

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Contexte général : l'utilisation de l'énergie dans notre société	16
Objectifs globaux et à l'échelle de la thèse de la recherche sur les piles à combustible de type PEM	17
Brève description des chapitres de la thèse.....	18
Bibliographie.....	19

CHAPITRE I - Cadre bibliographique

1.1. Les piles à combustible : généralités.....	22
1.1.1. Principe de fonctionnement.....	23
1.1.2. Classification des piles à combustible	24
1.2. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons.....	25
1.2.1. Les électrodes.....	27
1.2.1.1. Composition de la couche catalytique	27
1.2.1.2. Mécanismes des réactions HOR et ORR à la surface du platine	29
1.2.2. La membrane échangeuse de protons.....	31
1.3. Méthodes de synthèse	33
1.3.1. Nanoparticules de platine et électrodes pour PEMFC	33
1.3.1.1. Méthodes non-plasma	33
1.3.1.2. Méthodes plasma	40
1.3.1.3. Récapitulatif des performances électrochimiques.....	46
1.3.2. Membranes échangeuses de protons de type polystyrène sulfoné pour PEMFC	47
1.3.2.1. Films de polystyrène.....	48
1.3.2.2. Films de polystyrène sulfoné.....	49
1.4. Objectifs détaillés de la thèse	51
1.5. Bibliographie.....	53

CHAPITRE II - Techniques expérimentales

2.1. Aspects théoriques.....	62
2.1.1. Les plasmas.....	62
2.1.1.1. Généralités [1-4].....	62
2.1.1.2. Torche plasma radiofréquencee (RF) [2, 7-9].....	65
2.1.1.3. Microplasma [11-13]	66
2.1.1.4. Décharge à barrière diélectrique (DBD) [15-17]	67
2.1.2. Théorie colloïdale [19-21]	68

2.1.3.	Polymérisation plasma [23-25].....	72
2.2.	Réacteurs plasma et protocoles expérimentaux.....	74
2.2.1.	Synthèse de nanoparticules en phase solide par la torche plasma RF	74
2.2.2.	Synthèse de nanoparticules en phase liquide par microplasma	76
2.2.3.	Synthèse de nanoparticules en phase gazeuse par microplasma (<i>plasma expanded jet</i>)	78
2.2.4.	Synthèse de membranes de polystyrène sulfoné ou non par DBD déroulante	80
2.2.5.	Matériel	83
2.2.5.1.	Précurseurs.....	83
2.2.5.2.	Supports carbonés.....	85
2.2.5.3.	Substrats.....	86
2.2.5.4.	Solvants et gaz.....	86
2.3.	Méthodes d'analyse	86
2.3.1.	Techniques de microscopie	87
2.3.1.1.	Microscopie optique (MO) [27].....	87
2.3.1.2.	Microscopie électronique.....	87
2.3.1.3.	Microscopie à force atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i> ou AFM) [33-35].....	93
2.3.2.	Techniques de spectroscopie	94
2.3.2.1.	Spectroscopie des photoélectrons X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ou XPS) [34, 36, 37]	94
2.3.2.2.	Spectroscopie d'absorbance UV-visible [57, 39].....	99
2.3.2.3.	Spectroscopie infrarouge de réflexion – absorption (<i>Infrared Reflection Absorption Spectroscopy</i> ou IRRAS) [33, 41].....	101
2.3.3.	Spectrométrie de masse (Mass Spectrometry ou MS) [33, 34, 43, 44]	102
2.3.4.	Autres techniques d'analyse	105
2.3.4.1.	Diffraction de rayons X (<i>X-Ray Diffraction</i> ou DRX) [47, 48].....	105
2.3.4.2.	Profilométrie à contact [50]	107
2.3.5.	Mesures électrochimiques	108
2.3.5.1.	Caractérisation électrochimique des poudres catalytiques Pt/CB produites par microplasma en interaction avec un liquide	108
2.3.5.2.	Caractérisation électrochimique des électrodes produites à l'aide de la torche plasma RF	110
2.3.5.3.	Mesure de la conductivité protonique des membranes plasma	113
2.4.	Bibliographie.....	114
CHAPITRE III - Synthèse de nanoparticules et d'électrodes pour PEMFC via l'utilisation d'une torche plasma RF à pression atmosphérique		
3.1.	Mécanismes de décomposition et de réduction de l'acétylacétonate de platine (II).....	118
3.1.1.	Évolution du signal XPS du platine en fonction du temps d'exposition au plasma.....	118

3.1.2.	Espèces potentiellement responsables de la décomposition et de la réduction du précurseur	121
3.2.	Préparation « d'électrodes plasma » pour piles à combustible	125
3.2.1.	Influence des différents paramètres expérimentaux sur les propriétés des couches catalytiques Pt/CNTs	127
3.2.1.1.	Puissance de la décharge et temps de traitement.....	127
3.2.1.2.	Chargement en platine	128
3.2.1.3.	Addition d'un gaz réactif dans la décharge plasma.....	130
3.2.2.	Caractérisation électrochimique en pile	133
3.2.2.1.	Détermination de la surface électrochimiquement active en pile à combustible monocellule	134
3.2.2.2.	Détermination des performances en pile et de l'activité catalytique.....	136
3.3.	Formation de nanoparticules de cobalt et de nanostructures bimétalliques de type Pt-Co..	138
3.3.1.	Formation de nanoparticules de cobalt	138
3.3.2.	Formation de nanostructures bimétalliques de type Pt-Co	140
3.4.	Conclusion de chapitre	144
3.5.	Bibliographie.....	145

CHAPITRE IV - Synthèse de nanoparticules *via* l'utilisation d'un microplasma à pression atmosphérique

4.1.	Caractérisation du système Pt(acac) ₂ en solution méthanolique	148
4.1.1.	Spectroscopie d'absorption UV-visible et microscopie électronique en transmission...	149
4.1.2.	Microscopie électronique en transmission à balayage, spectroscopie photoélectronique X et diffractométrie de rayons X	152
4.1.3.	Influence de la concentration en précurseur et vieillissement des solutions.....	153
4.1.4.	Greffage sur noir de carbone et caractérisation électrochimique.....	156
4.2.	Synthèse de nanoparticules bimétalliques à partir de Pt(acac) ₂ et Co(acac) ₂ en solution méthanolique	161
4.3.	Cas de la synthèse de films et de nanoparticules de platine ou de nickel avec injection des précurseurs en phase vapeur à travers le capillaire du microplasma.....	164
4.4.	Conclusion de chapitre	169
4.5.	Bibliographie.....	170

CHAPITRE V - Synthèse de membranes échangeuses de protons à base de polystyrène sulfoné en réacteur DBD

5.1.	Synthèse de films de polystyrène sulfoné ou non <i>via</i> le dispositif DBD déroulant.....	175
5.1.1.	Synthèse de films de polystyrène.....	175
5.1.2.	Synthèse de films de polystyrène sulfoné.....	177
5.2.	Activation de la réticulation d'une solution de polystyrène sulfoné en présence d'un agent réticulant <i>via</i> le dispositif DBD déroulant ou la torche RF	183

5.3. Assemblage membrane – électrode (AME).....	187
5.4. Conclusion de chapitre.....	190
5.5. Bibliographie.....	192

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Caractérisations supplémentaires pour les couches catalytiques et les membranes échangeuses de protons produites par plasma	197
Vers la synthèse de nouveaux types de composants.....	198
Bibliographie.....	200