Moury¹, A. Hémon-Ribaud¹, N. Heidary², V. Maisonneuve¹, N. Kornienko², J. Lhoste¹

¹Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, France ;

²Département de Chimie, Université de Montréal, Québec, Canada

14h30 – 15h00 PACEEP 22 : Stabilité du Boron-doped diamond : potentiel support de composite à base de Co3O4 pour l'évolution de l'oxygène

G. Kéranguéven¹, I. Filimonenkov², E. R. Savinova¹

¹ICPEES UMR7515-CNRS-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg ;

²Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7A Tsentralnaya street, Troitsk, 108840 Moscow, Russia

15h00 – 15h30 PACEEP 23 : Cobalt iron oxide nanoparticles for the oxygen evolution reaction

Royer Lisa¹, Guehl Julie¹, Bonnefont Antoine², Pichon Benoit³, Savinova Elena¹

¹ Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS-University of Strasbourg, 67087 Strasbourg Cedex, France ; ² Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 CNRS, University of Strasbourg, 67070 Strasbourg, France ; ³ Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504, CNRS-UdS-ECPM, 23 rue du Loess, BP 43, F-67034

Strasbourg Cedex 2, France

15h30 – 15h45 : *Pause*

15h45 – 17h15 : **Chairman Christophe Coutanceau**

15h45 – 16h15 **PACEEP 24 : Clean hydrogen production from the electroreforming of biosourced oxygenated organic molecules**

N. Neha, B. S. R. Kouamé, S. Baranton, C. Coutanceau

IC2MP, UMR CNRS - Université de Poitiers n°7285

16h15 – 16h45 **PACEEP 25 : Combining electrocatalytic hydrogen production and biomass valorization**

M. S. Prévot, A. Caravaca, N. Grimaldos-Osorio, K. Beliaeva, C. Geantet, P. Vernoux

Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 69626 Villeurbanne, France

16h45 – 17h15 **PACEEP 26 : Des déchets plastiques à l'hydrogène: une première approche électrochimique utilisant une molécule modèle et du PMMA pur**

N. Grimaldos-Osorio^{1,2}, F. Sordello², M. Passananti², P. Vernoux¹, A. Caravaca¹

¹ *Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France ;*

² *Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Turin, Italy*



Fédération de recherche Hydrogène

**RESUMES DES PRESENTATIONS DE LA
SESSION PACEEP (Piles à Combustible et
Electrolyseurs à Electrolyte Polymère)**

**Responsables scientifiques : Christophe
Coutanceau et Marian Chatenet**

**Réunion plénière Digitale
Lundi 31 mai– vendredi 4 juin 2021**

Suivi de la propagation d'un défaut anodique dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Marie Crouillere¹, Corine Bas¹, Florence Dubelley¹, Salah Touhami², Oliver Lottin², Assma El-Kaddouri², Marian Chatenet¹, Laetitia Dubau¹, Christine Nayoze-Coynel⁴, Sébastien Rosini⁴, Yann Bultel¹, Julia Mainka², Jérôme Dillet², Helen Barboza-da-silva³, Oliver Chadebec³, Gilles Cauffet³

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ Savoie Mont-Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, 73376 le Bourget-du-Lac, France

²Univ. Lorraine, CNRS, LEMTA, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

³Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, G2Elab, F-38000, Grenoble, France

⁴CEA LITEN, F-38054, Grenoble

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ont désormais atteint une maturité suffisante pour initier leur déploiement commercial pour des applications automobiles ou ferroviaires. Les systèmes actuels fonctionnent jusqu'à 80°C environ, mais leur durabilité est encore insuffisante au regard des objectifs des constructeurs. Les défauts présents initialement ou créés lors du vieillissement, au sein des différents composants de l'assemblage membrane-électrode (AME) sont connus pour être responsables de la faible durée de vie de la pile. La dégradation de la couche catalytique a été identifiée comme l'un de ces principaux défauts [1]. Cependant, l'étude de la possible propagation de ces défauts à d'autres composants au sein d'une cellule ou d'un stack n'apparaît pas clairement dans la littérature. Nous avons donc fabriqué des AME avec un manque de couche active anodique (figure 1) de façon localisée. Un vieillissement spécifique accéléré combinant des cycles à haut et bas courant et d'humidité a été réalisé afin de générer une propagation potentielle du défaut [2]. Le suivi des performances locales au moyen d'une cellule segmentée a permis de mettre en évidence des variations au sein des couches catalytiques en amont et en aval du défaut.

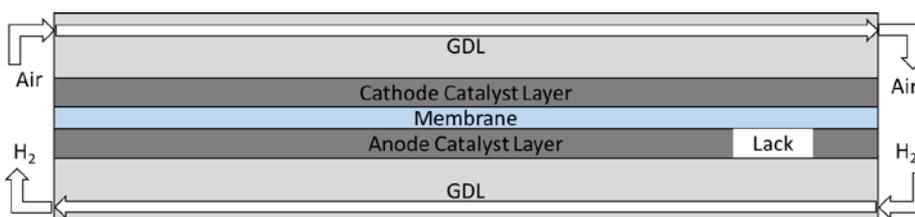


Figure 1: Schéma d'un AME assemblé en pile avec un défaut dans la couche catalytique anodique en entrée

Afin de mieux comprendre les répercussions des défauts de la couche anodique sur les pertes de performances, des analyses physicochimiques localisées ont été réalisées *post mortem* le long du flux des gaz, dans l'objectif d'identifier des dégradations sur les autres composants : couche cathodique et membrane renforcée. Des mesures d'épaisseurs par microscopie et des analyses chimiques de la membrane PFSA par microscopie infra-rouge ont été réalisées. Les premiers résultats montrent qu'un manque de couche active à l'anode entraîne une dégradation de la membrane PFSA. Une différenciation entre zone dent et zone canal de ces dégradations sera mise en avant.

[1] L. Dubau, et al, *WIREs Energy and Environ* **2014**, 3, 540.

[2] S. Touhami, et al, *J Power Sources* **2021**, 481, 228908.

Effets d'un brouillard salin sur la dégradation des piles PEMFC : premiers résultats

M. Lamard^{1,2}, B. Auvity², P. Buttin¹, C. Retière¹, S. Rosini³

¹ CEA Tech, DGDO, Technocampus Océan, 5 rue de l'Halbrane, 44340 Bouguenais

² LTeN (UMR CNRS 6607) Polytech Nantes, Rue Christian Pauc, 44300 Nantes

³ CEA Tech, LITEN, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

Dans le cadre de la transition énergétique, de multiples technologies ont émergé, dont les piles à combustible qui produisent de l'électricité grâce à une alimentation en dihydrogène et en dioxygène. En effet, les rejets de ce convertisseur d'énergie étant uniquement de l'eau pure et de la chaleur, il est pertinent de le développer afin de lutter contre la pollution atmosphérique. Malgré une découverte ancienne, le coût et la durabilité des piles de technologie basse température sont encore des freins à une commercialisation massive. Plus spécifiquement, bien que des industriels commencent fortement à s'intéresser à ces piles pour des applications maritimes, l'exposition des « Proton Exchange Membrane Fuel Cells » (PEMFC) à un environnement marin peut entraîner leur dégradation. Les polluants atmosphériques tels que le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène ou encore les oxydes d'azote leur est nocif [1], mais également le sel présent dans l'air marin [2] ainsi que les produits de corrosion conséquents. Il a été constaté que l'exposition au chlorure de sodium (NaCl), principal composant du sel marin, peut endommager les PEMFC mais qu'une récupération partielle des performances est possible après rinçage de la cathode [3][4].

La présente communication se situe au cœur de cette problématique. Sur la base d'une étude bibliographique qui sera présentée de manière synthétique, nos travaux se sont concentrés à l'échelle d'une mono-cellule PEMFC et sur la contamination du flux d'air par le sel. Dans un premier temps, un dispositif permettant de générer un brouillard de solution de NaCl dans un flux d'air a été conçu, réalisé et qualifié.

Ce dispositif de génération de brouillard salin a été introduit sur une station de test PEMFC et a été connecté à la cathode de la cellule. Des essais exploratoires de pollution à différentes concentrations de NaCl ont été effectués. Les premiers résultats, obtenus pour une concentration 10 000 fois supérieure à celle pouvant être atteinte sur les littoraux (soit 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [5]), montrent une cohérence avec la littérature, c'est-à-dire une dégradation des performances suivie d'une récupération partielle.

[1] Nagahara, S. Sugawara, K. Shinohara. 2008. The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability. *Journal of Power Sources* **2008**, 182, 422-428.

[2] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z-S. Liu, H. Wang, J. Shen. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources* **2007**, 165, 739-756.

[3] S. Uemura, M. Yamazaki, T. Yoshida, T.-C. Jao, S. Hirai. Performance Degradation of PEMFC by Sea Salt Aerosol Contamination. *ECS Transactions* **2017**, 80, 651-655.

[4] B. V. Sasank, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan. 2016. Performance analysis of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell stack operated under marine environmental conditions. *Journal of Marine Science and Technology* **2016**, 21, 471-478.

[5] M. S. Mikkola, T. Rockward, F. A. Uribe, B.S. Pivovar. The Effect of NaCl in the Cathode Air Stream on PEMFC Performance. *Fuel Cells* **2007**, 07, 153-158.

Impact d'un vieillissement mécano-chimique *ex-situ* sur les membranes PFSA pour piles à combustible

Myène Robert¹, Assma El Kaddouri¹, Marie Crouillere², Jean-Christophe Perrin¹, Laetitia Dubau², Florence Dubelley², Kévin Mozet¹, Meriem Daoudi¹, Jérôme Dillet¹, Jean-Yves Morel¹, Sébastien Leclerc¹, Olivier Lottin¹

(1) Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

(2) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management, Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

Les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) sont devenues ces dernières années l'une des technologies phares pour promouvoir les énergies alternatives basées sur l'hydrogène. Cependant, les PEMFC sont toujours confrontées à un coût de production important et une durabilité trop faible, ce qui limite leur commercialisation à large-échelle. Plus particulièrement, la dégradation de la membrane ionomère, en raison des fortes contraintes mécaniques et chimiques subies lors du fonctionnement de la pile, est un des principaux facteurs qui limite leur durée de vie [1,2]. Le stress mécanique exercé sur la membrane provient généralement des fortes variations de teneur en eau imposées par le cyclage en humidité en fonctionnement transitoire. La dégradation chimique résulte quant à elle d'attaques radicalaires sur les sites vulnérables du polymère, conduisant ainsi à la scission des chaînes du polymère et pouvant induire une altération des propriétés de la membrane. Bien qu'il soit communément admis que les stress mécaniques et chimiques puissent interagir entre eux pour accélérer la dégradation de la membrane [3], une meilleure compréhension de ces interactions et de leur impact sur la structure et les propriétés des membranes est indispensable.

Récemment, nous avons développé un dispositif spécifique permettant d'exposer simultanément les membranes à une fatigue mécanique et à un environnement chimique agressif (*i.e.* des radicaux libres) dans des conditions proches de celles observées lors du fonctionnement en pile [4]. Dans cette étude, nous avons étudié la contribution de la fatigue mécanique sur la dégradation chimique des membranes PFSA ainsi que l'impact de ces stress conjoints sur leur structure et leurs propriétés fonctionnelles. Les essais de vieillissement consistaient à appliquer une compression cyclique oscillant entre 0 et 5 ou 10 MPa avec une fréquence de 0.1 Hz tandis qu'une solution de H₂O₂ à 3 %_{vol} – pour des conditions douces – ou une solution Fenton contenant 1 ppm en Fe²⁺ et 3 %_{vol} en H₂O₂ – pour des conditions plus agressives – circulait au contact de la membrane.

Les résultats ont montré que, malgré une décomposition significative du polymère et des modifications morphologiques importantes, ni les propriétés de sorption et d'autodiffusion de l'eau ni la structure chimique de l'unité de répétition du polymère ne sont altérées par le vieillissement mécano-chimique. Par ailleurs, les membranes vieilles de cette manière ont ensuite été assemblées avec des électrodes et des couches de diffusion afin de réaliser des tests de performances en monocellule : l'impact des dégradations sur les performances était minime puisque les membranes vieilles sont restées fonctionnelles malgré les sollicitations sévères exercées.

[1] M.P. Rodgers, L.J. Bonville, L. J., Kunz, H. R., Slattery, D. K., Fenton, J. M., *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 6075–6103.

[2] J. Zhao, XL Li, *Energy Conversion and Management*, **2019**, 199, 112022.

[3] A. Kusoglu, A.Z. Weber, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2015**, 6, 4547–4552.

[4] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, K. Mozet, M. Daoudi, J. Dillet, J.-Y. Morel, S. André, O. Lottin, *Journal of Power Sources*, **2020**, 476, 228662.

Experimental characterization of GDL mechanical behavior

M. Ouerghemmi, C. Carral, P. Mélé

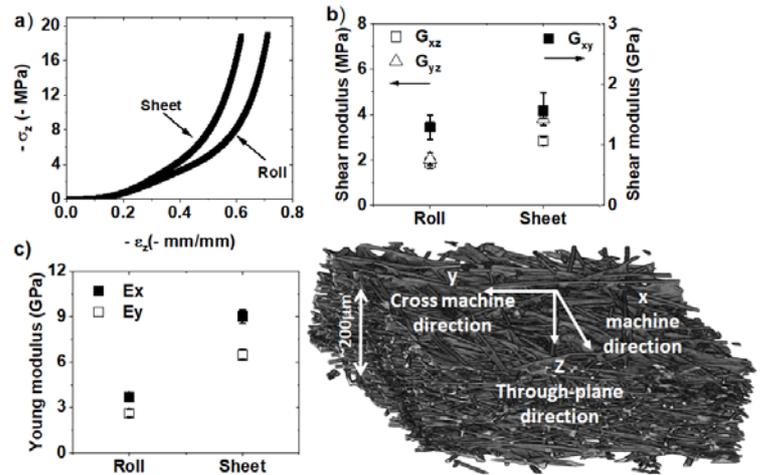
Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble, 38000, France

The PEMFC is subjected to different range of stresses induced by its assembly process and operating conditions, which has a direct impact on its performance and durability [1-2]. The response to the mechanical stress is different from a layer to another in the whole stack, as for example shown by Carral et al [3]. One of the most important components of PEMFC is the GDL, owing to its key role in the reactant diffusion, water management, thermal and electron conductivity [4]. GDL should thus exhibit an optimal stiffness to ensure these transport functions, but also to support the different stresses and keep the continuity between the MEA and the bipolar plates, whatever the temperature and the relative humidity induced by the fuel cell operation [5,6].

The nature of the GDL, consisting mainly of dispersed carbon or graphite fibers, makes its characterization difficult, although it plays a crucial role in the mechanical behavior and operation of PEMFC. Its orthotropic mechanical behavior requires a series of mechanical characterizations in the plane (xy) of the fibers and out of plane (z). In addition, there are different manufacturing processes for GDL in sheet or roll form to optimize its functional properties, in particular its out-of-plane behavior. A layer of MPL or different PTFE contents might be added by different manufacturers to optimize its performance, but no significant impact of the hydrophobic treatment or the MPL on the GDL in-plane mechanical properties was observed. We noticed however a minor impact under compression loading since the behavior depends on the contact points between the fibers [7].

In this study, we have measured the experimental behavior of the different GDLs available on the market, differentiating between in-plane and out-of-plane (or thickness) properties. All of the experimental work has been done in the machine and cross machine direction according to the fiber orientation. Through this part, different GDL types were classified into categories presenting similar mechanical response. Their nonlinear behavior under compression was also characterized. The in-plane anisotropy of the GDLs behavior is not significant compared to its anisotropy between the in-plane and through plane directions, the mechanical modulus ranging from several GPa to several MPa respectively.

A database gathering the orthotropic mechanical properties of the most commercialized references was thus built that would make it possible to choose the best GDL, guaranteeing the best PEMFC performances.



Graphical abstract: a) through plane compressive stress-strain curves, b) through plane and in-plane shear modulus, c) in plane Young modulus of gas diffusion layers (Rolls and Sheets)

- [1] Ozden et al. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 74, 50-102
- [2] Wu et al. *Journal of Power Sources*, 2020, 476-228724
- [3] Carral et Mélé, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, 4516-4530
- [4] Bouziane et al. *Renewable Energy*, 2020, 153, 349-361.
- [5] Irmscher et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 23406-23415
- [6] Zhang et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 23480-23489
- [7] Radhakrishnan et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 11107-11118

Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel cells

Salah Touhami¹, Laetitia Dubau², Julia Mainka¹, Marian Chatenet², Jérôme Dillet¹, Olivier Lottin¹

¹LEMETA, CNRS, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France

²LEPMI, CNRS, Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, Université de Savoie Mont-Blanc, Saint Martin d'Hères, France

Degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) is investigated through an accelerated stress test (AST) consisting of load-induced humidity cycling combined with open circuit voltage. This combined stressor-AST was designed to closely mimic the stress conditions that the FC faces under real operating conditions [1]. During the AST, commercially available membrane-electrode assemblies (MEA) with an initial voltage of about 0.7 V at 0.5 A cm² showed a performance drop of about 900 μV/h. Their operation was followed by monitoring various parameters such as polarization plots, electrode electrochemical surface area, hydrogen permeation and electrochemical impedance spectra [2]. The results demonstrate that, although the anode may be initially ignored to model the impedance data, this is no longer possible during the AST (Figure) since it has an impact on fuel cell impedance. This means that it becomes possible to monitor its ageing while performing AST. Experimental data show that, beyond classical cathode and membrane degradations, the cell undergoes pronounced anode degradations, confirmed by post mortem analyses, that significantly affect the cell performances. Local potential measurements excluded the anode degradation to be linked to electrode potential cycling, which remained always between 0 and 0.2 V vs. reference hydrogen electrode. Classical mechanisms of Pt/C degradation [3] may thus not be at stake here, but rather mechanical destabilization of the anode microstructure under wet-dry cycling. The temperature elevation at high current density, known to entail local membrane dehydration may be an aggravating factor.

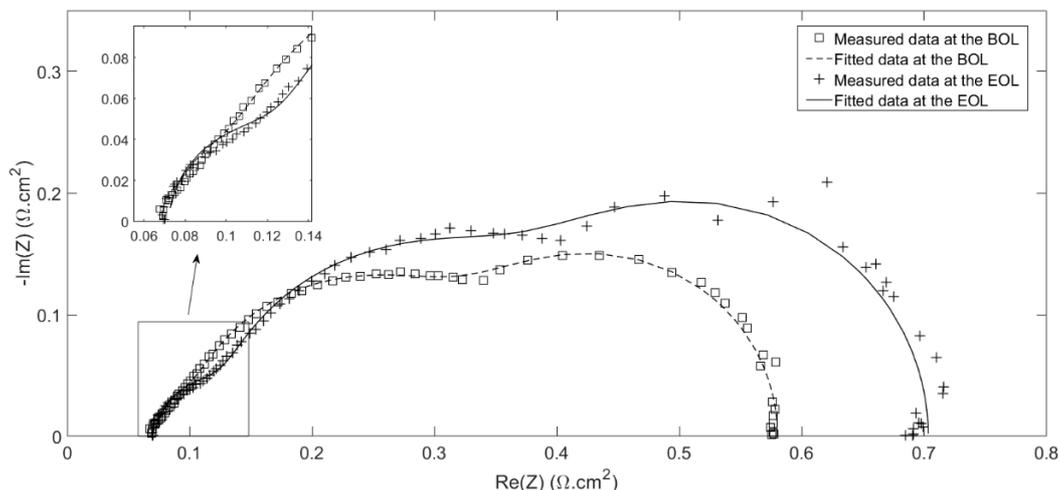


Figure: impedance spectrum of a pristine and an aged MEA after 240 h of the ageing protocol application, measured at 0.5 A/cm², with frequencies varying from 20 mHz to 10 kHz.

References:

1. Lai, Y.-H. *et al.* Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3217–F3229 (2018).
2. Touhami, S. *et al.* Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **481**, (2021).
3. Dubau, L. *et al.* A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **3**, 540–560 (2014).

Stratégies d'utilisation de bio hydrogène pour la technologie PEMFC : Utilisation directe, purification, compression.

Konakpo P. KAMARA, Florence DRUART, Lenka SVECOVA, Jonathan DESEURE

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP,
LEPMI, 38000 Grenoble, France*

Élément le plus petit, léger, et abondant dans l'univers, l'hydrogène est un gaz ayant une très haute teneur énergétique par unité de masse (142kJ/g), dont la combustion ne libère que de l'eau et de l'énergie. Cette caractéristique lui confère la particularité d'être au même titre que l'électricité (électrons mobiles) un vecteur d'énergie. Cependant il est produit majoritairement par des procédés émetteurs de gaz à effet de serre (99% par des procédés thermochimiques nécessitant des combustibles fossiles : reformage, etc.) [1]. Les 0.74 derniers pourcents sont occupés en majeure partie par l'électrolyse (sans émission de CO₂ si l'énergie électrique est issue des ENRs ou de l'électro-nucléaire) malgré que ce procédé reste encore onéreux il présente les plus grandes performances environnementales [7]. Par ailleurs les procédés biologiques présentent un grand potentiel de diversification de la filière hydrogène. Ainsi, la production biologique de l'hydrogène à partir de substrats organiques ou de photosynthèse peuvent être divisés en 5 groupes : la bio photolyse de l'eau par l'utilisation de cyanobactéries et/ou d'algues, la fermentation sombre via des bactéries anaérobies strictes ou facultatives, la photo fermentation grâce à des bactéries photosynthétiques ou bactéries pourpres -notons la combinaison de procédés intégrant la fermentation sombre et la photo fermentation (fermentation en deux étapes)- , les cellules d'électrolyse microbiennes, permettant grâce à un faible apport extérieur d'énergie électrique une production d'hydrogène.

Les performances de ces voies de productions sont fortement dépendantes du type de substrat utilisé, de la communauté microbienne, du type de réacteurs, de la culture, et de certaines conditions physicochimiques telles que le pH, la température, le volume de substrats à traiter, les temps de séjours... En moyenne la composition du mélange gazeux obtenue est constitué en majorité de H₂ (1-80% vol) et CO₂ (6-43% vol) [4,5,6].

L'hydrogène peut également être issue d'émanation naturelle, on parle alors d'hydrogène « natif ». Cette source représente aussi, comme l'indique *Alain Prinzhofer et al., 2018* [2], une importante réserve (le gaz extrait sur le site malien contient plus de 96% d'hydrogène). Plusieurs autres sites ont été répertoriés (*Onshore* et *Offshore*) sur le globe [3].

L'hydrogène issue de ces filières biologique ou natif peut être utilisé directement dans les piles à combustibles si la pureté et les débits de production sont suffisants, ou indirectement en passant par une étape de purification et de compression. La purification peut être effectuée au moyen d'un compresseur électrochimique EHC (*Electrochemical Hydrogen Compressor*) [8].

Pour l'heure, les travaux que nous menons cherchent à déterminer la meilleure stratégie pour exploiter le bio-hydrogène. L'une des options est une utilisation directe. Ils visent à optimiser le taux d'utilisation du gaz et à analyser la durabilité du système pile à combustible, alimenté par bio hydrogène ou hydrogène natif, pour une application en priorité de type stationnaire (en simulant ou reproduisant les compositions de gaz obtenus par les différentes filières biologiques envisagée). La seconde option est une utilisation indirecte, dans ce cadre, l'application de la technologie EHC [8] pour la compression purification afin de délivrer un gaz aux caractéristiques typiques de l'utilisation dans les piles à combustibles.

[1] <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112182>; [2] A. Prinzhofer, C. S. Tahara Cissé, et A. B. Diallo, « Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali) », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, n° 42, p. 19315-19326, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.193; [3] Prinzhofer, Alain, & Deville, Eric (May 2015). Natural hydrogen - The next energy revolution? 'An inexhaustible and non-polluting energy, it exists'. France: Editions Belin. [4] Geng A, He Y, Qian C, Yan X, Zhou Z. Effect of key factors on hydrogen production from cellulose in a co-culture of *Clostridium thermocellum* and *Clostridium thermopalmarium*. *Bioresour Technol* 2010;101(11):4029e3; [5] Teplyakov VV, Gassanova LG, Sostina EG, Slepova EV, Modigell M, Netrusov AI. Lab-scale bioreactor integrated with active membrane system for hydrogen production: experience and prospects. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(11e12):1149e55; [6] Oh SE, Lyer P, Bruns MA, Logan BE. Biological hydrogen production using a membrane bioreactor. *Biotechnol Bioeng* 2004;87(1). [7] <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.046>; [8] [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63404-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63404-2)

Synthèse de nanocatalyseurs de platine par pulvérisation plasma dans un liquide. Vers un procédé plasma oneshot de fabrication d'encres catalytiques

Vanessa Orozco-Montes, Amaël Caillard, Pascal Brault

GREMI, Université d'Orléans – CNRS, BP6744 45067 ORLEANS Cedex 2

Des nanoparticules de platine (NP Pt) ont été synthétisées dans le glycérol en tant que substrat liquide via un procédé de pulvérisation magnétron à différentes pressions d'argon (1,0, 4,0 et 9,0 Pa) [1]. Ensuite, les NP de Pt ont été déposées sur une poudre Vulcan XC-72 pour faire une encre.

Les NP Pt obtenus pour différentes pressions d'Ar et dispersées dans le glycérol ont été caractérisées par HRTEM et SAXS. Les résultats ont révélé la présence de deux populations de NP. La première population est composée de petits NP isolés avec un diamètre moyen augmentant de 1,8 à 3,2 nm avec la pression. La deuxième population de NP Pt plus grands pourraient correspondre à des agglomérats de petits NP individuels de la première population formée soit au cours du dépôt dans le cœur du liquide ou plus probablement à la surface du liquide. Les études en cellule électrochimie conventionnelle à trois électrodes à température ambiante dans un électrolyte H₂SO₄ à 0,50 mol L⁻¹ saturé en N₂, ont confirmé l'augmentation de la taille des NPs avec la pression d'argon, conduisant à une diminution de la surface électrochimique du catalyseur.

Des simulations de dynamique moléculaire (MD) ont été réalisées en utilisant des paramètres déduits des conditions de dépôt de Pt pour comprendre les mécanismes de croissance à l'échelle atomique. Les simulations MD ont montré que la croissance des NP de Pt dépendait de l'énergie cinétique des atomes de Pt arrivant sur le substrat liquide, qui est liée à la pression d'argon (Ar).

[1] V. Orozco-Montes, A. Caillard,* P. Brault, W. Chamorro-Coral, J. Bigarre, A. Sauldubois, P. Andrezza, S. Cuynet, S. Baranton, and C. Coutanceau, *Synthesis of Platinum Nanoparticles by Plasma Sputtering onto Glycerol: Effect of Argon Pressure on Their Physicochemical Properties*, J. Phys. Chem. C 2021, 125, 3169–3179

Procédés de recyclage de matériaux de piles à combustible.

François Guillet, Marian Chatenet, Florence Druart, Laetitia Dubau, Lenka Svecova, Lucien Duclos, Raphaël Chattot

Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble,

Les piles à combustible (PAC) de type PEM représentent la technologie la plus utilisée actuellement pour la production d'électricité à partir d'hydrogène, notamment pour les applications mobiles. Le platine, seul ou associé à un autre élément, reste un catalyseur indispensable pour cette application et constitue une part importante du coût de la pile ; il est donc nécessaire de le recycler.

Le projet NextGen Stack, mené en collaboration entre la société Symbio, le LEPMI et le MATEIS, a pour objectif le recyclage du platine mais également de la membrane protonique, jusqu'alors peu valorisée, pour des systèmes de PAC en fin de vie.

L'axe de recyclage du platine se fonde en partie sur des travaux précédents réalisés au LEPMI [1][2][3][4], portant sur le développement d'un procédé hydrométallurgique mené à température ambiante en trois étapes (lixiviation, séparation et récupération du platine – Fig.1). Récupéré sous forme de sels de chlorures, le platine peut être réutilisé directement pour la synthèse de nouveaux catalyseurs, qui peuvent être réintégrés dans une nouvelle PAC - une preuve de faisabilité ayant déjà été publiée [4].

Nous présenterons comment il est possible d'optimiser les solutions de lixiviations (HCl/H₂O₂ ou HCl/HNO₃), les procédés de séparation (résine ou extraction liquide/liquide) et de récupération du platine (sous forme de sel ou directement de nanoparticules supportées sur carbone) sur la base d'une étude d'analyse de cycle de vie (ACV) pour évaluer leurs impacts environnementaux.

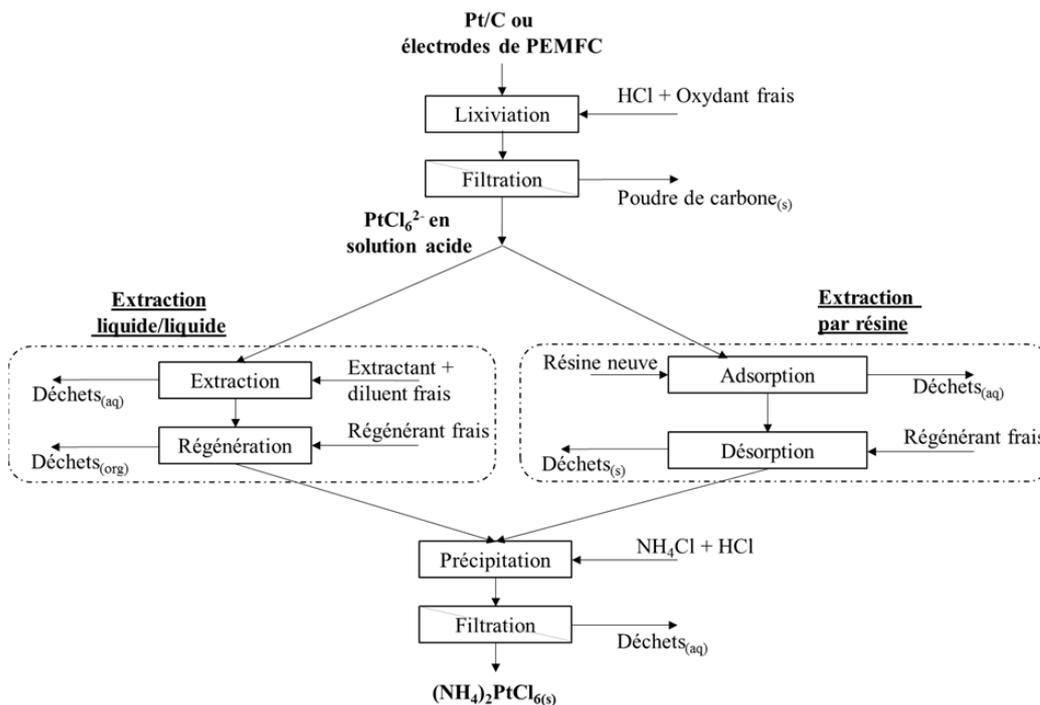


Figure 2 :Schéma de principe du procédé de récupération du platine développé en laboratoire [3]

[1] L. Duclos, L. Svecova, V. Laforest, G. Mandil, et P.-X. Thivel, « Process development and optimization for platinum recovery from PEM fuel cell catalyst », *Hydrometallurgy*, vol. 160, p. 79-89, mars 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.12.013.

[2] L. Duclos, M. Lupsea, G. Mandil, L. Svecova, P.-X. Thivel, et V. Laforest, « Environmental assessment of proton exchange membrane fuel cell platinum catalyst recycling », *J. Clean. Prod.*, vol. 142, p. 2618-2628, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.197.

[3] L. Duclos, « Vers l'éco-conception des piles à combustible: développement d'un procédé de recyclage des catalyseurs des systèmes de PEMFC à base de platine », p. 226.

[4] L. Duclos *et al.*, « Closing the loop: life cycle assessment and optimization of a PEMFC platinum-based catalyst recycling process », *Green Chem.*, vol. 22, n° 6, p. 1919-1933, 2020, doi: 10.1039/C9GC03630J.

Strategic doping of hetero atoms into MWCNTs and its effect on the Oxygen reduction reaction in alkaline media

Rambabu Gutru^{a,b}, Zarina Turtayeva^b, Feina Xu^b, Gael Maranzana^{b,**},
Brigitte Vigolo^{a,*}, Alexandre Desforges^a

^aInstitut Jean Lamour, CNRS-Universite de Lorraine UMR 7198, Campus Artem, 2 Allee Andre Guinier, F-54011, Nancy, France

^bLaboratoire D'Energetique et de Mecanique Theorique et Appliquee, CNRS-Universite de Lorraine UMR 7563, 2Avenue de La Foret de Haye, F-54504, Vandoeuvre-les-Nancy, France

Oxygen reduction reaction in anion exchange membrane fuel cells is one of the key step that determine the efficiency of the cell. Alkaline media allow the use of non-precious catalyst wherein the reaction kinetics are relatively faster compared to acidic media [1]. This motivation has boosted the electrocatalysis research to search for efficient non precious catalysts. Carbon based catalysts are identified one of the potential candidates to replace Pt in AEMFC [2]. Several modifications and functionalization to these carbon materials were suggested to make them suitable for ORR catalysts [3]. In this study we have fabricated hetero atom doped multiwall carbon nanotubes for ORR catalysts in AEMFCs. Hetero atoms like Nitrogen and Sulphur were doped into MWCNTs by thermal annealing of MWCNT with melamine (Nitrogen precursor) and thio-urea (Nitrogen and sulphur precursor) at 800 °C in N₂ atmosphere. The resultant catalysts N-CNTs and N,S-CNTs are characterized by Raman spectroscopy, XPS and TEM analysis. The elemental analysis reveal that 2.8% of nitrogen was doped into N-CNT and in NS-CNT 2.2% of Nitrogen and 1.02% of sulphur are doped into CNTs. The electrochemical characterization was performed using cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry (LSV). The results indicate that NS-CNT is more active or ORR than N-CNTs due to the synergistic effect between the Nitrogen and sulphur atoms. This NS-CNTs has shown 0.94 V vs RHE as ORR onset potential which is very close to the onset potential of Pt/C (0.98 V vs RHE) as shown in the Figure 1. The comparable results of NS-CNT with that of commercial Pt/C is encouraging factor to develop non precious ORR catalysts based on hetero atom doped carbons.

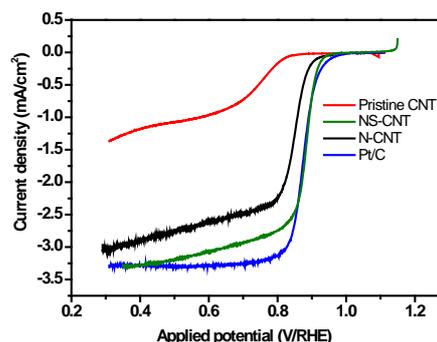


Figure 1. ORR activity of hetero atom doped CNTs compared with pristine CNT and commercial Pt/C.

References:

1. Ruguang Ma, Gaoxin Lin, Yao Zhou, Qian Liu, Tao Zhang, Guangcun Shan, Minghui Yang and Jiacheng Wang, *npj Computational Materials* 2019, 5, 78
2. Chitturi Venkateswara Rao* and Yasuyuki Ishikawa, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 4340
3. Jin-Cheng Li, Peng-Xiang Hou,* and Chang Liu, *Small* 2017, 13, 1702002

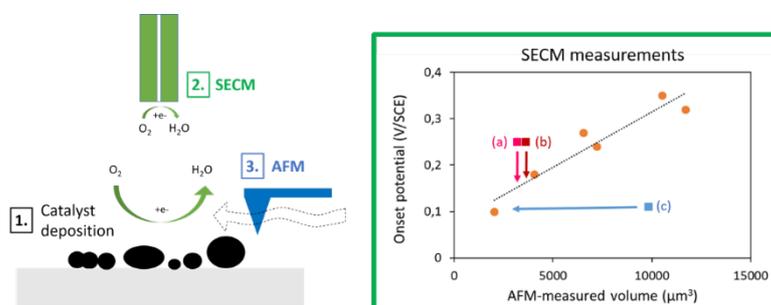
Caractérisations par SECM et AFM pour l'étude de catalyseurs de l'ORR à l'échelle des agglomérats

Alice Boudet, Olivier Henrotte, Ndrina Limani, Fatima El Orf, Frédéric Oswald, Bruno Jusselme, Renaud Cornut

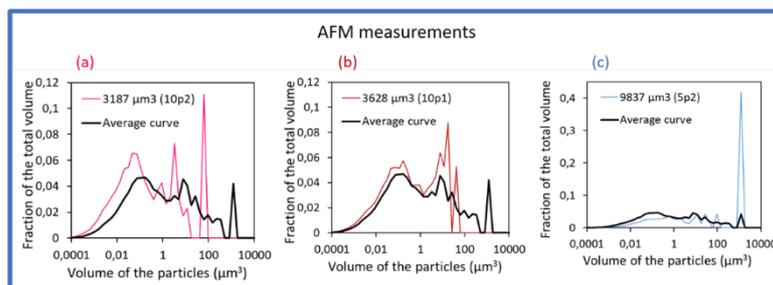
Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN, 91191, Gif-sur-Yvette, France

La microscopie électrochimique (SECM) fait partie d'une nouvelle génération d'outils de caractérisation qui permettent notamment de scruter les propriétés électrochimiques locales des matériaux [1]. Appliquée à l'étude de catalyseurs pour l'ORR, elle permet d'étudier ceux-ci à l'échelle des agglomérats et peut fournir des informations sur leur activité intrinsèque. Cette technique s'affranchit des principales limitations des caractérisations par RDE (électrode à disque tournant) ou en pile complète en ne nécessitant qu'une très faible quantité de matériau et très peu d'additifs comme le Nafion. Les récents développements réalisés au CEA de Saclay ont facilité l'utilisation de la SECM en milieu acide [2] et permettent désormais l'étude de catalyseurs pour piles à combustible à membrane d'échange (PEMFC).

Dans le cadre du projet européen PEGASUS, différents catalyseurs sans métaux noble pour les PEMFC ont été développés puis étudiés par SECM et AFM (microscope à force atomique). Pour la première fois, la combinaison de ces deux techniques a permis de relier les performances catalytiques des matériaux à leur état d'agglomération [3]. L'imagerie AFM permet d'établir la distribution en tailles de l'ensemble de particules étudiées, et la SECM donne leur activité catalytique. Ainsi le lien entre état d'agglomération et activité catalytique peut être exploré, et cette méthode ouvre la voie à de nombreuses applications pour l'étude de catalyseurs, de la recherche de l'activité intrinsèque à l'optimisation de formulation d'encre.



Catalytic activities out of the trend are explained by a different agglomeration state



(1) Limani, N.; Boudet, A.; Blanchard, N.; Jusselme, B.; Cornut, R. Local Probe Investigation of Electrocatalytic Activity. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (1), 71–98. <https://doi.org/10.1039/D0SC04319B>.

(2) Henrotte, O.; Boudet, A.; Limani, N.; Bergonzo, P.; Zribi, B.; Scorsone, E.; Jusselme, B.; Cornut, R. Steady-State Electrocatalytic Activity Evaluation with the Redox Competition Mode of Scanning Electrochemical Microscopy: A Gold Probe and a Boron-Doped Diamond Substrate. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (22), 4633–4640. <https://doi.org/10.1002/celec.202001088>.

(3) Boudet, A.; Henrotte, O.; Limani, N.; El Orf, F.; Oswald, F.; Jusselme, B.; Cornut, R. Unraveling the Link between Catalytic Activity and Agglomeration State with SECM and AFM. *in preparation*.

Synthèse de nanoparticules métalliques pour la catalyse hétérogène : Application dans les piles à combustible

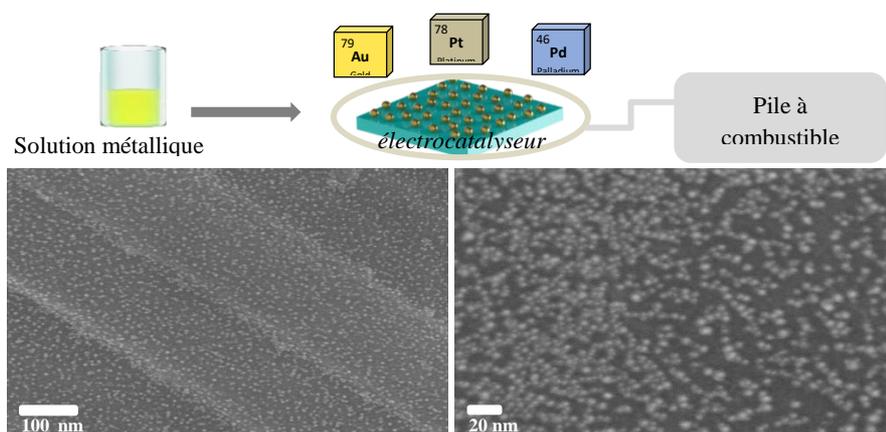
Fabrice Asonkeng^{1,2*}, Gaël Maranzana^{2*}, Thomas Maurer^{1*}, et al.

¹ *Laboratoire Lumière, Nanomatériaux & Nanotechnologies – L2n, Université de Technologie de Troyes & CNRS ERL 7004, 12 rue Marie Curie, 10000 Troyes, France*

² *Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, UMR 7563, 54504 Vandoeuvre Les Nancy, France*

De nos jours, la fabrication des électrocatalyseurs pour garantir une longue durée de vie des piles à combustible et une faible consommation de métaux nobles reste un gros défi. Les électrocatalyseurs à base de platine ou alliage de platine fabriqués par voie chimique sont limités par la complexité de leurs procédés de synthèse et de dépôts qui nécessitent plusieurs étapes¹. Nous décrivons ici, un procédé de synthèse chimique en une seule étape qui consiste à synthétiser et à déposer directement les catalyseurs à la surface et dans le volume des couches de transport poreuse (PTL, en anglais) en carbone. Ces catalyseurs sont constitués essentiellement de nanoparticules métalliques telles que : l'or (Au), le palladium (Pd) et le platine (Pt). Le procédé de synthèse consiste à dissoudre dans le même solvant le PGMEA (Propylène Glycol Méthyl Ether Acétate) un précurseur métallique (HAuCl₄ ou PdNO₂ ou PtCl₄) et un homopolymère le PMMA (Polyméthylmétacrylate). Ensuite, la solution métallique est déposée à la surface de la PTL après recuit. Les nanoparticules supportées sur PTL obtenues ont été caractérisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) pour évaluer leur morphologie figure 1. Pour valider la méthodologie, les électrodes PTL recouvertes de nanoparticules de Pt ont été testées dans les piles à borohydrure directe (DBFC en anglais) et comparées aux électrodes de nickel obtenues récemment dans la littérature².

Il existe un chargement optimal en masse de platine (< 0.16 mg Pt/cm²) qui constitue le meilleur compromis entre la densité de puissance et le rendement faradique pour la réaction d'oxydation du borohydrure à l'anode. Grâce à ce faible chargement de platine, l'hydrogène dégagé pendant la



réaction anodique est complètement valorisé. Ces résultats, mis en évidence pour l'exemple des anodes DBFC, illustrent que ce procédé de synthèse très simple est prometteur pour la préparation de nombreux types de catalyseurs métalliques sur différents supports.

Figure 1 : Images MEB nanoparticules de Pt/C

[1] Liu, J. Wang, H.; Wu, C.; Zhao, Q.; Wang, X.; Yi, L..... *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (12), 6729–6736.

[2] Braesch, G.; Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Asonkeng, F.; Maurer, T.; Maranzana, G.; Savinova, E. R.; Chatenet, M. *ChemElectroChem* **2020**, 7 (7), 1789–1799.

Silicate Effect over Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Conditions

Ricardo Sgarbi¹, Huong Doan¹, Nino Borchthoukova², Yair Wijsboom², Gennadi Finkelshtain², Ronit Sharabi² and Marian Chatenet¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

² GenCell Energy, Petach Tikva, Israel

Alkaline fuel cells (AFCs) are classical electrochemical power systems that can be environmentally friendly, if powered with electrolytic H₂ fuel, and may be used in multiple areas of the global economy, *e.g.* powering or backup for industry, telecommunication and hospitals. However, the catalytic materials still require more robustness regarding the long-term operation in alkaline conditions [1,2]. Focusing on the hydrogen oxidation reaction (HOR), parameters such as catalysts durability and poisoning tolerance should be improved to an ideal performance.

In this work, we evaluate the tolerance of benchmarks (PtRu/C and Pt/C) and GenCell catalysts (PdPt/C, Pd/C and PdNi/C) towards the HOR in presence of silicate species (SiO₃²⁻) dissolved in 0.1 M KOH. Silicate usually originate from the corrosion of glass in alkaline media,[3,4] but could also come from fuel cell components, such as the gaskets[5] and catalysts support. The effect of silicates is dual. In rotating disk electrode (RDE), with fully flooded active layers, measurements made upon addition of known SiO₃²⁻ aliquots into the electrolyte show the loss of HOR performances related to SiO₃²⁻ adsorption on the catalysts sites leading to a drop of the electrochemical surface area (ECSA), a result of the direct poisoning of the catalytic sites (Figure 1). Palladium demonstrates an excellent silicate-tolerance; overall, GenCell catalysts (Pd-based) are more robust than the Pt-based benchmarks towards silicate poisoning. In gas diffusion electrode configuration (floating electrode, with partially-flooded active layer), another effect is witnessed: the less noble catalysts show the highest HOR performance loss at high current density. It is postulated that their lower potential of zero charge causes electrostatic attraction of SiO₃²⁻ over the surface at given potential values, driving local flooding, larger mass-transport hindrance and related HOR performance loss.

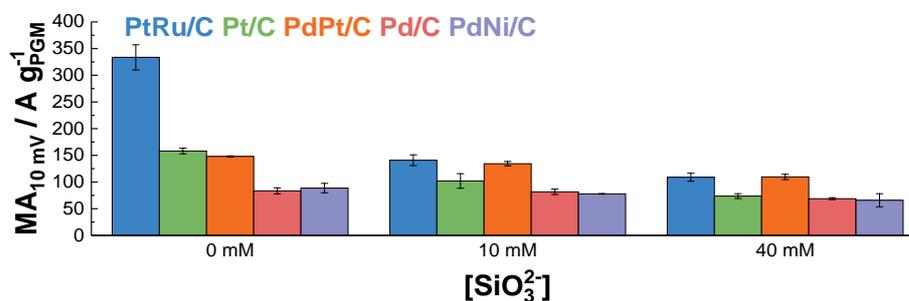


Figure 1 Mass Activity at 10 mV (MA_{10mV}) of the catalysts towards HOR in 0.1 M KOH, $\omega = 1600$ rpm, $T = 25$ °C and $10 \mu\text{gPGM cm}^{-2}$

References

1. A. Zadick, L. Dubau, N. Sergent, G. Berthomé, and M. Chatenet, *ACS Catal.* **5**, 4819 (2015).
2. C. Lafforgue, M. Chatenet, L. Dubau, and D. R. Dekel, *ACS Catal.* **8**, 1278 (2018).
3. K. J. J. Mayrhofer, G. K. H. Wiberg, and M. Arenz, *J. Electrochem. Soc.* **155**, P1 (2008).
4. K. J. J. Mayrhofer, A. S. Crampton, G. K. H. Wiberg, and M. Arenz, *J. Electrochem. Soc.* **155**, P78 (2008).
5. J. Tan, Y. J. Chao, X. Li, and J. W. Van Zee, *J. Power Sources* **172**, 782 (2007).

N-doped activated carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction

QUILEZ-BERMEJO, Javier; PEREZ-RODRIGUEZ, Sara ; TORRES-GAMARRA, Daniel; CANEVESI, Rafael; CELZARD Alain; FIERRO, Vanessa

Institut Jean Lamour, UMR CNRS, University of Lorraine, ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 21042, 88051 Epinal Cedex 9, France

The oxygen reduction reaction (ORR) is a bottleneck for the implementation of fuel cells and metal-air batteries due to the sluggish kinetics and high overpotentials. To overcome these limitations and achieve high energy production, high loading of precious metals is mandatory. Current commercial catalysts are based on platinum nanoparticles supported on carbon materials; however, platinum is a very expensive metal that drives the price of the electrocatalysts up to unaffordable levels, which hinders the industrial commercialization of these devices [1].

As a promising alternative, N-doped carbon materials have been postulated to replace the platinum-based electrocatalysts. Carbon materials, especially those doped with nitrogen heteroatoms, exhibit high catalytic activity towards the ORR, achieving platinum-like performance in the best performing carbons [2]. Although this is a promising solution, highly effective N-doped carbon catalysts are often obtained by very expensive multi-step procedures from scarce raw materials [3], making the cost of these catalysts comparable to that of platinum-based electrodes.

In this study, we prepared highly active carbon-based catalysts through a simple route of N doping of a commercial activated carbon. The pristine activated carbon was first functionalized with urea at different conditions and then, heat-treated at high temperatures to tailor the nitrogen functional groups. An extensive characterization showed that the different conditions of the nitrogen functionalization led to a wide range of functionalization degrees with different catalytic activities for the ORR. The samples prepared at temperatures between 900 and 1100°C displayed promising ORR activities with high stability and resistance towards methanol poisoning.

References:

- [1] I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6744-6762.
- [2] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H. J. Choi, J. B. Baek, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823-4892.
- [3] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* 323 (2009) 760-764.

Apport de la microscopie électronique « operando » à l'étude des matériaux pour la production d'hydrogène

Ovidiu ERSEN

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS – Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2

L'étude à haute résolution spatiale des propriétés et de l'évolution structurale des matériaux nanostructurés dans des environnements représentatifs de leur utilisation dans des applications est indispensable pour comprendre les phénomènes physiques et chimiques qui gouvernent les propriétés d'intérêt. Grâce à sa résolution, la microscopie électronique est la technique de choix ; cependant, utilisée de manière classique par l'acquisition d'une image de l'échantillon qui se trouve dans le vide du microscope, elle est souvent insuffisante pour résoudre ses propriétés et sa dynamique structurale lorsqu'il est soumis à une contrainte environnementale spécifique. En utilisant des méthodologies d'analyse nouvelles et des conditions expérimentales s'éloignant du vide des microscopes, en particulier des cellules environnementales fermées pour insérer les échantillons dans le microscope et les étudier sous gaz à haute température ou encore en milieu liquide, il est maintenant possible de se donner les moyens de se rapprocher de conditions de température et d'environnement dans lesquelles ces matériaux sont utilisés (mode operando).

Cet exposé se propose d'illustrer le potentiel des techniques de microscopie électronique in situ pour l'étude des matériaux utilisés pour la production d'hydrogène, en relation avec les progrès instrumentaux et méthodologiques de ces dernières années autour de la microscopie électronique. Plusieurs études réalisées en conditions « operando » sur des nanostructures qui présentent un intérêt certain dans ce domaine seront présentées. Il sera ainsi montré comment, en utilisant les nouvelles possibilités de suivi en temps réel et à l'échelle nanométrique, il est possible aujourd'hui de quantifier la dynamique de l'évolution de nanostructures dans des environnements contrôlés et d'obtenir des informations inédites sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Une étude typique réalisée en couplant la microscopie électronique environnementale à des mesures d'électrochimie in-situ, est schématisée dans la figure ci-dessous et nous a permis de comprendre la relation entre la structure des nanoparticules d'oxyde de cobalt et leur activité électrocatalytique ; ainsi, pour la première fois à l'échelle d'une particule unique, une transformation structurale des nanoparticules dans le milieu réactionnel, en conditions opératoires, de l'état cristallin initial vers un état désordonné a été mise en évidence, changement qui se répercute sur ses propriétés électroniques de surface qui sont à l'origine de son activité catalytique.

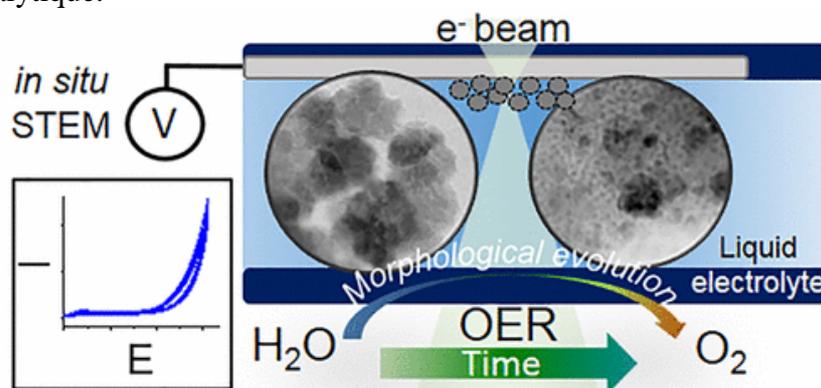


Figure : Evolution structurale et morphologique des nanoparticules d'oxyde de Co durant la réaction d'évolution de l'oxygène.

Oxydation du CO sur des nanosphères d'or en milieu alcalin

Teko Napporn, N. Mayet, K. Servat et B. Kokoh

*IC2MP UMR 7285 CNRS Université de Poitiers
4 rue Michel Brunet B27 TSA 51106 86073 Poitiers Cedex 09*

L'hydrogène apparaît aujourd'hui comme un vecteur énergétique d'avenir. Mais plus de 90 % de sa production actuelle se fait par catalyse hétérogène en utilisant des molécules (hydro)carbonées. L'hydrogène ainsi produit, contient entre autres du monoxyde de carbone comme impureté. Cette substance empoisonne les catalyseurs, tel que le platine et est utilisée comme molécule modèle en électrocatalyse.

A l'échelle nanométrique, l'or montre des propriétés particulières dont les applications vont au-delà de la physique, la chimie et la biotechnologie. Ces propriétés émanent du phénomène de résonance plasmonique de surface qui est le résultat de l'interaction entre la lumière et les électrons de surface des nanoparticules d'or (AuNPs). Dans le présent travail, la méthode de synthèse de Turkevich révisée a permis d'élaborer des nanoparticules d'or de forme quasi-sphérique. Leur caractérisation électrochimique a mis en évidence les faces (111) et (110). L'interaction entre ces AuNPs non supportées et la molécule de CO en milieu alcalin montre le rôle joué par les ions hydroxydes pour la réaction d'oxydation qui a lieu dès 0,2 V vs. ERH (Figure 1) [1].

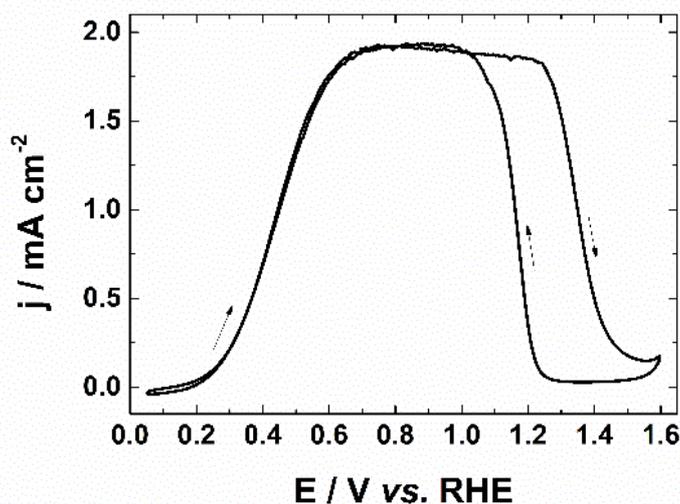


Figure 1. Voltammogramme des AuNPs de forme sphérique en milieu NaOH 0,1 mole.L⁻¹ saturé par CO, enregistré à 50 mV.s⁻¹ et à 1600 rpm.

Effet du traitement thermique sur l'activité et la stabilité d'IrO₂

Joumada Al Cheikh, Marc Dupont, Sara Cavaliere, Deborah Jones et Jacques Rozière

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR UM CNRS 5253, Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, Université de Montpellier, 34095 Montpellier cedex 5, France

L'oxyde d'iridium est le matériau de référence pour la réaction de dégagement de l'oxygène (OER, oxygen evolution reaction) en milieu acide. La plupart des travaux sur l'OER se réfèrent à deux types d'oxyde d'iridium, correspondant à deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline anhydre. Il est admis que la première de ces phases présente une forte activité OER mais subit une forte dégradation dans des conditions de fonctionnement en électrolyseur, tandis que la phase cristalline est considérée comme plus stable mais moins active dans l'OER [1, 2]. La stabilisation de la phase amorphe peut être obtenue par traitement thermique. En général les deux phases peuvent être présentes au sein d'un même matériau. Pour optimiser les propriétés de ce matériau, il est donc crucial de trouver un compromis entre activité et stabilité. Dans le cadre du projet ANR *Metal Oxides as Iridium nanoparticles Support for efficient and cost competitive water Electrolysis* (MOISE), nous avons réalisé une étude de l'influence du traitement thermique (température, durée) d'un catalyseur commercial "IrO₂" (Premion, Alfa Aesar) sur son activité électrocatalytique et sa stabilité, en relation avec ses propriétés structurales.

[1] S. Cherevko, T. Reier, A. R. Zeradjanin, Z. Pawolek, P. Strasser, K. J.J.Mayrhofer, , *Electrochem. Commun.* **2014**, *48*, 81-85.

[2] C. D. Ferreira da Silva, F. Claudel, V. Martin, R. Chattot, S. Abbou, K. Kumar, I. Jiménez-Morales, S. Cavaliere, D. Jones, J. Rozière, L. Sola-Hernandez, C. Beauger, M. Faustini, J. Peron, B. Gilles, T. Encinas, L. Piccolo, F. H. Barros de Lima, L. Dubau, and F. Maillard, *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 4107-4116.

Réduction de la quantité d'Ir dans les électrolyseurs PEM grâce à l'utilisation de catalyseurs supportés : présentation du projet ANR MOISE

Christian Beauger¹, Sara Cavaliere², Deborah Jones², Jacques Rozière², Frédéric Maillard³, Pierre Millet⁴, Lisa Pierinet⁵

¹ MINES ParisTech, Université PSL, Centre Procédés Energies Renouvelables et Systèmes Energétiques (PERSEE), 06904 Sophia Antipolis, France

² Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France 34095 Montpellier Cedex 5, France

³ Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble, France

⁴ Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux, UMR CNRS n° 8182, Université Paris Sud 11, bât 410, 91405 Orsay Cedex, France

⁵ Symbio, 14 rue Jean-Pierre Timbaud, Espace des Vouillands 2, 38600 Fontaine, France

Le développement de la filière hydrogène nécessite des moyens de production propres d'hydrogène au rang desquels l'électrolyse de l'eau PEM occupe une place de choix. La production des électrolyseurs de forte puissance conduira alors à une consommation importante d'iridium impactant les ressources disponibles et le coût de ce métal plus rare que le platine. Pour réduire les quantités d'iridium utilisées à l'anode des électrolyseurs PEM, une stratégie consiste à remplacer les microparticules d'oxyde d'iridium actuellement utilisées industriellement par un catalyseur supporté sous forme de nanoparticules. L'objectif du projet MOISE est de mettre au point ce type de catalyseur en développant un support stable dans les conditions de fonctionnement à partir d'une base commune le dioxyde d'étain. Plusieurs dopants sont évalués (Sb, Ta) et leur impact sur les propriétés du catalyseur étudiées : conductivité électronique et morphologie du support, activité et stabilité du nanocatalyseur supporté. Deux familles de matériaux support sont comparées : les aérogels préparés par voie sol gel et les nanotubes obtenus par électrofilage. Une fois les catalyseurs synthétisés et caractérisés, leur activité et leur durabilité ont été évalués sur électrode tournante puis en assemblage membrane-électrodes (AME). Les catalyseurs sélectionnés seront finalement testés en petit *stack*. L'objectif ambitieux du projet MOISE est de réduire la quantité d'Ir à l'anode d'un facteur 4 à performances égales et d'atteindre une activité massique de 4 A/mg_{Ir} à une tension de cellule de 1.8 V.

La voie catalyseurs supportés a-t-elle de l'avenir dans le domaine de l'électrolyse PEM ? Aérogel ou nanofibres, quelle morphologie est la plus prometteuse ? Sb ou Ta, quel dopant permet d'atteindre les meilleures performances initiales ? Quel impact sur la durabilité ? La présentation tentera d'apporter des éléments de réponse en faisant le point sur les résultats obtenus jusqu'ici [1, 2, 3], en comparant notamment les performances des différents catalyseurs développés dans le cadre du projet MOISE (ANR-17-CE05-0033).

[1] Lluís Sola-Hernandez et al., Doped tin oxide aerogels as Oxygen Evolution Reaction catalyst supports, **International Journal of Hydrogen Energy**, 44(45) (2019) pages 24331-41

[2] Sofyane Abbou et al., Manipulating the Corrosion Resistance of SnO₂ Aerogels through Doping for Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis in Acidic Media, **ACS Catalysis** Volume 10, Issue 13, (2020) pages 7283-7294

[3] Camila Daiane Ferreira da Silva et al., Oxygen Evolution Reaction Activity and Stability Benchmarks for Supported and Unsupported IrOx Electrocatalysts, **ACS Catalysis** 11 (2021) pages 4107-4116.

Nanostructured doped tin oxide as electrocatalyst support for PEM fuel cells and electrolyzers

S. Cavaliere^{1, 2}, I. Jiménez-Morales¹, K. Hamdi-Alaoui¹, F. Haidar¹, D. Jones¹, J. Rozière¹

¹ICGM Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier Cedex 5, France

²Institut Universitaire de France, Paris, France

Platinum and iridium are key metals for the energy conversion and storage *via* hydrogen. Due to their scarcity, the reduction of their loading while keeping high mass activity and stability overtime is one of the greatest challenges for PEMFC and PEMWE development.¹ Amongst the strategies to achieve this crucial goal, the design of novel electrocatalyst and their supports, with specific morphologies and chemical compositions, are widely investigated.

In this context, the use of metal oxides as support materials offers high resistance to corrosion as well as electronic electrocatalyst-support interactions beneficial for their activity and durability.² The morphology of the supports also plays a crucial role on the control of architecture and porosity of the catalytic layers.

Tin oxide materials doped with a range of aliovalent ions (niobium, antimony and tantalum) were prepared by electrospinning and subsequent calcination leading to a fibre-in-tube morphology. The doping allowed to increase the intrinsically low electrical conductivity of the semiconductor tin oxide. In particular, Sb-SnO₂ presented a conductivity similar to that of carbon (1 S cm⁻¹ at 20 °C).³ The electrochemical stability of the different supports was evaluated in acidic medium at low and high potentials coupling electrochemistry and spectroscopic methods to investigate the degradation mechanism occurring.⁴

Pt and IrO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted polyol method were deposited onto the doped SnO₂ nanomaterials. Their electrochemical activity towards the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) as well as their durability upon accelerated stress tests were evaluated. X-ray photoelectron spectroscopy was used to investigate the metal-support interaction and give insights on the improved electroactivity.⁵

The obtained electrocatalysts were finally used to prepare membrane-electrode assemblies and characterised *in situ* in PEMFC and PEMWE. Their performance and stability were investigated in different operating conditions and will be discussed.

- [1] Daiane Ferreira da Silva, C.; Claudel, F.; Martin, V.; Chattot, R.; Abbou, S.; Kumar, K.; Jiménez-Morales, I.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozière, J.; Solà-Hernandez, L.; Beauger, C.; Faustini, M.; Peron, J.; Gilles, B.; Encinas, T.; Piccolo, L.; Barros de Lima, F. H.; Dubau, L.; Maillard, F. *ACS Catal.* **2021**, *11* (7), 4107–4116.
- [2] Du, L.; Shao, Y.; Sun, J.; Yin, G.; Liu, J.; Wang, Y. *Nano Energy* **2016**, *29*, 314–322.
- [3] Cavaliere, S.; Jiménez-Morales, I.; Ercolano, G.; Savych, I.; Jones, D.; Rozière, J. *ChemElectroChem* **2015**, *2* (12), 1966–1973.
- [4] Jiménez-Morales, I.; Cavaliere, S.; Dupont, M.; Jones, D.; Rozière, J. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3* (6), 1526–1535.
- [5] Jiménez-Morales, I.; Haidar, F.; Cavaliere, S.; Jones, D.; Rozière, J. *ACS Catal.* **2020**, *10* (18), 10399–10411.

Taking advantage of teamwork: Unsupported cobalt molybdenum sulfide as an active HER electrocatalyst in alkaline media

Carlos V. M. Inocêncio, Claudia Morais, Boniface Kokoh

Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR-CNRS 7285, B27 – TSA 51106, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 09, France.

An increase in the world population is expected for the next decades and the growth of energy demand is an unavoidable side effect of this. Additionally, due to well-known environmental concerns, the release of carbon-, nitrogen- and sulfur-based oxides, provided from fossil resources, to the atmosphere must be drastically reduced and further completely eliminated. Molecular hydrogen emerges as a promising candidate to overcome the aforementioned challenges since its oxidation, besides to provide energy in the so-called fuel cell system, only generates water as by-product.

Most of hydrogen production still comes from the reforming of hydrocarbons extracted from petroleum reservoirs or coal gasification so far. However, to accomplish the goals of energetic transition towards a sustainable life, all the chain must be clean, from the production to the consumption of hydrogen; water electrolysis is one of the processes proposed to produce clean hydrogen. By providing electrical energy to the electrolyser, which may be supplied by solar or wind sources, water may be split into hydrogen and oxygen, both containing high purity. Therefore, hydrogen plays a role as energy carrier.

The use of electrocatalysts is necessary to enhance the efficiency of the process. Noble metal-based catalysts are the benchmark materials for the hydrogen evolution (HER) and oxygen evolution (OER) reactions, which take place in the cathode and anode, respectively. However, due to their high cost and low availability, other Earth-abundant and cheap materials which present elevated activity, selectivity and stability must be developed.

Earth-abundant oxides and hydroxides have already shown to be interesting classes of materials for OER application, but they are not stable in acidic environment. Therefore, although the HER activity of the catalysts is generally lower in alkaline environments when compared to acidic ones, by envisaging the complete water electrolyzer, it is important to search materials which are active towards HER in alkaline media.

Nanostructured molybdenum sulfides have been extensively reported as HER active materials in acidic media. Such activity is clearly lower in alkaline media and some authors attribute it to the additional water dissociation step, which is not needed in acidic media [1]. Once it has been described elsewhere [2] that cobalt-based species perform well the water dissociation, our strategy was to synthesize bimetallic cobalt molybdenum sulfide ($\text{Co}_y\text{Mo}_{1-y}\text{S}_x$) catalyst in order to take advantage of both characteristics and consequently obtain a synergistic effect.

In the present work, cobalt sulfide (CoS_x), molybdenum sulfide (MoS_x) and $\text{Co}_y\text{Mo}_{1-y}\text{S}_x$ were synthesized according to the hydrothermal synthesis proposed by Li et al. [3] with some modifications. The materials were physico-chemically characterized by XRD, Raman spectroscopy and TEM, besides to have their HER activity tested in 1 M KOH solution. By physically mixing $\text{Co}_y\text{Mo}_{1-y}\text{S}_x$ and Carbon Vulcan (XC72R), overpotentials only 86 and 66 mV higher than the ones obtained for 40% Pt/C commercial catalyst are needed to achieve 10 and 200 mA cm^{-2} during polarization analyses at 10 mV s^{-1} .

[1] A. Mukherji, R. Bal, R. Srivastava, *ChemElectroChem* **2020**, 7, 2740.

[2] J.-Y. Wang, T. Ouyang, N. Li, T. Ma, Z.-Q. Liu, *Science Bulletin* **2018**, 63, 1130.

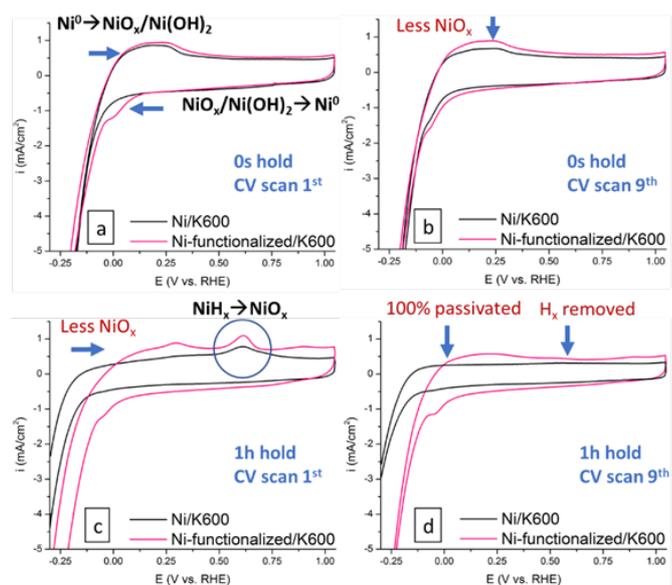
[3] Z. Li, M. Xiao, Y. Zhou, D. Zhang, H. Wang, X. Liu, D. Wang, W. Wang, *Dalton Transactions* **2018**, 47, 14917.

The reversibility of graphite covered-Ni nanoparticles in alkaline hydrogen evolution reaction

Huong Doan,¹ Marian Chatenet¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

Clean and in-expensive hydrogen production is currently in demand to lower the cost of hydrogen fuel for fuel cells or hydrogen redox-flow batteries. Using a non-Pt catalyst such as Ni/C for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline media [1] can match that demand, either by using an electrolyzer set-up or a hydrogen pump set-up. However, because it is less noble, Ni tends to over-oxidize in alkaline environment, leading to inefficient metal/oxide ratio [1,2]. To prevent the irreversible oxidation process in high pH media and to maintain optimal metal/oxide sites, it is necessary to protect the surface of Ni. Using different types of carbon cover layers surrounding Ni particles, such as graphite or carbon nanotube, can be beneficial for HOR (hydrogen oxidation reaction)/HER. Although this idea is not new (protected layers showed advantages in several applications, e.g. hydrogenation, dehydrogenation, methanol oxidation [3-5]), there is little research on the protected Ni with respect to alkaline HER/HOR; however, bare Ni (not protected by capping C_x) can be easily deactivated in HER due to H_x formation/poisoning the Ni bulk and in HOR due to irreversible passivation on the Ni surface [6], a



clear drawback. Doan *et al.* [7] and Gao *et al.* [8] reported graphite covered-Ni nanoparticles for which the metal/oxide ratio can be tailored to enhance the HER/HOR. Especially, in the case of Ni-functionalized/ K600 (NFK), the protected Ni showed reversible characteristics (Figure 1): the NFK post HER operation (1 h hold at -0.3 V vs. RHE) had a recovery in HER activity, as soon as the H_x was purged from the bulk by oxidizing the catalyst up to 1.05 V vs. RHE. In contrast, the bare Ni (Ni/K600) was deactivated quickly in HER potential (H_x poisoning) and in HOR potential (passivation), proving that engineering the protected layers for Ni increase the novelty of transition metal catalysts and their reversibility in alkaline media.

Figure 1: CV post cathodic hold @ $-0.3 V_{RHE}$ of Ni/K600 vs. Ni-functionalized/K600 for 0 s vs. 1h hold, focus on the Ni/NiO_x redox peaks (lower magnitude in the case of Ni/K600: bare Ni) and H_x removal peaks. (a) and (b): Ni/K600 CV scan 1 & 9. (c) and (d): Ni-functionalized/K600 scans 1 & 9. Condition: $50 mV s^{-1}$, 0.1M KOH, 50 °C. H₂, 2500 rpm.

[1] J. Wang, S. Mao, Z. Liu, Z. Wei, H. Wang, Y. Chen and Y. Wang, *ACS applied materials & interfaces*, **9**, 7139 (2017). [2] A.G. Oshchepkov, A. Bonnefont, V.A. Saveleva, V. Papaefthimiou, S. Zafeiratos, S.N. Pronkin, V.N. Parmon, E.R. Savinova, *Top. Catal.* **59**, 1319-1331(2016). [3] R. A. Ortega-Domínguez, H. Vargas-Villagrán, C. Peñaloza-Orta, K. Saavedra-Rubio, X. Bokhimi, T. E. Klimova, *Fuel*, **198**, 110–122 (2017). [4] C. Jiao, L. Sun, F. Xu, S. S Liu, J. Zhang, X.Jiang, L. Yang, *Sci. Rep.*, **6**, 4–11 (2016). [5] X. Tong, Y. Qin, X. Guo, O. Moutanabbir, X. Ao, E. Pippel, L. Zhang, M. Knez, *Small*, **8** (22), 3390–3395 (2012). [6] D. S. Hall, C. Bock and B. R. MacDougall, *ECS Transactions*, **50**, 165 (2013). [7] H. Doan, I. Kendrick, R. Blanchard, Q. Jia, E. Knecht, A. Freeman, T. Jankins, M. K. Bates, S. Mukerjee, *JES*, just accepted (2021). [8] Y. Gao, H. Peng, Y. Wang, G. Wang, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (28), 31575–31581 (2020).

Matériaux oxyfluorés comme électrocatalyseurs d'oxydation de l'eau

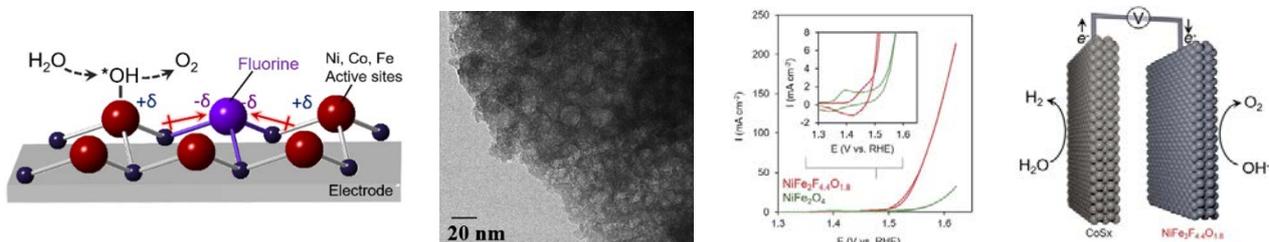
A. Guiet,¹ K. Lemoine,¹ Z. Gohari Bajestani,¹ R. Moury,¹ A. Hémon-Ribaud,¹ N. Heidary,² V. Maisonneuve,¹ N. Kornienko,² J. Lhoste.¹

¹Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, France

²Département de Chimie, Université de Montréal, Québec, Canada

En réponse au besoin énergétique mondial et à la transition énergétique, l'hydrogène gazeux apparaît comme le vecteur d'énergie du futur. Quasi inexistant sur terre, plus de 95% de sa production provient des combustibles fossiles. Ainsi, pour une production d'hydrogène décarboné, l'électrolyse de l'eau semble être une alternative vertueuse mais son développement reste freiné par le faible rendement énergétique lié à une cinétique lente de la réaction d'oxydation de l'eau à l'anode appelée Oxygen Evolution Reaction (OER). Bien que de récents progrès aient été réalisés avec des électrocatalyseurs OER à base d'oxydes de métaux de transition tels que le nickel ou le cobalt, de nouvelles compositions chimiques associées à des stratégies d'élaboration industrialisables doivent émerger afin de parvenir à des matériaux plus performants et s'inscrivant dans le développement durable.^[1] Une des approches prometteuses consiste à substituer partiellement l'oxygène par le fluor afin de moduler la structure électronique du matériau. Grâce à l'effet inductif du fluor, il en résulte un abaissement favorable des énergies de liaison des intermédiaires formés à la surface du catalyseur lors de la réaction d'oxydation de l'eau et ainsi une diminution du surpotentiel anodique.

Ce travail propose l'étude de nouveaux oxyfluorures à cations mixtes comme électrocatalyseurs OER. Ils sont élaborés par calcination à température modérée ($\approx 250^\circ\text{C}$) de fluorures hydratés $\text{MFe}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) et $\text{MnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ synthétisés en milieu solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Cette méthodologie en deux étapes conduit à des oxyfluorures amorphes $\text{MFe}_2\text{F}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) et $\text{MnFeF}_{4.6}\text{O}_{0.2}$ dont les formulations ont pu être précisées à l'aide d'un ensemble de techniques de caractérisation (TDRX, ATG-SM, MEB). Les analyses MET et BET ont révélé leur nature poreuse consécutive au départ concomitant des espèces gazeuses HF et H_2O lors du traitement thermique. L'effet inductif du fluor lié à sa forte électronégativité est confirmé par analyse XPS et l'évaluation des propriétés électrocatalytiques de ces matériaux en milieu alcalin ou acide dans le cas de composés à base de manganèse montre d'excellentes activités et stabilités.^[2] Enfin, un électrolyseur basé sur le meilleur catalyseur $\text{NiFe}_2\text{F}_{4.4}\text{O}_{1.8}$ et associé à CoS_x comme cathode mène à des performances significatives comparables à celles des matériaux de référence à base d'oxydes de métaux nobles (Pt, Ir, Ru).^[2]



De gauche à droite : effet inductif du fluor sur la densité électronique du cation métallique, image MET de $\text{NiFe}_2\text{F}_{4.4}\text{O}_{1.8}$, voltamétrie cyclique de $\text{NiFe}_2\text{F}_{4.4}\text{O}_{1.8}$ et NiFe_2O_4 et électrolyseur $\text{CoS}_x/\text{NiFe}_2\text{F}_{4.4}\text{O}_{1.8}$.

[1] F. Dionigi, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6(23), 1600621.

[2] K. Lemoine, J. Lhoste, A. Hémon-Ribaud, N. Heidary, V. Maisonneuve, A. Guiet, N. Kornienko, *Chem. Sci.* **2019**, 10(40), 9209-9218.

[3] K. Lemoine, Z. Gohari-Bajestani, R. Moury, A. Terry, A. Guiet, JM Grenèche, A. Hémon-Ribaud, N. Heidary, V. Maisonneuve, N. Kornienko, J. Lhoste *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4, 1173–1181.

Stabilité du Boron-doped diamond : potentiel support de composite à base de Co_3O_4 pour l'évolution de l'oxygène.

Gwénaëlle Kéranguéven¹, Ivan Filimonenkov², Elena R. Savinova¹

¹ ICPEES UMR7515-CNRS-Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg

² Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7A Tsentralnaya street, Troitsk, 108840 Moscow, Russia.

Le développement d'énergies renouvelables représente un enjeu majeur de ce siècle. Récemment il a été mis en évidence un intérêt croissant vis-à-vis des catalyseurs sans métal noble pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) au sein de pile à combustible, d'électrolyseur et de batterie métal-air. Les oxydes de métaux de transition ont récemment montré beaucoup d'intérêt comme catalyseur pour l'OER. Cependant il faut souligner que pour des applications électrocatalytiques, ces derniers doivent être mélangés ou supportés avec/sur du carbone afin (i) d'augmenter la conductivité de la couche catalytique et (ii) d'améliorer la surface d'utilisation et donc l'activité électrocatalytique de ce dernier. Cependant l'instabilité des supports carbonés dans les conditions de réaction d'OER est un problème important à l'anode des électrolyseurs, empêchant l'industrialisation et la commercialisation de ce système. Ainsi la recherche de matériaux ou solutions alternatifs permettant d'augmenter la conductivité électronique des couches électrocatalytiques à base d'oxyde de métaux de transition est important. Dans cette optique le boron-doped diamond (BDD), semi-conducteur dopé par du bore lui offrant des caractéristiques semi-métalliques, est utilisé dans de nombreux domaines comme l'électronique, l'électrochimie, incluant les transistors, les biocapteurs, les convertisseurs d'énergie. Les électrodes BDD offrent un grand intervalle de potentiel, aussi bien qu'une grande stabilité anodique, une inertie chimique, une résistance à la corrosion à haute température et pression, etc.¹

Dans cette étude, nous avons cherché à savoir si le BDD pouvait être un alternatif au matériau carboné conventionnel. Pour cela, nous avons préparé un composite Co_3O_4 -BDD (Co_3O_4 est connu pour être actif sur la réaction de l'OER²) par la méthode In Situ Autocombustion (ISAC). Nous avons démontré que la synthèse ISAC permet de préparer des nanoparticules de Co_3O_4 de 10-20 nm de diamètre supportées sur du BDD (bien que la dispersion des nanoparticules d'oxyde métallique reste à être améliorée). Ensuite nous avons montré que le dépôt de Co_3O_4 sur BDD permet d'augmenter significativement leur pseudocapacitance due (i) à la diminution de leur taille comparée aux particules de Co_3O_4 non supportées et (ii) à l'amélioration de la conductivité électronique du composite comparée aux particules de Co_3O_4 non supportées, l'ensemble résultant de l'augmentation du nombre de sites de surface accessibles. Le composite à 16 % massique de Co_3O_4 sur BDD montre une amélioration de l'activité de l'OER (dans 1M NaOH à 25°C) comparé aux particules de Co_3O_4 non supportées, bien que cette activité soit un peu plus faible que l'activité OER des composites à base de carbone conventionnel (tel que le Vulcan XC72 de Cabot ou le carbone pyrolytique Sibunit fourni par le Boreskov Institute of Catalysis). En revanche l'étude de corrosion du carbone à haut potentiel anodique confirme significativement la grande stabilité du BDD comparée aux carbones Vulcan et Sibunit. Suggérant que le BDD pourrait être un support prometteur pour des applications à l'anode d'électrolyseur alcalin ou à membrane échangeuse d'anion.

[1] Yasuaki Einaga, *Development of Electrochemical Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 91 (2018) 1752-1762.

[1] Z. Xiao, Y.-C. Huang, C.-L. Dong, C. Xie, Z. Liu, S. Du, W. Chen, D. Yan, L. Tao, Z. Shu, G. Zhang, H. Duan, Y. Wang, Y. Zou, R. Chen, S. Wang, *Operando identification of the dynamic behavior of oxygen vacancy rich Co_3O_4 for oxygen evolution reaction*, J. Am. Chem. Soc. 142 (2020) 12087.

Cobalt iron oxide nanoparticles for the oxygen evolution reaction

Royer Lisa¹, Guehl Julie¹, Bonnefont Antoine², Pichon Benoit³, Savinova Elena¹

¹ Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS-University of Strasbourg, 67087 Strasbourg Cedex, France

² Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 CNRS, University of Strasbourg, 67070 Strasbourg, France

³ Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504, CNRS-UdS-ECPM, 23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex 2, France

In the search for sustainable, clean and highly efficient energy generation to satisfy the need of modern society, water electrolysis is attracting more and more attention. Research is mainly focusing on finding high performance noble metal free electrocatalysts. While iridium-based electrocatalysts are state-of-the-art materials for the anode of a proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers, the focus has recently shifted towards anion exchange membrane (AEM) water electrolyzers, where non-noble transition metal oxides are expected to be relatively stable. Thus, noble metal-free transition metal oxides are currently attracting increasing attention as promising electrode materials for water electrolysis due to their lower price and earth abundance¹.

In this presentation, the preparation, characterization and electrochemical properties of core and core-shell cobalt iron oxide spinel nanoparticles will be discussed. These NPs, presenting a spinel structure have a size around 10 nm². They combine the high conductivity of the magnetite core (Fe₃O₄) with the high catalytic activity of the shell (CoFe₂O₄)³ for the OER (oxygen evolution reaction).

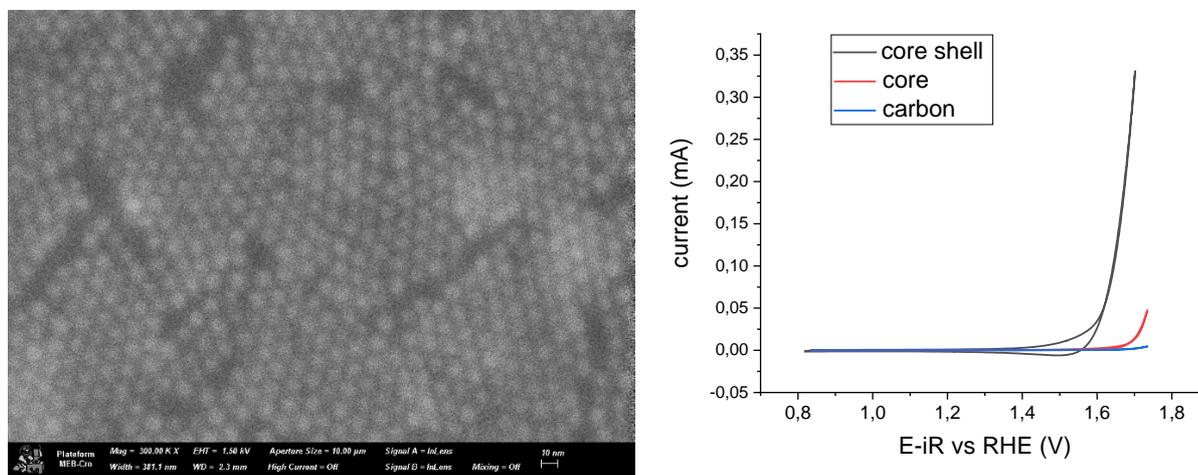


Figure 3: Left: core-shell NPs (9nm diameter) drop-casted on a glassy carbon electrode, right : cyclic voltammetry of core, core shell NPs and glassy carbon in 0.1M NaOH with a potential scan rate of 50mV/s

1. Fabbri E, Haberer A, Waltar K, Kötz R, J. Schmidt T. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal Sci Technol*. 2014;4(11):3800-3821. doi:10.1039/C4CY00669K
2. Sartori K, Cotin G, Bouillet C, et al. Strong interfacial coupling through exchange interactions in soft/hard core-shell nanoparticles as a function of cationic distribution. *Nanoscale*. 2019;11(27):12946-12958. doi:10.1039/C9NR02323B
3. Silva VD, Ferreira LS, Simões TA, Medeiros ES, Macedo DA. 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. *J Colloid Interface Sci*. 2019;540:59-65. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.003

Clean hydrogen production from the electroreforming of biosourced oxygenated organic molecules

Neha Neha, Stève Branton, Christophe Coutanceau

IC2MP, UMR CNRS - Université de Poitiers n°7285

The production of hydrogen by water electrolysis is considered as a key alternative to thermochemical methods from fossil fuels. However, the energy needed for the water molecule splitting reaction is very high, leading to high costs of production. The production of hydrogen by the electrocatalytic oxidation of biosourced oxygenated organic compounds such ethanol, glycerol, and glucose in an electrolysis cell, can contribute to reduce greatly the cost by decreasing the energy supplied to the system.¹ The counter reaction in the electro-reforming cell being the same as in a water electrolysis cell, i. e., the hydrogen evolution reaction (HER: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$), the electrical energy needed to produce H_2 from water electrolysis can be compared to that from biomass electro-reforming using the following equations¹.

$$W_e (\text{kWh Nm}_{\text{H}_2}^{-3}) = \frac{nF}{3600 \times V_m \times 10^3} \times U_{\text{cell}}(I) = 2.191 \times U_{\text{cell}}(I)$$

$$W_e (\text{kWh kg}_{\text{H}_2}^{-1}) = \frac{nF}{3600 \times M_{\text{H}_2}} \times U_{\text{cell}}(I) = 26.801 \times U_{\text{cell}}(I)$$

Where, V_m is the molar volume of an ideal gas at a temperature of 25 °C under a pressure of 101.325 kPa ($V_m = 24.465 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$), M_{H_2} is the molar weight of hydrogen ($M_{\text{H}_2} = 0.002 \text{ kg mol}^{-1}$) and $U_{\text{cell}}(I)$ is the electrolysis cell voltage at a current I .

The electrical energy consumed to produce 1 kg of H_2 is only dependent on the cell voltage. Therefore, the electro-reforming of compounds like glucose at relatively low cell voltages provides high purity hydrogen at low energy consumption comparing with water electrolysis together with value added compounds at the anode if the good catalysts is used.²

However, the study reveals also some limitation such as the low current densities achieved (low production rate), the necessity to produce the starting molecules, etc. that will be discussed.

- 1 C. Lamy, C. Coutanceau, S. Baranton. Production of clean hydrogen by the electrochemical reforming of oxygenated organic compound, in Hydrogen and Fuel cells primers, B. Pollet (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2020. ISBN: 978-0-12-821500-5
2. N. Neha, S. R. B. Kouamé, T. Rafäideen, S. Baranton, C. Coutanceau. Remarkably Efficient Carbon-Supported Nanostructured Platinum-Bismuth Catalysts for the Selective Electrooxidation of Glucose and Methyl-Glucoside *Electrocatalysis* 12 (2021) 1-14. DOI: 10.1007/s12678-020-00586-y.

Combining electrocatalytic hydrogen production and biomass valorization

Mathieu S. Prévot, A. Caravaca, N. Grimaldos-Osorio, K. Beliaeva, C. Geantet, P. Vernoux

Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 69626 Villeurbanne, France

Traditionally, electrocatalytic hydrogen production has been accomplished through water splitting, in which water reduction in hydrogen at the cathode is accompanied by water oxidation in oxygen at the anode. However, the latter is a complicated half-reaction involving four protons and four electrons, as well as the breaking of multiple covalent bonds. It is therefore kinetically sluggish and require a high oxidation potential. Additionally, while useful in some applications, electrochemically generated oxygen remains a product of relatively low scientific and economic interest, which in turn hampers the economic viability of electrocatalytic hydrogen generation.

An alternative approach consists in combining water reduction with the electrocatalytic oxidative valorization of biomass derivatives. Indeed, biomass is an abundant source of contemporary carbon, and its oxidation can theoretically be performed in a carbon-neutral fashion on a scale commensurate with the one envisioned for hydrogen production. In this context, we present our latest efforts regarding the development of a continuous-flow PEM electrolyzer combining lignin oxidation and water reduction. We show that this electrolysis can be carried out with an applied voltage as low as *ca.* 0.45 V in alkaline media at 90°C inside a Pt-Ru(cathode)//Fumapem(OH-)//Pt-C(anode) PEM cell. We further show that lignin oxidation is a thermodynamically easier alternative to water oxidation, with no immediate deactivation of the electrocatalyst [1,2]. We also present our efforts at understanding the catalytic mechanism of lignin oxidation using 2-phenoxyethanol as a model compound [3]. Finally, we present our current efforts regarding the electrocatalytic valorization of biomass-derived furanic compounds, such as furfural and 5-hydroxymethylfurfural over earth-abundant transition-metal-based electrocatalysts, and we discuss the avenues of integration of these process with the renewable production of hydrogen, including through the direct use of solar energy inside a photoelectrochemical cell.

[1] A. Caravaca, W. E. Garcia-Loreface, S. Gil, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, *Electrochemistry Communications* **2019**, *100*, 43

[2] N. Grimaldos-Osorio, K. Beliaeva, J. Gonzalez-Cobos, A. Caravaca, P. Vernoux Electrolysis for coupling the production of pure hydrogen and the valorization of organic wastes, in *Hydrogen Production and Energy Transition*, DE GRUYTER Ed., DOI: 10.1515/9783110596250-017, in press **2021**.

[3] K. Beliaeva, M. Elsheref, D. Walden, F. DAppozze, A. Nieto-Marquez, S. Gil, C. Guillard, P. Vernoux, S.N. Steinmann, A. Caravaca, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 134511

Des déchets plastiques à l'hydrogène: une première approche électrochimique utilisant une molécule modèle et du PMMA pur

N. Grimaldos-Osorio^{1,2}, F. Sordello², M. Passananti², P. Vernoux¹, A. Caravaca¹

¹ Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

² Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Turin, Italy

L'hydrogène est essentiel pour la transition énergétique, non seulement en raison de son utilisation comme vecteur d'énergie et comme combustible dans les piles à combustible, mais aussi pour son rôle en tant que matière première de l'industrie chimique [1]. Aujourd'hui, le reformage catalytique des combustibles fossiles (principalement du méthane) est le procédé le plus courant et le plus rentable pour produire de l' H_2 [2]. Malgré ces avantages, il nécessite des unités supplémentaires pour séparer H_2 du CO et du CO_2 coproduits et contribue activement aux émissions de gaz à effet de serre [3],[4]. L'hydrogène peut également être produit par électrolyse de l'eau. Ce processus respectueux de l'environnement est en plein essor car il peut être facilement intégré au réseau électrique et utiliser des sources d'énergie renouvelables (i.e. solaire ou éolienne) pour produire de l' H_2 pur à partir d'eau, en produisant uniquement de l' O_2 comme sous-produit [5].

Cependant, les données thermodynamiques montrent qu'un potentiel relatif standard d'environ 1,23 V est nécessaire pour réaliser la réaction d'électrolyse de l'eau à température ambiante [6]. Une solution pour abaisser cette demande énergétique élevée est de réaliser l'électro-oxydation de molécules organiques à l'anode pour remplacer la réaction électrochimique de production de l'oxygène. Les déchets plastiques représentent une source abondante d'hydrogène et peuvent être une matière première renouvelable prometteuse pour l'électrolyse. Parmi les différents plastiques, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un polymère largement utilisé dans plusieurs applications [7]. Même si différentes méthodes de recyclage ont été mises en œuvre, telles que des procédés thermiques et chimiques, seule la récupération d'énergie par incinération émettrices de polluants et de CO_2 est largement utilisée. Notre étude a pour but de développer une nouvelle voie pour valoriser les déchets plastiques en produisant de l' H_2 par électrolyse. En raison de la complexité et de l'hétérogénéité des plastiques à base de PMMA, nous avons décidé, dans une première approche, d'étudier le pivalate de méthyle (MP, figure 1) comme molécule modèle, représentative du polymère car contenant des liaisons

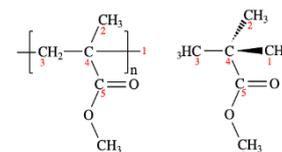


Figure 4. Poly(méthyl méthacrylate) et la molécule

et des fonctions chimiques (ester) similaires. Nous avons étudié l'électro-oxydation du MP entre 50 et 80 °C dans un réacteur de type PEM avec une membrane protonique (Nafion®) et des électrodes Pt/C commerciales [8]. Nos résultats démontrent que l'électro-oxydation du MP est possible à des potentiels inférieurs à 1,23 V (figure 2) contrairement à l'électrolyse de l'eau, même si les densités de courant produites sont faibles. Les mesures de voltamétrie cyclique mettent en évidence une étape d'oxydation électrochimique critique vers ~700-750 mV avec la présence d'un pic à la fois en montée et en descente de potentiel. Ce phénomène est attribué à un processus de clivage inachevé de la molécule MP à la surface de l'anode Pt/C. Typiquement, dans les conditions présentées, la seule réaction possible est

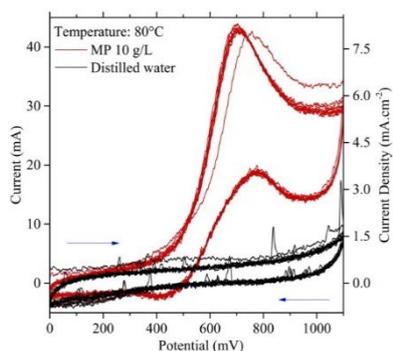


Figure 2. Voltammogrammes enregistrés à 80°C pour une vitesse de balayage de 10 mV/s.

l'électrolyse du groupe ester pour former de l'acide pivalique et du méthanol, avec une électrooxydation ultérieure de l'alcool pour produire H_2 et CO_2 . L'analyse in situ des gaz par spectrométrie de masse nous a permis de confirmer la relation entre le courant généré et la production d'hydrogène du côté cathodique du dispositif PEM. Des essais ont également été réalisés avec du PMMA ($M_w \sim 15000$ g/mol) dans une cellule électrochimique liquide à 2 électrodes à 70 °C. En utilisant une stratégie de dissolution du PMMA dans un solvant binaire (2-propanol/eau), la preuve de concept d'électro-reformage de PMMA a été validée sur une électrode Pt/C commerciale malgré des problèmes de désactivation.