



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée par :

**Lilian MOUMANEIX**

## **De l'élaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote : vers des catalyseurs pour l'électroréduction de l'oxygène sans platine**

Thèse soutenue publiquement le 14 septembre 2020 à 14 h à Nancy devant le jury composé de :

|                   |   |                    |
|-------------------|---|--------------------|
| Claire Hérold     | DR CNRS, Université de Lorraine               | Directeur de thèse |
| François Lopicque | DR CNRS, Université de Lorraine               | Directeur de thèse |
| Laurent Duclaux   | Professeur, Université Savoie Mont Blanc      | Rapporteur         |
| Frédéric Maillard | DR CNRS, Grenoble INP                         | Rapporteur         |
| Sylvie Bonnamy    | DR CNRS, Université d'Orléans                 | Examineur          |
| Sébastien Fontana | Maître de Conférences, Université de Lorraine | Examineur          |







# Remerciements

Me voici arrivé au bout de ce voyage, la soutenance de thèse est derrière moi et il est à présent temps de changer d'embarcation et de voguer vers de nouveaux horizons. Je souhaiterais ici remercier toutes les personnes sans qui je ne serais pas arrivé à bon port. Entre incidents électriques, brassage de cartons et autre distanciation sociale, cela n'a pas toujours été de tout repos !

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury, qui malgré les contraintes particulières en cette période ont accepté d'évaluer mon travail. Merci à Sylvie Bonnamy, Présidente du jury, Laurent Duclaux et Frédéric Maillard, tous deux rapporteurs, pour l'attention et le temps qu'ils ont consacré à mes travaux, pour la pertinence de leurs remarques et leurs suggestions d'amélioration du manuscrit.

Que ce soit en eaux calmes ou durant les périodes plus troublées, je ne peux qu'être reconnaissant à ma directrice de thèse, Claire Hérold, pour avoir su tenir la barre et guider mes travaux grâce à son expérience dans le domaine des matériaux carbonés. Je n'oublierai pas la place qu'elle m'a faite dans le doux cocon de l'équipe 205, pas plus que les réunions de travail ponctuées d'innombrables tasses de thé et des sempiternelles galettes de riz. J'ai énormément appris à ses côtés et je ne peux que louer son calme olympien et sa patience qui m'ont beaucoup inspiré.

Well, le déroulement de la thèse n'aurait sans doute pas eu la même saveur sans l'internationalité apportée par mon directeur Alsacien, François Lopicque. Entre prouesses linguistiques et bonne humeur, il m'a permis de comprendre l'électrochimie des piles à combustible, tout en apportant un regard nouveau et très juste sur la synthèse des matériaux. Je le remercie de m'avoir accueilli au LRGP et d'avoir accepté de s'impliquer dans ce travail, trouvant pourtant ses racines dans le sombre monde du carbone. So thanks a lot!

Il y aurait beaucoup de choses à dire à propos de celui qui m'a formé à la dure (et lourde) réalité de la réaction solvothermale. Sébastien Fontana, en plus de la formation exhaustive qu'il m'a prodiguée en matière de synthèse de matériaux graphéniques, m'a également permis de m'initier aux mesures d'adsorption et de débiter mon expérience dans l'enseignement. Merci pour toutes tes remarques et suggestions, plus pertinentes les unes que les autres, qui ont su faire avancer mes travaux. Merci également pour les discussions au quotidien, qui ont agréablement ponctué mes trois années passées à Nancy !

Je remercie Sébastien Cahen, qui a su avec brio souffler dans les voiles quand le vent lui-même s'essouffait, me redonnant quelquefois la motivation de ramer plus fort. Merci pour toutes les discussions ainsi que les tranches de bonne humeur que tu sais si bien lancer à tour de bras, et pour lesquelles nous n'avons pas d'alternative autre que celle de les recevoir en pleine figure !

Qu'aurait été cette thèse sans ce guide spirituel qui a orienté ma première année de travail ? Son nom planant au-dessus de chacune des décisions prises... Il s'avère néanmoins que toute mythologie tire son origine du monde réel de la réalité véritable, et Lucie Speyer, au cours de ces deux dernières années, s'est montrée comme une personne avec qui il est, de plus, tout à fait agréable de passer ses pauses déjeuner !

Merci aux personnes avec qui j'ai partagé mon bureau et avec qui j'ai pu passer d'excellents moments. Même si nous ne ramions pas dans la même direction, il était bon de voir que nous étions tous dans la même galère ! Merci à Nawal pour les discussions *healthy*, à Mélissa pour celles un peu moins *healthy* et à Inass pour nous avoir dispensé si agréablement ces petits gâteaux dont la cuisine libanaise a le secret !

Je remercie chaleureusement Jenifer Guerrero Parra, qui m'a aidé dans mon étude de la réaction solvothermale et qui, malgré sa petite taille, a su prendre cette réaction à bras le corps (littéralement). J'espère que ta future carrière sera couronnée de succès !

Je tiens également à remercier toutes les personnes m'ayant aidé et/ou formé à l'utilisation de toutes les techniques d'analyse présentes dans ce manuscrit. Merci à Sylvie Migot pour sa formation à la microscopie électronique, à Lionel Aranda pour son expertise en analyses thermogravimétriques, à Ghouti Medjahdi pour son aide en diffraction des rayons X et à Aurélien Renard pour ses analyses par spectroscopie des photoélectrons X. Un grand merci également à Jean-François Marêché qui, de par ses connaissances exhaustives du monde technique, a permis de maintenir en état le réacteur solvothermal, le réacteur de pyrolyse ainsi que l'installation électrique !

Au-delà de l'IJL, mes escales au LRGP ont toujours été d'agréables moments à passer, grâce notamment aux thésards présents et aux différents stagiaires qui ont croisé dans ces eaux. Je remercie particulièrement Mainak Mukherjee et Anantrao Shirsath pour leur bonne humeur et leur partage très enrichissant.

Merci à Caroline Bonnet et Manuel Dossot, tous deux membres de mon comité de suivi de thèse, pour leur sympathie et leur soutien. Un second merci à Manuel qui m'a transmis sa passion pour les rayons cosmiques, toutefois plus agréables à observer dans un télescope que dans les spectres Raman !

Je souhaiterais également adresser mes remerciements à Heathcliff Demaie, gestionnaire du projet ULHyS, pour m'avoir permis d'élargir mes activités en me proposant des journées de partage avec des personnes issues de milieux variés, autour de la filière de l'hydrogène. Je remercie en outre les autres thésards travaillant dans le cadre de ce projet et avec qui j'ai pu avoir des discussions très enrichissantes.

Ma thèse a également été l'occasion de m'initier à l'enseignement, certes raccourci par quelques molécules virulentes présentes dans l'air. Cela a notamment été rendu possible par Christophe Rapin et Stéphane Mathieu, qui m'ont aidé dans cette voie. Merci à eux !

Le paquebot de l'IJL regroupe encore de nombreux matelots, dont certains ont particulièrement marqué mes années à son bord. Merci à Thomas Girardet, que ce soit pour les pauses café d'une dizaine de minutes (grand max) ou son aide précieuse pour l'organisation de ma soutenance de thèse. Merci à Sophie Ploneis et son humour, que l'on pourrait qualifier de « certain » (oui, c'est ça, un « certain » humour), pour sa bonne humeur et ses rechargements en éthanol et autres molécules organiques. Merci également à Guy Furdin, Sébastien Geiskopf, Pauline Haraux, Philippe Lagrange, Arnaud Magnette, Fabrice Valsaque et tous ceux que j'ai pu oublier pour avoir rendu mon séjour parmi vous inoubliable.

J'aurais enfin une pensée pour ma famille et mes proches qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici et m'ont soutenu aveuglément durant ces années, certainement du fait du manque de clarté dans mes tentatives de vulgarisation !

*A mes grands-parents*



# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....                              | <b>13</b> |
| I. STOCKAGE DE L'ENERGIE ET SECTEUR DE L'HYDROGENE . . . . .                 | 14        |
| <i>I.1. Le stockage de l'énergie</i> .....                                   | 14        |
| I.1.1. De l'importance du stockage .....                                     | 14        |
| I.1.1.1. Intégration des sources d'énergie renouvelable .....                | 14        |
| I.1.1.2. Amélioration et optimisation du réseau électrique .....             | 14        |
| I.1.1.3. Limitations actuelles au déploiement du stockage de l'énergie ..... | 15        |
| I.1.2. Les systèmes de stockage de l'énergie .....                           | 15        |
| I.1.2.1. Stockage électrique de l'énergie .....                              | 16        |
| I.1.2.1.1. Stockage magnétique supraconducteur .....                         | 16        |
| I.1.2.1.2. Condensateurs et supercondensateurs .....                         | 16        |
| I.1.2.2. Stockage mécanique de l'énergie .....                               | 16        |
| I.1.2.2.1. Pompes hydroélectriques .....                                     | 16        |
| I.1.2.2.2. Air comprimé .....  | 17        |
| I.1.2.2.3. Volant d'inertie .....  | 18        |
| I.1.2.2.4. Puit de gravité .....   | 18        |
| I.1.2.3. Stockage thermique de l'énergie .....                               | 19        |
| I.1.2.3.1. Chaleur sensible .....  | 19        |
| I.1.2.3.2. Chaleur latente .....   | 19        |
| I.1.2.3.3. Stockage Thermochimique .....                                     | 20        |
| I.1.2.4. Stockage chimique de l'énergie .....                                | 20        |
| I.1.2.4.1. Batteries .....   | 20        |
| I.1.2.4.2. Batteries à flux .....  | 21        |
| I.1.2.4.3. Système de stockage par l'hydrogène .....                         | 21        |
| <i>I.2. Cas de l'hydrogène pour le stockage de l'énergie</i> .....           | 22        |
| I.2.1. Intérêts de l'hydrogène .....   | 22        |
| I.2.2. Production de l'hydrogène .....                                       | 23        |
| I.2.2.1. Méthodes thermochimiques .....                                      | 23        |
| I.2.2.1.1. Vapouréformage d'hydrocarbures .....                              | 23        |
| I.2.2.1.2. Oxydation partielle .....   | 24        |
| I.2.2.1.3. Réformage autothermique .....                                     | 24        |
| I.2.2.1.4. Procédé vapeur-fer .....  | 25        |
| I.2.2.1.5. Cycles thermochimiques de séparation de l'eau .....               | 26        |
| I.2.2.2. Méthodes électrochimiques .....                                     | 27        |
| I.2.2.2.1. Electrolyse de l'eau .....  | 27        |
| I.2.2.2.2. Photoélectrolyse de l'eau .....                                   | 27        |
| I.2.2.3. Méthodes biologiques .....  | 28        |
| I.2.2.3.1. Biophotolyse directe et indirecte .....                           | 28        |
| I.2.2.3.2. Photo-fermentation .....  | 29        |
| I.2.2.3.3. Fermentation sombre .....   | 29        |
| I.2.3. Stockage de l'hydrogène .....   | 30        |
| I.2.3.1. Compression de l'hydrogène .....                                    | 30        |
| I.2.3.2. Liquéfaction de l'hydrogène .....                                   | 31        |
| I.2.3.3. Stockage dans les matériaux .....                                   | 32        |
| I.2.4. Limitations .....   | 33        |

|   |    |
|---|----|
| II. PILES A COMBUSTIBLE . . . . .                                 | 35 |
| <i>II.1. Piles à combustible : Principes et limitations</i>       | 35 |
| II.1.1. Bref historique de la technologie des piles à combustible | 35 |
| II.1.2. Les piles à combustibles dans le paysage de l'énergie     | 36 |
| II.1.3. Classification des piles à combustible                    | 38 |
| II.1.3.1. Piles à combustible à oxydes solides                    | 39 |
| II.1.3.2. Piles à combustible à carbonate fondu                   | 40 |
| II.1.3.3. Piles à combustible à céramiques protoniques            | 40 |
| II.1.3.4. Piles à combustible à acide phosphique                  | 42 |
| II.1.3.5. Piles à combustible à acide phosphorique                | 43 |
| II.1.3.6. Piles à combustible à méthanol direct                   | 44 |
| II.1.3.7. Pile à combustible alcaline                             | 45 |
| <i>II.2. Composition d'une PEMFC</i>                              | 46 |
| II.2.1. Membrane polymère   | 46 |
| II.2.2. Couche catalytique  | 48 |
| II.2.3. Couche de diffusion des gaz                               | 49 |
| II.2.4. Plaques bipolaires  | 50 |
| <i>II.3. Réaction de réduction de l'oxygène</i>                   | 50 |
| II.3.1. La réaction de réduction de l'oxygène                     | 50 |
| II.3.2. Propriétés des catalyseurs pour l'ORR                     | 52 |
| II.3.3. Catalyseurs au platine                                    | 53 |
| <i>II.4. Le platine : problématique d'un métal</i>                | 54 |
| II.4.1. Le secteur du platine aujourd'hui                         | 54 |
| II.4.2. Matériaux alternatifs au platine                          | 56 |
| II.4.2.1. Catalyseurs au platine allié                            | 57 |
| II.4.2.2. Catalyseurs aux métaux de transition                    | 57 |
| II.4.2.3. Catalyseurs non-métalliques                             | 59 |
| III. LE CARBONE . . . . .   | 60 |
| <i>III.1. Généralités sur l'élément</i>                           | 60 |
| <i>III.2. Les matériaux carbonés</i>                              | 61 |
| III.2.1. Les matériaux carbonés non cristallisés                  | 61 |
| III.2.1.1. Les charbons   | 61 |
| III.2.1.2. Les charbons actifs                                    | 62 |
| III.2.1.3. Les noirs de carbone                                   | 63 |
| III.2.1.4. Les fibres de carbone                                  | 64 |
| III.2.2. Les variétés allotropiques du carbone                    | 65 |
| III.2.2.1. Le graphite  | 65 |
| III.2.2.2. Le diamant   | 66 |
| III.2.2.3. Les fullerènes et fullerites                           | 67 |
| III.2.3. Les nanomatériaux carbonés cristallins                   | 69 |
| III.2.3.1. Les nanotubes de carbone                               | 69 |
| III.2.3.2. Le graphène  | 71 |
| III.2.3.2.1. Les propriétés du graphène                           | 71 |
| III.2.3.2.2. Les voies d'élaboration du graphène                  | 73 |
| IV. MATERIAUX GRAPHENIQUES DOPES A L'AZOTE . . . . .              | 75 |
| <i>IV.1. Description du dopage à l'azote</i>                      | 75 |
| IV.1.1. Généralités   | 75 |
| IV.1.2. Description des fonctions azotées                         | 76 |
| IV.1.2.1. Azote pyrrolique  | 76 |
| IV.1.2.2. Azote pyridinique                                       | 77 |
| IV.1.2.3. Azote graphitique                                       | 77 |

|   |    |
|---|----|
| IV.1.2.4. Oxydes d'azote  | 78 |
| IV.1.2.5. Fonctions azotées de surface  | 78 |
| IV.1.3. Stabilité des fonctions azotées   | 78 |
| IV.2. Intérêts pour la réaction de réduction de l'oxygène                       | 79 |
| IV.2.1. Amélioration des propriétés de support catalytique                      | 79 |
| IV.2.2. Propriétés catalytiques intrinsèques des matériaux graphéniques dopés   | 80 |
| IV.3. Voies de synthèse des matériaux graphéniques dopés à l'azote              | 83 |
| IV.3.1. Dopage <i>ex-situ</i>   | 84 |
| IV.3.1.1. Réduction par l'hydrazine   | 84 |
| IV.3.1.2. Traitements assistés par plasma                                       | 85 |
| IV.3.1.3. Traitements thermiques  | 85 |
| IV.3.1.4. Méthode hydrothermale   | 86 |
| IV.3.2. Dopage <i>in-situ</i>   | 87 |
| IV.3.2.1. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur                           | 87 |
| IV.3.2.2. Synthèse par décharge d'arc   | 88 |
| IV.3.2.3. Pyrolyse de polymères   | 88 |
| IV.3.2.4. Synthèse par voie solvothermale                                       | 89 |
| V. SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE ET MATÉRIAUX CARBONES TRIDIMENSIONNELS                | 90 |
| V.1. Propriétés des fluides souscritiques et supercritiques                     | 90 |
| V.2. La voie solvothermale comme outil de transformation des matériaux carbonés | 91 |
| V.2.1. Exfoliation  | 91 |
| V.2.2. Elaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels                   | 92 |
| V.3. Réactions solvothermales et matériaux graphéniques dopés à l'azote         | 93 |
| VI. RESUME ET DISCUSSION  | 94 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I                                       | 96 |

## CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES ----- 109

|  |     |
|--|-----|
| I. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX GRAPHÉNIQUES DOPÉS À L'AZOTE         | 110 |
| I.1. Réaction solvothermale                                    | 110 |
| I.2. Pyrolyse  | 111 |
| I.3. Lavage  | 112 |
| II. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX                | 112 |
| II.1. Microscopie électronique en transmission                 | 112 |
| II.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)                        | 114 |
| II.3. Diffraction des rayons X (DRX)                           | 116 |
| II.4. Spectroscopie de photoélectrons X                        | 117 |
| II.5. Spectroscopie Raman                                      | 119 |
| II.5.1. Généralités sur la spectroscopie Raman                 | 119 |
| II.5.2. Spectroscopie Raman et matériaux carbonés              | 119 |
| II.5.3. Cas du dopage à l'azote                                | 123 |
| II.5.4. Acquisition et traitement des spectres Raman           | 123 |
| II.6. Volumétrie d'adsorption par physisorption d'azote à 77 K | 124 |
| II.7. Spectrométrie de masse                                   | 127 |
| II.8. Mesures de conductivité électrique                       | 129 |
| III. PRÉPARATIONS DES ANALYSES ÉLECTROCHIMIQUES                | 130 |
| III.1. Préparation des encres et des électrodes                | 130 |
| III.2. Préparation des assemblages membrane électrode          | 130 |
| III.3. Montage en pile à combustible PEM                       | 131 |
| IV. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE              | 132 |

|  |            |
|--|------------|
| IV.1. Chronopotentiométrie   | 132        |
| IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique                            | 133        |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II   | 136        |
| <b>CHAPITRE III : SYNTHÈSE D'UN PRECURSEUR CARBONE PAR REACTION SOLVOTHERMALE</b>          | <b>139</b> |
| I. INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE                                     | 140        |
| I.1. Réaction solvothermale et influence des conditions expérimentales                     | 140        |
| I.2. Calculs préliminaires des conditions critiques  | 141        |
| II. ETUDE DETAILLEE DE LA REACTION ENTRE SODIUM ET 1-(2-HYDROXYETHYL)PIPERIDINE            | 144        |
| II.1. Présentation de l'étude  | 144        |
| II.2. Etude des rendements réactionnels et des suppressions                                | 145        |
| II.3. Caractérisation de la phase gazeuse : spectrométrie de masse in situ                 | 150        |
| II.4. Caractérisation de la phase solide   | 155        |
| II.4.1. Diffraction des rayons X   | 155        |
| II.4.2. Spectroscopie Raman  | 157        |
| II.5. Proposition d'un mécanisme réactionnel   | 158        |
| II.5.1. Première étape réactionnelle   | 158        |
| II.5.2. Deuxième étape réactionnelle   | 159        |
| II.5.3. Description du produit solvothermal  | 160        |
| III. CONCLUSIONS SUR LA REACTION SOLVOTHERMALE   | 161        |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III  | 162        |
| <b>CHAPITRE IV : PRODUCTION DE MATERIAUX GRAPHENIQUES TRIDIMENSIONNELS DOPES A L'AZOTE</b> | <b>163</b> |
| I. AVANT-PROPOS  | 164        |
| I.1. Analyse générale de la composition des produits issus des lavages                     | 164        |
| I.2. Estimation du taux de carbone « utile »   | 167        |
| I.3. Calcul du rendement final en matériau   | 169        |
| II. PYROLYSE DU PRECURSEUR ETHANOL/ETHANOLAMINE  | 170        |
| II.1. Impact de la nature du creuset de pyrolyse   | 171        |
| II.2. Impact de la température de pyrolyse   | 173        |
| II.3. Impact de la durée de pyrolyse   | 174        |
| III. PYROLYSE DU PRECURSEUR CYCLOHEXANOL-ETHANOLAMINE                                      | 176        |
| III.1. Observations en microscopies électroniques  | 177        |
| III.2. Etude de la perte de masse : analyses thermogravimétriques                          | 180        |
| III.3. Etude par spectroscopie Raman   | 182        |
| III.4. Etude de la physisorption de N <sub>2</sub> à 77 K                                  | 185        |
| III.5. Etude par XPS   | 187        |
| III.6. Etude des propriétés de conduction électrique                                       | 191        |
| IV. PYROLYSE DU PRECURSEUR 1-(2-HYDROXYETHYL)PIPERIDINE                                    | 192        |
| IV.1. Impact des conditions de la réaction solvothermale                                   | 192        |
| IV.1.1. Influence de la température de réaction solvothermale                              | 192        |
| IV.1.2. Influence de la pression de réaction solvothermale                                 | 197        |
| IV.1.3. Influence du rapport molaire sodium/HEP  | 200        |
| IV.2. Impact de la température de pyrolyse   | 204        |
| V. COMPARAISON DES PRECURSEURS ET PRECONISATIONS D'ELABORATION                             | 209        |
| V.1. Rendement, homogénéité et pureté de la phase carbonée                                 | 210        |
| V.2. Cristallinité de la phase carbonée  | 211        |

|  |            |
|--|------------|
| V.3. Propriétés texturales de la phase carbonée  | 211        |
| V.4. Composition chimique du matériau  | 212        |
| V.5. Dopage à l'azote  | 212        |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV   | 214        |
| <b>CHAPITRE V : ANALYSE DES PROPRIETES ELECTROCATALYTIQUES DES MATERIAUX GRAPHENIQUES TRIDIMENSIONNELS DOPES A L'AZOTE - - - - -</b> | <b>215</b> |
| I. AVANT-PROPOS . . . . .  | 216        |
| I.1. Définition de quelques grandeurs électrochimiques   | 216        |
| I.1.1. Tension d'équilibre théorique $\Delta E^0$  | 216        |
| I.1.2. Densité de courant d'échange $i_0$  | 216        |
| I.1.3. Surtensions et tension réelle   | 217        |
| I.1.3.1. Surtensions d'activation  | 218        |
| I.1.3.2. Surtension de résistance  | 219        |
| I.1.3.3. Surtension de concentration   | 220        |
| I.1.4. Densité de courant de fuite   | 220        |
| I.2. Applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique aux matériaux graphéniques dopés à l'azote         | 221        |
| I.2.1. Simulation des spectres d'impédance   | 221        |
| I.2.2. Calculs des grandeurs caractéristiques du système étudié  | 225        |
| I.2.2.1. Calcul du paramètre $b$ et de la pente de Tafel   | 225        |
| I.2.2.2. Calcul des densités de courant d'échange et de fuite  | 226        |
| II. ANALYSES DES CONDITIONS DE PREPARATION DES AME . . . . .   | 227        |
| II.1. Influence de la quantité de matière déposée  | 228        |
| II.2. Etude du temps de maturation et d'humidification   | 232        |
| III. INFLUENCE DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES MATERIAUX GRAPHENIQUES SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES . . . . .                     | 233        |
| III.1. Etude d'un matériau graphénique non-dopé  | 234        |
| III.2. Influence des conditions de pyrolyse  | 235        |
| III.2.1. Caractérisation des matériaux issus du précurseur cyclohexanol/éthanolamine   | 235        |
| III.2.2. Caractérisation des matériaux issus du précurseur HEP   | 237        |
| III.3. Influence des conditions de réaction solvothermale  | 239        |
| III.3.1. Impact de la température de réaction solvothermale  | 239        |
| III.3.2. Impact de la pression de réaction solvothermale   | 240        |
| IV. CORRELATIONS AVEC D'AUTRES GRANDEURS PHYSIQUES . . . . .   | 241        |
| IV.1. Corrélation avec les propriétés texturales   | 241        |
| IV.2. Corrélation avec la cristallinité  | 242        |
| IV.3. Corrélation avec la composition chimique   | 244        |
| V. CONCLUSIONS SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES MATERIAUX GRAPHENIQUES DOPES A L'AZOTE . . . . .                                       | 245        |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V  | 247        |
| <b>CONCLUSION GENERALE - - - - -</b>   | <b>249</b> |
| <b>ANNEXES - - - - -</b>   | <b>255</b> |



# Introduction générale

La maîtrise de nouvelles sources d'énergie a toujours modifié en profondeur la société, l'économie, la politique et l'environnement des populations contemporaines. La fin du XVIII<sup>e</sup> siècle a été marquée par le début de l'exploitation généralisée du charbon à la suite de l'amélioration de la machine à vapeur par l'irlandais James Watt. Le processus d'industrialisation de la société a conduit à l'exploitation ultérieure d'autres ressources fossiles, telles que le pétrole conventionnel au début du XX<sup>e</sup> siècle, le gaz naturel au milieu du XX<sup>e</sup> siècle ou les métaux rares. La consommation énergétique globale ne cessant de croître, aucune de ces ressources non renouvelables n'a supplanté les autres lors de leur maîtrise mais elles se sont toutes additionnées. Si des améliorations notables du niveau de vie ont été permises par cette croissance énergétique, une consommation exponentielle des ressources n'est pas durable dans un système fini, d'autant plus que l'augmentation de la demande mondiale en énergie ne fait qu'accélérer la déplétion en ressources fossiles. De plus, la combustion massive de ressources fossiles a entraîné avec elle une élévation exponentielle de la quantité de gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre, conduisant au réchauffement climatique.

Avec les progrès obtenus dans la compréhension du fonctionnement global de la planète au XX<sup>e</sup> siècle, l'impact des activités humaines sur l'environnement s'est révélé significatif et possiblement irréversible. La création du Programme des Nations Unies pour l'Environnement à la suite du premier Sommet de la Terre organisé par l'ONU en 1972, a marqué le début de la coordination des pays à l'échelle mondiale en matière de transition énergétique et développement durable. Même si l'entente de nombreux pays aux objectifs multiples est difficile, tous s'accordent sur l'enjeu des énergies issues de sources renouvelables, que ce soit leur développement technologique ou leur mise en place, pour permettre une consommation énergétique plus raisonnée. La ratification du protocole de Kyoto en 1997 puis celles des accords de Paris en 2015 promettent un effort des pays signataires pour réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et augmenter la part des énergies issues de sources renouvelables dans leurs mix énergétiques. De plus, le paquet énergie-climat adopté en 2008 par l'Union Européenne fixe pour objectifs en 2020 d'accroître à 20 % la part des énergies renouvelables dans la consommation finale (objectif de + 23 % pour la France) et de réduire de 20 % les émissions de CO<sub>2</sub> par rapport à 1990.

De nombreuses sources d'énergies renouvelables sont aujourd'hui utilisées pour la production d'électricité parmi lesquelles l'énergie hydraulique, l'énergie solaire ou encore l'énergie éolienne. Il apparaît que l'énergie hydraulique, bien que très efficace, soit arrivée à saturation et la presque

totalité des sources disponibles sont exploitées. Les sources d'énergies solaire et éolienne ne sont *a priori* pas restreintes par l'espace disponible et leur développement est en plein essor. Cependant, l'intermittence de la production d'électricité qu'elles engendrent rend nécessaire l'utilisation d'autres sources d'électricité pour compenser les creux en période de faible production (centrales thermiques, centrales nucléaires, etc.). Si le développement de ces énergies devait se poursuivre et se généraliser, la mise en place de systèmes de stockage et de conversion énergétique serait indispensable, pour permettre de différer les heures de production et de consommation d'électricité et ainsi acquérir une certaine indépendance. De plus, au vu des différents objectifs fixés par l'Union Européenne notamment, une substitution progressive des énergies d'origine fossile doit s'opérer. Cette transition ne serait économiquement viable que si l'exploitation des sources d'énergie renouvelables se faisait à un prix similaire ou inférieur à celui de l'exploitation des énergies fossiles. Le développement du stockage énergétique permettrait d'améliorer la fiabilité des énergies d'origines renouvelables et ainsi de mieux pouvoir concurrencer les énergies productrices de CO<sub>2</sub>.

Les technologies utilisant le dihydrogène comme vecteur d'énergie sont considérées comme pouvant jouer un rôle crucial dans la réduction de la pollution de l'environnement. De nombreux investissements sont réalisés partout dans le monde (et plus particulièrement en Europe, aux Etats-Unis et au Japon) pour développer cette filière énergétique, faiblement émettrice de gaz à effet de serre, et de nombreux prototypes voient le jour chaque année. En couplant la production d'électricité issue de sources renouvelables intermittentes à la production de dihydrogène, une amélioration de la fiabilité et de l'indépendance de ces énergies pourrait être atteinte. Une fois stocké, le dihydrogène peut être de nouveau converti en électricité au moyen d'une pile à combustible. Cependant, de nombreuses problématiques ralentissent la démocratisation de ces dispositifs.

Le catalyseur contenu dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), nécessaire au bon déroulement des réactions aux électrodes, utilise aujourd'hui majoritairement du platine, un métal noble dont l'exploitation pose des problèmes économiques, environnementaux et sociétaux. De plus, il est considéré que jusqu'à 50 % du prix des PEMFC est lié à l'incorporation de platine en son sein. De nombreuses équipes de recherche à travers le monde s'intéressent à la fabrication de matériaux alternatifs, présentant des performances électrocatalytiques du même ordre de grandeur que le platine. Les matériaux carbonés dopés à l'azote font partie des principales thématiques de recherche, ceux-ci ayant montré des performances catalytiques meilleures que le platine dans les piles à combustible alcalines. Leur incorporation dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, qui possèdent un intérêt majeur dans le secteur du transport, reste toutefois plus problématique, du fait de la difficulté à catalyser la réaction de réduction de l'oxygène

en milieu acide. Cependant, les mécanismes régissant la réactivité de ce type de matériaux vis-à-vis de la réduction de l'oxygène sont encore mal compris et d'importants progrès pourraient voir le jour en optimisant leurs propriétés.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont ainsi porté sur l'élaboration de matériaux carbonés dopés à l'azote en vue de leur application en pile à combustible à membrane échangeuse de protons. La méthode de préparation s'appuie sur une réaction solvothermale suivie d'un traitement de pyrolyse, permettant l'obtention de matériaux graphéniques dopés, présentant un fort caractère tridimensionnel et une porosité très développée. L'influence des paramètres expérimentaux a été étudiée en profondeur, que ce soit sur le produit issu de la réaction solvothermale ou sur le matériau graphénique final. Une étude des performances catalytiques des matériaux préparés a été menée, permettant d'ouvrir des pistes d'amélioration possibles.

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est une étude bibliographique consacrée à la mise en contexte des travaux de thèse. Les moyens actuels de stockage de l'énergie sont abordés et l'accent est plus particulièrement mis sur la place de l'hydrogène dans le secteur de l'énergie. Le chapitre se poursuit par une description générale des piles à combustible, ainsi que par une analyse des différents composants qui constituent une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Un aperçu des matériaux carbonés existants est donné, suivi d'une description plus précise des matériaux carbonés dopés à l'azote. Leurs propriétés, leur intérêt ainsi que les différents moyens menant à leur élaboration sont abordés. Une brève description des réactions solvothermales conclut ce chapitre.

Le second chapitre présente les techniques et méthodes expérimentales ayant permis l'élaboration et la caractérisation des matériaux graphéniques dopés à l'azote, ainsi que la préparation des analyses électrochimiques et l'acquisition des résultats.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de la réaction solvothermale entre le sodium et la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine, cette dernière ayant été choisie pour sa fonction alcool, essentielle pour la réaction avec le sodium, ainsi que pour son atome d'azote, inséré dans un cycle hexagonal. Après quelques calculs préliminaires, l'influence sur le produit solvothermal de la température et de la pression de la réaction, ainsi que l'impact du rapport molaire entre le sodium et le solvant, sont analysés. Plusieurs méthodes de caractérisation employées, notamment la spectrométrie de masse *in situ*, la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X, ont mené à la proposition d'un mécanisme réactionnel.

Le quatrième chapitre concerne l'étude approfondie des matériaux graphéniques dopés à l'azote au travers de nombreuses techniques de caractérisation complémentaires et multi-échelles. Les modifications des propriétés de ces matériaux engendrées par le changement des conditions expérimentales sont détaillées. Le chapitre se conclut par quelques préconisations d'élaboration en reprenant l'ensemble des données acquises.

Le cinquième et dernier chapitre se concentre sur l'évaluation des performances électrochimiques des matériaux élaborés en pile à combustible. Après une première partie portant sur la description de quelques grandeurs électrochimiques et du modèle utilisé pour le traitement des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique, le chapitre se poursuit par l'analyse de l'impact des conditions de synthèse sur les propriétés catalytiques des matériaux. Enfin, certaines corrélations sont réalisées entre les performances électrochimiques et certaines autres propriétés, comme la surface spécifique, la cristallinité ou encore la composition chimique.





---

# Chapitre I : Etude bibliographique

---

# I. Stockage de l'énergie et secteur de l'hydrogène

## I.1. Le stockage de l'énergie

### I.1.1. De l'importance du stockage

L'implantation de systèmes de stockage énergétique (SSE) efficaces peut conduire à de nombreux bénéfices environnementaux, techniques et économiques. La partie suivante va exposer comment le stockage de l'énergie permet l'intégration des sources d'énergie renouvelable (SER) et la fiabilisation des équipements actuels.

#### I.1.1.1. Intégration des sources d'énergie renouvelable

Pour des raisons évidentes, la génération d'électricité par l'intermédiaire de panneaux photovoltaïques, d'éoliennes ou d'usines marémotrices ne peut pas être assurée continuellement du fait de la variation d'intensité de la source d'énergie. On parle de sources d'énergie intermittentes. Si ces variations sont quelques fois périodiques (cycle du soleil ou des marées), elles peuvent parfois présenter un caractère très erratique, rendant d'autant plus difficile leur exploitation. De plus, les fluctuations de tension et/ou de fréquences induites par l'intermittence des SER déstabilisent les systèmes [1]. Les systèmes de stockage énergétique peuvent agir en tant que régulateurs capables de gérer et lisser les fluctuations de production électrique issue des SER [2].

Un autre aspect limitant de l'intégration des SER dans le mix énergétique est la différence temporelle entre le moment de disponibilité de la SER et sa possible conversion en électricité, et le moment de sa consommation. A la différence des énergies fossiles ou nucléaires, la production électrique issue des SER ne coïncide pas toujours avec les pics de demande. Dans certains cas, il peut également arriver que la génération électrique dépasse la demande de consommation. Le stockage de l'énergie permet alors d'apporter de la souplesse entre production et consommation d'énergie, en décalant la production électrique des périodes de faibles demandes vers les périodes de forts besoins énergétiques [3].

#### I.1.1.2. Amélioration et optimisation du réseau électrique

En cas d'incident et de perte totale de puissance du réseau électrique, il est nécessaire de restaurer l'approvisionnement énergétique selon un procédé appelé « black-start ». Un système de stockage énergétique, capable de fournir de l'énergie sans être dépendant du réseau peut remplir ce rôle. Le redémarrage d'un moteur thermique grâce à un système de batteries par exemple, peut être utilisé pour redémarrer des installations de génération électrique plus importantes qui à leur tour permettront de relancer le réseau complet [2].

La stabilité du réseau électrique nécessite de plus une régulation de la tension dans une certaine gamme spécifique. La limitation de ces fluctuations est gérée par l'approvisionnement ou l'absorption de puissance réactive, par l'intermédiaire de composants tels que les condensateurs. Or,

la puissance réactive est mal transmise sur de longues distances, donnant un réel intérêt à des systèmes de stockages distribués sur l'ensemble du territoire et capables d'assumer ce rôle [2].

Les centrales électriques actuelles ne possèdent que peu, voir aucun SSE, ce qui signifie que l'électricité doit être utilisée précisément au moment de sa production. Ainsi, les centrales doivent permettre de répondre aux pics de demandes, ces derniers pouvant n'apparaître que très temporairement. Ce critère mène à la construction de centrales électriques surdimensionnées, peu efficaces, et chères. Le couplage des centrales électriques à des SSE à grande échelle permettrait de ne construire que des capacités de production équivalente à la demande moyenne (et non plus à la demande en pic) [4], les SSE s'occupant de compenser lors des périodes de pics et se rechargeant lors des creux, suivant les modèles de la figure I-1.

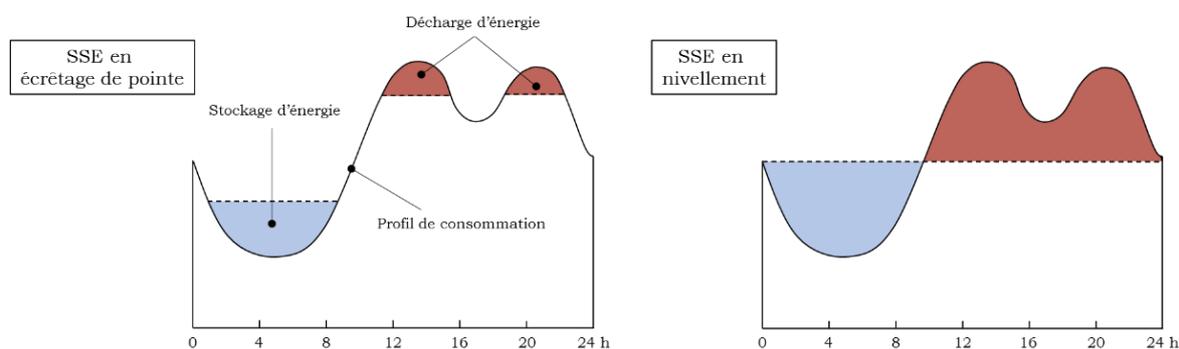


Figure I-1 : Profil de consommation énergétique avec un système de stockage, la production énergétique réelle est représentée par les traits pointillés (adapté de [4])

Les systèmes de production d'énergie décentralisés (DER, *Distributed Energy Resources*) sont vus comme des moyens alternatifs de générer de l'électricité plus efficacement, de manière plus durable et plus sûre. La production électrique aujourd'hui est centralisée dans de grandes centrales souvent loin des espaces de consommation. Les DER sont généralement installés au niveau des lieux d'utilisation et peuvent générer de quelques kW à quelques MW. Cependant, d'importantes fluctuations sont anticipées du fait de leur faible capacité de production et du plus haut potentiel de défaut dans les lignes. Les SSE prodigueraient un moyen de compenser ces fluctuations et pourraient compenser la chute de production si une unité fait défaut [4].

### I.1.1.3. Limitations actuelles au déploiement du stockage de l'énergie

Malgré les avantages qu'apporterait le déploiement massif de SSE, leur développement est limité par plusieurs facteurs. D'une part, des pertes énergétiques (le plus souvent thermiques) sont inévitables lors des procédés de stockage et de déstockage de l'énergie. D'autre part, d'un point de vue économique, les technologies de stockage sont souvent chères ce qui est en partie dû à la taille réduite des lignes de production [1].

## I.1.2. Les systèmes de stockage de l'énergie

Si la partie précédente a permis de montrer les intérêts et les enjeux liés au développement de solutions pour stocker efficacement l'énergie, chaque type de SSE possède ses caractéristiques

propres et son domaine d'application. Les SSE sont communément classés selon la forme sous laquelle l'énergie est stockée : électrique, mécanique, thermique ou chimique. Les différents moyens concrets de stocker l'énergie seront abordés dans la partie suivante.

### I.1.2.1. Stockage électrique de l'énergie

#### *I.1.2.1.1. Stockage magnétique supraconducteur*

Le stockage magnétique supraconducteur (SMES, *Superconducting Magnetic Energy Storage*) utilise le champ magnétique induit par le passage du courant dans une bobine supraconductrice refroidie en dessous de sa température critique pour stocker l'énergie [5]. Le temps de réponse de ce système est extrêmement court, l'énergie pouvant être restituée en quelques secondes et précisément au moment de la demande. Les SMES ont une capacité généralement de l'ordre de 0,3 MW à 3,0 MW et sont prédestinés à la régulation des flux électriques du fait de leur temps de décharge très court.

#### *I.1.2.1.2. Condensateurs et supercondensateurs*

Le stockage d'énergie dans les condensateurs et supercondensateurs repose sur un principe similaire. Dans le cas d'un condensateur, deux plaques métalliques sont séparées par un matériau isolant diélectrique. Lors de la charge, l'énergie est stockée sous l'action d'un champ électrostatique, des charges positives et négatives s'accumulant de part et d'autre du diélectrique. La quantité d'énergie stockable est régie par la taille des plaques, leur espacement et le matériau diélectrique choisi.

Les supercondensateurs sont quant à eux constitués de deux électrodes conductrices, le plus souvent en carbone poreux, une membrane poreuse séparatrice et un électrolyte liquide. Le principe de fonctionnement est similaire aux condensateurs. Lors de la charge, les ions positifs et négatifs de l'électrolyte s'accumulent de part et d'autre de la membrane, créant un champ électrostatique. Grâce à l'utilisation de carbone poreux à haute surface spécifique, la quantité de charges stockées dans un supercondensateur est très largement supérieure à celle d'un condensateur (plusieurs centaines de fois) [6].

Les condensateurs et supercondensateurs peuvent supporter un nombre très élevé (plusieurs milliers) de cycles de charge/décharge sans détérioration de leurs matériaux constitutifs. Les temps de charge et décharge très courts rendent ces technologies adaptées aux applications demandant une forte puissance en un temps court (démarrage d'une voiture) ou pour niveler les fluctuations d'un réseau électrique.

### I.1.2.2. Stockage mécanique de l'énergie

#### *I.1.2.2.1. Pompes hydroélectriques*

Le stockage énergétique par pompes hydroélectriques (PHES, *Pumped hydroelectric energy storage*) s'appuie sur le déplacement d'une quantité d'eau entre deux réservoirs situés à différentes altitudes pour convertir l'électricité en énergie potentielle stockable et inversement. Un système de pompage transfère l'eau en altitude en utilisant l'électricité lors des périodes de faibles demandes

et, lorsque l'énergie est de nouveau nécessaire, l'eau redescend en passant par des turbines pour régénérer de l'électricité, comme schématisé sur la figure I-2.

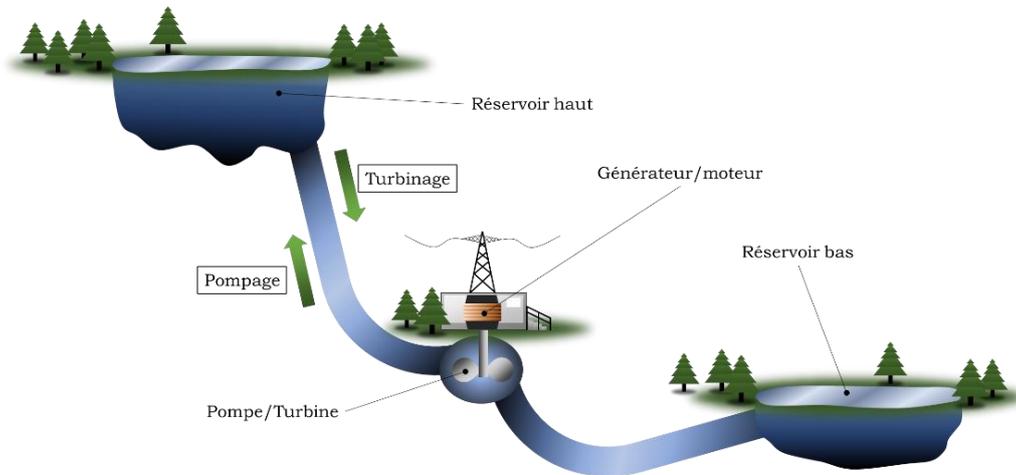


Figure I-2 : Schéma de principe du stockage d'énergie par pompes hydroélectriques

Ce mode de stockage est largement répandu aujourd'hui, plus de 99 % de la capacité de stockage mondiale utilisant cette technologie (cf. figure I-3). La quantité d'énergie stockable est directement liée à la taille des réservoirs ainsi qu'à la différence d'altitude les séparant. Cependant, l'application de ce procédé est très dépendante de la localisation géographique. Un site idéal doit pouvoir prodiguer deux grands espaces de terre pour les réservoirs, un dénivelé important, ne pas présenter d'impact environnemental majeur et être situé près des lignes du réseau électrique. En 2017, la France comptait 5,8 GW de stockage par PHEs [7].

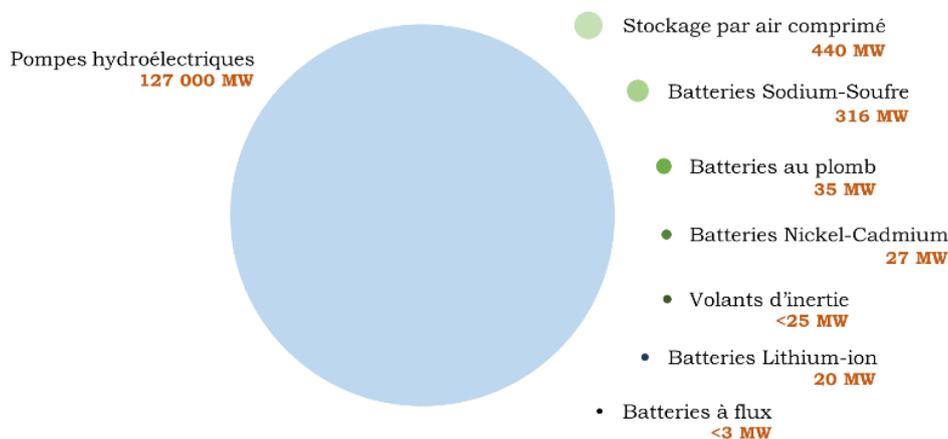


Figure I-3 : Capacité de stockage électrique installée dans le monde (adapté de [1])

#### I.1.2.2.2. Air comprimé

Le stockage énergétique par air comprimé (CAES, *Compressed Air Energy Storage*) utilise des compresseurs électriques pour comprimer de l'air en sous-sol, le plus souvent dans des cavités naturelles, à haute pression en périodes creuses. Pour récupérer l'énergie, l'air comprimé est relâché et mélangé à une petite quantité de combustible avant d'être chauffé et utilisé dans une turbine de détente de gaz (cf. figure I-4). Les réservoirs peuvent se situer dans différents types de roches (cavernes de roches dures, cavernes de sel, aquifères, ...), modifiant la pression atteignable (et donc

la quantité d'énergie stockable) ainsi que les investissements financiers pour creuser l'installation [1].

Les CAES sont des stockages de long terme, trouvant leur utilité lors des périodes de pic de demande, en cas de pannes ou encore pour lisser la production électrique intermittente des sources d'énergies renouvelables. Les capacités de ces installations sont de l'ordre de quelques centaines de MW.

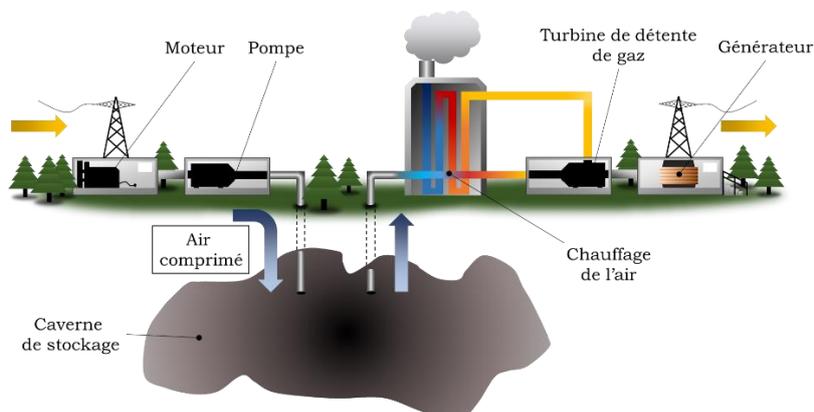


Figure I-4 : Schéma de principe du stockage d'énergie par air comprimé

#### 1.1.2.2.3. Volant d'inertie

Le stockage par volant d'inertie (FES, *Flywheel Energy Storage*) utilise l'énergie cinétique contenue dans une masse (rotor) mise en rotation par un moteur électrique ou un champ magnétique. Le volant d'inertie est déchargé en transformant son énergie cinétique en électricité à travers un générateur, ce qui réduit progressivement sa vitesse (cf. figure I-5). Les volants d'inertie modernes utilisent un champ magnétique pour accélérer la rotation du rotor, prévenant ainsi plus efficacement les pertes dues aux frottements, à la fatigue des roulements à bille et au vieillissement des lubrifiants qui sont utilisés dans les volants d'inertie à moteur.

Les FES sont une technologie très souple, pouvant s'adapter à de multiples applications nécessitant un stockage de moyen terme et un nombre élevé de cycles de charge/décharge [8].

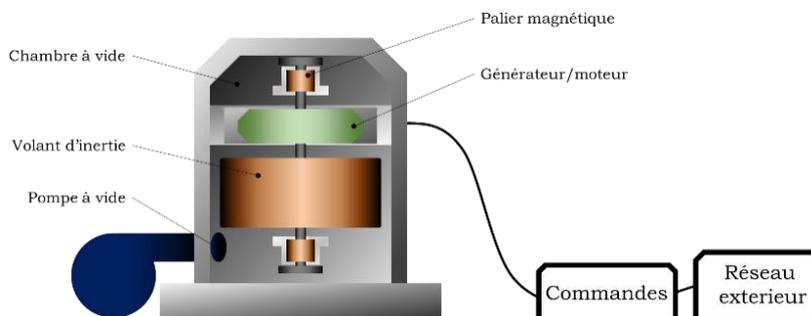


Figure I-5 : Schéma de principe du stockage d'énergie par volant d'inertie

#### 1.1.2.2.4. Puit de gravité

Le stockage énergétique par puits de gravité (GPMES, *Gravity Power Module Energy Storage*) est une technologie très récente qui pourrait jouer un rôle important dans le futur. Un piston en fer et

béton est suspendu dans un puit rempli d'eau et, par gravité, sa descente dans le puit déplace l'eau dans des turbines pour faire fonctionner des générateurs. Pour le recharger, des pompes forcent l'eau à soulever le piston à nouveau (cf. figure I-6).

Ces installations trouveraient idéalement leur place en milieu urbain du fait de leur taille relativement peu importante en surface [1].

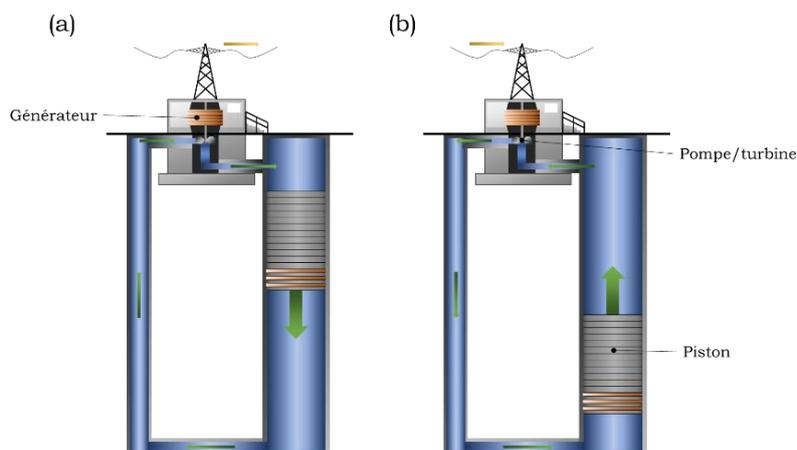


Figure I-6 : Schéma de principe des GPMES en décharge (a) et charge (b)

### I.1.2.3. Stockage thermique de l'énergie

#### I.1.2.3.1. Chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible (SHS, *Sensible Heat Storage*) repose sur la capacité d'un matériau donné à conserver de l'énergie sous forme de chaleur sans changer de phase. La quantité de chaleur stockable est déterminée par la différence de température, la capacité thermique (ou capacité calorifique) du matériau et est limitée par ses points de solidification et d'ébullition.

Plus de 90 % du stockage thermique de l'énergie sont des procédés de SHS, cette technologie étant très bien maîtrisée. En dessous de 100 °C, l'eau est le matériau le plus couramment rencontré, du fait de son faible coût, de son caractère inoffensif et de sa forte capacité calorifique, notamment dans les secteurs résidentiels pour prodiguer de l'eau chaude aux lieux de vie. D'autres matériaux ont été identifiés comme pouvant servir de matériaux de stockage [9].

#### I.1.2.3.2. Chaleur latente

Le stockage par chaleur latente (LHS, *Latent Heat Storage*) utilise l'absorption ou le relargage de chaleur lors de la transition de phase d'un matériau, de solide vers liquide ou de liquide vers gaz et inversement. Le LHS a pour avantage de pouvoir absorber et dégager une grande quantité de chaleur à température constante et les dispositifs sont sensiblement plus petits que pour les procédés de SHS.

Un matériau à changement de phase (PCM, *Phase-Change Material*) est disposé autour d'un tube permettant la circulation d'un fluide au-dessus de la température de fusion du PCM (stockage) ou en-dessous de sa température de solidification (génération) (cf. figure I-7). L'extérieur de la gaine contenant le PCM est isolée pour éviter les pertes de chaleur avec l'environnement [10].

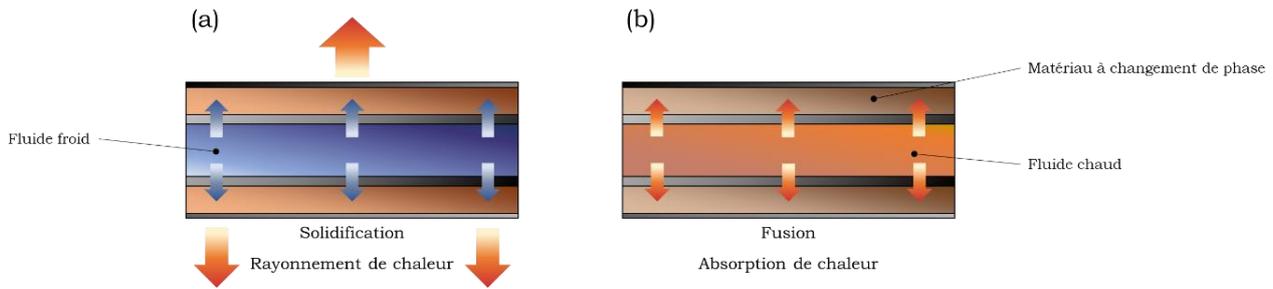


Figure I-7 : Schéma de principe du stockage par chaleur latente en décharge (a) et en charge (b)

### 1.1.2.3.3. Stockage Thermochimique

Le stockage thermochimique s'appuie sur l'utilisation de la température de réaction obtenue lors d'une réaction chimique réversible. Un produit chimique A-B peut être séparé de manière réversible en deux espèces distinctes A et B en fournissant de la chaleur ( $\Delta_R H$ ) au système. Tant que les réactifs A et B sont stockés séparément, aucune perte d'énergie n'apparaît et le stockage peut être maintenu sur une longue période de temps [9].

Les procédés thermochimiques peuvent être classés en deux grandes catégories, les procédés de sorption (par adsorption ou absorption) et les réactions chimiques réversibles. Deux exemples de réactions réversibles sont donnés dans les équations (I-1) et (I-2), la première étant une réaction de déshydratation et la seconde une réaction de décarboxylation.



### 1.1.2.4. Stockage chimique de l'énergie

#### 1.1.2.4.1. Batteries

Le stockage énergétique par des systèmes de batteries (BESS, *Battery Energy Storage System*), également appelées batteries d'accumulateurs, sont des systèmes de stockage énergétique anciens, la pile voltaïque inventée par Alessandro Volta remontant au tout début du XIX<sup>e</sup> siècle. En général, les batteries consistent en l'assemblage d'une ou plusieurs cellules, chaque cellule étant constituée d'un électrolyte (solide ou liquide) et de deux électrodes (cathode et anode). Durant la décharge, des réactions d'oxydo-réduction au niveau des électrodes génèrent un flux d'électrons à travers un circuit externe. Ces réactions sont réversibles et l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes permet de recharger la batterie.

Les batteries peuvent répondre rapidement aux fluctuations du réseau électrique en cas de fortes demandes, n'ont que très peu de pertes d'énergie lors de leur inutilisation et ont une efficacité énergétique élevée, entre 60 % et 95 %. Du fait de leur énergie spécifique (ou densité d'énergie) assez élevée, les BESS sont particulièrement adaptés aux applications dans le transport et les appareils mobiles. Cependant, des applications à plus grandes échelles sont rares du fait des coûts de maintenance, des durées de vie courtes, de la toxicité de certains matériaux utilisés ainsi que de la densité d'énergie inférieure à celle des combustibles carbonés traditionnels [4].

#### 1.1.2.4.2. Batteries à flux

Similairement aux systèmes de batteries, le stockage d'énergie par batteries à flux (FBES, *Flow Battery Energy Storage*) repose sur la conversion de l'énergie chimique en électricité par l'intermédiaire de réactions chimiques réversibles. Contrairement aux systèmes de batteries, les solutions électrolytiques sont stockées dans des réservoirs séparés. Lors du fonctionnement, les solutions sont pompées dans une cellule électrochimique où elles réagissent selon une réaction redox réversible, de l'électricité étant créée et envoyée dans un circuit externe (cf. figure I-8). Le vanadium, du fait de son existence sous quatre états d'oxydation, est classiquement utilisé dans les batteries à flux, conservé dans les réservoirs de stockages sous la forme des couples  $VO^{2+}/VO_2^+$  et  $V^{2+}/V^{3+}$ .

La densité d'énergie étant directement liée à la taille des réservoirs, les batteries à flux pourraient être adaptées à de nombreuses applications. Du fait des faibles pertes d'énergies durant le stockage (les réactifs étant séparés) et de la capacité à supporter une décharge complète sans dommages, les batteries à flux possèdent une durée de vie élevée et peu de besoin en maintenance, les rendant très adaptées au stockage de long terme. Le système de pompes, de capteurs et de contrôles des débits limite l'utilisation des batteries à flux pour le stockage à petite échelle [4].

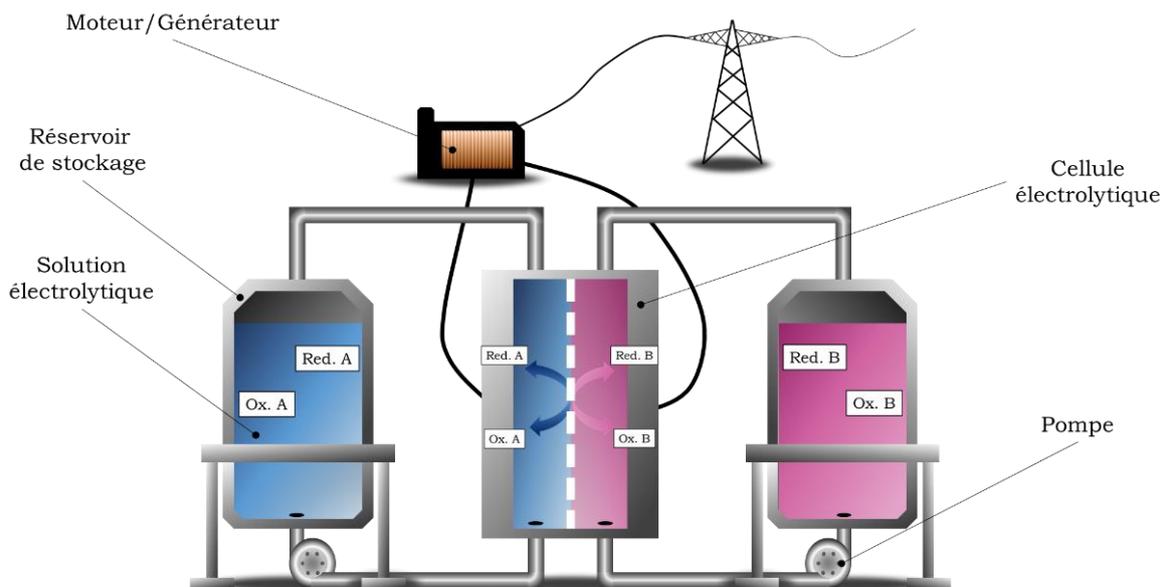


Figure I-8 : Schéma de principe des batteries à flux

#### 1.1.2.4.3. Système de stockage par l'hydrogène

Le stockage d'énergie par l'hydrogène est similaire en de nombreux points à l'utilisation actuelle des combustibles fossiles, particulièrement le pétrole et le gaz naturel, ce qui rend cette alternative crédible. Une fois produit, l'hydrogène peut être stocké et transporté sur des sites ayant une demande en énergie. Un système de stockage par hydrogène nécessite ainsi plusieurs dispositifs, une unité de production, un réservoir de stockage et une unité de conversion par piles à combustible. En fonction de l'application visée, plusieurs types de piles à combustible peuvent être envisagés, des dispositifs stationnaires fonctionnant à haute température jusqu'aux dispositifs mobiles miniatures [1].

Cette voie de stockage de l'énergie doit répondre à des problématiques techniques limitantes, notamment dans le cadre de la compression de l'hydrogène et de son stockage. Cette filière de l'hydrogène est complexe et repose sur de nombreux points-clés qui seront l'objet de la partie I.2. Les piles à combustible, permettant la conversion de l'hydrogène en énergie électrique, seront détaillées dans la partie II.

## I.2. Cas de l'hydrogène pour le stockage de l'énergie

### I.2.1. Intérêts de l'hydrogène

L'hydrogène à l'état libre se trouve sous la forme de gaz diatomique  $H_2$ . Cependant, du fait de sa grande réactivité, il n'existe pas naturellement dans l'environnement à l'état libre mais se retrouve abondamment combiné à d'autres éléments, notamment dans l'eau, les hydrocarbures ou la biomasse [11]. L'hydrogène est un combustible, à l'instar de la biomasse ou des combustibles fossiles comme le charbon ou le pétrole, il peut être ainsi oxydé par un comburant, le plus souvent le dioxygène de l'air, en libérant de l'énergie. La réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène peut passer par l'intermédiaire d'une pile à combustible, un dispositif de conversion énergétique permettant de produire de l'électricité en plus d'énergie thermique. L'enthousiasme autour de l'utilisation de l'hydrogène en tant que combustible écologique tient au fait que le résultat de la combustion de l'hydrogène n'est que de l'eau, ce qui ne se traduit pas par une pollution de l'air ou par l'émission de dioxyde de carbone. L'hydrogène est particulièrement intéressant du fait de sa haute densité énergétique massique, très supérieure aux combustibles traditionnels. Ainsi, en se référant à leurs réactions de combustion, l'hydrogène libère une énergie de 120 MJ/kg contre 54,4 MJ/kg pour le gaz naturel liquéfié, 46,4 MJ/kg pour l'essence automobile, 45,6 MJ/kg pour le diesel ou encore 29,6 MJ/kg pour l'éthanol [12]. Sa légèreté oblige néanmoins à passer par des étapes de compression qui seront détaillées dans la partie I.2.3. De plus, à la différence des combustibles fossiles, l'hydrogène est abondant, ce qui pourrait diminuer les tensions d'approvisionnements. Les systèmes énergétiques basés sur l'hydrogène (production, stockage et conversion) ont également un grand intérêt pour l'autonomie d'installations isolées ou de lieux difficiles d'accès, où il est plus difficile d'étendre le réseau électrique existant, tout en permettant un haut niveau de service [13].

Par le passé, le développement des sociétés humaines a permis la maîtrise des combustibles solides (bois, charbon végétal, charbon de terre), liquides (pétrole, biocarburant) puis plus récemment des combustibles gazeux techniquement plus contraignants (gaz naturel). L'hydrogène fait l'objet d'un intérêt croissant internationalement car il pourrait permettre de décarboner le système énergétique actuel et réduire la production de gaz à effet de serre. La consommation énergétique mondiale croissante et la réduction des réserves de combustibles fossiles contribuent à la motivation de développer des sources énergétiques alternatives. Il est néanmoins important de noter que l'hydrogène ne doit pas être considéré comme une source d'énergie primaire, comme il n'est pas

présent naturellement sur Terre, mais comme un vecteur d'énergie, à l'instar de l'électricité, et nécessitant d'être produit. Aujourd'hui, sa production est majoritairement issue de ressources fossiles (95%), générant un impact environnemental très important à l'hydrogène (environ 10 tonnes de CO<sub>2</sub> émis par tonne de H<sub>2</sub> produit) qui pourrait être limité par des procédés d'électrolyse de l'eau encore minoritaires (4%) ou par une utilisation de la biomasse (1%) [14]. Les procédés de production de l'hydrogène seront discutés plus en détails dans la partie I.2.2.

Ainsi, une économie de l'hydrogène reposerait sur deux piliers fondamentaux, d'une part la production par des énergies renouvelables limitant ainsi son impact environnemental, et d'autre part la conversion de l'hydrogène en électricité au moyen de piles à combustible efficaces [15]. Le secteur de l'hydrogène pourrait bénéficier d'une pénétration du marché économique assez douce par son implantation dans le secteur automobile, déjà actuellement en développement avec la commercialisation de voitures et de bus notamment. Il doit également être remarqué que le rendement énergétique des piles à combustible, bien supérieur à celui des moteurs thermiques, permettrait, même dans le cas d'une production d'hydrogène par le reformage de combustibles fossiles, de maintenir les réserves de ressources naturelles plus longtemps [16].

## I.2.2. Production de l'hydrogène

La production d'hydrogène est classée en trois grandes catégories : les méthodes de production thermochimiques, électrochimiques et biologiques. Chacune de ces méthodes de production seront détaillées dans cette partie, quelques exemples concrets seront donnés dans chaque cas.

### I.2.2.1. Méthodes thermochimiques

Les méthodes thermochimiques de production de l'hydrogène consistent à séparer l'hydrogène présent dans une ressource par l'intermédiaire de réactions chimiques activées thermiquement par une source extérieure ou par l'énergie libérée durant le procédé. La plupart des procédés industriels utilisés aujourd'hui sont des procédés oxydants, qui reposent sur la dégradation d'une ressource riche en hydrogène à haute température (> 700 °C) en présence d'un oxydant (O<sub>2</sub>, air, vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, ...). Les principaux produits sont le dihydrogène et des oxydes de carbone. Des procédés non-oxydants s'appuient sur la rupture directe de la liaison C-H ou O-H sous l'influence de sources d'énergie thermiques ou radiatives. Ces procédés sont moins courants mais permettent généralement de réduire les émissions de gaz carbonés, les rendant particulièrement intéressants.

#### I.2.2.1.1. Vaporeformage d'hydrocarbures

Le vaporeformage d'hydrocarbure (SR, *Steam Reformation*) représente 48% de la production mondiale d'hydrogène [14]. Ce type de procédé fait généralement intervenir des réactions fortement endothermiques nécessitant des températures de l'ordre de 800 à 1000 °C sous des pressions de 13 à 20 bar [15]. Les principales réactions chimiques intervenant dans le SMR sont les suivantes [15] :





Une étape de purification de l'hydrogène est nécessaire avant utilisation, le gaz synthétisé étant riche en monoxyde de carbone. Le vaporeformage peut utiliser des hydrocarbures liquides ou gazeux comme matière première, ce qui, en vue de la maturité du reformage des combustibles fossiles, permet d'utiliser les infrastructures préexistantes de traitement des combustibles, réduisant les coûts. La recherche porte notamment sur l'utilisation du méthane [17, 18], du méthanol [19, 20] et de l'éthanol [21]. Pour atteindre des taux réactionnels convenables, un catalyseur résistant aux hautes températures et pressions est utilisé, les plus efficaces étant les métaux tels que Ru, Rh, Ir, Ni, Pt et Pd [22].

Les avantages de ces procédés au regard des autres procédés thermochimiques sont le bon rapport  $H_2/CO$ , la haute efficacité de conversion de l'hydrocarbure en hydrogène et les coûts relativement faibles des réacteurs industriels de grandes tailles. Cependant, le vaporeformage est limité par ses émissions de  $CO_2$  élevées, la mise en régime thermique du réacteur de reformage et la complexité du système, en tenant compte des traitements en amont des hydrocarbures et en aval du gaz de synthèse [15].

#### 1.2.2.1.2. Oxydation partielle

La seconde méthode la plus répandue est l'oxydation partielle (POx, *Partial Oxidation*) de gaz naturel ou d'hydrocarbures en présence d'une quantité limitée et contrôlée d'oxygène pur. Si la quantité d'oxygène est supérieure, l'oxydation est totale et les produits de réactions sont l'eau et le dioxyde de carbone. Le mélange obtenu après oxydation partielle consiste en gaz de synthèse (syngas :  $H_2 + CO$ ) ainsi que du  $CO_2$ , de la vapeur d'eau et quelques sous-produits comme du méthane. Le CO est converti en  $CO_2$  et  $H_2$  par réaction avec de la vapeur d'eau (WGS, *Water Gas Shift reaction*) vers 300 °C puis les traces restantes sont à leur tour oxydées par action d'un catalyseur adapté. Les réactions sont plus rapides que dans le cas du vaporeformage du méthane [23] et produisent de grandes quantités de chaleur qui peuvent être récupérées pour d'autres opérations.



L'oxydation partielle est un procédé assez coûteux du fait de son besoin en oxygène pur. Cependant, les réacteurs sont compacts, rapides à démarrer et peu sensibles aux variations de composition du combustible, ce qui rend cette méthode intéressante dans le cas de petits réacteurs pour des applications stationnaires ou mobiles dans le domaine de l'énergie [15].

#### 1.2.2.1.3. Reformage autothermique

Le reformage autothermique (ATR, *Auto-Thermal Reforming*) est une combinaison de vaporeformage et d'oxydation partielle dans un même réacteur. Le gaz naturel est oxydé dans un

premier temps en syngas dans un four avec un lit catalytique par un procédé d'oxydation partielle et de vaporeformage, le CO produit est converti en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> par une réaction WGS. Cette méthode ne requiert pas de chauffage extérieur du fait des réactions d'oxydation exothermiques fournissant assez d'énergie aux réactions de reformage. C'est un procédé thermiquement neutre [24].

Ce procédé était utilisé dès les années 50 dans la production de syngas pour la synthèse d'ammoniac et de méthanol. Par rapport au vaporeformage et à l'oxydation partielle, l'ATR permet de maintenir des températures plus faibles et de consommer moins d'oxygène pur que le PO<sub>x</sub>.

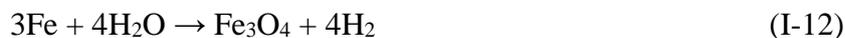
#### *1.2.2.1.4. Procédé vapeur-fer*

Le procédé vapeur-fer (SIP, *Steam-Iron Process*), à la différence des autres procédés thermochimiques, permet de produire de l'hydrogène de grande pureté (autour de 99,9 vol.%) à travers un cycle de réactions redox en deux étapes. Aucune étape de purification n'est par la suite nécessaire.

La première étape consiste à gazéifier des hydrocarbures en un gaz réducteur contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Ce gaz réducteur réagit avec un oxyde de fer (hématite : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnétite : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, wustite : FeO) pour former du fer métallique ou une forme réduite d'oxyde de fer. Le recyclage du gaz réducteur peut être envisagé si des moyens efficaces de séparation des produits de la réduction (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) peuvent être mis en place. Quelques réactions de réduction possibles sont données ci-après :



La seconde étape est une oxydation de la forme réduite de fer par de la vapeur d'eau, produisant de l'hydrogène pur. Cette réaction est exothermique et l'énergie libérée permet de satisfaire l'énergie requise pour les réactions endothermiques de gazéification et de réduction des oxydes de fer.



Cette méthode de synthèse est assez ancienne et était utilisée au début des années 1900 pour la production commerciale d'hydrogène. La température nécessaire est relativement élevée, autour de 750-850 °C [15]. La contamination du gaz produit par des goudrons, du méthane ou des oxydes de carbone est minime car la production d'hydrogène est réalisée séparément des réactions de gazéification. A travers ce procédé, l'hydrogène peut être produit uniquement lorsqu'il est nécessaire. Cette méthode a un fort potentiel d'application dans les piles à combustible qui nécessitent de l'hydrogène de grande pureté [25, 26].

### 1.2.2.1.5. Cycles thermochimiques de séparation de l'eau

Les procédés thermochimiques de séparation de l'eau (TWSCs, *Thermochemical Water Splitting Cycles*) sont hautement étudiés dans la littérature scientifique et permettent de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau, sans utiliser d'électricité. Les réactions chimiques interviennent à hautes et très hautes températures, entre 500 °C et 2000 °C, et sont constituées de plusieurs étapes qui, si elles font intervenir divers réactifs, ne consomment *in fine* que de l'eau. Deux cycles sont considérés comme prometteurs, le cycle soufre-iode et le cycle solaire thermique à concentration [15].

#### ○ Cycle soufre-iode

Le cycle soufre-iode est composé de trois étapes, la formation d'acide sulfurique et iodhydrique (réaction de Bunsen, équation (I-13)), la décomposition de l'acide sulfurique (équation (I-14)) puis celle de l'acide iodhydrique (équation (I-15)). Ce cycle est opéré dans une gamme de température allant de 25 °C à 927 °C [27], le rendement du procédé étant directement lié à la température choisie [28].



Les réactifs sont complètement recyclés, créant une boucle consommant uniquement l'eau pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène. Ce procédé est très prometteur car ne libérant pas de sous-produits nocifs et malgré les hautes températures nécessaires, le chauffage par une source nucléaire peut être envisagé pour générer l'hydrogène sans émission de CO<sub>2</sub>.

#### ○ Cycle solaire thermique à concentration

Ce procédé utilise une centrale solaire thermique à concentration pour effectuer des réactions chimiques à des températures de l'ordre de 2000 °C (thermolyse directe de l'eau), ou inférieures lors de la mise en jeu d'un couple métal-oxyde. Ce type de concentrateur solaire permet au moyen de miroirs et de lentilles de concentrer les rayons du soleil sur un réacteur ponctuel ou linéaire. La première étape est une réaction endothermique de dissociation d'un oxyde métallique en métal et en oxygène gazeux. Durant la seconde étape, le métal est oxydé par de l'eau suivant une réaction exothermique (hors réacteur solaire), produisant de l'hydrogène et reformant l'oxyde métallique qui est recyclé dans la première étape. Comme l'oxygène et l'hydrogène sont formés durant deux étapes différentes, aucune unité de séparation des gaz n'est nécessaire [29]. Les équations (I-16) et (I-17) présentent un exemple de système utilisant ZnO/Zn [30].



### I.2.2.2. Méthodes électrochimiques

L'électrolyse de l'eau est un phénomène connu depuis le XIX<sup>e</sup> siècle qui permet de séparer la molécule d'eau en hydrogène et oxygène gazeux au moyen d'un courant électrique. Si l'énergie est apportée par des photons, on parle alors plutôt de photoélectrolyse. Ces procédés sont considérés comme la voie la plus écologique pour produire de l'hydrogène mais leurs coûts élevés actuels limitent leur utilisation.

#### I.2.2.2.1. Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est un moyen prometteur de produire de l'hydrogène, prenant tout son intérêt en transformant les énergies renouvelables génératrices d'électricité (énergie solaire, marées, vent, etc.) en énergie chimique (H<sub>2</sub>) [31]. Une cellule d'électrolyse se compose de deux électrodes, anode et cathode, sur lesquelles se déroulent deux réactions chimiques, la réaction de dégagement d'oxygène (OER *Oxygen Evolution Reaction*, équation (I-18)) et la réaction de dégagement d'hydrogène (HER *Hydrogen Evolution Reaction*, équation (I-19)) respectivement.



L'un des enjeux principaux autour de l'électrolyse de l'eau consiste à trouver un catalyseur efficace, stable, n'induisant que peu de surtensions, bon marché et abondant. Si les catalyseurs actuels contiennent généralement du platine, de nombreuses études ont montré la faisabilité d'une cellule d'électrolyse alcaline utilisant des métaux abondants tels que le fer [32], le cuivre [33], le zinc [34] ou encore des catalyseurs sans métaux [35].

#### I.2.2.2.2. Photoélectrolyse de l'eau

La génération d'hydrogène à partir de l'eau et de l'énergie solaire par un procédé de photoélectrolyse est l'un des moyens les plus prometteurs pour obtenir une production peu chère, renouvelable et écologique. La séparation de l'eau se déroule dans une cellule photoélectrochimique (PEC, *PhotoElectrochemical Cell*) qui consiste en une photoélectrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence, plongées dans un électrolyte (cf. figure I-9). La photoélectrode est excitée par l'absorption de photons et génère des porteurs de charge (paires électrons-trous). Dans une PEC typique comprenant un semi-conducteur de type n, les trous participent à la réaction d'oxydation à l'interface semi-conducteur/électrolyte pour former de l'oxygène gazeux (OER), alors que les électrons transitent dans un circuit électrique externe et se recombinent à la cathode (contre-électrode) pour réduire les protons en hydrogène gazeux (HER) [36, 37].

Le matériau semi-conducteur constituant la photoélectrode de travail est au cœur de l'efficacité du système de PEC. Il doit présenter une excellente absorption du rayonnement solaire, une séparation rapide des porteurs de charges, un gap adapté aux réaction redox de séparation de l'eau ( $\approx 2$  eV [37]) et être constitué d'éléments abondants, peu cher et photochimiquement stables [38]. La recherche

actuelle s'intéresse à des matériaux semi-conducteurs comme  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  ou encore  $\text{BaTiO}_3$  [37].

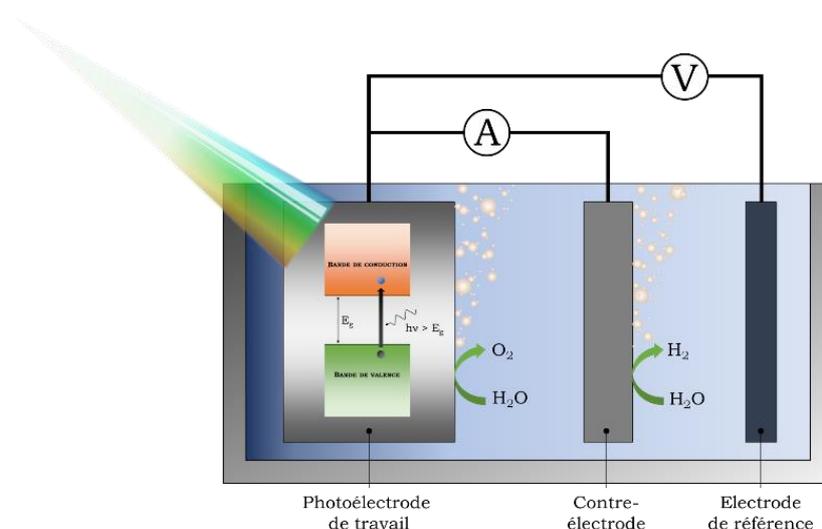


Figure I-9 : Schéma de principe d'une cellule photoélectrochimique à trois électrodes

La première étape vers la séparation de l'eau est l'absorption du rayonnement solaire et la formation de paires électron/trou. Ce phénomène est en compétition avec la recombinaison des électrons et des trous, limitant les performances des PEC. Une solution récente à ce problème consiste à insérer des nanotubes de carbone dans le matériau semi-conducteur, ceux-ci étant d'excellents transporteurs de charges améliorant alors les performances des PEC [38].

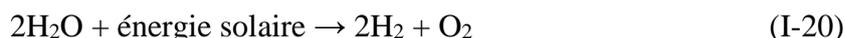
### I.2.2.3. Méthodes biologiques

La production d'hydrogène par des procédés biologiques est très étudiée car elle permet notamment de s'affranchir des dispositifs de chauffage et de régulation de la pression, les mécanismes se déroulant à température et pression ambiantes, tout en exploitant des énergies et des ressources renouvelables [39, 40].

#### I.2.2.3.1. Biophotolyse directe et indirecte

- Biophotolyse directe

Ce procédé implique la conversion directe de l'énergie solaire en hydrogène et oxygène par des réactions de photosynthèse. La réaction chimique s'écrit comme suit :

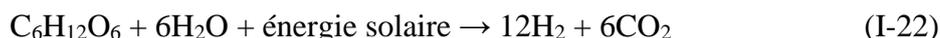


Durant la photosynthèse, les algues (par exemple de type *Anabaena*) séparent la molécule d'eau en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  et des enzymes hydrogénase convertissent ces ions en gaz [41]. De nombreuses algues vertes et cyanobactéries peuvent fixer l'azote de l'air et produire les enzymes qui catalysent l'étape de génération de l'hydrogène. *Anabaena cylindrica* et *anabaena variabilis* sont les cyanobactéries ayant le plus d'attention de la part des chercheurs étant donné leur capacité de

production élevée. Tsygankov *et al.* ont relevé des rendements de conversion de l'ordre de 0,1 % [42, 43].

- Biophotolyse indirecte

Ce procédé indirect se déroule en deux étapes successives. La photosynthèse génère du glucose qui s'associe à de l'eau pour former l'hydrogène ainsi que du dioxyde de carbone. Les deux réactions chimiques de photosynthèse sont les suivantes :



La conversion maximale de la lumière en hydrogène est de 16,3% mais l'efficacité diminue avec une augmentation de l'intensité lumineuse. En pratique, des rendements de 1-2% sont atteints [44, 45].

#### *1.2.2.3.2. Photo-fermentation*

Certaines bactéries produisent de l'hydrogène en utilisant de l'énergie lumineuse et des acides organiques, e.g. acide acétique, lactique ou butanoïque, ou de la biomasse, dans des bassins ouverts ou des photobioréacteurs [15]. La réaction générale est la suivante :



Des études sont menées pour utiliser ce procédé de production en utilisant la biomasse issue des déchets ou des eaux usées rejetées par certaines usines.

La photo-fermentation se déroule dans un environnement déficient en oxygène et avec une quantité limitée d'ammoniac car ces deux gaz inhibent l'action de l'enzyme nitrogénase [46]. Plusieurs inconvénients sont à noter, l'enzyme nitrogénase est demandeuse en énergie, la conversion du rayonnement solaire est assez faible et les photobioréacteurs anaérobiques doivent couvrir de grands espaces [47]. De plus, le traitement des effluents industriels est limité en présence de substances colorées dans l'eau qui réduit la pénétration de la lumière, ou en cas de présence d'éléments toxiques qui nécessitent un prétraitement [48]. Des rendements de l'ordre de 80% peuvent être atteints avec cette méthode [37].

#### *1.2.2.3.3. Fermentation sombre*

La fermentation sombre est réalisée par des bactéries anaérobiques et quelques microalgues sur des substrats riches en carbohydrates en absence de lumière [49]. Les produits de réactions sont majoritairement H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, combinés à d'autres gaz comme CH<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>S en fonction du mécanisme réactionnel et du substrat utilisé. En utilisant un substrat riche en glucose, le produit final contient de l'acide acétique et de l'acide butyrique, signe d'un rendement pour une mole de glucose consommé de quatre et deux moles d'hydrogène produit respectivement [50]. Comme ce procédé ne requiert pas d'énergie lumineuse, peu d'espace est nécessaire à l'installation d'un bioréacteur.

### I.2.3. Stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène constitue un défi de première importance pour envisager un usage à grande échelle de ce vecteur énergétique. L'hydrogène est un gaz difficile à stocker ou à transporter avec les technologies actuelles, c'est pourquoi de nombreuses recherches sont menées pour développer cette voie. Si l'hydrogène a une densité énergétique massique très intéressante (120 MJ/kg), sa densité énergétique volumique est très faible, notamment comparée aux hydrocarbures (1 L d'essence équivaut en énergie chimique à environ 3400 L d'hydrogène à pression ambiante). Trois voies de stockage sont étudiées, la compression, la liquéfaction et le stockage dans les matériaux. L'efficacité d'une méthode de stockage dépend principalement de sa capacité massique ou volumique, des mesures de sécurité qui lui sont associées, de son prix, de son poids, des cinétiques d'adsorption et de désorption de l'hydrogène et de son recyclage [13]. Les objectifs pour 2020 fixés par le Département de l'Énergie des États-Unis (DoE) sont d'atteindre un stockage pour le transport ayant une capacité massique de 5,5 wt.% et une masse volumique de 40 g.L<sup>-1</sup> à une température d'utilisation comprise entre -40 °C et 60 °C [51].

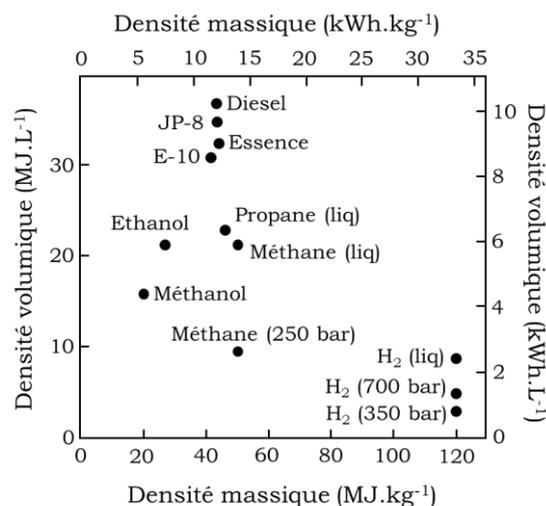


Figure I-10 : Comparaison des densités volumiques et massiques de différents combustibles (adapté de [52])

#### I.2.3.1. Compression de l'hydrogène

La compression de l'hydrogène est la méthode la plus employée aujourd'hui, car elle s'appuie sur des technologies et procédés déjà utilisés pour la compression du gaz naturel [53]. Cette méthode consiste à comprimer l'hydrogène gazeux dans des cylindres sous haute pression. Ce procédé est disponible au niveau industriel, notamment dans le secteur automobile où la pression standard de l'hydrogène se situe à 700 bar. A cette pression, l'hydrogène a une concentration de 40 g.L<sup>-1</sup>, contre 28 g.L<sup>-1</sup> sous 350 bar de pression [54] et 0,089 g.L<sup>-1</sup> à pression ambiante [51]. Un comparatif avec le procédé de liquéfaction est fourni figure I-11.

Quatre types de réservoir sous pression sont disponibles, classés de I à IV. Le réservoir de type I, utilisé principalement dans les applications industrielles, est un réservoir métallique, supportant des pressions de l'ordre de 200-300 bar, pour une capacité massique de 1 wt.%. La partie cylindrique

du réservoir de type II est entouré de fibres de résine composite, améliorant sa résistance aux contraintes, la partie interne étant généralement constituée d'aluminium qui est insensible aux phénomènes de fragilisation par l'hydrogène [55]. Les réservoirs de type III et IV sont constitués de matériaux composites (carbone dans une matrice polymère). La différence entre ces deux types de réservoirs repose sur la composition du liner recouvrant la paroi intérieure, en métal pour le type III et en polymère pour le type IV, ce dernier garantissant rigidité mécanique et étanchéité [56].

Pour des applications dans le transport, ce type de stockage doit être le plus léger possible. Les constructeurs automobiles Toyota et Hyundai, avec leur modèle de véhicule à hydrogène Mirai et Tucson, utilisent des réservoirs sous 700 bar de 122,4 et 140 L respectivement, pour une autonomie comprise entre 420 km et 500 km. La masse d'hydrogène contenue dans le système de stockage de la Toyota Mirai représente 5,7 wt.% de la masse totale du réservoir [57].

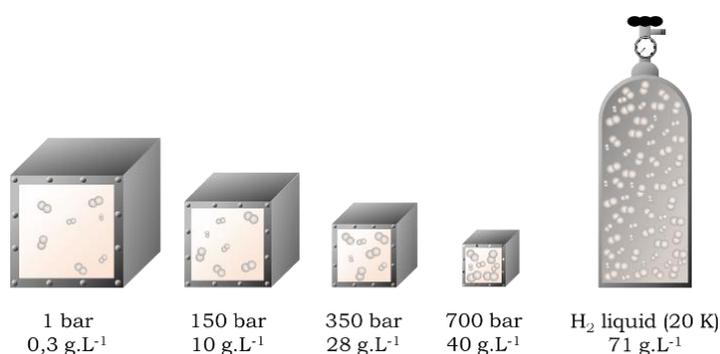


Figure I-11 : Comparaison des densités volumiques des moyens de stockage de l'hydrogène par compression et liquéfaction (adapté de [54])

### I.2.3.2. Liquéfaction de l'hydrogène

La liquéfaction de l'hydrogène à 20 K (-253 °C) est une autre méthode technologiquement mature, l'hydrogène étant utilisé en tant que combustible dans certains lanceurs spatiaux, e.g. Ariane 5 ou Delta IV. Ce procédé est cependant très énergivore, les dépenses énergétiques sont estimées à environ 40% du contenu énergétique de l'hydrogène liquéfié, contre environ 10% pour les méthodes de compression. L'avantage majeur de l'hydrogène liquéfié (appelé également hydrogène cryogénique) est sa haute densité volumique (71 g.L<sup>-1</sup>) [56].

Pour maintenir l'hydrogène à basse température, le réservoir doit être isolé thermiquement de manière très efficace, au moyen d'une succession de couches de protection. Cela réduit la possibilité d'utilisation en tant que stockage embarqué, dans l'automobile par exemple, mais est adapté à la distribution par tankers, ayant des capacités supérieures à 60 000 L [56].

Les technologies de compression et de liquéfaction de l'hydrogène sont très limitées par le coût relatif à la consommation énergétique pour la compression et la liquéfaction, ainsi qu'à celui des réservoirs pressurisés ou cryogéniques, utilisant des matériaux composites comme les fibres de carbone, représentant jusqu'à 75% du prix du réservoir. Il existe également des préoccupations au

niveau de la sécurité de tels réservoirs, notamment les pertes liées à l'évaporation de l'hydrogène qui pourraient survenir en milieux confinés.

### I.2.3.3. Stockage dans les matériaux

Le stockage de l'hydrogène dans les matériaux repose sur les phénomènes de sorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). La physisorption intervient dans le cas de matériaux poreux et implique de faibles énergies de liaison entre l'hydrogène adsorbé et la surface, de l'ordre de 4-10 kJ.mol<sup>-1</sup>. La chimisorption fait intervenir des interactions beaucoup plus fortes, de l'ordre de 50-100 kJ.mol<sup>-1</sup>, dans le cas de liaisons chimiques entre l'hydrogène et le matériau, comme dans le cas des hydrures métalliques. L'hydrogène se dissocie à la surface du matériau avant de diffuser dans le réseau du matériau hôte [58]. Le stockage de l'hydrogène dans les matériaux, bien qu'étant un champ d'étude assez récent, est considéré comme le procédé le plus prometteur car il permettrait d'allier une grande capacité de rétention de l'hydrogène, à de faibles coûts d'opération et de maintenance, ainsi qu'une excellente sécurité des dispositifs [24].

#### ○ Stockage physique

Le stockage physique de l'hydrogène par physisorption fait intervenir des réactions d'adsorption/désorption réversibles dues aux faibles interactions entre l'hydrogène et le matériau, les cinétiques de ces réactions étant rapides [59]. Dans les matériaux poreux tels que les zéolites, les carbones poreux ou encore les MOFs (*Metal-Organic Frameworks*), H<sub>2</sub> se physisorbe à la surface des pores, la capacité d'adsorption du matériau dépend alors de sa surface spécifique, de son volume poreux et de la température et pression d'opération [51]. Cependant, le stockage par physisorption est limité par les faibles enthalpies d'adsorption à température ambiante, ce qui implique que les matériaux ne peuvent pas lier efficacement l'hydrogène à leur surface à cette température. Les capacités de stockage de l'hydrogène sont ainsi inférieures à 1 wt.%, bien en-dessous des objectifs du DOE (5,5 wt.%).

Le stockage physique à des températures cryogéniques (77 K) permet de maintenir une haute densité de molécules adsorbées sur le matériau. Cependant, au vu de l'énergie de liaison entre l'hydrogène et le matériau de l'ordre de 10 kJ.mol<sup>-1</sup>, le phénomène de désorption s'accompagne d'une génération de chaleur non négligeable. Dans le cas d'une voiture utilisant un réservoir de 6 kg d'H<sub>2</sub> (correspondant à un plein pour environ 500 km), la désorption de l'hydrogène engendrerait le dégagement de 30 MJ de chaleur [51].

La capacité de stockage de l'hydrogène dans les matériaux poreux est fortement liée à leurs surfaces spécifiques et à leurs volumes poreux [60, 61]. L'aérogel de carbone (3200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> BET) [62] ou le MOF-210 (6240 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> BET) [63] sont des exemples de matériaux utilisés pour physisorber l'hydrogène. Cependant, une étude a montré que la capacité de stockage de l'hydrogène à 77 K n'est corrélée avec la surface spécifique qu'en dessous de 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Au-delà, il n'existe plus de corrélation entre ces deux paramètres [64]. D'autres propriétés du matériau pourraient être

optimisées pour améliorer le stockage de H<sub>2</sub>, comme la taille des pores ou la fonctionnalisation dans le cas des MOFs.

- Stockage chimique

Le stockage chimique par chimisorption dans des hydrures consiste à stocker l'hydrogène à l'état solide, dans des molécules riches en hydrogène. Les hydrures sont des composés chimiques dans lesquels l'hydrogène est associé à d'autres éléments et constitue l'élément le plus électronégatif. Les hydrures se divisent en plusieurs catégories en fonction des éléments associés ou du type de liaison impliquée dans la molécule. Dans le cas du stockage de l'hydrogène, les principaux hydrures d'intérêt se placent dans la catégorie des hydrures métalliques interstitiels ou des hydrures métalliques complexes. Certains hydrures peuvent stocker d'importantes quantités d'hydrogène et sont très intéressants du point de vue de la capacité massique et volumique. L'une des principales difficultés de ces matériaux est de trouver un bon compromis entre les conditions de désorption de l'hydrogène et les conditions d'hydrogénation. En effet, si l'hydrure est très stable, la désorption fait intervenir des températures élevées, incompatibles avec les objectifs du DoE [51], alors qu'un hydrure peu stable désorbe facilement l'hydrogène stocké mais demande des conditions difficiles pour l'hydrogéner.

*Hydrures métalliques interstitiels :*

Les composés intermétalliques sont formés par l'association d'un élément A possédant une forte affinité avec l'hydrogène (alcalin, alcalino-terreux, métaux de transition légers, terres rares) et d'un élément B possédant une affinité faible avec l'hydrogène (métaux de transition lourds, éléments *p*) [55]. Ces composés forment des familles AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub>, AB ou A<sub>2</sub>B, comme par exemple LaNi<sub>5</sub>, ZrCr<sub>2</sub>, TiFe ou Mg<sub>2</sub>Ni [55, 65]. On note deux grandes classes d'hydrures métalliques interstitiels, les hydrures de capacité moyenne (< 3 wt.%) avec une cinétique de désorption rapide à température ambiante et les hydrures de grande capacité, peu réversibles et ne pouvant fonctionner qu'à des températures élevées du fait de leurs mauvais comportements cinétiques.

*Hydrures métalliques complexes :*

Dans les hydrures métalliques complexes, les atomes d'hydrogène établissent des liaisons covalentes ou ioniques avec les atomes voisins. Trois composés sont particulièrement étudiés, les alanates, de formule générale A<sub>x</sub>[Al<sub>y</sub>H<sub>z</sub>]<sub>5</sub> où A est un alcalin (Li, Na) ou un alcalino-terreux (Mg, Ca), les borohydrures M-BH<sub>4</sub> et les amidures/imidures métalliques de formule M-N-H, où M est un alcalin, un alcalino-terreux ou un métal léger [66, 67].

## I.2.4. Limitations

L'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique à grande échelle nécessite une prise en considération des moyens de transport et de ravitaillement à mettre en place sur les territoires.

- Transport

Des infrastructures sont nécessaires pour permettre le transport de l'hydrogène entre les lieux de production et d'utilisation. Le transport par pipelines est généralement préféré pour les gaz. Le coût de maintien de ces infrastructures est assez faible même si l'investissement initial peut être très élevé. Cependant, la plupart des pipelines hautes pressions disponibles sont composés d'aciers inoxydables ferritiques connus pour devenir cassants lors de leur mise en contact avec de l'hydrogène [68]. Il apparaît cependant possible de mélanger un maximum de 17 vol.% d'hydrogène au gaz naturel circulant dans les pipelines existants sans effets significatifs [69], ceci pouvant permettre une approche viable d'introduction progressive de l'hydrogène.

Le transport à plus petite échelle pourrait être assuré par camions sous forme liquide ou gazeuse. André *et al.* [70] ont étudié le déploiement temporel de la distribution de l'hydrogène en France. Il apparaît que, à court terme, le transport routier serait le plus économiquement viable en raison du faible marché implanté. En revanche, à plus long terme, le transport par pipelines serait une meilleure option si le marché automobile demandeur d'hydrogène atteint les 10%.

- Stations de ravitaillement

Les stations de ravitaillements sont un autre point clé de l'économie de l'hydrogène. Deux types de stations se distinguent, celles où l'hydrogène est livré depuis un lieu de production extérieure et celles où l'hydrogène est produit sur place. La plupart des stations actuelles sont implantées aux Etats-Unis (44 stations [71]), en Europe (76 stations dont 9 en France [14]) et au Japon.

Les mesures de sécurité mises en place au niveau des stations de ravitaillement doivent tenir compte de nombreux risques. L'hydrogène est connu pour ses propriétés de combustion et d'explosion, ainsi que sa haute tendance à provoquer des fuites du fait de sa très petite taille moléculaire. De plus, l'hydrogène possède une large gamme d'explosivité dans l'air, entre 4 vol.% et 75 vol.% [13]. Les risques induits par les stations de ravitaillement sont à prendre en considération dans la mesure où ces lieux sont proches des zones peuplées voir densément peuplées. En juin 2019, une station de la compagnie Uno-X a explosé près d'Oslo en Norvège sans faire de victimes, entraînant la fermeture préventive des autres stations similaires [72].

- Concurrence des autres secteurs d'activités

L'utilisation de l'hydrogène comme ressource énergétique est directement mise en concurrence avec des nombreux secteurs d'activité. L'hydrogène est aujourd'hui très largement employé pour la synthèse de l'ammoniac (54%) et dans les industries chimiques et raffineries (35%). D'autres secteurs sont consommateurs d'hydrogène comme l'industrie électronique (6%), l'industrie des métaux et du verre (3%) ainsi que le secteur de l'agroalimentaire (2%) [15].

- Acceptabilité de l'hydrogène

La perception publique de l'hydrogène est un enjeu majeur pour son implantation dans notre société. Les connaissances publiques liées au secteur de l'hydrogène, son utilisation et les technologies associées sont souvent très basses. L'hydrogène est le plus souvent associé à une image négative,

fortement influencée par l'incendie du dirigeable Hindenburg en 1937 ou par la bombe H. Il apparaît indispensable de proposer des informations fiables et impartiales aux populations concernées pour aider les individus à améliorer leurs connaissances ainsi que de multiplier les projets de démonstration pour développer la compréhension des technologies liées à l'hydrogène [73].

## II. Piles à combustible

### II.1. Piles à combustible : Principes et limitations

#### II.1.1. Bref historique de la technologie des piles à combustible

Le britannique William Roger Grove en 1839 [74] fut le premier à rapporter la combinaison du dihydrogène et du dioxygène par deux lames de platine reliées électriquement, séparées par une solution d'acide sulfurique. Une élévation du niveau de l'eau et le passage d'un courant électrique stable dans un galvanomètre furent les premières observations du succès des réactions qui sont à la base des piles à combustible.

A la suite de remarques concernant une amélioration possible de la « pile à gaz » en augmentant le plus possible la surface de contact entre les différents éléments, Ludwig Mond et Carl Langer produisirent en 1889 de nouvelles constructions de piles, basée sur l'emploi de fines feuilles de platine ou d'or perforées, séparées par un électrolyte solide [75]. Ce dernier était constitué d'un diaphragme non conducteur (carton, faïence, amiante, ...) imprégné par une solution d'acide sulfurique dilué.

Il faut attendre Friedrich Wilhelm Ostwald en 1893 pour théoriser le fonctionnement des piles à combustible (PAC). Ostwald détermina expérimentalement les rôles interconnectés des différents éléments tels que les électrodes, l'électrolyte, les agents oxydants et réducteurs ainsi que les ions, anions et cations. Plus tard, Ostwald demandera lors de la première réunion de la Bunsen Society le remplacement des moteurs thermiques par des PAC. Il considérait en effet ces dernières comme le meilleur moyen d'atteindre des taux de conversion énergétique significativement au-delà de 10 %. Son appel restera sans réelles réponses même si l'ingénierie peu développée de l'époque aurait permis une transition technologique plus facile que 100 ans plus tard [76, 77].

Des années 1910 jusqu'à la seconde Guerre Mondiale, Emil Baur fut le plus grand contributeur à la technologie des PAC [77]. Ses travaux couvrirent une large gamme de PAC, des basses températures d'utilisation (comme la plupart des essais jusqu'à cette époque) jusqu'aux PAC à hautes températures. A l'instar de Mond et Langer, les piles de Baur étaient construites pour utiliser directement du charbon.

Durant la seconde Guerre Mondiale, Francis Thomas Bacon travailla sur le développement de PAC pouvant être utilisées dans les sous-marins de la Royal Navy. En 1958, il démontra l'efficacité d'une pile à combustible alcaline pour la Britain's National Research Development Corporation [76]. La

fiabilité de ces piles intéressa l'entreprise Pratt & Whitney, qui acquit le brevet de Bacon pour réutiliser ces PAC dans les vaisseaux spatiaux des missions Apollo. En 1959, avec l'aide de l'entreprise Marshall Aerospace, Bacon présenta une PAC réunissant 40 stacks pour un total de 5 kW avec une efficacité de 60 %. Cette même année, l'équipe menée par Harry Ihrig développa une PAC de 15 kW (1008 cellules de 1 V) pouvant faire fonctionner un tracteur de la société Allis-Chalmers.

Depuis les années 70, le développement des PAC a vu apparaître un certain nombre d'optimisations, notamment une réduction des quantités des catalyseurs, une augmentation des performances et des durées de vie. Aujourd'hui, de nombreuses sociétés travaillent sur l'application des PAC dans divers domaines du transport, e.g. automobiles, vaisseaux spatiaux, bateaux, bus, ou pour des applications stationnaires dans des hôpitaux, des écoles ou dans certaines usines souhaitant recycler leurs sous-produits [78].

### II.1.2. Les piles à combustibles dans le paysage de l'énergie

En termes généraux, les piles à combustible sont définies comme étant des dispositifs électrochimiques dans lesquels l'énergie chimique contenue dans un combustible est convertie directement en électricité. Une PAC est globalement constituée d'un matériau électrolytique à conduction ionique pris entre deux électrodes, une anode approvisionnée communément en dihydrogène et une cathode approvisionnée communément en dioxygène (celui-ci provenant généralement de l'air). Les PAC possèdent des avantages notables en regard des moteurs thermiques traditionnels et autres générateurs d'énergie. L'efficacité de conversion d'énergie est supérieure à 40% et peut atteindre jusqu'à 90% en utilisant des procédés de cogénération (réutilisation de la chaleur créée), les combustibles peuvent être issus de sources renouvelables (hydrogène généré par électrolyse de l'eau) et le nombre réduit de pièces mobiles améliore la durée de vie et diminue le bruit généré par les appareils en fonctionnement [79-81].

Tous les types de PAC possèdent le même principe de fonctionnement. Un combustible (comme l'hydrogène) subit une oxydation catalytique et est dissocié en électrons et en ions. Les électrons produisent un courant électrique dans un circuit externe et les ions se déplacent à travers l'électrolyte, vers l'électrode de charge opposée. L'oxygène, les ions et les électrons se recombinent à la cathode pour former des sous-produits comme l'eau (à l'état de vapeur ou liquide). Une certaine quantité de chaleur est également générée lors du fonctionnement des PAC.

Le produit principal des PAC est un courant direct induit par le flux d'électrons entre l'anode et la cathode. La quantité d'électricité disponible dans le circuit externe est directement liée à l'activité chimique, à la quantité de combustible injectée ainsi qu'aux pertes dans la PAC. La production d'électricité se poursuit tant que le combustible est approvisionné, les électrodes et l'électrolyte ne se dégradent pas à la suite des réactions chimiques [82].

La plupart des PAC individuelles sont de faible dimension et produisent une tension comprise entre 0,5 V et 0,9 V en courant continu. La combinaison des cellules individuelles sous forme de stack est nécessaire pour atteindre des tensions plus élevées [82].

Même s'il est généralement admis que l'efficacité des PAC est supérieure à celle des moteurs thermiques, la méthode de calcul pour obtenir cette valeur n'est pas si aisée. Dans le cas des moteurs thermiques, l'efficacité maximale est limitée par le cycle de Carnot et peut être calculée comme suit [82, 83] :

$$\text{Limite de Carnot} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{I-24})$$

où  $T_1$  est la température maximum atteinte par le moteur et  $T_2$  la température du fluide réchauffé lorsqu'il est relâché. Pour un moteur à vapeur opérant à 400 °C (673 K), avec une évacuation de l'eau dans un condenseur à 50 °C (323 K), la limite d'efficacité fixée par le cycle de Carnot est de :

$$\frac{673 - 323}{673} = 0,52 \quad (\text{I-25})$$

Cette limite provient des pertes d'énergie survenant dans le moteur. Pour les PAC, la situation est très différente. Les PAC s'appuient sur un procédé chimique (comme l'oxydation de l'hydrogène pour former de l'eau) impliquant un changement d'enthalpie libre de formation  $\Delta G_f$ , et c'est cette variation qui est convertie en énergie électrique. L'enthalpie libre est liée au potentiel d'équilibre de la cellule par la relation :

$$\Delta G_f = -nF\Delta U_0 \quad (\text{I-26})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction,  $F$  est la constante de Faraday et  $\Delta U_0$  est le potentiel pris par la cellule à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas des PAC H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, le potentiel d'équilibre de la cellule est de 1,23 V, correspondant à  $\Delta G_f = -237$  kJ/mol pour la réaction H<sub>2</sub> + ½ O<sub>2</sub> ⇌ H<sub>2</sub>O à 25 °C. L'efficacité maximale de la cellule peut être calculée par le rapport :

$$\text{Limite d'efficacité} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} \quad (\text{I-27})$$

où  $\Delta H_f$  est la variation d'enthalpie de formation. La valeur de  $\Delta H_f$  dépend de l'état physique de l'eau relâchée, liquide (-285,84 kJ/mol) ou gazeuse (-241,83 kJ/mol), la différence entre les deux valeurs étant l'enthalpie de vaporisation de l'eau. Le tableau I-1 présente les limites d'efficacité d'une PAC pour des températures d'utilisation variant de 25 °C à 1000 °C.

Tableau I-1 :  $\Delta G_f$ , tension à l'équilibre (appelée ici « Potentiel mixte ») et limite d'efficacité pour les piles à combustible [83]

| Etat de l'eau produite | Température °C | $\Delta G_f$ kJ/mol | Potentiel mixte V | Limite d'efficacité % |
|------------------------|----------------|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Liquide                | 25             | -237.2              | 1.23              | 83                    |
| Liquide                | 80             | -228.2              | 1.18              | 80                    |
| Gaz                    | 100            | -225.2              | 1.17              | 79                    |
| Gaz                    | 200            | -220.4              | 1.14              | 77                    |
| Gaz                    | 400            | -210.3              | 1.09              | 74                    |
| Gaz                    | 600            | -199.6              | 1.04              | 70                    |
| Gaz                    | 800            | -188.6              | 0.98              | 66                    |
| Gaz                    | 1000           | -177.4              | 0.92              | 62                    |

Indépendamment de ce que montre les valeurs théoriques issues de la littérature, les pertes de tension sont pratiquement toujours moins élevées à haute température, conduisant en pratique à des tensions souvent plus élevées. De même, les pertes de chaleur dans les PAC à haute température sont plus facilement utilisables en cogénération que dans les PAC à basse température.

### II.1.3. Classification des piles à combustible

Les PAC sont généralement classées en fonction des caractéristiques chimiques de leur électrolyte à conduction ionique. Deux catégories dépendant de la température de fonctionnement des PAC peuvent être distinguées, les PAC à haute température de fonctionnement ( $> 500$  °C) et les PAC à faible ou moyenne température de fonctionnement ( $< 300$  °C). Ces différents types de PAC sont souvent destinés à des applications particulières du fait de leur température de fonctionnement, de la nature du combustible injecté, de leur prix, de leur configuration, etc. D'autres types de PAC sont moins utilisés mais peuvent trouver un emploi dans le cas d'application plus spécifiques comme les cellules à air dépolarisé, les cellules à amalgame de sodium ou les cellules bioélectrochimiques. Les caractéristiques des PAC les plus courantes sont regroupées dans le tableau I-2 et le principe de fonctionnement de chacune d'elles sera rapidement décrit. La pile à membrane échangeuse de protons fera l'objet d'un paragraphe particulier (partie II.2).

Tableau I-2 : Caractéristiques techniques des piles à combustible courantes [84]

| Type de pile à combustible            | Electrolyte  | Température de fonctionnement | Combustible  | Oxydant                              | Efficacité |
|---------------------------------------|--|-------------------------------|--|--------------------------------------|------------|
| Alcaline (AFC)                        | Hydroxyde de potassium (KOH)                         | 50-200 °C                     | Hydrogène pur ou hydrazine                           | O <sub>2</sub> /air                  | 50-55 %    |
| Méthanol direct (DMFC)                | Polymère   | 60-200 °C                     | Méthanol liquide                                     | O <sub>2</sub> /air                  | 40-55 %    |
| Acide phosphorique (PAFC)             | Acide phosphorique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | 160-210 °C                    | Hydrogène d'hydrocarbures et d'alcools               | O <sub>2</sub> /air                  | 40-50 %    |
| Acide solide (SAFC)                   |  |                               |  | O <sub>2</sub> /air                  |            |
| Membrane échangeuse de proton (PEMFC) | Polymère   | 50-80 °C                      | Hydrogène  | O <sub>2</sub> /air                  | 40-50 %    |
| Carbonate fondu (MFC)                 | Sels fondus (nitrate, sulfates, carbonates,...)      | 630-650 °C                    | Hydrogène, monoxyde de carbone, gaz naturel, propane | CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /air | 50-60 %    |
| Oxyde solide (SOFC)                   | Céramique (YSZ ou pérovskites dopées)                | 600-1000 °C                   | Gaz naturel ou propane                               | O <sub>2</sub> /air                  | 45-60 %    |
| Céramiques protonantes (PCFC)         | Fine membrane (oxyde de barium cérium)               | 600-700 °C                    | Hydrocarbures  | O <sub>2</sub> /air                  | 45-60 %    |

### II.1.3.1. Piles à combustible à oxydes solides

Les piles à combustibles à oxyde solide (SOFC : *Solid Oxide Fuel Cell*) sont des PAC pouvant opérer jusqu'à des températures de 1000 °C, significativement plus élevées que les autres catégories de PAC. Les SOFC sont exclusivement composées de matériaux solides ce qui leur permet de n'avoir aucune restriction de configurations (planes, tubulaires, ...) [84].

La température élevée atteinte par les SOFC favorise l'électrocatalyse rapide et sans métal noble des réactions de la pile tout en permettant une utilisation facile de la chaleur générée pour la cogénération. L'efficacité des SOFC peut atteindre 70% et jusqu'à 90 % en récupérant la chaleur produite. Le temps de mise en opération étant long, les SOFC sont destinées à des applications stationnaires d'approvisionnement en énergie. Le principe de fonctionnement des SOFC est résumé dans la figure I-12.

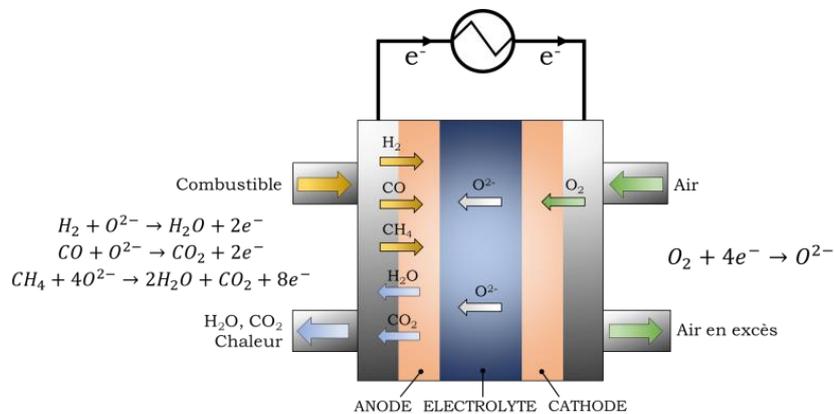
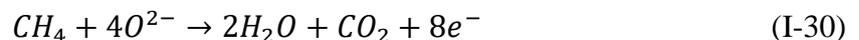


Figure I-12 : Schéma simplifié d'une pile à combustible à oxyde solide

Les SOFC pouvant opérer avec différents gaz ou mélanges de gaz d'approvisionnement, les réactions à l'anode sont de plusieurs natures et incluent :



La réaction complémentaire à la cathode produisant l'ion oxonium O<sup>2-</sup>, responsable du transport du courant dans ce type de pile :



Les SOFC sont constituées de deux électrodes entourant un électrolyte solide réalisé en céramique, la plus courante étant une zircone stabilisée avec de l'yttrine (YSZ), par exemple (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,08</sub>. L'anode est fabriquée à partir d'une poudre regroupant le matériau constitutif de l'électrolyte et du nickel. Ce mélange permet d'obtenir un matériau au coefficient de dilatation thermique comparable à ceux des autres constituants de la cellule. La cathode est quant à elle généralement constituée de manganite de lanthane et strontium, LaSrMnO<sub>3</sub> ou de manganite de

lanthane et calcium,  $\text{LaCaMnO}_3$ , qui offrent de bonnes propriétés catalytiques et possèdent un coefficient de dilatation thermique compatible avec ceux des autres matériaux de la cellule.

### II.1.3.2. Piles à combustible à carbonate fondu

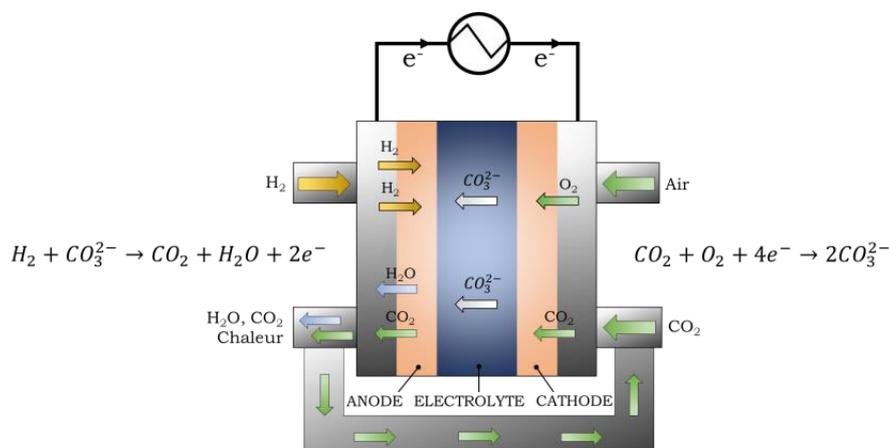
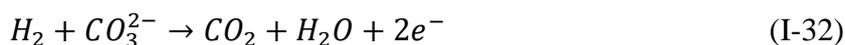


Figure I-13 : Schéma simplifié d'une pile à combustible à carbonate fondu

Les piles à combustibles à carbonate fondu (MCFC : *Molten Carbonate Fuel Cell*) sont des PAC opérant à des températures comprises entre 550 °C et 650 °C et utilisant un électrolyte constitué d'un mélange de carbonate fondus stabilisé dans une matrice de céramique poreuse et chimiquement inerte, le plus souvent l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $\beta$ . A l'instar de la SOFC, les hautes températures d'utilisation de la MCFC permettent une cinétique rapide des réactions et une récupération facile de la chaleur générée [85-87]. Le principe de fonctionnement des MCFC est résumé dans la figure I-13.

Les MCFC sont approvisionnées d'une part en  $\text{H}_2$  humidifié à l'anode et d'autre part en oxydant constitué d'un mélange d' $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Les réactions principales à l'anode (I-32) et à la cathode (I-33) sont décrites par la suite. L'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  assure ici le passage du courant.



La température d'opération des MCFC est optimale pour permettre l'utilisation d'alliages métalliques commercialement disponibles, bon marché et résistants à la chaleur comme les aciers austénitiques inoxydables, qui sont largement employés. De nombreuses études s'intéressent aujourd'hui à l'amélioration des durées de vie de ces matériaux d'électrodes, soumis au contact de l'électrolyte liquide corrosif à la fois en atmosphère réductrice (anode) et oxydante (cathode).

### II.1.3.3. Piles à combustible à céramiques protoniques

Les piles à combustible à céramiques protoniques (PCFC : *Protonic Ceramic Fuel Cell*) sont des PAC opérant dans une gamme de température comprise entre 600 °C et 750 °C. Cette technologie dérivée des SOFC a pour objectif d'avoir une plus grande flexibilité dans le combustible injecté et notamment permettre la production d'électricité directement à partir du gaz naturel issu des pipelines (jusqu'à 90% de méthane) [80, 88]. Le principe de fonctionnement des PCFC est résumé figure I-14.

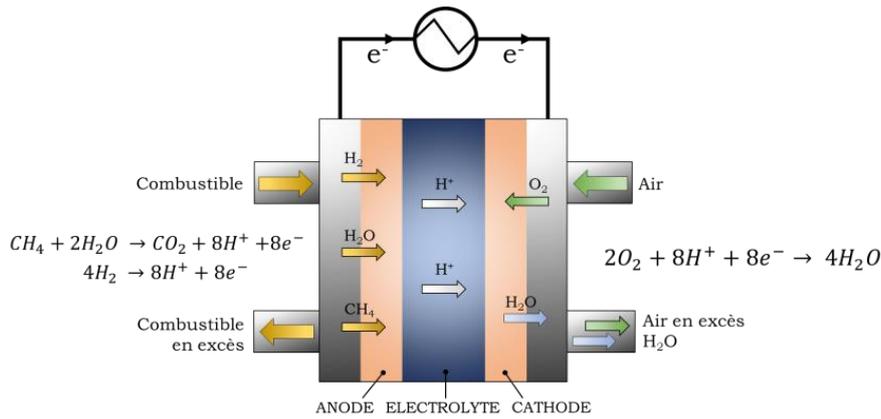
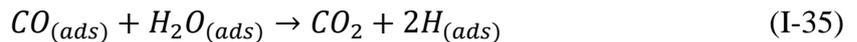
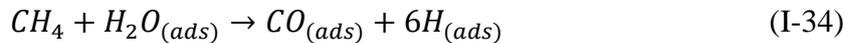


Figure I-14 : Schéma simplifié d'une pile à combustible à céramique protonique

Elle comprend une membrane solide à conduction protonique permettant une meilleure oxydation du méthane à l'anode à haute température par réactions successives avec l'eau adsorbée dans la membrane céramique selon les réactions suivantes :



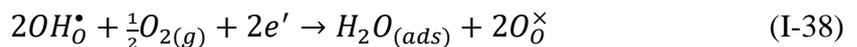
La conduction protonique de la membrane céramique repose sur son dopage par des cations aliovalents (de charges différentes) pour créer des lacunes en oxygène. De la vapeur d'eau s'insère dans la structure de la céramique en réagissant avec une lacune et un oxygène dans son site cristallin selon l'équation (en notation de Kröger-Vink) :



Cette réaction permet la diffusion de deux protons, libres de circuler entre les atomes d'oxygène (*hopping*). La concentration et la mobilité de ces protons déterminent la conductivité protonique de la céramique. Lorsque la fraction de défauts protoniques est suffisante, l'électrolyte peut maintenir un flux protonique où les protons sont apportés à l'anode selon la réaction :



et sont consommés à la cathode selon la réaction :



Des pérovskites sont couramment employées en tant que matériaux pour la cathode, des formulations telles que  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$  (BCY10) ou  $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$  (BCFZY0.1) sont des exemples de matériaux typiques utilisés dans la littérature. Duan *et al.* [88] ont reporté la formation d'un matériau cathodique à triple conduction, assurant le déplacement des protons, des ions oxygène et des électrons-trous, améliorant les performances de la PCFC. Les avancées dans la synthèse de matériaux optimaux pour les PCFC pourraient permettre de réduire grandement leur température d'utilisation, jusqu'à 250-550 °C.

### II.1.3.4. Piles à combustible à acide solide

Les piles à combustible à acides solides (SAFC : *Solid Acid Fuel Cell*) sont des PAC opérant dans une gamme de température moyenne, généralement entre 100 °C et 250 °C. Cette technologie de PAC utilise un matériau d'électrolyte constitué d'acide solide, également appelé sel d'acide. Un acide solide suit généralement la formule chimique  $M_aH_b(XO_4)_c$  où M est un cation métallique monovalent ou divalent,  $XO_4$  est un oxy-anion tétraédrique et a, b et c sont des entiers. Les acides solides permettent une conduction élevée des protons, ne requièrent pas d'hydratation et peuvent être utilisés à de relativement hautes températures. Ces températures entraînent une amélioration de l'efficacité des catalyseurs et une diminution de l'intolérance au monoxyde de carbone, associée aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons opérant à basse température [89]. Le principe de fonctionnement des SAFC est résumé dans la figure I-15.

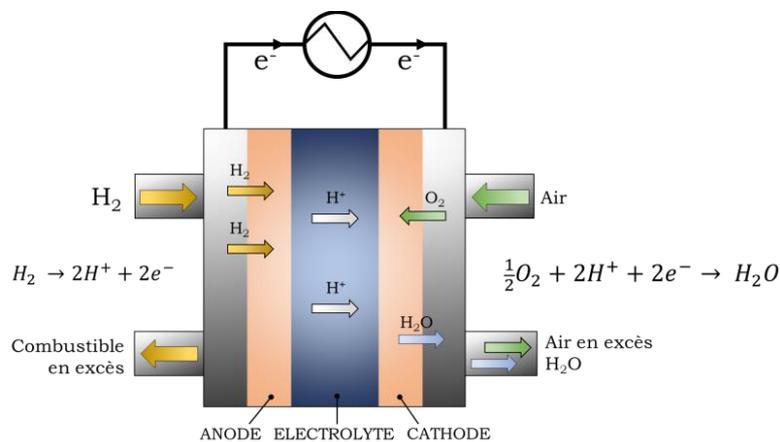
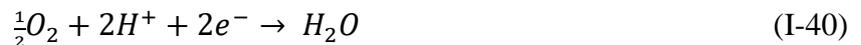


Figure I-15 : Schéma simplifié d'une pile à combustible à acide solide

La réaction principale se déroulant à l'anode est :



La réaction complémentaire à la cathode étant :



Les dihydrogénophosphate de césium ( $CsH_2PO_4$ ) et l'hydrosulfate de césium ( $CsHSO_4$ ) sont des acides solides bien caractérisés et couramment employés dans les SAFC. Pour améliorer leurs stabilités mécanique et thermique, les acides solides peuvent être mélangés à des oxydes comme la silice ( $SiO_2$ ), la zircone ( $ZrO_2$ ), le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) ou l'alumine ( $Al_2O_3$ ) et former des acides solides à dopage hétérogène. Des polymères thermoplastiques peuvent également être mélangés aux acides solides pour produire des électrolytes plus flexibles et moins friables. Les matériaux d'électrode incluent le graphite poreux ou des supports métalliques comme l'acier inoxydable poreux.

### II.1.3.5. Piles à combustible à acide phosphorique

Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC : *Phosphoric Acid Fuel Cell*) constituent une autre catégorie de PAC hydrogène/oxygène opérant à des températures intermédiaires, généralement entre 160 °C et 200 °C. Développées dès les années 1960, les PACF possèdent un électrolyte constitué d'acide ortho-phosphorique ( $H_3PO_4$ ) concentré initialement autour de 85% pour une température de 100 °C, jusqu'à atteindre les valeurs usuelles actuelles proches de 100% et une température de 200 °C, améliorant les performances de la PAFC [90-92]. En milieu aqueux, l'acide phosphorique se dissocie en ions phosphates et protons, assurant le transfert des charges.



Le platine et les alliages de platine sont connus pour être des catalyseurs très stables pour l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène dans l'acide phosphorique chaud et sont massivement employés dans les PAFC. Une spécificité de l'acide phosphorique est sa tendance à former un dimère lorsque sa concentration est supérieure à 85% selon la réaction réversible :



Ce changement est important pour l'utilisation en PAC car si l'ion phosphate ( $H_2PO_4^-$ ) s'adsorbe facilement sur une surface de platine, l'ion pyrophosphate ( $H_4P_2O_7$ ) ne s'adsorbe que très peu, améliorant les performances du système. Un autre point important pour l'utilisation de l'acide phosphorique dans les PAC est la gestion et l'élimination de l'eau produite pendant l'utilisation. La pression de vapeur d'eau diminuant avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique, la vapeur d'eau formée est facilement éliminée par un flux gazeux (air ou oxygène) ce qui permet d'immobiliser l'acide dans une matrice poreuse. Néanmoins, les PAFC souffrent d'un démarrage à froid difficile, expliqué par la solidification de l'acide phosphorique en dessous de 40 °C, les restreignant à des fonctionnements en continu sur des installations stationnaires.

En pratique, l'acide phosphorique concentré est adsorbé dans une matrice de fibres de carbure de silicium, agissant comme un électrolyte solide et prévenant le passage direct des gaz d'approvisionnement d'une électrode à l'autre. L'électrolyte est inséré entre deux électrodes de graphite couvertes de particules de platine ou d'un alliage platine-ruthénium. Ce type de catalyseur est sensible à la pollution en monoxyde de carbone (CO) des gaz d'approvisionnement, rendant obligatoire une étape de purification dans le cas de l'hydrogène issu du reformage d'hydrocarbures.

### II.1.3.6. Piles à combustible à méthanol direct

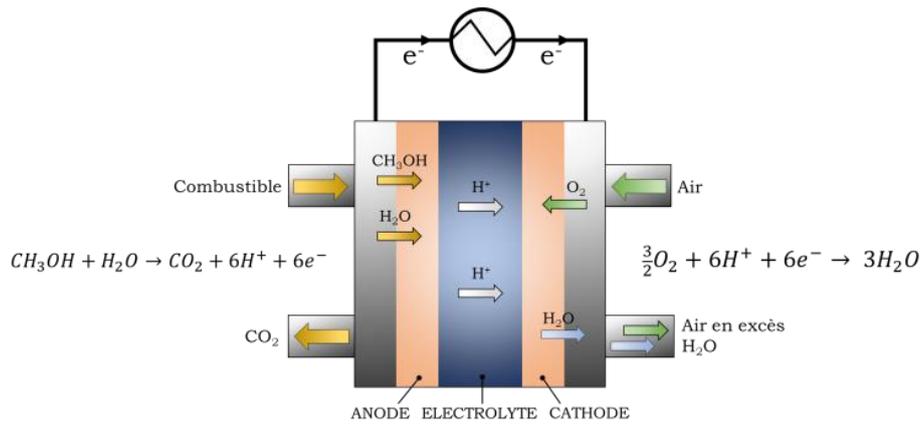
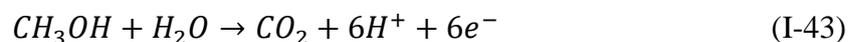


Figure I-16 : Schéma simplifié d'une pile à combustible à méthanol direct

Les piles à combustible à méthanol direct (DMFC : *Direct Methanol Fuel Cells*) sont des PAC reposant sur l'oxydation du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) pour générer de l'électricité. Le méthanol liquide possède plusieurs avantages par rapport à un combustible plus traditionnel comme l'hydrogène, en cela qu'il est facilement stockable et transportable, ne nécessite pas d'étape de mise sous haute pression et possède une densité énergétique volumique supérieure à celle de l'hydrogène comprimé. L'utilisation de DMFC dans des appareils portables (smartphones, ordinateurs portables, ...) est très étudiée du fait de leur possible fonctionnement à température ambiante et de la facilité de stockage du méthanol. Les DMFC se confrontent cependant à deux problèmes majeurs. Tout d'abord le méthanol à forte concentration peut traverser aisément la membrane protonique (crossover) et réagir directement à la cathode, entraînant une diminution de la tension de la pile ainsi que de sa durée de vie. La concentration en méthanol est le plus souvent inférieure à 4-8 vol.% pour réduire cet effet de crossover. Ensuite, l'oxydation du méthanol à l'anode est composée d'une série de réactions formant du formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) et de l'acide formique ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) en tant qu'intermédiaires, ralentissant la cinétique de réaction globale et diminuant la tension de la cellule [79, 81, 93]. Le principe de fonctionnement des DMFC est résumé dans la figure I-16.

Le méthanol réagit à l'anode selon la réaction :



La réaction complémentaire à la cathode étant :



Le développement de matériaux d'électrodes et de membranes à conduction protonique stimule un grand nombre de recherches pour améliorer les performances des DMFC. Aujourd'hui, la membrane fréquemment employée est le Nafion<sup>®</sup>, membrane à conduction protonique couramment employée dans le secteur des piles à combustible mais peu résistante au crossover du méthanol. Le platine est utilisé en tant que matériau catalytique, usuellement allié au ruthénium dans la partie anodique de

manière à améliorer la cinétique d'oxydation du méthanol ainsi que la résistance à l'empoisonnement au monoxyde de carbone par rapport au platine non-allié.

### II.1.3.7. Pile à combustible alcaline

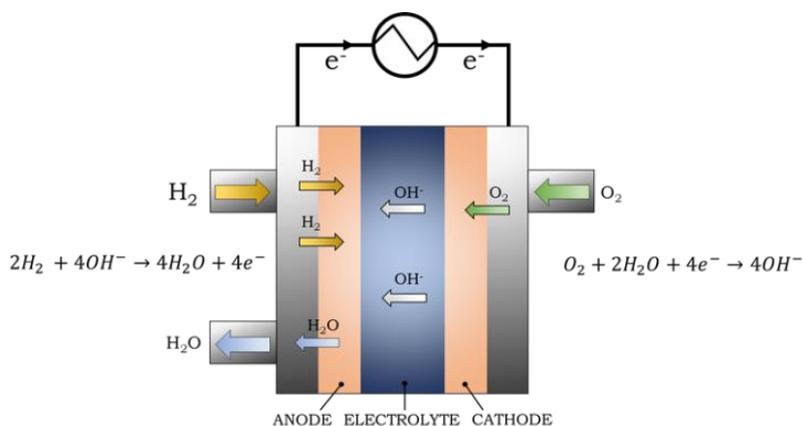


Figure I-17 : Schéma simplifié d'une pile à combustible alcaline

Les piles à combustibles alcalines (AFC : *Alkaline Fuel Cell*) reposent sur l'utilisation d'un électrolyte liquide composé d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). Cet hydroxyde a été choisi car c'est celui qui possède la plus grande conductivité ionique entre tous les hydroxydes alcalins. Les cinétiques de réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène étant plus rapides en milieu basique qu'en milieu acide, les AFC peuvent fonctionner à des températures assez basses, entre 25 °C et 70 °C, et avec de faibles quantités de catalyseurs (métaux non-précieux) [94]. Le principe de fonctionnement des AFC est résumé dans la figure I-17.

L'hydrogène injecté à l'anode réagit avec les ions hydroxyde selon la réaction :



A la cathode, l'oxygène réagit avec l'eau selon la réaction :



Le principal défaut des AFC est lié à l'utilisation de l'électrolyte liquide. La solution de KOH est très sensible à la présence de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), que l'on retrouve en quantité non-négligeable dans l'air ambiant. Ainsi lorsque l'air est utilisé à la place du dioxygène, les ions hydroxyde peuvent réagir avec CO<sub>2</sub> pour former des cristaux de carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) selon les réactions :



La précipitation de cristaux de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> décroît le nombre d'ions hydroxydes disponibles pour la réaction à l'anode, modifie la composition de l'électrolyte et diminue sa conductivité ionique et, à termes, peut bloquer les pores de la couche de diffusion des gaz. Du fait de la nécessité

d’approvisionner la PAC avec un oxydant exempt de trace de CO<sub>2</sub>, les applications pour le transport sont limitées. Des travaux s’attachent à résoudre le problème de l’empoisonnement par CO<sub>2</sub> mais la plupart des solutions ne sont pas encore adaptées à une commercialisation.

## II.2. Composition d’une PEMFC

La PEMFC se décompose en quatre grandes parties que sont la membrane polymère (électrolyte), les couches catalytiques, les couches de diffusion des gaz et les plaques bipolaires. Les couches catalytiques et les couches de diffusion des gaz forment ensemble les électrodes et l’ensemble constitué des électrodes et de la membrane forment l’assemblage membrane-électrodes (AME). La figure I-18 présente une représentation simplifiée de ces sous-ensembles.

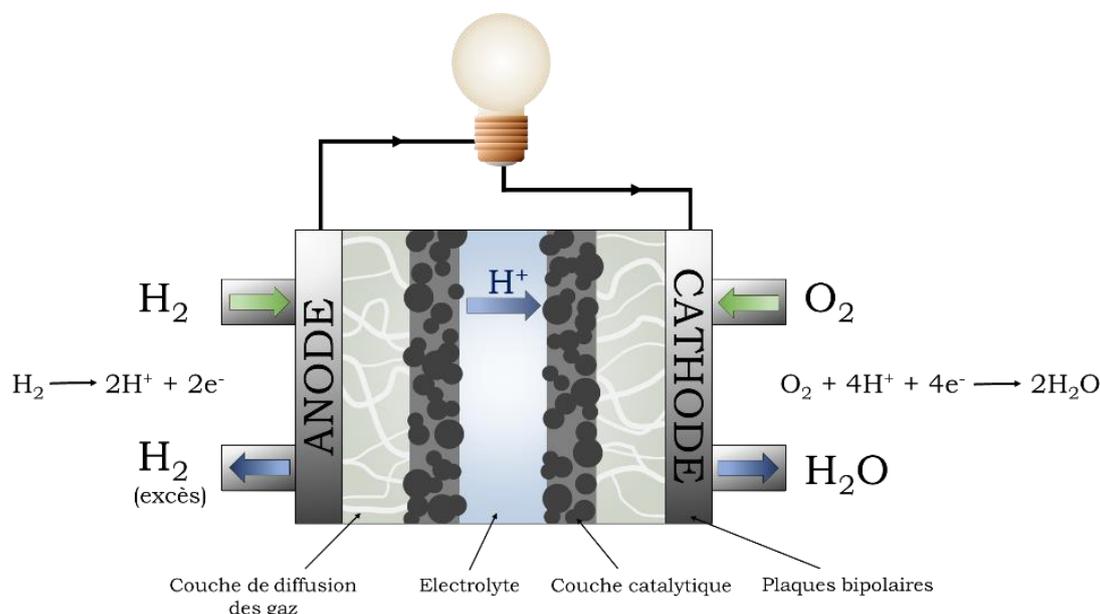


Figure I-18 : Représentation simplifiée de la PEMFC

Une description sommaire de chacun des éléments constituant la PEMFC va être donnée par la suite. Le cahier des charges ainsi que les solutions actuellement employées et fonctionnelles seront détaillés.

### II.2.1. Membrane polymère

La partie au cœur de la pile à combustible et donnant son nom aux PEMFC est la membrane polymère dont le rôle principal est d’assurer la conduction des protons (H<sup>+</sup>) du côté anodique de la pile vers le côté cathodique. La membrane isole mécaniquement et électriquement l’anode de la cathode et doit être la plus fine possible pour limiter les phénomènes de chute ohmique tout en assurant l’impermeabilité des gaz injectés H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (crossover). La conductivité protonique est fortement dépendante de la quantité d’eau contenue dans la membrane, la gestion de l’humidité dans la pile est ainsi un point critique de l’utilisation des PEMFC [95].

La migration protonique dans la membrane est assurée par deux mécanismes : le mécanisme vectoriel (*vehicle mechanism*) et le mécanisme de Grotthuss, illustrés par la figure I-19. Le mécanisme vectoriel propose que la migration des protons soit réalisée par l'intermédiaire d'espèces chimiques de plus grande taille. Dans le cas d'un milieu aqueux, le proton diffuse par l'intermédiaire de l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la contre-diffusion de  $\text{H}_2\text{O}$  assurant le transport net des protons. Le mécanisme de Grotthuss propose que les espèces « vecteurs » restent sur leur site (immobile) mais montrent une dynamique locale élevée. Le proton se retrouve transféré d'un vecteur à l'autre par l'intermédiaire de la formation et disruption de liaisons hydrogènes. La réorganisation du milieu pour assurer ce transfert est réalisée par réorientation des dipôles du solvant (par exemple  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ce second mécanisme est progressivement dominé par le mécanisme vectoriel avec l'élévation de la température [96]. La combinaison de ces mécanismes de diffusion confère une conductivité des défauts protoniques exceptionnelle à l'eau [95].

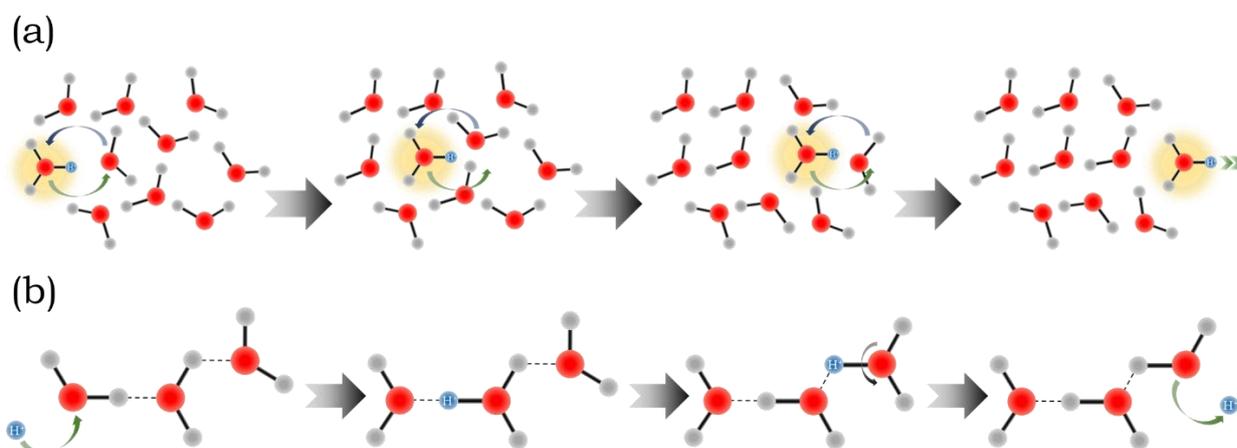


Figure I-19 : (a) Mécanisme vectoriel (flèche verte = diffusion; flèche bleue = contre-diffusion) ; (b) Mécanisme de Grotthuss ; atomes d'oxygène en rouge, atomes d'hydrogène en gris

Les membranes constituées de fluoropolymères sulfonés ou d'acide perfluorosulfonique (PFSA) sont les plus répandues à l'heure actuelle dans le domaine des piles à combustibles à basse température. Leur conductivité protonique est élevée (quand correctement hydratée), elles possèdent de bonnes stabilités chimique et mécanique dans l'environnement opératoire des cellules et leur sélectivité envers les molécules ioniques empêche le crossover des réactifs gazeux [97].

Le Nafion<sup>®</sup> est certainement le matériau le plus reconnu dans le domaine des PEMFC. Cette macromolécule est constituée d'un squelette de polytétrafluoroéthylène (commercialisé sous le nom de Téflon<sup>™</sup>) sur lequel sont greffées des chaînes latérales perfluorées ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ) terminées par une fonction acide sulfoné ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Une représentation développée du Nafion<sup>®</sup> est donnée dans la figure I-20.

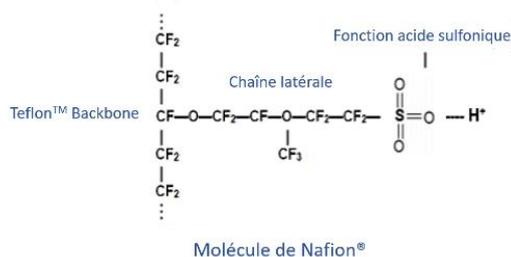


Figure I-20 : Formule du polymère de Nafion®

La dissociation de fonctions acides sulfonées dans l'eau permet une conduction protonique élevée ( $1 \text{ mS.m}^{-1}$ ) lorsque la membrane est hydratée de manière optimale. L'épaisseur de la membrane varie de  $50 \mu\text{m}$  pour le Nafion® 112 à  $175 \mu\text{m}$  pour le Nafion® 117. La température optimale de travail se situe autour de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le caractère hydrophobe des chaînes perfluorées et hydrophile des fonctions acides sulfonés facilite la gestion de l'eau dans la cellule.

## II.2.2. Couche catalytique

La couche catalytique est d'un enjeu majeur pour le bon fonctionnement des PEMFC car elle est le siège des réactions qui vont convertir l'énergie chimique en énergie électrique. La construction d'une couche catalytique tridimensionnelle stable et bien dispersée détermine directement les performances des piles à combustibles. Le rôle principal de la couche catalytique est d'augmenter la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) à la cathode, qui est faible dans les conditions d'acidité, de température et de pression dans la pile. A l'anode, la faible résistance des catalyseurs à l'empoisonnement au monoxyde de carbone est également un problème difficilement contournable, le monoxyde de carbone étant un sous-produit formé pendant les réactions de reformage d'hydrocarbures. Cependant, le dihydrogène produit à partir de l'électrolyse ou de la photoélectrolyse de l'eau est exempt de toute trace de CO [95].

Le mécanisme réactionnel couramment mis en avant s'appuie sur le concept de zones de triple contact, zones d'interface entre l'électrolyte, les gaz réactifs et les particules catalytiques. La construction de zones de triple contact correct doit permettre la mise en contact des particules catalytiques avec : (1) une continuité physique avec l'électrolyte, par l'intermédiaire d'un ionomère (e.g. Nafion®), pour assurer la migration des protons à l'anode ou la captation des protons à la cathode ; (2) une continuité physique avec les plaques bipolaires, par l'intermédiaire de particules carbonées, pour assurer la conduction des électrons ; (3) une structure poreuse assurant l'approvisionnement en gaz réactifs et l'élimination de l'eau produite du côté cathodique. La figure I-21 illustre le principe de zone de triple contact.

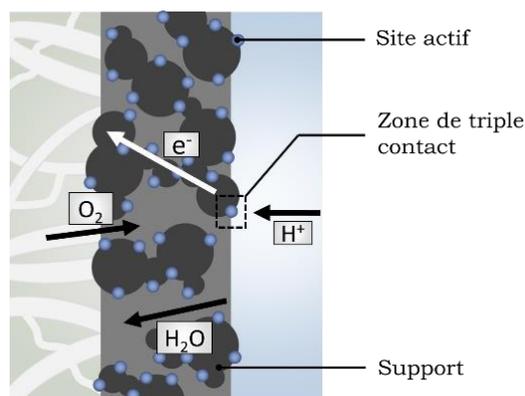


Figure I-21 : Schéma de principe de la zone de triple contact

Si cette théorie décrit simplement la réalité, un problème physique remet en question l'existence réelle de telles zones. Si l'on considère que les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène ne se déroulent qu'à l'interface des trois milieux susmentionnés, la surface d'échange est un point de taille infiniment petite. Une singularité mathématique apparaît. Certains travaux proposent des théories qui s'appuient notamment sur la diffusion et le transport de plusieurs éléments (réactifs, produits, électrons) dans le milieu. Weber *et al.* [98] indiquent par exemple une diffusion des réactifs à travers la couche de ionomère recouvrant les sites catalytiques.

La couche catalytique est généralement formée de l'assemblage d'un catalyseur supporté par un substrat, un composé hydrophobe et un ionomère. L'épaisseur de cette couche est comprise entre 5 et 100  $\mu\text{m}$  et possède une porosité de l'ordre de 40 à 70 %. Les particules catalytiques doivent être bien dispersées et de taille nanométrique (1-10 nm) pour optimiser le rapport masse engagée sur surface accessible. Le substrat est le plus souvent composé de matériaux carbonés nanoporeux, du fait de leur conductivité électronique élevée, tels que les nanotubes de carbones ou les charbons actifs. Une masse surfacique de catalyseur entre 0,01  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  et 0,5  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  est généralement employée. Une substance hydrophobe telle que le PTFE est utilisée en tant qu'agent liant des particules de catalyseur sur le substrat et permet également de maintenir l'hydrophobicité de la couche catalytique. De manière à faciliter le flux de protons de l'anode vers la membrane et améliorer la conductivité ionique, un ionomère conducteur (tel que le Nafion<sup>®</sup>) est souvent incorporé lors de l'élaboration de l'assemblage. L'ajout du ionomère permet de plus d'augmenter la surface électrochimiquement active en permettant l'arrivée des protons à plus de particules de catalyseur. La quantité d'ionomère doit cependant être contrôlée pour éviter un impact négatif sur l'adsorption et le flux de gaz en cas de surdosage [99].

### II.2.3. Couche de diffusion des gaz

La gestion de l'approvisionnement en réactifs et du maintien de l'humidité est assurée par la couche de diffusion des gaz (GDL, *gas diffusion layer*). Bien que dépourvue de catalyseur, ses fonctions sont multiples et cruciales pour le bon fonctionnement de la PEMFC ainsi que pour conserver une durée de vie élevée de la pile. La GDL peut influencer les performances du système car elle assure le transport des réactifs depuis l'entrée des gaz jusqu'à la couche catalytique, elle draine l'eau

produite par la couche catalytique, assure le maintien de l'hygrométrie de cette dernière et conduit les électrons avec une faible résistance électrique. Les GDL sont le plus souvent constituées d'une couche macroporeuse à laquelle peut être adjointe une couche microporeuse, toutes deux réalisées en fibres de carbone pouvant être tressées ou non. L'épaisseur moyenne de la GDL est comprise entre 200 µm et 400 µm, avec des fibres ayant un diamètre compris entre 7 µm et 10 µm. La partie microporeuse contient des particules carbonées et un agent hydrophobe permettant d'optimiser le contact avec l'électrode et de gérer le flux d'eau [100-102].

## II.2.4. Plaques bipolaires

Pour augmenter la production d'électricité d'une PEMFC, plusieurs cellules sont associées en série pour former un « stack » (une cellule étant définie comme l'ensemble des éléments couches de diffusion des gaz, couches catalytiques et membrane polymère). La formation de stacks génère des contraintes qui sont minimisées par les plaques bipolaires. Ces dernières ont pour fonctions d'isoler chacune des cellules, de distribuer uniformément les réactifs, d'évacuer les produits de réactions (eau et dihydrogène en excès), d'assurer le passage du courant électronique d'une cellule à une autre et enfin de prodiguer un support mécanique pour maintenir les cellules. Ces plaques doivent être rigides, légères, inertes chimiquement, imperméables et résistantes aux vibrations. Les alliages de titane, d'aluminium ou d'acier inoxydable peuvent être utilisés pour la fabrication de plaques bipolaires [103-106]. Le graphite ou des composites graphite/polymère peuvent également être employés en raison de leur faible masse mais procurent en général de plus faibles conductivités électrique et thermique et un moindre renfort mécanique [107].

## II.3. Réaction de réduction de l'oxygène

### II.3.1. La réaction de réduction de l'oxygène

La réaction de réduction de l'oxygène (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*) est une réaction électrochimique très étudiée dans la littérature qui trouve son intérêt notamment dans le secteur de l'énergie et tout particulièrement dans les piles à combustible. Couplée à la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR, *Hydrogen Oxidation Reaction*), elle permet de produire à partir d'une source d'hydrogène et d'air, un courant électrique et de l'eau. La réaction générale de l'ORR est décrite dans l'équation (I-49) :



L'ORR peut se dérouler selon deux voies réactionnelles, soit la réduction partielle de O<sub>2</sub> en peroxyde d'hydrogène par une réaction à deux électrons dite associative, soit la réduction totale de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O telle que décrite dans l'équation (I-49), par une réaction à quatre électrons dite dissociative. Du fait de la meilleure efficacité de la réduction totale et de la forte réactivité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les matériaux d'électrode et de la membrane, comparé à celle de H<sub>2</sub>O, la voie à quatre électrons est celle recherchée lors du choix d'un catalyseur [16].

○ Mécanisme dissociatif :

Le mécanisme dissociatif permet, au moyen d'un transfert concerté de quatre électrons, de mener directement à la formation d'H<sub>2</sub>O à partir d'O<sub>2</sub>. Lorsque O<sub>2</sub> s'approche de la surface du catalyseur, la liaison O=O se brise et les atomes d'oxygène s'y adsorbent (l'équation (I-50)) [108] :



Les sites d'adsorption sont symbolisés par \*, la notation X\* correspondant à l'espèce X adsorbée.

Les atomes d'oxygènes adsorbés subissent une protonation et une réduction du fait du flux de protons (sous forme d'ions hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) et d'électrons traversant la pile à combustible. Il en résulte la génération de groupements hydroxyle de surface (équation (I-51)) [108] :



Le groupement hydroxyle adsorbé est réduit de nouveau et forme une molécule d'eau qui se désorbe de la surface du catalyseur (équation (I-52)) [108] :



○ Mécanisme associatif :

Le mécanisme associatif est une voie réactionnelle alternative au cours de laquelle la liaison O=O ne se brise pas lors de l'étape d'adsorption du O<sub>2</sub> (équation (I-53)) [108] :



Ce mécanisme conduit à la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et, même si les réactions exactes sont incertaines, il pourrait procéder suivant les équations (I-54) et (I-55) [108] :



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbé peut alors réagir jusqu'à la formation d'H<sub>2</sub>O ou se désorber (équation (I-56)) [108] :



Une représentation simplifiée des mécanismes réactionnels de l'ORR sont présentés figure I-22.

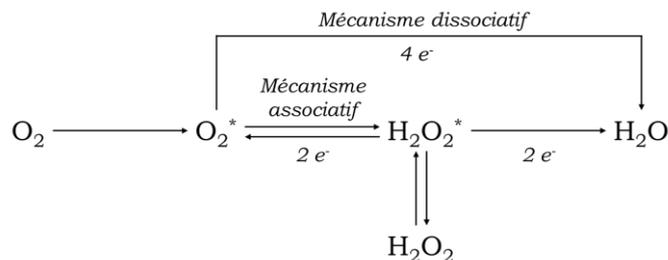


Figure I-22 : Représentation simplifiée des voies réactionnelles possibles de l'ORR (inspiré de [108])

### II.3.2. Propriétés des catalyseurs pour l'ORR

Pour être performant, un catalyseur doit répondre à plusieurs contraintes correspondant à des propriétés spécifiques. Quatre caractéristiques principales définissent la qualité d'un catalyseur [108] :

(i) **Activité** : le catalyseur doit être capable de chimisorber les réactifs ( $O_2$  et  $H_2$ ) assez fortement pour faciliter leurs réactions subséquentes, mais pas trop pour éviter de piéger les réactifs ou les produits de réactions à la surface. Si l'interaction catalyseur-réactif est trop faible, le réactif ne parviendra pas à s'adsorber correctement sur la surface et la réaction sera lente voire inexistante. Si l'interaction catalyseur-réactif est trop forte, la surface catalytique se retrouvera rapidement bloquée car incapable de libérer les produits de réaction. Le principe de Sabatier [109] décrit l'interaction optimale entre un catalyseur et un réactif, celle-ci pouvant être représentée par la variation de l'activité et de l'énergie d'adsorption de  $O_2$ , présentant un maximum bien marqué, souvent dénommée courbe volcan (*volcano plot*). La figure I-23 présente l'activité pour la réduction de l'oxygène en fonction de l'énergie de liaison de l'oxygène  $\Delta E_{O}$ . Les éléments situés au sommet de la courbe sont les plus adaptés à l'ORR, regroupant le platine et quelques éléments proches tels que le palladium, l'iridium ou encore l'argent.

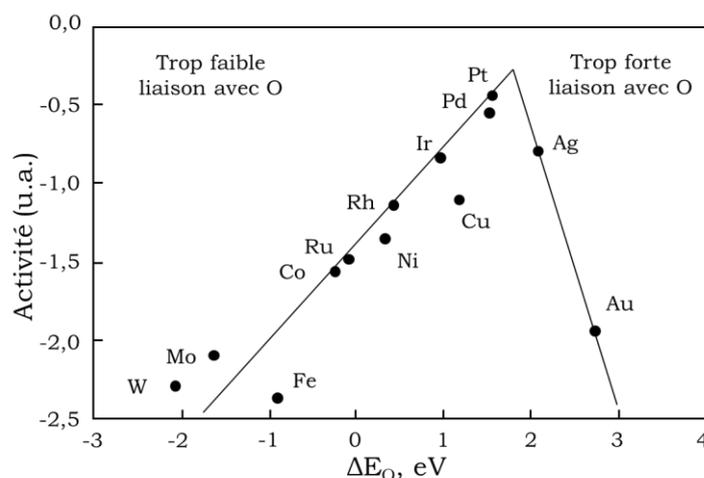


Figure I-23 : Courbe volcan de l'activité pour la réduction de l'oxygène en fonction de l'énergie de liaison de l'oxygène au substrat (adapté de [110])

(ii) **Sélectivité** : le catalyseur doit permettre la réaction visée tout en minimisant la production d'intermédiaires réactionnels et de produits issus de réactions secondaires. Ainsi, un catalyseur sera préféré s'il permet de favoriser le mécanisme dissociatif à quatre électrons de l'ORR.

(iii) **Stabilité** : le catalyseur ne doit pas se détériorer ou subir de transformations dues à l'environnement dans les conditions d'opération de la PEMFC. Il doit ainsi supporter les milieux fortement oxydants, acides, les radicaux très réactifs, les modifications de température et l'application d'une tension électrique.

(iv) Résistance à l’empoisonnement : le catalyseur ne doit pas voir ses propriétés détériorées de manière irréversible par des impuretés susceptibles d’être présentes dans les gaz d’approvisionnement (monoxyde de carbone notamment) ou par des produits issus des réactions électrochimiques.

### II.3.3. Catalyseurs au platine

Du fait de leur activité catalytique plus élevée que celle des autres éléments, les catalyseurs constitués de nanoparticules de platine supportées par un noir de carbone (notés Pt/C) sont aujourd’hui toujours les plus utilisés [111, 112]. Les catalyseurs Pt/C possèdent en effet une activité catalytique élevée aussi bien pour l’ORR que pour l’HOR, ainsi qu’une bonne stabilité chimique en milieu acide [111, 112].

Ces catalyseurs sont cependant limités par un prix élevé et des phénomènes de détérioration durant le fonctionnement des piles à combustibles. Sous une combinaison de différentes conditions agressives, e.g. milieu très acide, conditions oxydantes, intermédiaires réactionnels réactifs, flux de gaz et de liquide constants, forts courants électriques, gradients de potentiels élevés, les composants de la couche catalytique tendent à présenter des altérations qui, en s’accumulant, conduisent à un déclin de la production électrique [112]. Les raisons de la dégradation du platine incluent l’agglomération et la croissance des nanoparticules, la perte ou redistribution des particules ou encore un empoisonnement des sites actifs dû à divers contaminants.

- Agglomération et croissance des nanoparticules de platine :

Les nanoparticules, du fait de leur énergie de surface élevée, ont naturellement tendance à s’agglomérer pour former des particules de plus grandes tailles. A mesure que la taille des particules augmente, la surface active disponible pour les réactions de catalyse diminue et les performances des piles à combustible également. Ce phénomène peut intervenir très tôt, certaines études montrant l’agglomération de particules dans des AME fraîchement réalisées [113]. Le platine est également sujet au phénomène de vieillissement d’Ostwald, les plus petites particules se dissolvant dans le ionomère présent en surface du catalyseur et précipitant sur les plus grosses particules.

- Perte et redistribution des nanoparticules de platine :

Dans les conditions de fonctionnement des PEMFC, le platine est susceptible de se dissoudre en passant sous forme ionique. Une quantité non-négligeable peut ainsi être évacuée de la pile, entraînée notamment par le flux d’eau ou de gaz. La diffusion de platine dans l’AME a également été observée et conduit à un enrichissement en platine de l’interface entre la couche catalytique et la membrane polymère. Le phénomène de redistribution du platine est complexe et fait notamment intervenir la réduction des ions  $Pt^{Z+}$  ( $Z = 2$  ou  $4$ ) par le crossover d’hydrogène entre l’anode et la cathode, selon l’équation (I-57) [112].



- Empoisonnement des sites actifs :

Les sites actifs pour l'ORR et l'HOR sont susceptibles d'être empoisonnés par différents contaminants issus des gaz d'approvisionnement, e.g. CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, ou du système lui-même, tels que des traces d'ions métalliques ou de silicium provenant des plaques bipolaires, de la membrane ou encore des divers joints employés. Le contaminant le plus étudié est CO, couramment présent à l'état de traces dans l'hydrogène produit par des méthodes thermochimiques. L'occupation des sites actifs par ces contaminants bloque l'accès aux molécules d'intérêts (H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>), diminuant les cinétiques des réactions [112].

## II.4. Le platine : problématique d'un métal

### II.4.1. Le secteur du platine aujourd'hui

En 2015, la consommation mondiale totale de platine s'élevait à 218 tonnes. Plusieurs secteurs d'activité se partagent son utilisation : environ 45 % du platine est utilisé dans l'industrie automobile pour produire des pots catalytiques ; environ 34 % dans la joaillerie ; environ 9 % en tant que catalyseur pour le raffinage de produits chimiques et de pétrole ; environ 3 % dans le secteur de l'électronique. Le platine restant est utilisé dans divers secteurs industriels incluant la manufacture de verre et l'industrie médicale et biomédicale [114, 115].

La production du platine est concentrée sur des zones géographiques très restreintes (cf. figure I-24). En 2017, environ 80% du métal produit provenait du Sud de l'Afrique (Afrique du Sud et Zimbabwe), environ 10% de Russie et environ 8% d'Amérique du Nord (Canada et Etats-Unis) [116].

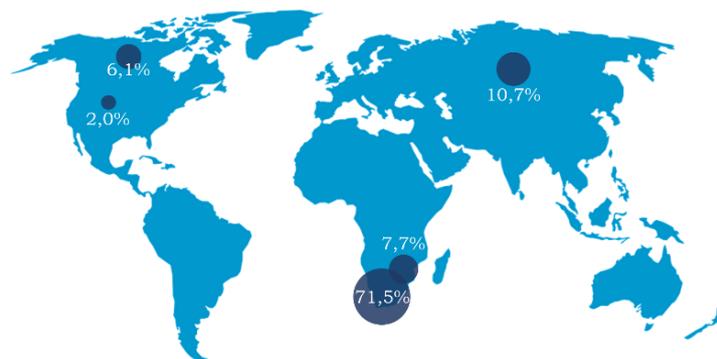


Figure I-24 : Carte de la répartition mondiale de la production de platine en 2017 ; les 2% restant sont issus du reste du monde ; chiffres de [116]

Les réserves de platine connues sont estimées aux alentours de 13 000 tonnes, de quoi subvenir aux besoins de l'Humanité pendant 50 à 60 ans au rythme actuel de production et de croissance [117]. Ces réserves sont concentrées en majorité dans une seule zone géographique, le complexe igné du Bushveld situé en Afrique du Sud (cf. figure I-25), regroupant près de 88,7 % des métaux du groupe du platine (contenant entre autres platine, ruthénium, rhodium, palladium, osmium et iridium) [117]. D'importantes crises historiques d'approvisionnement en ressources se sont déjà produites avec des

concentrations régionales plus faibles (48 % du cobalt au Zaïre en 1977 (actuel République Démocratique du Congo) [118], 43 % du palladium en Russie en 1997 [119]). Les risques institutionnels associés au platine sont ainsi considérés comme élevés. Le marché du platine peut être décrit comme une oligopole, 5 compagnies contrôlant la majorité de la production (Anglo Platinum, Norilsk Nickel, Implats, Lonmin et Inco) [117].



Figure I-25 : Emplacement géographique du complexe igné du Bushveld (en noir)

Une diminution de la production de platine en Afrique du Sud est attendue du fait des problèmes liés à l'industrie minière dans le pays. En 2014, une grève de 5 mois des travailleurs a entraîné une diminution d'environ 30 % de la production de platine [120]. Il s'agissait de la plus longue grève que le pays ait connue dans l'histoire de son industrie minière. L'extraction est revenue à des niveaux normaux en 2015. Cependant, des grèves, des problèmes de sécurité ainsi que la restructuration de l'industrie minière du platine et la fermeture des mines jugées peu rentables dans le pays pourraient impacter les niveaux de productions dans le futur [115].

Un critère important à considérer est la qualité de l'approvisionnement, en étudiant les coûts de l'extraction ainsi que la teneur (concentration) en minerai dans une zone donnée et comment chacun d'entre eux varie avec le temps. Même si le platine est concentré dans des zones géographiques très restreintes, la teneur en platine dans les minerais est très faible, de l'ordre de  $10 \text{ g.t}^{-1}$  [114, 117]. La « dilution » du platine dans les minerais entraîne de forts coûts d'extraction et par conséquent un prix très élevé. Les coûts d'extraction sont principalement dus à l'énergie nécessaire au fonctionnement des mines. S'ajoutent à cela de fortes émissions de gaz à effet de serre, estimées à 15,8 tonnes équivalent  $\text{CO}_2$  par kilogramme de platine [117]. Les tendances historiques montrent que le coût du platine est susceptible d'augmenter car la diminution de la teneur en métal dans les minerais est inversement proportionnelle au coût énergétique nécessaire à son extraction. Ainsi, la disponibilité du platine dans le futur sera limitée par l'approvisionnement en énergie et les rejets de gaz carbonés, d'autant plus que les taxes « carbone » et réglementations environnementales sont susceptibles de devenir plus contraignantes [117].

Le recyclage des produits manufacturés pourrait devenir une seconde source d'approvisionnement en platine dans le futur si celui-ci se développe. L'énergie nécessaire au recyclage de ce métal est

de l'ordre de 5% de celle utilisée pour son extraction primaire ce qui rend cette pratique très intéressante. Cependant, la récupération du platine n'est pas régulée ce qui engendre d'importantes pertes de matière. Le plus souvent, la collecte des produits manufacturés est laissée à la responsabilité des consommateurs (automobiles, électronique, bijouteries) et/ou la durée de vie des produits sont très longues (bijouterie) [117]. De plus, le recyclage d'une ressource ne peut pas combler le besoin des approvisionnements dans le cas d'une demande en croissance. Dans le modèle actuel de production, le recyclage du platine ne serait ainsi pas une solution à long terme pour subvenir aux besoins.

Durant les périodes économiques stables, le prix du platine tend à être environ deux fois plus élevé que celui de l'or. Cependant le cours du platine est très fluctuant et suit une trajectoire descendante depuis 2011 du fait du ralentissement des ventes de véhicules diesel (la catégorie de véhicules dont le pot catalytique demande le plus de platine). La crise économique de 2008 a également marqué les prix du platine avec une diminution exceptionnelle du prix de l'once (environ 28,35 g) de plus de 2000 \$ jusqu'à 800 \$. Cette baisse drastique a été principalement due à une diminution de la consommation de véhicules diesel. L'introduction de normes environnementales plus contraignantes dans de nombreux pays ainsi que l'accroissement de la demande automobile dans les pays en développement rend très probable un accroissement de la demande en platine dans les années à venir et donc une élévation de son prix [116].

Le secteur du transport est une cible privilégiée pour le développement et l'implantation des PEMFC. Aujourd'hui, plus de 40% du platine est utilisé dans l'industrie automobile. Sa présence dans les pots catalytiques des véhicules permet de catalyser l'oxydation du CO et des hydrocarbures en CO<sub>2</sub>, ainsi que de réduire les NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> [114]. Le passage des véhicules utilisant les énergies fossiles vers une nouvelle génération utilisant de l'hydrogène permettrait une réduction notable des émissions de gaz à effet de serre du transport automobile. L'adoption de PEMFC dans les véhicules impliquerait une multiplication entre 3 et 10 fois des besoins en platine par voiture. En effet, si les pots catalytiques des véhicules à combustion interne actuels nécessitent environ 0,5 g et 1 g de platine pour les motorisations essence et diesel respectivement, la consommation attendue pour les PEMFC atteindrait jusqu'à 15 g par véhicule [117]. L'accroissement de l'utilisation de ces technologies impliquerait un changement majeur dans la demande en matériaux bruts. La quantité limitée de platine disponible pourrait restreindre le développement de ces nouvelles technologies si aucune alternative n'est proposée.

## II.4.2. Matériaux alternatifs au platine

Aux vues des observations faites sur la filière du platine (ressources rares, coûts fluctuants, dépendance aux évènements sociaux), de nombreuses études sont menées pour trouver des matériaux alternatifs ayant des propriétés similaires ou meilleures que celles des particules de platine sur support carboné. Dans cette partie ne sera traité que le cas des catalyseurs utilisés dans PEMFC.

Les matériaux alternatifs peuvent être regroupés en trois grandes catégories : les catalyseurs au platine allié, les catalyseurs aux métaux de transition et les catalyseurs non-métalliques.

#### II.4.2.1. Catalyseurs au platine allié

La première voie d'amélioration possible des catalyseurs actuels ne s'affranchit pas de l'utilisation du platine mais l'utilise en adjonction à d'autres métaux. L'activité catalytique du platine pour l'ORR étant la meilleure qu'un métal massif puisse atteindre, l'objectif de cette voie est de diminuer la masse de platine nécessaire tout en obtenant une activité catalytique similaire. Les alliages de platine possèdent deux intérêts majeurs par rapport à l'emploi de platine seul. En premier lieu, l'interaction entre les deux métaux modifie les propriétés électroniques du platine, conduisant pour certains alliages à une activité spécifique supérieure. De plus, l'utilisation d'un second métal permet de réduire la quantité de platine utilisée tout en maintenant une activité catalytique élevée. Cet effet est amplifié si le métal allié peut être manipulé pour former le cœur de la particule, laissant le platine en surface [16]. Cette méthode rend néanmoins plus difficile le recyclage et la récupération du platine.

L'activité catalytique de Pt est liée à l'orientation des plans cristallins en surface. Chaque famille de plans cristallins possède une énergie de surface spécifique et ainsi une activité pour l'ORR différente. Stamenkovic *et al.* [121] ont montré qu'un monocristal de Pt (111) présente une activité pour l'ORR dix fois supérieure à celle de Pt/C commercial contenant un mélange d'orientations. Certaines structures core-shell (Pt/Pd ou Pt/Pd<sub>3</sub>Co [122]) tirent parti de ce bénéfice en favorisant l'orientation (111) de la couche extérieure de Pt.

Les métaux nobles (Pd [122], Au [123], Ir [124], etc.) sont de bons candidats d'alliage, car leur résistance à l'oxydation et leur stabilité en milieu acide permettent d'améliorer la stabilité du platine, notamment face au vieillissement d'Ostwald [125]. Ces alliages restent néanmoins chers et ne représentent pas une solution très satisfaisante pour une production industrielle à grande échelle. L'alliage du platine avec des métaux de transition présente également de très bons résultats et surpasse dans certains cas les catalyseurs Pt/C en termes d'activité pour l'ORR. Ces améliorations peuvent trouver leurs explications dans plusieurs phénomènes : (i) des contraintes mécaniques sur une couche de Pt dues à un cœur de particule possédant des paramètres cristallins plus petits ; (ii) une modification de la morphologie menant à une exposition prédominante de la face (111) du platine [16]. Cependant, ces catalyseurs présentent souvent une composition riche en Pt, e.g. 75% de Pt dans Pt<sub>2,5</sub>Ni [126], ce qui limite leur intérêt en tant que solution alternative à ce métal critique.

#### II.4.2.2. Catalyseurs aux métaux de transition

Si les alliages de platine présentent des activités catalytiques élevées, plusieurs points restent néanmoins problématiques. L'approvisionnement en matière première resterait un problème, sur le plus long terme, notamment si la technologie des PAC connaissait une forte croissance.

De nombreuses études portent sur l'élaboration de catalyseurs ne contenant pas de platine, étendue parfois à la limitation de l'utilisation des métaux précieux. Certains métaux de transition possèdent des propriétés catalytiques intrinsèques pour la réaction d'ORR, avec toutefois une activité inférieure à celle du platine, comme montré sur la figure I-23. C'est notamment le cas du nickel, du fer, du cobalt, du chrome, du cuivre, du tungstène, du sélénium ainsi que de l'étain, largement étudiés dans la littérature [127-130]. Plusieurs voies d'études ont été explorées, utilisant des métaux de transition sous différentes formes, incluant la synthèse de complexes de métaux de transition, des chalcogénures de métaux de transition ou encore des oxydes/carbures/nitrures/oxynitrures/carbonitrures de métaux.

Les matériaux les plus prometteurs étudiés aujourd'hui sont les complexes métal-azote supportés sur un matériau carboné, notés  $M-N_x/C$ ,  $M$  étant un métal de transition. L'atome d'azote, grâce à son doublet de charges électroniques, est depuis longtemps étudié et utilisé en catalyse. Deux exemples de complexes  $M-N_x/C$  sont présentés dans la figure I-26. L'activité catalytique de plusieurs complexes  $M-N_4/C$  a été montrée en milieu acide, ce qui s'adapterait aux conditions d'opération des PEMFC [131]. La pyrolyse de ces matériaux entre 400 °C et 1000 °C permet de modifier la structure du catalyseur, augmentant la concentration de sites actifs disponibles pour l'ORR ainsi que d'augmenter la stabilité du matériau [132].

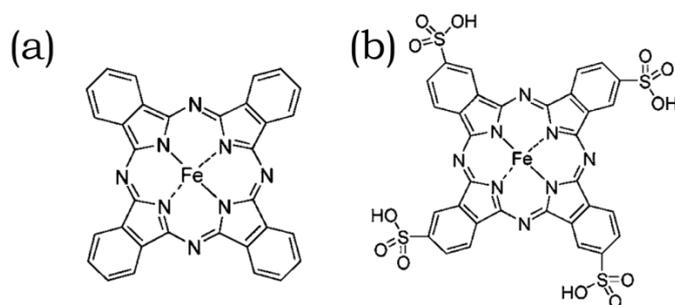


Figure I-26 : Complexes de phthalocyanine-Fe avec (a) ou sans (b) substitutions [133]

Les chalcogénures de métaux de transition font partie d'une autre voie d'étude ayant attiré l'attention du fait de la synthèse d'un complexe Mo-Ru-Se ayant montré des propriétés catalytiques comparables à celles du platine [134]. Cependant, si des propriétés similaires à celles du platine peuvent être obtenues avec les complexes Mo-Ru-Se, le ruthénium est considéré comme un métal précieux et son coût ainsi que sa rareté limite son application dans les PEMFC. L'activité catalytique et la stabilité des chalcogénures de métaux de transition, plus accessibles, sont toutefois significativement plus faibles que celle du Pt/C commercial [133, 135]. Des études sur la morphologie des particules de chalcogénure et leur dispersion à la surface d'un support sont menées pour permettre d'améliorer leurs propriétés catalytiques [133].

Les oxydes, carbures, nitrures, oxynitrures, carbonitrures et oxycarbonitrures de métaux de transitions sont considérés comme des matériaux alternatifs prometteurs et peu chers pour remplacer les catalyseurs des piles à combustible [136]. Tous ces différents types de matériaux possèdent des activités catalytiques non-négligeables qui peuvent atteindre pour certains des valeurs proches de

l'activité catalytique du platine. Quelques uns de ces matériaux sont présentés dans la figure I-27 ci-après.

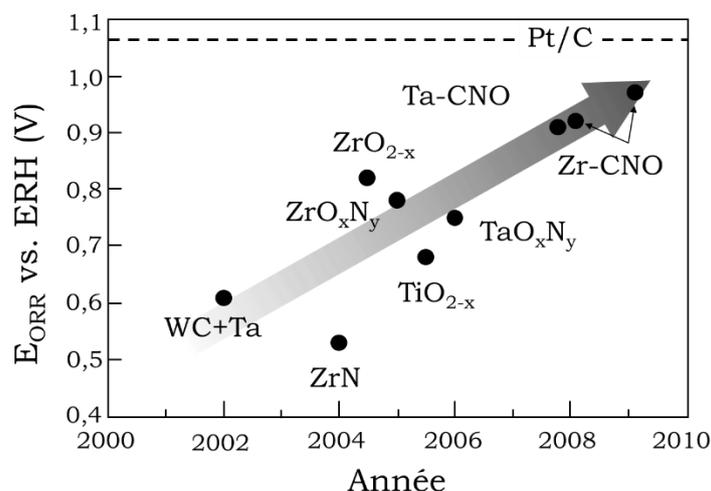


Figure I-27 : Potentiels de réduction d'oxygène de quelques matériaux (adapté de [133])

### II.4.2.3. Catalyseurs non-métalliques

La recherche dans le domaine des catalyseurs non-métalliques pour l'ORR est dominée par les matériaux carbonés et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, même les carbones amorphes purs (structure désordonnée) possèdent une activité catalytique détectable pour l'ORR [137]. De plus, les matériaux carbonés sont très adaptables et peuvent être obtenus avec de multiples morphologies et des surfaces spécifiques très élevées. Enfin, ces matériaux sont résistants aux environnements chimiques rudes (milieux acides aussi bien que basiques) et ils possèdent une haute conductivité électrique, indispensable pour l'utilisation dans les PEMFC [16].

La plupart des recherches s'intéressent à l'utilisation de matériaux carbonés dopés à l'azote, avec des taux de dopages très variés allant de quelques pourcents atomiques à plusieurs dizaines [138]. L'azote permet, du fait de son électronégativité plus élevée que celle du carbone, de modifier la structure électronique du matériau et de créer des sites actifs pour catalyser l'ORR. Ce type de catalyseur fera l'objet de la partie IV.

Des polymères conducteurs font également l'objet d'études. On peut retrouver par exemple le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le polythiophène (PTh) ou encore le poly(3-méthyl)thiophène (PMeT), dont les structures sont détaillées figure I-28. Ces différents polymères montrent des caractéristiques proches de celles d'un mélange entre un métal et un polymère et sont considérés comme idéaux pour certaines applications du fait de leur faible coût, leur bonne conductivité électronique et leurs propriétés d'oxydoréduction [133]. La présence d'hétéroatomes électro-donneurs influence l'activité catalytique, les atomes d'azote présents dans le PPy et le PANI prodiguant une plus grande amélioration de l'activité que les atomes de soufre du PTh et PMeT [133]. Plusieurs voies d'utilisation de ces polymères sont envisageables : les utiliser seuls en tant que catalyseurs pour l'ORR [139], incorporer des métaux non-précieux dans la matrice polymère

conductrice (Co [140], Ni [141], Fe [142]) ou encore les utiliser en tant que précurseurs pour la synthèse de catalyseurs M-N<sub>x</sub>/C (cf. partie II.4.2.2.).

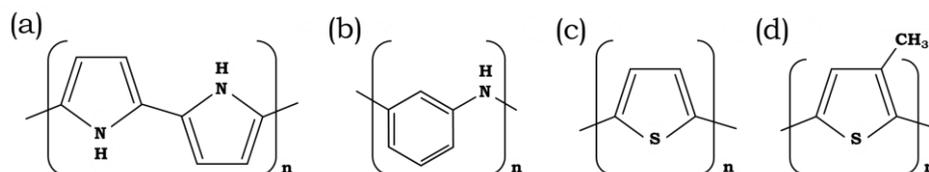


Figure I-28 : Formules chimiques du PPy (a), PANI (b), PTh (c) et PMeT (d)

Des composés enzymatiques ont également fait l'objet de nombreux travaux, ces études étant stimulées par l'activité catalytique pour l'ORR élevée de plusieurs enzymes de type oxydase qui réduisent naturellement l'oxygène à l'instar de la laccase [143]. Plusieurs problèmes liés aux enzymes sont cependant inévitables, notamment le contrôle du pH et de la température de l'environnement qui ne s'adapterait pas aux conditions d'opération des PEMFC. De plus, l'adsorption d'enzymes à la surface d'un support d'électrode ne conduit généralement qu'à une monocouche d'enzyme ce qui est insuffisant vis-à-vis de l'activité pour l'ORR et de la stabilité du matériau dans le temps. Des améliorations impliquant l'immobilisation des enzymes dans un polymère sont étudiées.

### III. Le carbone

#### III.1. Généralités sur l'élément

Le carbone est un élément chimique de la famille des non-métaux, positionné dans la 14<sup>ème</sup> colonne et 2<sup>ème</sup> période du tableau périodique des éléments. Son nom provient du grec « *carbo* » signifiant charbon. Le carbone possède 6 électrons s'organisant dans son état fondamental selon la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Il peut être tétravalent, trivalent ou divalent selon son état d'hybridation,  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$  respectivement. Ces hybridations engendrent un ordonnancement géométrique des orbitales atomiques différent, représenté dans la figure I-29. Il est à noter que des états d'hybridation fractionnaire  $sp^2 + \varepsilon sp^3$  ( $\varepsilon$  inférieur à 10 %) existent dans le cas des nanomatériaux présentant une courbure telle que celle présente dans les nanotubes de carbone et les fullerènes. Cette réintroduction du caractère  $sp^3$  dans la liaison  $sp^2$  est appelée phénomène de réhybridation [144].

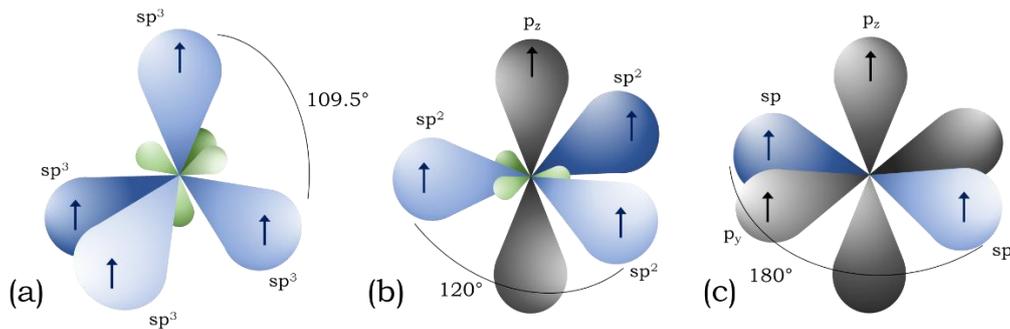


Figure I-29 : Représentation des orbitales atomiques du carbone selon son état d'hybridation (a)  $sp^3$  ; (b)  $sp^2$  ; (c)  $sp$

L'atome de carbone n'est présent qu'aux alentours de 0,2 % en masse sur Terre mais sa faculté à se lier facilement avec de nombreux éléments légers ainsi qu'à lui-même lui procure un rôle fondamental. Il se trouve à l'état naturel dans le sol (issu de la sédimentation de matières organiques ou à l'état de roches), dans la biosphère (biomasse) ainsi que dans l'air ( $CO_2$ ). Le carbone est à la base de toutes les formes de vie connues jusqu'à présent, il constitue le squelette des protéines et d'un très grand nombre de molécules organiques. Sa réaction de combustion avec l'oxygène est à l'origine de nombreux progrès dans le domaine de l'énergie depuis l'origine de l'Humanité.

Le carbone se trouve sous plusieurs isotopes, deux stables  $^{12}C$  et  $^{13}C$ , et des radio-isotopes, les plus stables étant  $^{11}C$  et  $^{14}C$  ayant une demi-vie de 20 minutes et 5730 ans respectivement. Si le  $^{11}C$  est utilisé en imagerie médicale, le  $^{14}C$  est largement employé pour la datation archéologique dans un domaine de datation d'environ 500 ans à 50 000 ans. Le carbone possède de nombreuses formes, certaines présentes naturellement sur Terre, comme le graphite, le diamant ou le charbon, et d'autres sont obtenues par voie de synthèse, comme les nanotubes de carbone, le graphène ou les fullerènes.

## III.2. Les matériaux carbonés

### III.2.1. Les matériaux carbonés non cristallisés

#### III.2.1.1. Les charbons

Les charbons regroupent un ensemble de matériaux carbonés désordonnés complexes, très majoritairement issus de ressources naturelles et essentiellement composés de carbone, hydrogène et oxygène. Les matériaux carbonés d'origine naturelle proviennent essentiellement de la minéralisation de composés organiques issus de la biomasse, sous les effets combinés de dégradations biologiques, de variations de température et de pression. La multiplicité des précurseurs possibles et la variation des conditions de formation résultent en de nombreux composés très diversifiés. La nature et la teneur en hétéroatomes dans les précurseurs ont un impact déterminant sur les procédés géochimiques. Ces transformations donnent naissance dans un premier temps à des composés moléculaires gazeux ou liquides (gaz naturel, pétrole, huile lourde), puis à des parties plus lourdes (bitumes, asphaltènes, kérogènes) et enfin à différents charbons naturels tels que la houille ou l'anhracite, jusqu'au carbone pur (graphite, diamant) [144]. Le terme de charbon

est généralement réservé aux matériaux qui contiennent assez de carbone pour être utilisés en tant que combustible.

Les charbons sont classés suivant leur rang, déterminé par leur teneur en carbone. On retrouve ainsi la lignite (60-75 wt.% C), les sub-bitumineux (75-80 wt.% C), les bitumeux (80-90 wt.% C) et l'anhracite (90-95 wt.% C) [145]. Ces matériaux sont également caractérisés par leur teneur en eau ou en hétéroatomes, ou encore par leur pouvoir calorifique, fortement lié à la proportion de carbone dans le charbon. A titre d'exemple, la figure I-30 illustre la morphologie de deux anhracites de charbon.

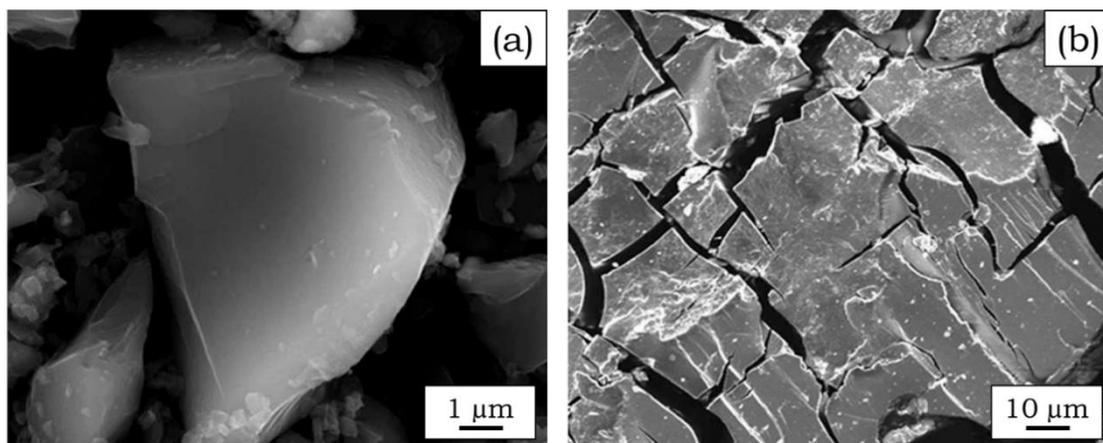


Figure I-30 : Micrographies MEB d'un anhracite brut (a) et oxydé sous air (b) [146]

Le charbon sert principalement à des fins énergétiques partout dans le monde. Une part importante se retrouve dans les domaines de la sidérurgie et de la cimenterie, mais aussi pour des usages résidentiels et tertiaires [147-149].

### III.2.1.2. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux hautement poreux, synthétisés à partir de précurseurs carbonés naturels tels que la houille ou de sources agricoles comme le bois ou les coques de noix de coco. Les charbons actifs sont constitués de couches aromatiques, assemblées de manière désordonnée, faisant apparaître un ordre cristallin local ainsi que de nombreux pores [150].

Les précurseurs carbonés obtiennent leur structure poreuse selon deux procédés de traitement possibles, une activation physique ou chimique. Lors du procédé d'activation physique, le précurseur est carbonisé puis traité à haute température (900-1000 °C) sous vapeur d'eau ou dioxyde de carbone pour développer sa porosité. Dans le cas d'une activation chimique, le précurseur carboné est imprégné d'un agent activant (généralement  $ZnCl_2$  ou  $KOH$ ) puis subit un traitement thermique à température modérée, autour de 500 °C. Les charbons actifs résultants possèdent une grande microporosité et une surface spécifique élevée.

Les charbons actifs se trouvent principalement dans les domaines de la purification et la séparation de liquides ou de gaz (filtration de l'eau, masque à gaz, ...) ainsi que de la catalyse [151].

### III.2.1.3. Les noirs de carbone

Les noirs de carbone sont constitués de particules carbonées sphériques d'environ 50 nm de diamètre, formant des agrégats et agglomérats tridimensionnels de plusieurs centaines de nanomètres. Chaque particule élémentaire consiste en l'assemblage de couches successives de graphite turbostratique orientées de manière concentrique et de distance interplanaire 0,35-0,38 nm [111] (cf. figure I-31). Les feuillets de graphène constitutifs du matériau contiennent de nombreux défauts et discontinuités principalement dus aux atomes de carbone d'hybridation  $sp^3$  et aux impuretés, notamment le soufre.

Les procédés industriels permettant la préparation de noirs de carbone reposent majoritairement sur la combustion partielle ou la décomposition thermique en l'absence d'oxygène de ressources telles que le gaz naturel ou certaines fractions du pétrole. Des coupes pétrolières riches en cycles aromatiques, avec peu de ramifications sont préférables, le rapport C/H étant le plus haut [152]. La source et le procédé de décomposition thermique déterminent pour une grande part la morphologie et la distribution en taille des particules.

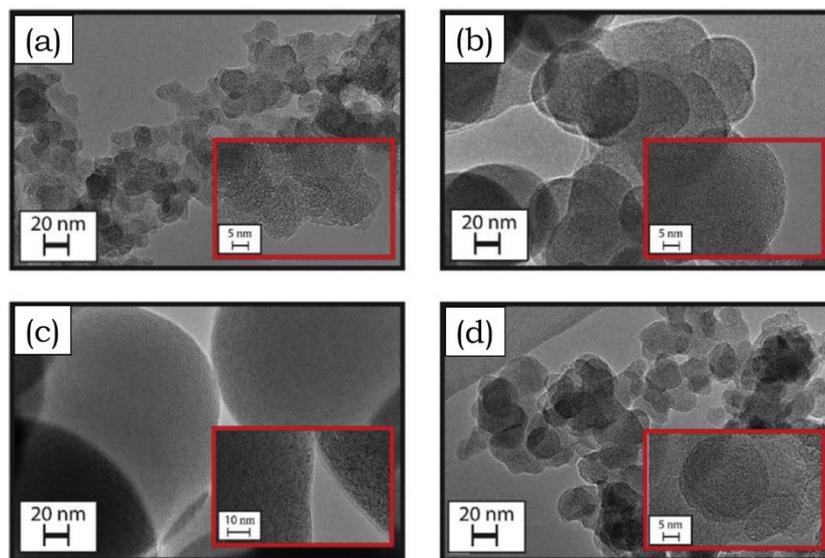


Figure I-31 : Micrographies MET de différents noirs de carbone : HP 160 (a), HS20 (b), MTN 990 (c) et N115 (d) [153]

Les noirs de carbone possèdent une conductivité électrique comprise entre  $0,1-10^2 \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante. Dans un agrégat, certains feuillets de graphène peuvent être communs à plusieurs particules, assurant une bonne conductivité électrique entre les particules d'un même agrégat. La résistivité de ces matériaux provient surtout des interfaces entre les particules de différents agrégats et la nature chimique de leurs surfaces [154].

Les noirs de carbone sont abondamment employés aujourd'hui dans de nombreux domaines, environ 14 millions de tonnes sont consommées par an dans le monde [155]. Ils sont principalement employés en tant que charge dans des matériaux polymères pour modifier les propriétés mécaniques, électriques et optiques de ces derniers. Les noirs de carbone peuvent être utilisés en tant que protecteur contre les UV, opacifiants, renforts ou charges conductrices pour une matrice isolante.

Les piles à combustible ont souvent recours aux noirs de carbone en tant que support de catalyseurs, notamment le Vulcan XC-72 de la compagnie Cabot Corp. Ces matériaux conducteurs, peu chers et facilement accessibles permettent de réduire le coût global des piles à combustible. Ils souffrent néanmoins d'une faible stabilité thermochimique, pourtant indispensable dans le milieu acide typique des PEMFC ou DMFC, pouvant mener à de la corrosion du support et résultant en la dégradation de la couche catalytique [111].

#### III.2.1.4. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont des matériaux unidirectionnels se présentant sous la forme de fils continus constitués de 100 à plus de 50 000 filaments de diamètre 1-10  $\mu\text{m}$  (cf. figure I-32). Les fibres sont composées de graphite turbostratique, orienté suivant l'axe de la fibre. Pour obtenir des propriétés mécaniques élevées, la fibre doit pouvoir être graphitisable, phénomène favorisé par un alignement des plans graphéniques suivant l'axe des fibres [156].

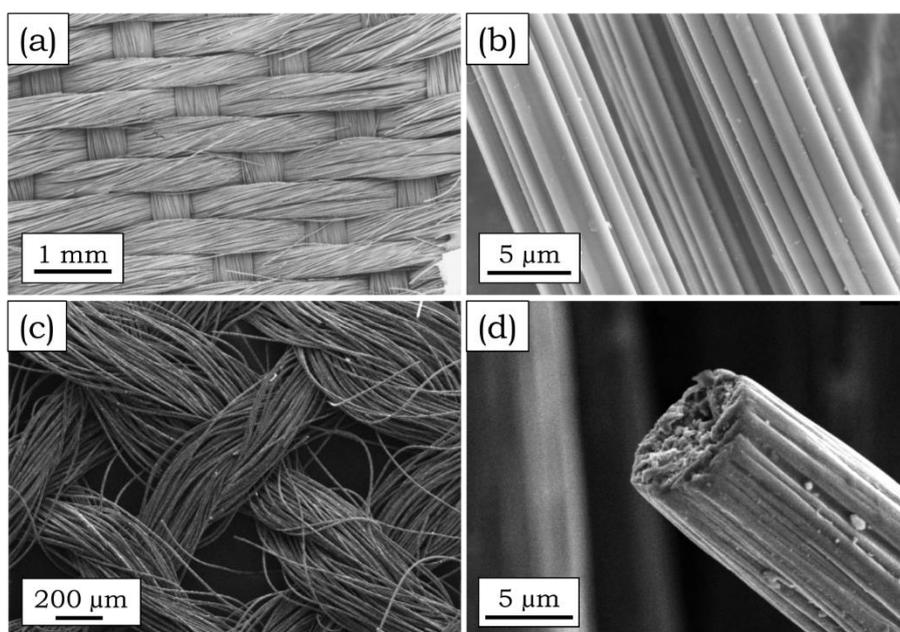


Figure I-32 : Micrographies MEB de fibres de carbone activées [157] (a) (b) et de fibres de carbone ex-PAN [158] (c) (d)

Employées pour leurs propriétés mécaniques élevées et leurs faibles densités, les fibres de carbone sont très majoritairement issues de la carbonisation de nombreuses fibres organiques, comme le polyacrylonitrile (PAN, cf. figure I-33) ou les fibres cellulosiques. Plus de 90% de la production mondiale est issue du PAN (on parle de fibres de carbone ex-PAN), du fait des bonnes propriétés mécaniques de ce précurseur ainsi que du haut rendement de synthèse (67% théoriques). Pour des fibres ex-PAN, la résistance à la traction atteint 3,5-6,3 GPa, le module d'Young 200-500 GPa (les aciers ayant un module d'environ 200 GPa) et une densité de 1,7-1,8  $\text{g.cm}^{-3}$ . Les performances de la fibre de carbone sont grandement influencées par le précurseur initial, celui-ci devant avoir une quantité de carbone et une masse moléculaire élevées [159].

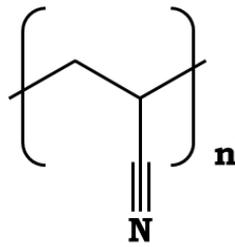


Figure I-33 : Formule chimique du monomère de polyacrylonitrile

Les fibres de carbonnes sont abondamment employées pour des applications nécessitant légèreté, grande résistance mécanique et résistance au déchirement. Elles sont souvent au cœur de matériaux composites, couramment utilisés dans l'aéronautique pour alléger les avions, dans les sports de compétition, dans l'automobile ainsi que certains vêtements de protection ou pour l'adsorption de gaz et le traitement de l'eau [159].

### III.2.2. Les variétés allotropiques du carbone

#### III.2.2.1. Le graphite

Le graphite est la phase cristalline la plus commune et la plus stable du carbone. Cette variété allotropique est organisée selon une structure lamellaire, chacun des plans, appelé feuillet de graphène, étant constitué d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  selon un arrangement hexagonal. Les liaisons dans les plans de graphène sont covalentes, la distance entre deux atomes est de 142 pm. Les plans de graphène sont liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals, la distance interplanaire étant de 335 pm.

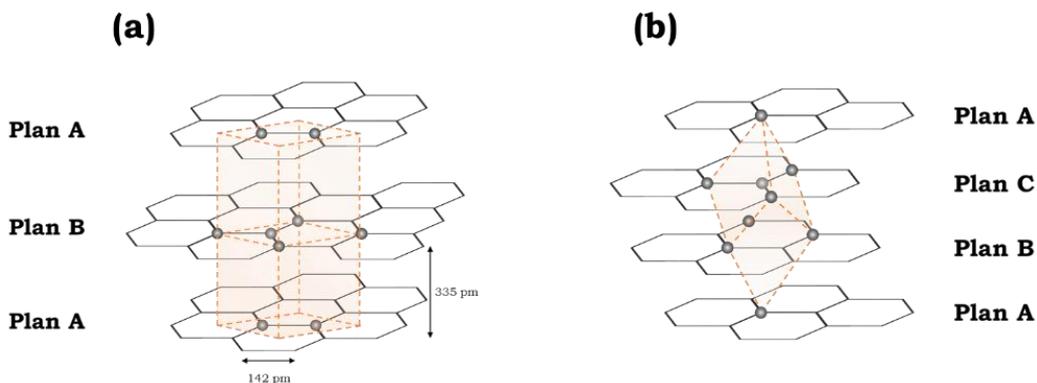


Figure I-34 : Structures cristallines du graphite (a) hexagonal ; (b) rhomboédrique

Du fait de la faiblesse des liaisons interplanaires, plusieurs types d'empilement des feuillets de graphène peuvent être formés, par translation et/ou rotation d'un plan par rapport à l'autre. La forme la plus stable d'empilement constitue ce qui est appelé le graphite hexagonal de Bernal, les plans se succédant suivant l'ordre ABAB (cf. figure I-34 (a)) [160]. Chacun des feuillets de graphène est translaté parallèlement au plan, sans rotation, de 142 pm par rapport à ses voisins directs, les atomes de carbone d'un plan se situant au centre des hexagones des plans adjacents. Ce type de graphite est parfois noté graphite-2H.

Un empilement ABCABC a également été mis en évidence, les atomes de carbone étant inscrits dans une maille cristalline rhomboédrique (cf. figure I-34 (b)) [161]. Cette phase est métastable et n'a jamais été isolée. Ce graphite, quelques fois nommé graphite-3R, possède *a priori* une distance interplanaire et une masse spécifique similaire au graphite hexagonal. Cette phase cristalline est souvent attribuée à une phase de transition entre le diamant cubique et le graphite hexagonal, dite transition reconstructive.

Dans le cas où l'empilement des plans de graphène est aléatoire, le graphite est dit turbostratique [144], la distance interplanaire étant dans ce cas généralement légèrement supérieure.

Le graphite est un matériau au caractère fortement anisotrope, s'expliquant par les différences de liaisons suivant l'axe  $\vec{a}$ , parallèle aux feuillets de graphène, et  $\vec{c}$ , perpendiculaire aux feuillets de graphène. Ainsi, pour le graphite hexagonal, si les conductivités électrique et thermique sont de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  respectivement suivant l'axe  $\vec{a}$ , elles sont environ dix fois inférieures selon l'axe  $\vec{c}$  [163]. De la même manière, le module d'élasticité est de 1060 GPa suivant l'axe  $\vec{a}$  contre 36,5 GPa suivant l'axe  $\vec{c}$  [163, 164]. La facilité de délamination des feuillets de graphène rend le graphite également très intéressant en tant que lubrifiant à haute température.

### III.2.2.2. Le diamant

Le diamant constitue la deuxième espèce cristalline naturelle du carbone. Les atomes de carbone sont intégralement dans un état d'hybridation  $sp^3$ , de configuration géométrique tétraédrique. La structure cristalline du diamant s'inscrit dans une maille cubique à faces centrées, la moitié des sites tétraédriques étant occupés par un atome de carbone (cf. figure I-35 (a) et (b)).

Le diamant possède la masse volumique la plus élevée des espèces allotropiques du carbone ( $3,51 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Il est également le matériau naturel le plus dur selon les échelles de dureté Vickers et de Mohs. A la différence du graphite, le diamant possède des propriétés quasi isotropes. Les électrons étant tous impliqués dans une liaison  $\sigma$  C-C, le diamant est un excellent isolant électrique.

Le diamant est une espèce métastable dans les conditions ambiantes, la ligne de transition entre le graphite et le diamant commençant à 1,7 GPa et 0 K. Dans les conditions normales de température et de pression, le diamant se convertit en graphite hexagonal, la structure la plus favorisée thermodynamiquement du fait de son énergie de formation très basse. La cinétique de transformation est néanmoins très lente.

Outre le diamant cubique, il existe une variété hexagonale, se différenciant par l'ordre d'empilement des couches successives des atomes de carbone (cf. figure I-35 (c)). Ce type de diamant est appelé lonsdaléite et est stable dans une petite partie du diagramme de phase du carbone. Cet allotrope du carbone posséderait en théorie une dureté supérieure à celle du diamant cubique [162] ( $> 10$ ). La dureté réelle mesurée n'est que de 7-8 sur l'échelle de Mohs [163] la différence pouvant s'expliquer par la présence d'impuretés ou d'imperfections dans la lonsdaléite.

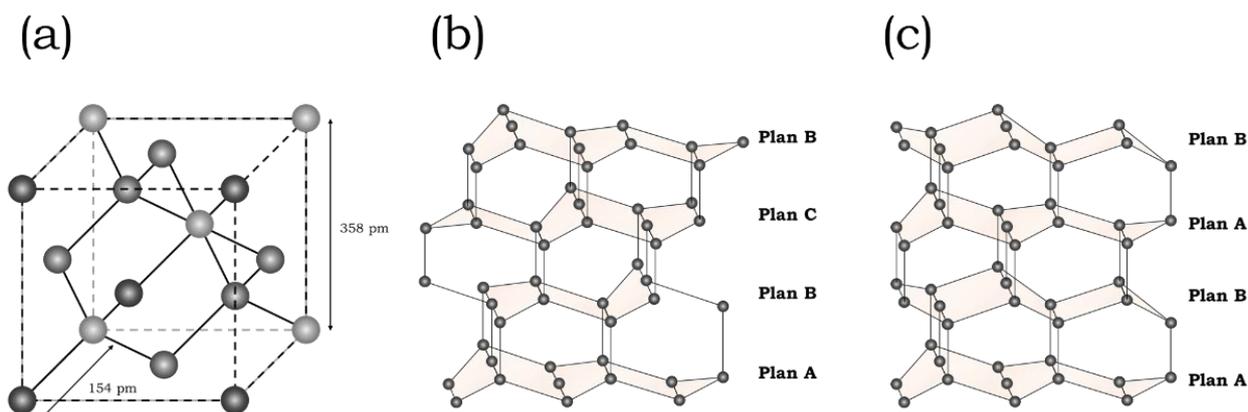


Figure I-35 : Structures cristallines du diamant (a)(b) cubique ; (c) hexagonal

Le diamant fait partie des meilleurs conducteurs thermiques disponibles, avec une conductivité d'environ  $2200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à température ambiante [164], bien supérieure à celle de métaux comme l'argent ( $418 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ou le cuivre ( $390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Son module d'élasticité est du même ordre de grandeur que celui du graphite, environ 1050 GPa [165, 166]. Si la conductivité électrique du diamant est très faible du fait de l'implication des électrons dans des liaisons  $\sigma$ , il peut néanmoins devenir semi-conducteur lorsqu'il est dopé. Des propriétés de semi-conducteur de type p et de type n sont obtenues en dopant le diamant avec du bore et du phosphore respectivement [167]. Le champ d'application du diamant peut ainsi être étendu aux domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, des capteurs de température ou de pression ou encore en tant qu'électrode pour des réactions électrochimiques en milieu difficile.

### III.2.2.3. Les fullerènes et fullerites

La famille des fullerènes est le troisième allotrope du carbone, découverte par Kroto *et al.* en 1985 [168] qui furent les premiers à mettre en évidence cette forme singulière du carbone. Les principaux représentants des fullerènes sont le buckminsterfullerène, contenant 60 atomes de carbone ( $\text{C}_{60}$ ), et le falmarène [169], contenant 70 atomes de carbone ( $\text{C}_{70}$ ). Plus généralement, les fullerènes constituent une famille de molécules carbonées, pouvant contenir de 20 atomes à plusieurs centaines. Les fullerènes sont généralement formés par la jonction de 12 pentagones avec un certain nombre d'hexagones, celui-ci pouvant être déterminé par la formule d'Euler  $\left(\frac{n-20}{2}\right)$ ,  $n$  étant le nombre d'atomes constitutifs du fullerène.

Le fullerène le plus étudié et le plus documenté est le buckminsterfullerène, composé de 32 faces dont 12 pentagones et 20 hexagones, formant un icosaèdre tronqué (cf. figure I-36 (a)). Cette sphère de carbone rigide mesure 0,71 nm de diamètre [170]. A sa découverte, il fut nommé en l'honneur de Buckminster Fuller, un architecte américain connu pour ses dômes géodésiques, et permit à ses découvreurs d'obtenir le prix Nobel de chimie en 1996. Le  $\text{C}_{70}$ , second fullerène le plus accessible et le plus étudié, possède une forme plus allongée à l'équateur, le diamètre le long de l'axe le plus grand étant de 0,78 nm contre 0,69 nm pour l'axe le plus court (cf. figure I-36 (b)).

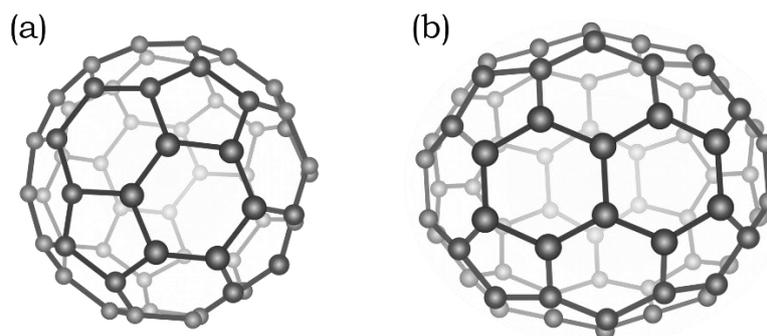


Figure I-36 : Représentation des fullerènes  $C_{60}$  (a) et  $C_{70}$  (b)

La méthode de synthèse des fullerènes a été mise au point en 1990 par Krätschmer *et al.* [171], méthode reprise et adaptée de nombreuses fois depuis. La préparation se fait en deux étapes, la production de suies riches en fullerènes suivie de la séparation des différents fullerènes entre eux. Les suies sont produites par chauffage de graphite sous atmosphère inerte (hélium), que ce soit par un chauffage résistif, une décharge plasma ou encore par ablation laser. Les suies créées sont récupérées et plongées dans du toluène. De 10 à 40% de la suie se retrouve solubilisée dans le toluène, il s'agit de la fraction contenant les  $C_{60}$  (65%),  $C_{70}$  (30%) et quelques fullerènes de plus grandes tailles (5%). La fraction de suie insoluble contient des fullerènes au-delà de 100 carbones. La séparation des fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ , largement majoritaires, est réalisée par chromatographie liquide [172].

Les fullerènes peuvent former des structures cristallines stables nommées fullerites. Dans ces structures zéro dimensionnelles, les fullerènes sont connectés entre eux par des liaisons faibles de Van der Waals. A suffisamment haute température, les molécules sont en rotations libres, rapides ( $1,1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) et aléatoires autour de leurs centres de masse, sans percevoir d'influence de la part des molécules voisines [170]. Toutes les positions sont ainsi équivalentes et les fullerites s'inscrivent dans une structure cristalline de haute symétrie. En diminuant la température, les liaisons de Van der Waals jouent un rôle plus prépondérant, les fullerènes ne sont plus en rotations aléatoires rapide jusqu'à s'arrêter complètement. L'arrêt progressif des rotations engendre une perte de symétrie du système, qui se retrouve dans les structures cristallines des fullerites de plus basses symétries.

Dans le cas de  $C_{60}$ , au-dessus de 260 K le fullerite cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. En-dessous de cette température critique, le réseau se modifie et se transforme en cubique simple [170, 173]. D'une manière similaire, le fullerite  $C_{70}$  se retrouve sous forme cubique à faces centrées ou hexagonale compacte (peu de différence énergétique entre les deux formes). A mesure que la rotation des fullerènes ralentit, le fullerite  $C_{70}$  passe par une phase rhomboédrique ou hexagonale déformée suivant l'axe  $\vec{c}$ , en fonction de la structure initiale, autour de 345 K et 337 K respectivement. Les deux réseaux se figent en une structure rhomboédrique en-dessous de 295 K et 276 K respectivement.

Haluska *et al.* [174] ont proposé une méthode de synthèse de monocristaux de fullerites par condensation lente d'une vapeur de fullerènes. La température de sublimation des fullerènes étant

relativement basse, cette méthode est assez simple d'un point de vue technique. Les auteurs ont pu réaliser des monocristaux de  $C_{60}$  et  $C_{70}$ , présentés dans la figure I-37.

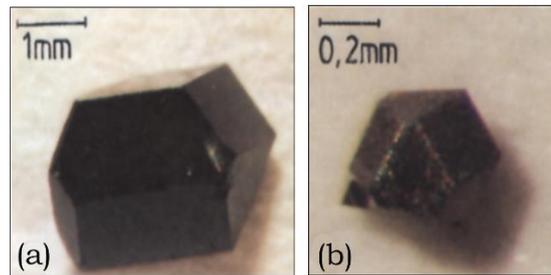


Figure I-37 : Monocristaux de  $C_{60}$  (a) et  $C_{70}$  (b) obtenus par Haluska et al. [174]

Les fullerènes sont très étudiés par la communauté scientifique du fait de leur grande polyvalence. De nombreuses réactions peuvent être réalisées pour greffer des fonctions organiques très variées, trouvant un intérêt dans les domaines de la médecine ou encore de la catalyse. Les fullerènes peuvent également être utilisés comme blocs pour la construction de nouveaux polymères [169]. Ils peuvent être impliqués dans les domaines de la supraconductivité, du stockage de l'hydrogène ou encore dans la synthèse de diamants [172].

### III.2.3. Les nanomatériaux carbonés cristallins

#### III.2.3.1. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des objets moléculaires constitués de feuillets de graphène enroulés de manière concentrique. Les NTC sont très étudiés depuis leur mise en évidence par Iijima en 1991 [175] en raison de leurs propriétés mécaniques et de conduction très élevées lorsqu'ils sont constitués d'une unique feuille de graphène enroulée (SWCNT, *Single-Wall Carbon Nanotube*). Ils possèdent une mobilité des porteurs de charge supérieure à  $10^5 \text{ cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [176], une conductivité thermique de l'ordre de  $300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [177], une surface spécifique de  $1315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [178] et un module d'Young de  $1250 \text{ GPa}$  [179], supérieur à celui du diamant .

Les NTC sont définis par le nombre de parois qui les constitue, leur diamètre et leur hélicité. Les NTC peuvent présenter des extrémités ouvertes ou fermées, impactant la diffusion à travers eux ainsi que la possibilité de les remplir ou non. La structure électronique et vibrationnelle des NTC est fortement couplée à leur diamètre et à leur chiralité [144]. Ce dernier paramètre est défini par l'angle chiral  $\theta$ , caractérisant l'hélicité, c'est à dire la direction d'enroulement du feuillet de graphène sur lui-même. Tous les NTC sont chiraux à l'exception des NTC en disposition armchair et zigzag (cf. figure I-38).

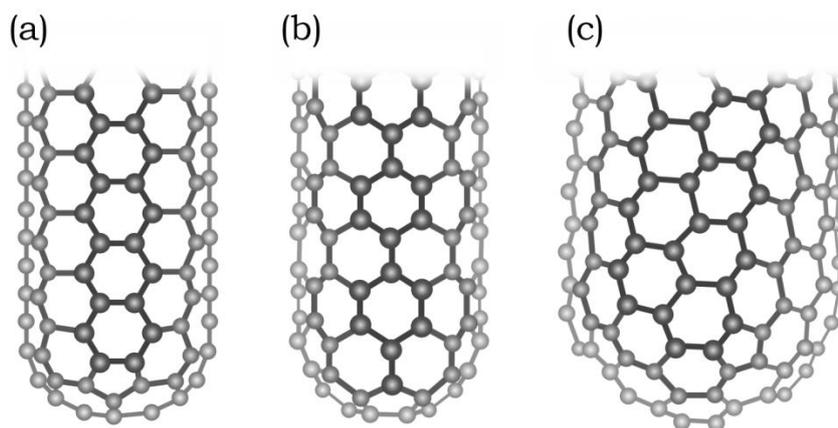


Figure I-38 : Représentation de NTC armchair (a), zigzag (b) et chiral (c)

Les NTC sont le plus couramment élaborés par des procédés de CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*), la décomposition d'une source de carbone (hydrocarbures,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , ...) sur un lit de catalyseurs supportés menant à la croissance de NTC dont les caractéristiques peuvent être partiellement contrôlées par le choix de ces derniers [178, 180].

Rarement isolés et purs, les NTC se présentent généralement sous la forme de fagots, constitués d'un nombre plus ou moins grand de NTC possédant une distribution en diamètre faible mais présentant une multiplicité de valeurs de l'angle chiral. Le rassemblement des NTC est dû à des liaisons de Van Der Waals entre les nanotubes, permettant ainsi de réduire leur énergie libre [144].

L'enroulement concentrique de plusieurs feuillets de graphène est favorisé du fait de la diminution de l'énergie de surface des NTC, conduisant à la formation de nanotubes de carbone à double parois (DWCNT, *Double-Walled Carbon Nanotube*, cf. figure I-39 (a)) mais également multifeuillets de diamètres variables (MWCNT, *Multi-Walled Carbon Nanotube*) [144]. Les DWCNT possèdent un intérêt tout particulier puisqu'ils permettent de fonctionnaliser leur surface externe, en interaction avec leur environnement, tout en gardant les propriétés mécaniques et électriques du nanotube interne [180].

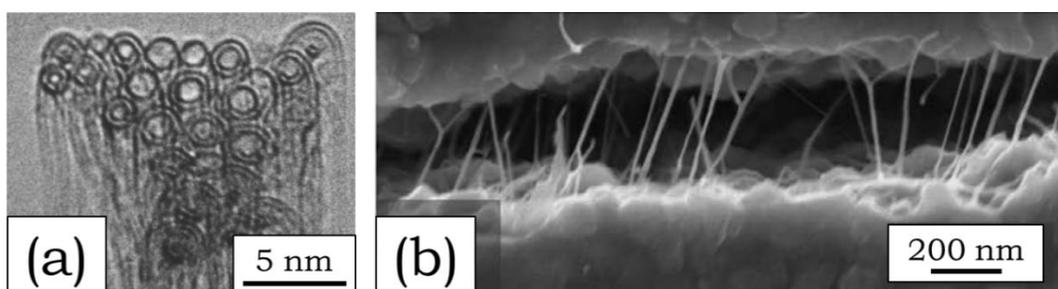


Figure I-39 : Micrographies MET d'un fagot de DWCNT [180](a) et MEB de composite NTC/magnésie [178](b)

Les NTC sont étudiés dans le cadre de détecteurs de gaz, très performants du fait de changement électronique induit par l'adsorption de certaines molécules à leur surface [181]. Leur adjonction à des métaux, des céramiques (cf. figure I-39 (b)) ou des polymères permet de leur faire bénéficier de hautes propriétés mécaniques [182, 183] ou d'améliorer leur conductivité électrique [184]. Des

applications dans le domaine de l'électronique, de l'électrochimie et de la photonique sont également largement étudiées [185].

### III.2.3.2. Le graphène

Le graphène est une feuille bidimensionnelle d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , bloc de base de nombreuses espèces allotropiques du carbone : empilé, il est à la base du graphène multifeuillets ou du graphite ; enroulé autour d'un axe, il forme des nanotubes de carbone 1D ; replié sur lui-même, il compose les fullerènes 0D. La structure cristalline du graphène comprend deux atomes par maille, séparés de 142 pm, l'angle entre trois atomes est de  $120^\circ$  et l'ensemble forme un réseau hexagonal parfaitement plan en l'absence de défauts. Isolé pour la première fois par Novoselov *et al.* en 2004 [186], la mise en évidence d'un monofeuillet de graphène a montré que ce cristal bidimensionnel d'épaisseur monoatomique était stable dans les conditions ambiantes.

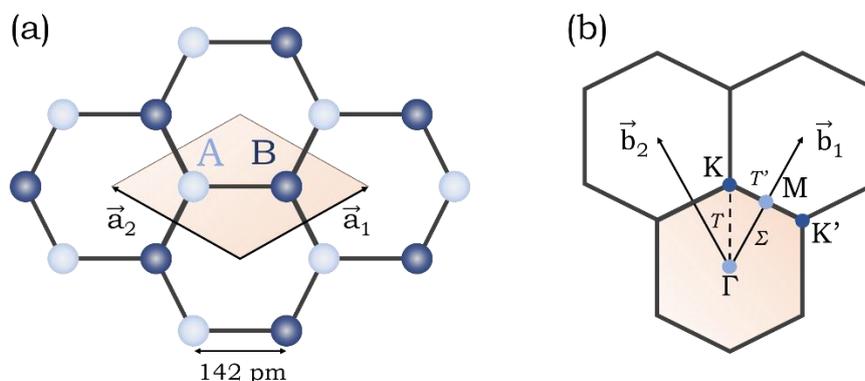


Figure I-40 : Maille cristalline élémentaire du graphène (a) et représentation de la première zone de Brillouin (en orange), des vecteurs de base du réseau réciproque, des points et lignes de symétrie (b)

Les quatre électrons de valence des atomes de carbone se répartissent comme suit : trois électrons sont impliqués dans des liaisons  $\sigma$  avec les trois plus proches atomes voisins, le quatrième se situant dans l'orbitale  $p_z$  restante, cette dernière se superposant aux orbitales voisines pour créer une bande d'orbitale  $\pi$  remplie, appelée bande de valence, et une bande d'orbitale  $\pi^*$  vide, appelée bande de conduction [187]. Le graphène est un semi-conducteur à gap nul, l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) et de plus basse énergie inoccupée (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) se touchent au niveau de Fermi pour les points  $K$  et  $K'$  de la première zone de Brillouin (cf. figure I-40).

#### III.2.3.2.1. Les propriétés du graphène

(i) *Propriétés de transport électronique* : Le graphène étant un semi-conducteur à gap nul, les porteurs de charges (électrons et trous) n'ont aucune barrière énergétique à franchir entre la bande de valence et la bande de conduction. En présence d'une structure cristalline quasi exempte de défauts, qui agissent comme des centres de diffusion électronique, la mobilité des porteurs de charge

atteint des valeurs supérieures à  $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [188]. En raison des interactions entre feuillets de graphène, la conductivité électrique diminue lorsque le nombre de feuillets empilés augmente.

(ii) *Propriétés de transport thermique* : Le graphène possède une conductivité thermique supérieure à celle de tous les matériaux connus jusqu'à maintenant, de l'ordre de  $3500\text{-}5500\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , bien supérieure à celle du diamant [189]. La conductivité thermique dans le graphène est quasi exclusivement liée au transport des phonons. La présence de défauts structuraux affecte les propriétés de transport par diffusion des phonons, tout comme les interactions entre plusieurs feuillets de graphène.

Grâce à son excellente conductivité thermique, le graphène pourrait être utile pour résoudre des problèmes de dissipation de chaleur dans le domaine de la nanoélectronique. Les contacts nécessaires à la fixation du graphène sur un support de silicium ont cependant un impact négatif sur les valeurs de conductivité à cause d'une dispersion des phonons à travers l'interface graphène/substrat, mais elles restent néanmoins supérieures à  $600\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , plus élevées que celles des métaux [190].

(iii) *Propriétés mécaniques* : En raison de son réseau de carbone  $\text{sp}^2$ , le graphène possède des propriétés mécaniques très intéressantes. Son module d'Young est d'environ  $1000\text{ GPa}$ , du même ordre de grandeur que celui du diamant [191, 192]. Il est très flexible et est pourvu d'un allongement à la rupture de  $25\%$ , exceptionnel pour un matériau cristallin, sous une contrainte à la rupture de  $130\text{ GPa}$  [192].

Comme de nombreux matériaux carbonés, le graphène est régulièrement employé dans des matrices polymères, céramiques ou métalliques pour améliorer les caractéristiques mécaniques de celles-ci. L'ajout de  $1\%$  de graphène dans une matrice d'aluminium a montré une augmentation de plus de  $35\%$  de son module d'Young et de  $30\%$  de sa contrainte à la rupture [193]. D'une manière similaire, l'addition de  $0,5\%$  de graphène dans une matrice d'époxy a permis une multiplication par neuf de son module d'Young [194].

(iv) *Propriétés de surface* : Grâce à sa structure bidimensionnelle d'épaisseur atomique, le graphène a une surface spécifique de  $2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [178], valeur difficilement atteignable en pratique du fait de la nécessité de déposer le feuillet de graphène sur un substrat ou de l'agrégation de plusieurs feuillets. Le graphène est imperméable à toutes les espèces chimiques même l'hélium [195]. Cette propriété est issue du rayon de Van der Waals des atomes de carbone de  $110\text{ pm}$ , qui, du fait de la longueur de la liaison C-C de  $142\text{ pm}$ , ne laisse qu'un espace vacant au centre des hexagones de diamètre  $64\text{ pm}$  (cf. figure I-41).

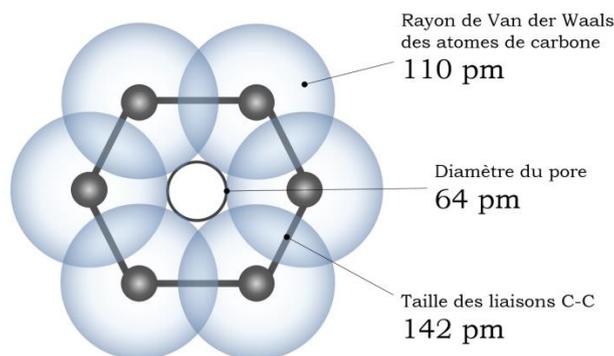


Figure I-41 : Mesure du pore géométrique au centre des hexagones du graphène (inspiré de [195])

Il est possible de tirer avantage des propriétés de surface du graphène dans le domaine des capteurs à très haute sensibilité. En effet, les propriétés de cœur des matériaux, qui sont celles généralement mesurées, ne subissent pas une variation très importante après l'adsorption d'une molécule en surface. Dans le cas du graphène, il n'y a pas de distinction entre le volume et la surface, chaque adsorption est significative. Il est ainsi possible de produire des détecteurs à la sensibilité moléculaire [196].

(v) *Propriétés optiques* : Malgré son épaisseur atomique, le graphène absorbe 2,3% de la lumière incidente du fait de sa structure électronique, et ce indépendamment de la longueur d'onde. Chaque feuillet supplémentaire de graphène absorbe 2,3% de lumière, laissant la possibilité de les dénombrer par des mesures de spectrophotométrie [197]. Le graphène ne possède pas de propriété d'émission optique particulière à cause de son gap nul, les électrons libres à la surface du graphène faisant écran à la luminescence induite par l'excitation de paires électrons trous. Les points quantiques de graphène (GQDs, *Graphene Quantum Dots*) et le graphène oxydé manifestent cependant une forte photoluminescence [198].

Le couplage de ses propriétés de transport à sa très faible absorption de la lumière motive bon nombre de recherches dans le domaine des électrodes transparentes conductrices [199].

#### III.2.3.2.2. Les voies d'élaboration du graphène

Malgré l'intérêt croissant du graphène dans la communauté scientifique, son utilisation n'est toujours pas parvenue l'échelle industrielle du fait de la difficulté de le préparer sous forme de monofeuillet de haute qualité structurale [187]. Initialement, le graphène était élaboré par exfoliation mécanique à partir de HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*), ce qui conduisait à des feuillets de très haute qualité structurale. Cependant, les résultats de cette technique sont souvent dépendants du savoir-faire de l'expérimentateur et s'adaptent difficilement à l'échelle industrielle [200]. D'autres méthodes ont été mises au point permettant l'élaboration de plus grandes quantités de graphène, souvent avec une qualité cristalline moindre.

- *Exfoliation*:

L'exfoliation du graphite consiste à intercaler des molécules entre les feuillets de graphène puis à les séparer par l'effet d'un chauffage rapide (exfoliation thermique) ou par application d'une force mécanique pour les disperser en solution (exfoliation chimique), par exemple par l'intermédiaire d'ondes ultrasoniques. Cette voie d'élaboration facilement adaptable à différentes échelles peut être menée dans différents solvants (liquides ioniques, solution aqueuse avec stabilisants, solvants organiques, ...) dont le rôle est de stabiliser les feuillets de graphène et éviter leur réaggrégation. Cette technique est principalement limitée par la présence d'impuretés, provenant des molécules stabilisantes employées, et/ou de la modification de la structure du cristal, ce qui dégrade les propriétés finales du matériau. De plus, leur élimination mène généralement à la réaggrégation des feuillets [187].

De nombreuses variations de ce procédé ont été étudiées, la plupart utilisant l'eau comme solvant. L'ultrasonication directe de graphite massif dans l'eau s'appuie sur la présence de forces de cisaillement ou les phénomènes de cavitation pour séparer les feuillets. Des tensioactifs permettent de maintenir les feuillets isolés en solution [201]. L'oxyde de graphite (GO, *Graphite Oxide*) est également couramment utilisé car il permet de s'affranchir de tensioactifs. Par l'ajout de fonctions oxygénées à sa surface, le GO se disperse facilement en milieu aqueux. Après exfoliation par sonication, les interactions entre l'eau et les groupements oxygénés préviennent la réaggrégation des feuillets [187]. Une méthode électrochimique permet, par l'intermédiaire d'un courant électrique et d'une réaction d'oxydoréduction, de forcer l'intercalation d'espèces chimiques dans la structure lamellaire du graphite pour permettre son exfoliation. Cette méthode est très rapide, quelques minutes/heures, et permet l'obtention de matériaux avec divers degrés de pureté et de qualité structure, en fonction de la sévérité des conditions utilisées, par exemple la tension d'opération [202].

- *Croissance par CVD ou par épitaxie :*

Alors que les méthodes de préparation en solution visent à obtenir un matériau sans substrat, l'élaboration de graphène par CVD et par épitaxie tire bénéfice d'un support bien choisi pour encourager la croissance d'un matériau de haute qualité. Ces techniques trouvent un intérêt particulier dans le domaine de l'électronique, où il est possible de faire croître le graphène directement sur un substrat de silicium.

L'élaboration de graphène par épitaxie est une technique assez simple consistant à chauffer un substrat de carbure de silicium (SiC) jusqu'à la désorption d'atomes de Si en surface (environ 1000 °C sous vide), laissant une fine épaisseur de carbone graphitisé (cf. figure I-42). Il est possible de former des motifs prédéterminés par photolithographie pour réaliser des circuits électroniques [187].

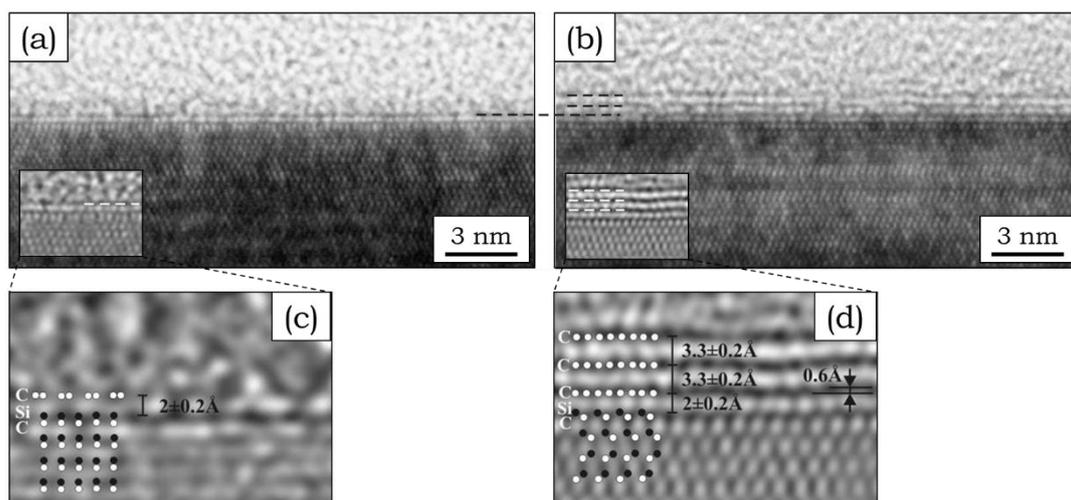


Figure I-42 : Micrographies HRTEM de graphène épitaxié sur substrat de SiC, monofeuillet (a) et trois feuillets (b) ; les inserts de (a) et (b) sont détaillés en (c) et (d) (adapté de [203])

La croissance par CVD repose sur la saturation en carbone d'un métal de transition (e.g. Ni) sous exposition à un hydrocarbure (e.g. CH<sub>4</sub>) à haute température. Lors du refroidissement, la solubilité du carbone dans le métal diminue, résultant en la précipitation d'une fine couche de graphène à sa surface. Une gravure préalable du substrat métallique permet de former ce film de graphène à des emplacements bien définis [187].

La réussite de ces techniques de préparation dépend de l'habileté à jouer très finement avec la thermodynamique. Après nucléation d'une première couche de graphène, les conditions opératoires doivent permettre de faire croître cette couche sans commencer la nucléation d'une deuxième et sans former de joints de grains.

- *Synthèse moléculaire ascendante :*

Les synthèses moléculaires ascendantes utilisent les réactions entre molécules aromatiques polycycliques pour obtenir des plans de graphène généralement de taille nanométrique. Encore peu utilisée, cette méthode est aujourd'hui employée à la synthèse de nanorubans de quelques nanomètres de longueur.

Il est difficile d'obtenir des monofeuillets homogènes, le nombre de réactions secondaires augmentant et la solubilité des macromolécules diminuant avec leurs poids moléculaires [187].

## IV. Matériaux graphéniques dopés à l'azote

### IV.1. Description du dopage à l'azote

#### IV.1.1. Généralités

Le graphène est un matériau inerte chimiquement, ce qui en fait un excellent support de catalyseur du fait de sa grande surface spécifique et de sa conduction électrique et thermique élevée. Le dopage

du graphène par des hétéroatomes, c'est à dire la substitution d'atomes de carbone par d'autres éléments chimiques, permet de modifier sa structure électronique et ses propriétés chimiques pour lui adjoindre des propriétés de donneur ou accepteur d'électrons [204], ouvrant la voie à de nombreuses applications nouvelles (électronique, semi-conducteur, capteur, batterie, supercondensateur, catalyseur, ...). Parmi de nombreux hétéroatomes possibles (bore, soufre, silicium, oxygène, phosphore), l'azote est très largement étudié du fait notamment de sa taille atomique similaire à celle du carbone (77 pm contre 70 pm) et à ses cinq électrons de valence, disponibles pour former des liaisons covalentes fortes avec le carbone, améliorant sa stabilité [205, 206]. L'électronégativité selon l'échelle de Pauling de l'azote, plus élevée que celle du carbone (3.04 contre 2.55) implique une redistribution des charges électriques dans le matériau, faisant apparaître des propriétés chimiques similaire à celles d'une base de Lewis [207]. De plus, l'insertion d'atomes d'azote dans la structure du graphène permet une ouverture de son diagramme de bandes et un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction [206, 208, 209].

Les atomes d'azote sont susceptibles de substituer des atomes de carbone situés à divers emplacements dans le réseau graphénique, résultant en la formation de différentes espèces azotées ayant leurs propres propriétés. Généralement, cinq espèces azotées sont dénombrées dans la littérature. On peut ainsi nommer l'azote pyridinique, l'azote pyrrolique, l'azote graphitique, les oxydes d'azote et les fonctions azotées de surface. Il est impossible de contrôler complètement la position des atomes d'azote insérés dans le réseau graphénique, un mélange des différentes fonctions azotées est généralement obtenu. Cependant de nombreux travaux montrent qu'il est possible de favoriser l'apparition d'une fonction par rapport aux autres.

## IV.1.2. Description des fonctions azotées

### IV.1.2.1. Azote pyrrolique

Un azote est dit pyrrolique lorsqu'il est hybridé  $sp^3$  et lié à deux atomes de carbone au sein d'un pentagone. Cette fonction est principalement localisée sur les bords de feuillets mais peut aussi apparaître à l'intérieur d'un feuillet dans le cas d'une association avec des lacunes, comme illustré dans la figure I-43. L'azote forme trois liaisons covalentes  $\sigma$ , deux avec les atomes de carbone adjacents et une avec un atome d'hydrogène, et possède deux électrons  $\pi$ . Un cycle pyrrolique possède trois états  $\pi$  liants, qui sont complètement remplis par six électrons, quatre provenant des atomes de carbone et les deux derniers de l'azote. Dans cette configuration, le cycle pyrrolique devient aromatique selon la définition de Hückel [210, 211].

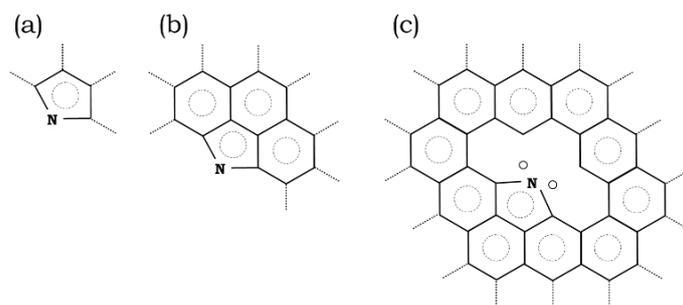


Figure I-43 : Fonctions pyrroliques (a) structure de base ; (b) N-pyrrolique en bord de feuillet ; (c) N-pyrrolique associé à deux lacunes (représentées par les cercles) ; les traits pointillés représentent la continuité du réseau graphénique

#### IV.1.2.2. Azote pyridinique

L'azote pyridinique correspond à un atome d'azote hybridé  $sp^2$ , lié à deux atomes de carbone au sein d'un hexagone. A l'instar de l'azote pyrrolique, l'azote pyridinique peut apparaître en bord de feuillet de graphène ou à l'intérieur s'il est couplé à des lacunes, dans des complexes azote-lacunes (celles-ci étant notées V pour *vacancies*) notamment de type  $N_3V$ ,  $N_4V_2$  et  $N_4V_3$  (dans ce dernier, un des atomes d'azote est de type graphitique) [212] (cf. figure I-44). Au niveau de sa configuration électronique, l'azote forme deux liaisons covalentes  $\sigma$  avec les atomes de carbone adjacents, une liaison covalente  $p\pi$  et garde deux électrons dans une orbitale non-liante [206, 210, 211].

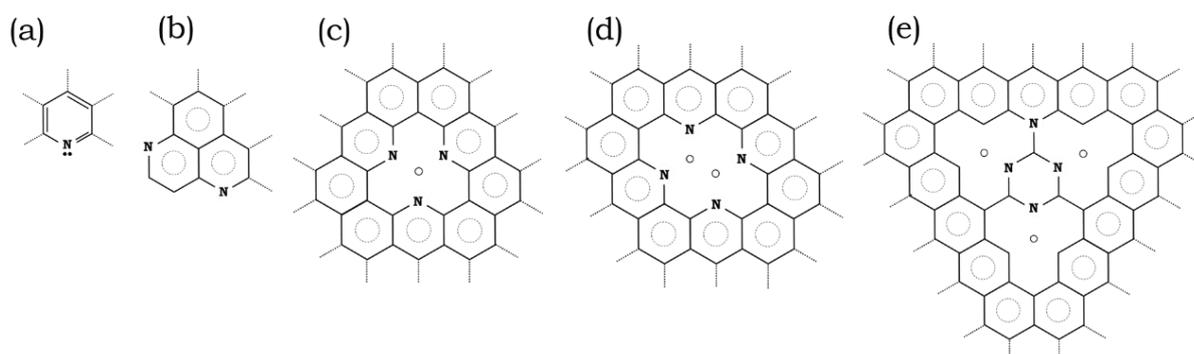


Figure I-44 : Fonctions pyridiniques (a) structure de base ; (b) N-pyridinique en bord de feuillet zigzag et armchair ; (c)  $N_3V$  ; (d)  $N_4V_2$  ; (e)  $N_4V_3$

#### IV.1.2.3. Azote graphitique

L'azote graphitique, aussi appelé azote quaternaire ou substituant, correspond à la substitution d'un atome de carbone dans le réseau graphénique. L'azote est ainsi hybridé  $sp^2$  et lié à trois atomes de carbone. Deux positions peuvent être discernées, lorsque la fonction se situe proche de la bordure d'un feuillet de graphène (la position est dite « *valley* ») ou lorsqu'elle se situe au cœur d'un feuillet (la position est dite « *center* ») [212] (cf. figure I-45). L'azote graphitique forme trois liaisons  $\sigma$  et une liaison  $p\pi$  avec les carbones adjacents, son cinquième électron occupant un état donneur  $\pi^*$  [210, 211].

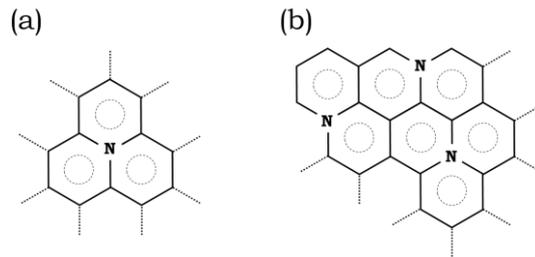


Figure I-45 : Fonctions graphitiques (a) structure de base ; (b) N-graphitique en position valley et center

#### IV.1.2.4. Oxydes d'azote

Les oxydes d'azote apparaissent principalement en bord de feuillet de graphène, où la proportion de défauts est la plus importante. Ces espèces azotées se réfèrent à deux fonctions principales nommées par la suite pyridine N-oxyde [212] et azote pyridonique (cf. figure I-46), d'autres pouvant également exister. Ces fonctions sont assez peu étudiées dans la littérature et sont le plus souvent associées à des défauts dans l'échantillon. Certaines études laissent toutefois penser que l'azote pyridonique pourrait présenter des propriétés catalytiques intéressantes [213].

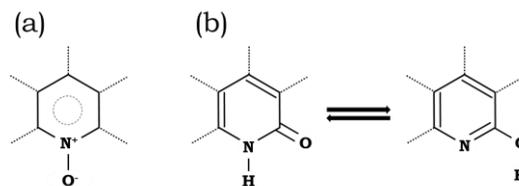


Figure I-46 : (a) Pyridine N-oxyde ; (b) tautomères de l'azote pyridonique

#### IV.1.2.5. Fonctions azotées de surface

Les fonctions azotées de surface ne participent pas au dopage du graphène, l'azote n'étant pas inséré dans le réseau graphénique mais situé à sa périphérie. Deux types de fonctions azotées peuvent se retrouver en surface, les fonctions amines (on parle d'azote aminique) et nitriles (cf. figure I-47) [210, 212]

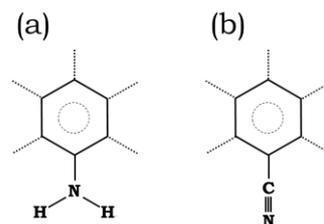


Figure I-47 : Fonction de surface (a) amine ; (b) nitrile

#### IV.1.3. Stabilité des fonctions azotées

La proportion d'espèces azotées au sein du réseau graphénique dépend fortement de la température de synthèse du matériau, notamment dans le cas de traitements de pyrolyse. À la suite de réarrangements du réseau graphénique, à partir de 450 °C les atomes d'azote pyridinique tendent à se convertir en atomes d'azote graphitique, du fait de la croissance du réseau graphénique (cf. figure

I-48 (a)). Au-delà de 600 °C, le rapport N-pyridinique sur N-graphitique n'évolue plus. L'azote pyrrolique est également thermiquement instable et peut être converti en N-graphitique au-dessus de 600 °C [214] ou 800 °C [206] (cf. figure I-48 (b)). Une oxydation post-pyrolyse peut mener à une augmentation des oxydes d'azote au niveau des bords de feuillet de graphène qui sont très réactifs en raison de la présence de nombreux défauts.

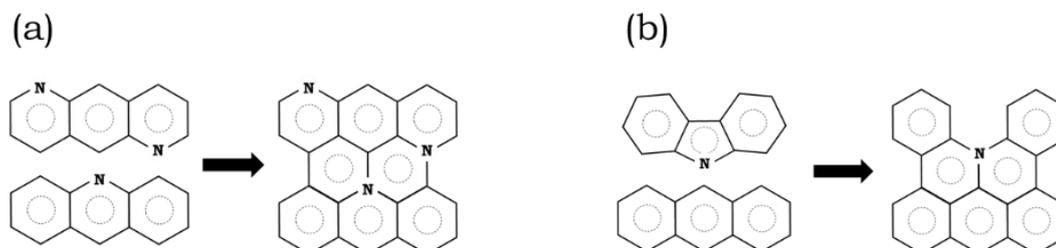


Figure I-48 : Réaction de conversion de (a) N-pyridinique vers N-graphitique ; (b) N-pyrrolique vers N-graphitique (adapté de [214])

## IV.2. Intérêts pour la réaction de réduction de l'oxygène

### IV.2.1. Amélioration des propriétés de support catalytique

Les nanoparticules de platine sont les catalyseurs les plus actifs pour l'ORR du fait de leurs énergies idéales d'adsorption et de désorption de l'oxygène et des espèces oxygénées. Ces nanoparticules sont généralement dispersées sur un support carboné, le plus souvent un noir de carbone, pour éviter leur agglomération tout en profitant de la conductivité électrique élevée d'un tel support. Le platine subit néanmoins les phénomènes de vieillissement explicité dans la partie II.3.3, et le carbone peut être soumis à des réactions de corrosion, entraînant un déclin de l'activité catalytique du composite [215].

Les matériaux graphéniques dopés à l'azote, en tant que supports, permettent de tirer parti des excellentes propriétés du graphène et tout particulièrement de sa grande surface spécifique, de sa haute conductivité électrique et de sa résistance chimique et électrochimique, tout en lui adjoignant des sites de fixation des particules métalliques très forts. La grande affinité électronique du N-Gr permet de former des liaisons fortes entre le support et les nanoparticules, facilitant d'autant plus le caractère donneur d'électron du platine. En général, plus les atomes d'azote sont proches et nombreux autour des atomes de carbone liant les particules métalliques, plus l'énergie de liaison entre ces derniers est élevée [216]. De nombreuses études ont montré des résultats prometteurs de l'utilisation de N-Gr, aussi bien pour l'amélioration des performances de catalyseurs pour l'ORR [217], que dans d'autres domaines de la catalyse comme l'hydrogénation de monoxyde de carbone en oléfines légères [204], l'électro-oxydation d'acide formique [218] ou encore la déshydrogénation du cyclohexanol vers le cyclohexanone [219].

Imran Jafri *et al.* [217] ont réalisé une comparaison entre deux catalyseurs pour l'ORR contenant chacun 40 wt.% de platine, supporté dans un cas par des feuillets de graphène issus de l'exfoliation

d'oxyde de graphite (Pt/G), et dans l'autre cas par le même graphène dopé à l'azote (3 at.%) par un traitement assisté par plasma (Pt/N-G). La densité de puissance maximale mesurée par les auteurs est de  $390 \text{ mW.cm}^{-2}$  et  $440 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour Pt/ G et Pt/N-G respectivement, soit une augmentation de plus de 12% uniquement due au dopage du support graphénique. Cette amélioration est en partie attribuée à la meilleure dispersion et au meilleur ancrage des particules de platine, mais également aux propriétés catalytiques intrinsèques du graphène dopé qui fournit une plus grande quantité de sites actifs.

#### IV.2.2. Propriétés catalytiques intrinsèques des matériaux graphéniques dopés

Les matériaux graphéniques dopés à l'azote trouvent un intérêt tout particulier en tant que catalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène. De nombreux travaux, théoriques et expérimentaux, ont montré les propriétés intrinsèques de ce matériau pour l'ORR, aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide. Des simulations portant sur les mécanismes de fixation et de réaction de l'oxygène à la surface du N-Gr ont permis de mieux comprendre le rôle de l'azote dans le réseau graphénique. Du fait de son électronégativité supérieure à celle du carbone (3,04 contre 2,55), l'azote entraîne par sa présence une redistribution des charges électriques partielles des atomes adjacents, certains atomes de carbone se retrouvant porteur d'une charge  $\delta^+$ . Il a été montré que les atomes de carbone supportant une charge supérieure à +0,15 sont susceptibles de devenir des sites actifs pour l'ORR [138]. La figure I-49 explicite l'influence d'un atome d'azote de type pyridinique (a) et pyrrolique (b) sur les atomes de carbone adjacents.

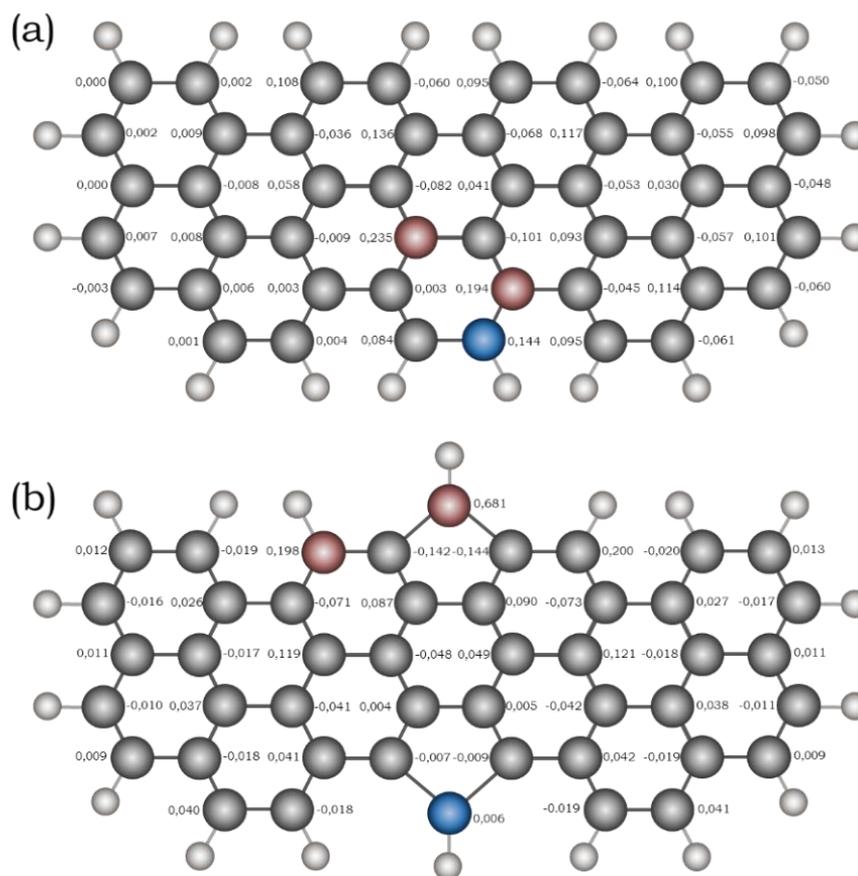


Figure I-49 : Influence d'une fonction N-pyridinique (a) et N-pyrrolique (b) sur la distribution des charges électriques dans un réseau carboné (chiffres de [209]) (gris = carbone ; rouge = carbone  $\delta^+ > 0,15$  ; bleu = azote ; blanc = hydrogène)

Zhang *et al.* [209] ont proposé un mécanisme de l'ORR en milieu acide, à la surface d'un feuillet de graphène et proche d'une fonction N-pyridinique. Un transfert de protons intervient dans la première étape de réduction de  $O_2$ . En fonction de la distance initiale proton- $O_2$  et de la charge de surface, cette protonation peut intervenir avant ou après l'adsorption de  $O_2$  à la surface de N-Gr, menant dans tous les cas à la formation d'un complexe adsorbé H-O-O\* [220]. Lors de la fixation de OOH, le carbone servant de point d'attache sort du plan du graphène pour former une structure tétraédrique, suggérant la création d'une liaison chimique entre C et O. Les calculs montrent que la distance C-O passe de plus de 3 Å à 1,5 Å, confirmant la chimisorption de OOH (cf. figure I-50 (a)). Ce mécanisme est important dans la mesure où une liaison chimique est nécessaire pour permettre les réactions suivantes et apporter une activité catalytique au N-Gr. Les mêmes simulations sur un feuillet de graphène non-dopé ne montrent pas d'adsorption de OOH, induisant une activité catalytique quasi nulle.

L'introduction d'un atome d'hydrogène dans le système mène à la deuxième étape réactionnelle. En fonction de la position des atomes d'oxygène, l'hydrogène se lie à l'un ou l'autre des atomes d'oxygène. Puisque la liaison entre l'hydrogène et l'oxygène chimisorbé est la plus énergétiquement favorable, seul ce cas sera explicité par la suite, le second cas menant au même résultat final. Selon l'analyse de Zhang *et al.* [209], suite à ce premier ajout d'hydrogène, la liaison O-O s'allonge jusqu'à 2,89 Å, tandis que la distance entre le plan de graphène et l'oxygène non-adsorbé diminue jusqu'à

1,46 Å, suggérant une rupture de la liaison O-O et la formation d'une seconde liaison chimique C-O (cf. figure I-50 (b) et (c)). Une réaction similaire est observée par les auteurs dans le cas d'une fonction N-pyrrolique.

L'ajout successif de deux atomes d'hydrogène supplémentaires mène à la disruption des liaisons C-O et à la formation de deux molécules d'eau, libres de dériver en dehors du N-Gr. Le N-Gr retrouve son état initial et est prêt pour un nouveau cycle de réactions catalytiques (cf. figure I-50 (d)).

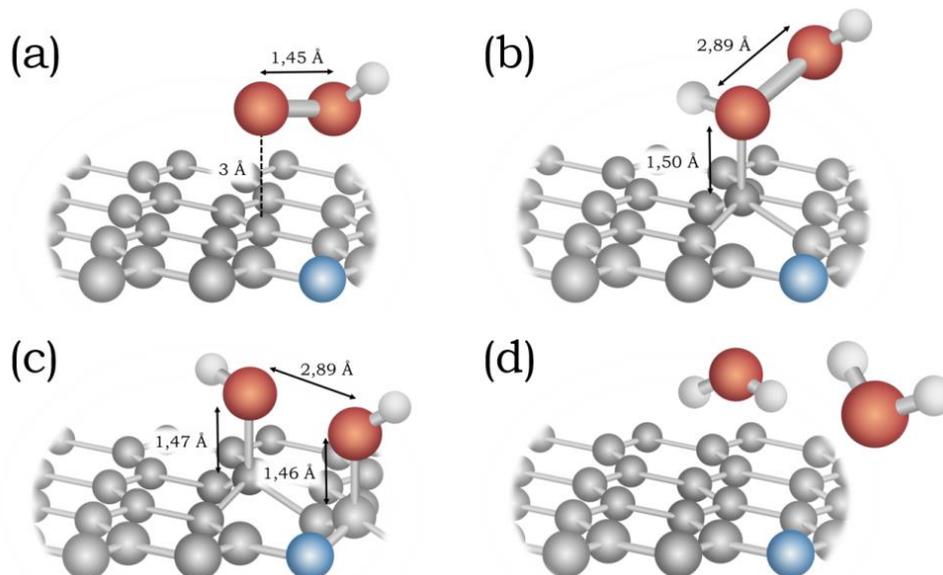


Figure I-50 : Mécanisme réactionnel de l'ORR à la surface de N-Gr (inspiré de [209]) (gris = carbone ; rouge = oxygène ; bleu = azote ; blanc = hydrogène)

Au-delà de ces propriétés catalytiques, le graphène dopé à l'azote possède une tolérance très élevée aux impuretés présentes dans les gaz d'approvisionnement, notamment le monoxyde de carbone qui est l'un des problèmes majeurs des catalyseurs actuels au platine. Cette tolérance vis-à-vis des impuretés est liée à une grande sélectivité pour l'ORR, évitant des réactions parasites formant d'autres composés [221]. Zhang *et al.* [138] ont également montré que les propriétés catalytiques de N-Gr n'étaient pas affectées par d'autres molécules comme le méthanol.

Si l'influence positive du dopage à l'azote sur les propriétés catalytiques des matériaux graphéniques est acceptée et démontrée, les voies d'optimisation de tels matériaux sont très largement débattues dans la littérature. La quantité d'azote inséré et le type de fonctions azotées sont souvent mis en avant comme ayant le plus d'impact sur les propriétés catalytiques. Une quantité trop peu importante d'azote est incapable de donner des propriétés catalytiques au matériau graphénique. Une trop grande quantité d'azote crée un nombre très important de sites actifs pour l'ORR, mais conduit également à de nombreux défauts dans la structure du réseau carboné résultant en une conductivité électrique faible [138]. La quantité optimale est néanmoins très dépendante du matériau étudié et est souvent limitée par la méthode de synthèse.

Le type de fonctions azotées ayant le meilleur impact en termes d'activité catalytique sépare la communauté scientifique. Si certains travaux concluent aux meilleures performances des N-

pyridiniques [222-224], d'autres leur préfèrent les N-graphitiques [225-227] ou concluent à des effets synergiques entre N-pyridiniques et N-graphitiques [228]. Guo *et al.* [207] ont mesuré expérimentalement une relation linéaire entre la densité de courant et la concentration de N-pyridinique. Les auteurs proposent que les atomes de carbone proches des N-pyridiniques se comportent comme des bases de Lewis du fait de la possibilité de donner une paire d'électrons. O<sub>2</sub> étant susceptible de s'adsorber sur une base de Lewis, les atomes de carbone proches des N-pyridiniques seraient les sites actifs pour l'ORR. Une autre étude [224] suggère que les N-pyridiniques facilitent l'adsorption de O<sub>2</sub> et éliminent la formation d'intermédiaires H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Au contraire, Lai *et al.* [229] défendent l'idée que les N-graphitiques réduisent la densité électronique des atomes de carbone proches, facilitant le transfert d'électrons des atomes de carbone vers les atomes d'azote. Un procédé de rétro-donation des électrons des atomes d'azote vers les orbitales C<sub>pz</sub> adjacentes, hors du plan du graphène, faciliterait la dissociation de O<sub>2</sub>.

En dehors de l'influence électronique directe des atomes d'azote sur les atomes de carbone alentours, les fonctions azotées pourraient être des marqueurs de changements structuraux et/ou microstructuraux dans la matrice carbonée. Des paramètres tels que la taille du système  $\pi$ -conjugué [207], la dimension des pores [230] ou la nature des défauts carbonés [231, 232] ont été montrés comme ayant un impact sur l'activité catalytique, indépendamment du dopage par des hétéroatomes. Le débat pour élucider quelle est la fonction azotée la plus active pour l'ORR pourrait être biaisé si l'on ne considère pas les défauts dans la structure carbonée dus à l'insertion des atomes d'azote ou à la méthode de synthèse. Florent *et al.* [230] ont observé que les pores dans la matrice carbonée, plus spécifiquement les ultramicropores (diamètre inférieur à 0,7 nm) hydrophobes, attirent l'oxygène de l'électrolyte et facilitent la séparation de la liaison O-O ainsi que l'ORR. Jiang *et al.* [231] ont mené des études théorique et expérimentale sur l'activité pour l'ORR des défauts carbonés. Il apparaît que les cycles pentagonaux ainsi que les bords de feuillet de type zigzag, du fait de leurs structures électroniques particulières, sont de bons candidats pour l'ORR d'un point de vue thermodynamique.

Le couplage entre des sites actifs liés au dopage à l'azote et une microstructure de la matrice carbonée contrôlée semble être la clé pour obtenir des matériaux performants pour l'ORR.

### IV.3. Voies de synthèse des matériaux graphéniques dopés à l'azote

Dans la littérature, de nombreuses méthodes de synthèse sont mises en avant pour l'obtention de matériaux graphéniques dopés à l'azote. La partie suivante s'intéressera à fournir une vision générale mais non-exhaustive des différents moyens pouvant être mis en œuvre pour élaborer de tels matériaux. Les méthodes de synthèse se séparent en deux grandes catégories, en fonction de la simultanéité ou non entre l'obtention du matériau carboné et le dopage à l'azote. Si la synthèse du

matériau carboné intervient avant le dopage, le dopage est dit *ex-situ*. Si en revanche le matériau carboné dopé à l'azote est obtenu en une étape, le dopage est dit *in-situ*.

### IV.3.1. Dopage *ex-situ*

Le dopage *ex-situ* consiste à adjoindre des hétéroatomes par des moyens physiques ou chimiques à un matériau carboné choisi. Cette voie de dopage peut s'appliquer à de nombreuses structures carbonées (graphite, graphène, nanotubes de carbone, etc.). Les fonctions azotées insérées dans le réseau carboné sont en général principalement de type pyridinique et pyrrolique sur les bords des feuillets graphéniques, les réactions en centre de feuillets conduisant à l'azote graphitique ainsi que les réactions à cœur (dans le cas du graphite notamment) demandant plus d'énergie. Dans cette partie, quatre types de dopage *ex-situ* seront détaillés, la réduction par l'hydrazine, les traitements assistés par plasma, les traitements thermiques et la méthode hydrothermale.

#### IV.3.1.1. Réduction par l'hydrazine

Utilisée depuis les années 1960 pour réduire chimiquement l'oxyde de graphite, l'hydrazine ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) est aujourd'hui largement employée pour réduire les feuillets d'oxyde de graphène du fait de sa facilité d'utilisation (phase liquide ou phase gazeuse) et le haut degré de réduction du GO pouvant être atteint [233]. Le matériau graphénique résultant contient une part d'atomes d'oxygène et d'azote, i.e. approximativement des rapports C/O et C/N de 10 et 20 respectivement, qui peuvent considérablement affecter sa structure électronique par effet de dopage [233, 234]. Les mécanismes réactionnels explicitant l'incorporation de l'azote et l'élimination des atomes d'oxygène dépendent fortement des fonctions oxygénées de départ [235], ce qui pourrait expliquer les différences observées dans la littérature, notamment au niveau de l'efficacité réductrice de l'hydrazine.

Dans leur étude, Shul'ga *et al.* [236] montrent la réduction d'un aérogel d'oxyde de graphène par une vapeur d'hydrazine. Expérimentalement, deux récipients, l'un contenant 0,5 g du matériau graphénique et l'autre 1 mL d'hydrate d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), sont placés dans un réacteur scellé et placé dans un four à 60 °C pendant 24 h. Le taux d'azote mesuré est de 2,96 wt.%, donnant un rapport C/N d'environ 24. La quantité d'oxygène reste assez élevée, passant de 48,24 wt.% à 30,16 wt.%.

Park *et al.* [233] se sont intéressés au suivi des fonctions chimiques d'échantillons d'oxyde de graphite, traité avec de l'hydrate d'hydrazine à 80 °C pendant 24 h. Le suivi est réalisé par résonance magnétique nucléaire à l'état solide (SSNMR) et repose sur l'enrichissement du graphite en  $^{13}\text{C}$  (99%) et de l'hydrate d'hydrazine en  $^{15}\text{N}$  (98%). Leur travail montre la disparition des fonctions oxygénées situées en bord de feuillets, notamment les groupements cétones, alcools et époxydes, et la formation de certaines fonctions azotées comme des groupements pyrazoles ou pyrazolines (cf. figure I-51). De plus, observé de manière similaire dans d'autres travaux [235], le traitement à l'hydrazine restaure une partie du réseau carboné  $\text{sp}^2$ . Le mécanisme sous-jacent n'est cependant pas très bien compris.

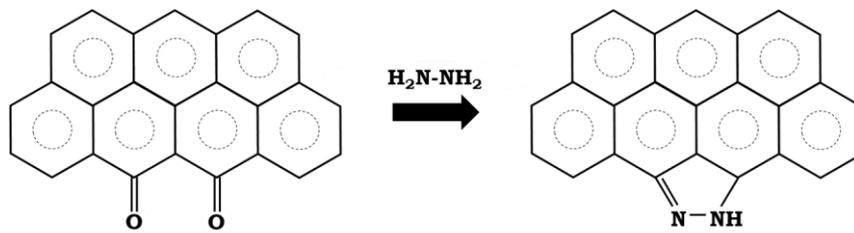


Figure I-51 : Mécanisme de formation des fonctions pyrazoles (adapté de [233])

#### IV.3.1.2. Traitements assistés par plasma

De nombreuses études s'intéressent au dopage du graphène par des hétéroatomes au moyen d'un plasma. Cette méthode est polyvalente et peut permettre le dopage par de nombreux hétéroatomes en modifiant la composition du gaz ionisé. Le dopage de matériaux graphéniques par des atomes d'oxygène [237], d'azote [238], de fluor [239], de soufre [240] ou encore de bore [241] a ainsi pu être reporté.

L'effet d'un plasma sur le graphène dépend grandement de sa puissance. Un plasma peu puissant n'engendre que peu ou pas de défauts mais permet de créer des liaisons covalentes entre les ions présents ( $N_2^+$  par exemple) et les défauts préexistants du réseau graphénique. En augmentant la puissance du plasma, notamment par l'intermédiaire d'une augmentation de la tension, les espèces contenues dans le plasma deviennent plus énergétiques et sont susceptibles de briser des liaisons C-C, de modifier la surface du matériau ou encore d'exposer des couches internes du matériau en surface [242], engendrant de nouveaux défauts et permettant l'introduction de plus d'hétéroatomes. Le dopage peut ainsi être contrôlé par le temps d'exposition et par la puissance du plasma [208].

Le travail de Shao *et al.* [221] porte sur le dopage d'oxyde de graphite expansé par un traitement assisté par plasma. Les échantillons d'oxyde de graphite expansé sont placés dans une chambre à plasma sous une atmosphère de  $N_2$  pendant 20 min avec une puissance de 140 W. Les auteurs confirment que le traitement sous plasma, en plus d'incorporer des atomes d'azote dans le matériau, crée des défauts structuraux qui forment des groupes oxygénés quand l'échantillon est exposé à l'air. La quantité d'azote dans le matériau traité est de 8,5 at.% et celle d'oxygène de 8,6 at.%.

Yanilmaz *et al.* [205] rapportent la production de graphène dopé à l'azote par un traitement assisté par plasma de graphène issu de CVD. Les échantillons de graphène sont traités dans une chambre plasma sous atmosphère de  $N_2$ , la puissance du plasma étant réglée entre 7 W et 30 W, pendant une durée d'exposition allant de 5 min à 75 min. Les auteurs montrent que la proportion des espèces azotées présentes dans le réseau graphénique est influencée par le temps d'exposition et la puissance du plasma, permettant un contrôle du dopage. Dans les conditions optimales, un dopage de 1,7 at.% est atteint.

#### IV.3.1.3. Traitements thermiques

Les méthodes de fabrication par des traitements thermiques mènent à des matériaux très différents en fonction de la température employée. On peut distinguer les traitements à température moyenne

(< 400 °C) et les traitements à hautes températures (> 1000 °C). Dans le premier cas, le matériau graphénique est placé en présence d'un précurseur azoté (solide ou liquide) puis chauffé pour permettre l'incorporation d'azote dans le réseau graphénique. En dépit de taux d'atomes d'azote graphitique souvent bas du fait de la faible température, les taux de dopage sont très élevés (> 10 at.%). Dans le second cas, une température élevée est moins favorable à de forts taux de dopage, puisque les espèces azotées sont plus susceptibles de se décomposer. La proportion d'azote graphitique est généralement plus élevée, de même que la surface spécifique des matériaux.

Li *et al.* [243] ont reporté la synthèse de GO et rGO dopés à l'azote par un traitement thermique à basse température. Un mélange de GO (rGO respectivement) et d'urée est introduit dans un four à moufle sous air à 350 °C pendant 30 min. Le taux d'azote mesuré par XPS atteint 18,7 at.% et 7,3 at.% pour le GO et rGO respectivement. Ce résultat montre que, dans le cas d'une pyrolyse à basse température, le dopage est localisé principalement au niveau des défauts, traduit ici par la quantité de fonctions oxygénées de 31,4 at.% pour GO et 14,3 at.% pour rGO. Les auteurs ont également modifié le précurseur azoté et utilisé de la cyanamide, de la mélamine et des sels inorganiques tels que le nitrate d'ammonium et le chlorure d'ammonium. Il apparaît que l'utilisation de molécules organiques est beaucoup plus efficace pour doper les matériaux carbonés, des taux d'azote de 42,1 at.% ont été atteints avec la mélamine, contre 6,8 at.% et 8,5 at.% pour les chlorures et nitrates d'ammonium respectivement.

Une autre étude [244] a porté sur la synthèse de nanofeuillets de graphène dopé à l'azote à partir de graphite naturel oxydé. L'oxyde de graphite est exfolié par un traitement thermique à 1050 °C sous atmosphère d'azote. Le dopage est réalisé par un second traitement thermique sous NH<sub>3</sub>. Le taux de dopage atteint 2,8 at.%. Wang *et al.* [245] ont quant à eux reporté la production de nanorubans de graphène dopé à l'azote par un recuit électrique à haute puissance dans NH<sub>3</sub>. Cette méthode de chauffage particulière équivaut dans le cas présent à une température d'environ 1100 °C. Le taux de dopage n'est pas précisé mais les auteurs suggèrent que seuls les bords des nanorubans sont dopés.

#### IV.3.1.4. Méthode hydrothermale

Le dopage par voie hydrothermale permet d'incorporer des fonctions azotées, principalement des fonctions pyridiniques et pyrroliques, à relativement basse température, généralement autour de 200 °C. Un mélange constitué de graphène, d'un précurseur azoté comme l'urée (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) [227, 246, 247] ou l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) [247] et d'eau distillée est introduit dans un réacteur hydrothermal scellé puis chauffé. La teneur en atomes d'azote de type graphitique est assez basse avec cette méthode du fait des températures peu élevées.

Chernyak *et al.* [247] ont réalisé le dopage de nano-agglomérats (*nanoflakes*) de carbone suivant une méthode hydrothermale en comparant l'influence du précurseur azoté, qui sont des solutions aqueuses d'urée ou d'ammoniaque. Les caractérisations par XPS montrent un dopage à l'azote de 4,7 at.% pour le graphène traité à l'urée, et 6,9 at.% pour celui traité à l'ammoniaque. Les auteurs suggèrent que dans les conditions assez douces du procédé hydrothermal, l'urée se décompose

principalement en  $\text{NH}_3$ , tout en gardant une concentration inférieure à celle de la solution d'ammoniaque, expliquant le taux de dopage moindre. La molécule  $\text{NH}_3$  serait la plus active pour le dopage du carbone dans de telles conditions.

Les travaux de Zheng *et al.* [227] et Rahsepar *et al.* [246] montrent la possibilité d'augmenter de manière significative le taux de dopage en azote graphitique en réalisant un traitement thermique après le procédé de dopage hydrothermal. Dans un cas, le traitement thermique est effectué en plaçant le matériau dopé dans un four sous flux d'argon à 600 °C pendant 30 min [227] alors que dans l'autre cas, le chauffage est induit par irradiation dans un four à microonde (900 W, 2450 MHz) pendant 5 min [246]. De manière similaire dans les deux études, le taux d'azote est plus élevé après traitement thermique, passant de 5,8 at.% à 6,2 at.% [227] et de 2,05 at.% à 8,47 at.% [246], de même que la proportion d'azote graphitique, passant de 7,9 at.% à 36,3 at.% [227] et de 3,54 at.% à 28,88 at.% [246]. Ceci est expliqué par un réarrangement du réseau carboné et l'élimination des phases carbonées les moins stables.

### IV.3.2. Dopage *in-situ*

Le dopage *in-situ* se caractérise par la formation du réseau carboné simultanément à l'intégration des atomes d'azote. Ce type de dopage permet en général de réduire le nombre d'étapes réactionnelles pour parvenir au matériau final. Les conditions de synthèse doivent être précisément choisies pour permettre d'obtenir un dopage suffisant mais également un matériau carboné de bonne qualité structurale. Quatre voies de synthèse sont explicitées dans cette partie, la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur, la synthèse par décharge d'arc, la pyrolyse de polymères et la synthèse par voie solvothermale.

#### IV.3.2.1. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de synthèse polyvalente très utilisée dans le domaine des matériaux carbonés, permettant d'élaborer par exemple des nanofeuillets, des nanorubans ou encore du graphène, avec ou sans dopage par des hétéro-éléments. Cette technique est employée avec succès pour l'obtention de matériaux graphéniques dopés à l'azote. Un mélange de gaz riches en carbone (e.g.  $\text{CH}_4$ ) et en azote (e.g.  $\text{NH}_3$ ) est introduit dans un four à haute température (typiquement autour de 1000 °C [248]), la décomposition et la ségrégation de ces précurseurs à la surface d'un substrat métallique permet d'obtenir le graphène dopé à l'azote [248]. Le substrat doit être choisi de manière à pouvoir être éliminé facilement pour récupérer le graphène dopé et les conditions de dépôt doivent être précisément contrôlées pour garantir la formation du produit souhaité. En effet, en modifiant légèrement leur rampe de montée en température, Wei *et al.* [249] ont observé la formation de nano-cages de graphène ou de nanotubes de carbone.

La synthèse par CVD permet de faire varier la quantité d'azote introduit dans le matériau en modifiant les débits de gaz précurseurs introduits. Wei *et al.* [249] ont montré l'évolution du taux

de dopage en azote avec le rapport  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ , passant de 8,9 at.% à 3,2 at.% puis 1,2 at.% pour des rapports de 1:1, 1:2 et 1:4 respectivement.

#### IV.3.2.2. Synthèse par décharge d'arc

Les arcs électriques produits entre deux électrodes de graphite sont étudiés depuis de nombreuses années du fait de leur propension à générer des nanoparticules graphitiques, des nanotubes de carbone ou des fullerènes, en fonction des conditions de préparation [250]. La synthèse par décharge d'arc repose sur l'évaporation de carbone en provenance d'électrodes de graphite mises face-à-face et en rotation, suivi par la condensation de suies sur les parois de la chambre de réaction ou sur un point froid. Ces suies peuvent être facilement récupérées et sont constituées d'espèces carbonées de grande pureté. La synthèse est influencée par la densité de courant traversant les électrodes ( $\approx 200$  A), l'espace entre les électrodes ( $\approx 1$ -5 mm) ainsi que par l'atmosphère dans l'enceinte du réacteur [250]. Généralement, l'enceinte est remplie de gaz inerte (e.g. Ar, He) à une pression précisément contrôlée et généralement inférieure à 500 Torr.

Cette méthode de synthèse a été utilisée pour la préparation de structures graphéniques dopées à l'azote. Droppa *et al.* [251] ont élaboré des NTC dopés en utilisant des électrodes de graphite mélangées à des catalyseurs de Fe, Co et Ni (1:1:1). Les décharges d'arcs sont réalisées sous atmosphère  $\text{N}_2/\text{He}$ , avec 0%, 20% ou 50% de pression partielle de  $\text{N}_2$ , la pression totale restant constante à 300 Torr. L'analyse par XPS des suies recueillies sur les parois du réacteur montre que le rapport N/C passe de 4,6% à 13,7% pour les atmosphères contenant 20% et 50% de  $\text{N}_2$  respectivement.

Plus récemment, Panchakarla *et al.* [252] ont proposé une méthode de préparation de graphène dopé à l'azote ou au bore. Leur méthode repose sur l'ajout d'hydrogène dans l'enceinte du réacteur, qui prévient l'enroulement des feuillets de graphène en NTC. Dans le cas du dopage à l'azote, l'atmosphère est constituée de  $\text{H}_2$ , He et de vapeurs de pyridine (NG1) ou d'ammoniac (NG2). Le dopage au bore est réalisé dans une atmosphère constituée de  $\text{H}_2$ , He et de vapeurs de  $\text{B}_2\text{H}_6$  (BG1) ou directement par action des arcs électriques sur des électrodes de graphite remplies de bore (3 at.%) (BG2). La teneur en azote dans les feuillets de graphène atteint 0,6 at.% et 1,0 at.% pour NG1 et NG2 respectivement et celle en bore 1,2 at.% et 3,1 at.% pour BG1 et BG2 respectivement.

#### IV.3.2.3. Pyrolyse de polymères

Le traitement thermique de polymères est une technique facile à mettre en œuvre et ne nécessitant pas de matériel coûteux. La synthèse de matériaux graphéniques dopés à l'azote est réalisée par pyrolyse de polymères contenant des atomes d'azote, sous un flux de gaz inerte auquel peut être adjointe une petite quantité de gaz réducteur ou oxydant. Le produit de pyrolyse ne nécessite pas de traitement de purification puisqu'aucun catalyseur n'est employé.

Kiuchi *et al* [225] ont proposé la synthèse de N-Gr par pyrolyse de poly m-phenylène isophthalamide (PMIA, figure I-52 (a)) à 600 °C pendant 5 h, sous flux d'azote. Le rapport  $I_D/I_G$  mesuré par

spectroscopie Raman est de 1,1 indiquant la présence de nombreux défauts structuraux ou phases carbonées amorphes, expliqués par l'auteur par l'insertion d'azote dans la structure du matériau. La teneur en azote mesurée par XPS est de 5,5 at.%, avec une forte teneur en atomes d'azote graphitique (55 at.%) et pyridinique (35 at.%). La teneur en fonction azotée reste inchangée après une étape d'adsorption puis de désorption d'oxygène, résultat intéressant pour une application à l'ORR.

L'influence d'un agent oxydant a été étudié par Quilez-Bermejo *et al.* [213], lors de la synthèse de N-Gr à partir de la pyrolyse de polyaniline (PANI, figure I-52 (b)). Le polymère est pyrolysé entre 600-800 °C pendant 1 h sous flux de N<sub>2</sub> contenant ou non 3000 ppm d'O<sub>2</sub>, pour un débit total fixe de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Les auteurs ont montré que la présence d'oxygène dans le gaz vecteur favorise les réactions entre chaînes de polymère, ce qui augmente le nombre de réactions de condensation durant la carbonisation. La teneur en azote du matériau est de 12,0 at.% et 7,4 at.% pour les matériaux pyrolysés sous atmosphère légèrement oxydante à 600 °C et 800 °C respectivement. Cependant, on peut noter une élévation du taux d'oxygène dans les échantillons traités sous atmosphère légèrement oxydante par rapport à ceux ayant subi une simple pyrolyse sous N<sub>2</sub>, de 9,0 at.% à 12,4 at.% et de 11,8 at.% à 15,1 at.% à 600 °C et 800 °C respectivement.

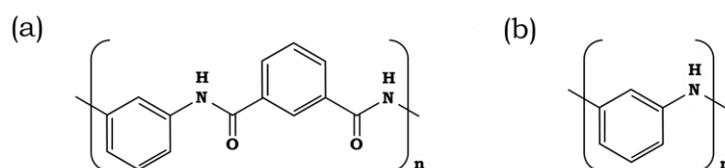


Figure I-52 : Structure chimique du PMIA (a) et PANI (b)

#### IV.3.2.4. Synthèse par voie solvothermale

La synthèse par voie solvothermale est une méthode récente dans le domaine des matériaux carbonés, qui a démontré pouvoir conduire à la préparation de matériaux graphéniques à l'échelle du gramme [253]. De manière générale, la réaction entre molécules précurseurs est conduite dans un autoclave chauffé entre 200-300 °C pour des durées supérieures à 12 h. Le produit de la réaction solvothermale est ensuite pyrolysé pour obtenir le matériau graphénique dopé.

Les réactifs les plus utilisés sont le nitrure de lithium (LiN<sub>3</sub>) et le tétrachlorométhane (CCl<sub>4</sub>) [204, 254], permettant d'obtenir un dopage entre 4 at.% et 16 at.%, en fonction du rapport LiN<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> utilisé. Lyth *et al.* [222] ont également reporté la synthèse de N-Gr à partir d'éthanolamine et de sodium métallique. Ce mode de synthèse sera détaillé de manière plus exhaustive dans la partie suivante.

## V. Synthèse solvothermale et matériaux carbonés tridimensionnels

### V.1. Propriétés des fluides souscritiques et supercritiques

Une réaction solvothermale est définie comme une réaction chimique conduite en milieu clos, faisant intervenir un ou plusieurs réactifs en présence d'un solvant, pouvant lui-même être l'un des réactifs, à une température supérieure à la température d'ébullition de ce solvant. Lorsque le solvant est l'eau, la dénomination « réaction hydrothermale » est préférée. Les réactions solvothermales peuvent être qualifiées de souscritiques ou supercritiques si le couple température/pression employé est respectivement en-dessous ou au-dessus des conditions critiques du solvant.

Le diagramme de phase d'une substance pure est présenté figure I-53. Les trois états courants de la matière – solide, liquide, gaz – sont séparés par des limites de phases, le long desquels deux phases sont en équilibre. Les trois états coexistent au niveau du point triple. La courbe d'équilibre entre l'état liquide et gazeux se termine au point critique, caractérisé par une pression critique  $P_C$  et une température critique  $T_C$ . Dans la région supercritique, aucune transition de phase n'existe, la substance se trouve sous la forme d'une phase homogène peu importe la pression et la température. Il est ainsi possible de passer d'un état liquide à un état gazeux sans transition de phase en traversant le domaine supercritique [255].

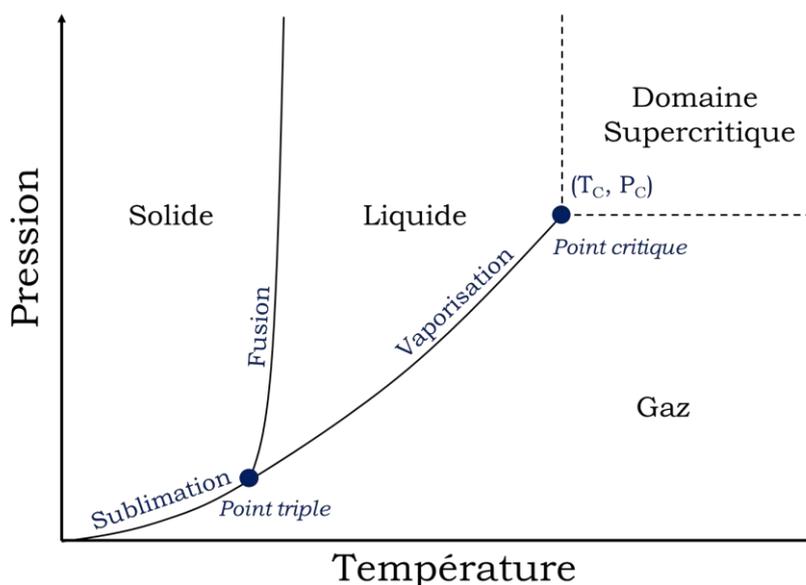


Figure I-53 : Diagramme de phase d'une substance pure

Les propriétés typiques d'un solvant dans le domaine supercritique se situent entre celles d'un liquide et celle d'un gaz. Ces propriétés physiques, telles que sa densité, sa polarité, sa viscosité ou encore sa tension de surface peuvent être contrôlées par un ajustement de la température et de la pression du milieu. Par exemple, la densité d'un solvant à l'état supercritique varie entre des valeurs

proches de celle d'un liquide ou celle d'un gaz en modifiant la température à pression constante. Une augmentation de la pression à température constante entraîne quant à elle une augmentation de la densité. Certaines propriétés physiques se trouvent grandement modifiées dans le domaine supercritique, c'est le cas par exemple de l'eau qui voit sa constante diélectrique chuter de 78,5 dans les conditions normales à 1,2 à 500 °C et 24 MPa, se retrouvant ainsi capable de dissoudre des composés non polaires [256]. D'autres propriétés peuvent subir d'importantes modifications comme le produit ionique, la viscosité, le transfert de matière ou encore la solubilité de certaines espèces.

La compréhension des propriétés particulières des solvants supercritiques permet la réalisation de réactions difficilement atteignables dans un milieu plus conventionnel. Il est notamment possible de faire nucléer et croître des cristaux ou des couches minces [257] ou d'extraire certaines molécules organiques de produits alimentaires (extraction de la caféine des grains de café, extraction d'épice, extraction du houblon, extraction de la théine des feuilles de thé) [255]. Les procédés utilisant les propriétés particulières des solvants sous- ou supercritiques sont généralement bien adaptés à l'échelle industrielle et présentent des avantages tels que des températures de réaction assez basses, des équipements de longue durée de vie et la limitation des émanations de polluants dû au système fermé [258].

## V.2. La voie solvothermale comme outil de transformation des matériaux carbonés

Les propriétés des solvants pouvant être facilement modifiées lorsqu'ils sont dans leurs domaines supercritiques, les procédés solvothermaux offrent la possibilité d'améliorer la synthèse et la fonctionnalisation des matériaux graphéniques. De nombreuses opérations peuvent être réalisées sur les matériaux carbonés dans un solvant supercritique (SCF, *SuperCritical Fluid*), comme l'exfoliation du graphite [259, 260], la synthèse de matériaux composites [261], l'élaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels [262-264] ou encore le dépôt de nanoparticules métalliques [265]. Quelques exemples de ces opérations seront détaillés dans les paragraphes suivants.

### V.2.1. Exfoliation

L'élaboration de graphène à l'échelle du gramme est aujourd'hui devenue un enjeu majeur pour le secteur de l'industrie. Quelques travaux utilisant les propriétés particulières des SCF ont abouti à des résultats prometteurs.

Pu *et al.* [259] ont produit des feuillets de graphène par exfoliation de graphite naturel dans le CO<sub>2</sub> en condition supercritique. Des particules graphitiques d'environ 70 µm sont introduites dans un réacteur avec une contrepression de 100 bar de CO<sub>2</sub>. La réaction se déroule à 45 °C pendant 30 min, laissant le temps au CO<sub>2</sub> de diffuser entre les feuillets de graphène, aider par sa faible viscosité et sa haute diffusivité à l'état supercritique. Le graphite intercalé de CO<sub>2</sub> est alors exfolié par une dépressurisation brutale engendrant le retour du CO<sub>2</sub> à son état gazeux. Les particules de graphène

sont dispersées dans une solution de dodécylsulfate de sodium pour éviter leur agrégation. Les auteurs montrent que le matériau obtenu possède en moyenne dix feuillets de graphène, avec un rendement massique de 30-40 wt.%. Par cette méthode, le graphène est relativement pur du fait qu'il n'y ait pas de passage par un état oxydé du graphite ou du graphène et le taux d'impureté et/ou de fonctionnalisation est très faible.

Peu de temps après, Rangappa *et al.* [260] publiaient une méthode de synthèse évitant l'utilisation de tensioactif, utilisant un solvant pour lequel l'énergie d'interaction interfaciale solvant-graphène est similaire à celle graphène-graphène. Les auteurs dispersent des particules de graphite d'environ 7-25  $\mu\text{m}$  dans l'éthanol, le DMF ou le NMP par sonication. La dispersion est ensuite introduite dans un réacteur et chauffée entre 300 °C et 400 °C pendant 15 à 60 min, en fonction du solvant choisi. La pression est maintenue autour de 40 MPa en ajustant le volume du réacteur. A la fin de la réaction, le réacteur est plongé dans un bain de glace pour initier l'exfoliation des feuillets de graphène. La concentration de la dispersion en feuillets de graphène est de l'ordre de 2-4  $\text{mg.mL}^{-1}$  et consiste en 90-95 % de particules d'épaisseur inférieure à huit feuillets de graphène, dont 6-10 % de graphène monofeuillet. Dans un temps de réaction court et avec un procédé en une seule étape, les auteurs ont ainsi pu obtenir des particules de graphène de haute pureté et peu endommagées, en s'appuyant sur les très faibles tensions de surface, l'excellente mouillabilité des surfaces et les hauts coefficients de diffusion des SCF.

### V.2.2. Elaboration de matériaux graphéniques tridimensionnels

Ces dernières décennies, de nombreux travaux de recherche se sont tournés vers la préparation de matériaux graphéniques tridimensionnels, parfois appelés graphène froissé (*crumpled graphene*), structure graphénique (*graphene framework*) ou encore mousse de graphène (*graphene foam*). Plusieurs travaux ont montré la possibilité de transformer de petites molécules organiques, le plus souvent source d'atomes de carbone d'hybridation  $\text{sp}^3$ , en réseau graphéniques tridimensionnels de large dimension. La réaction solvothermale est généralement associée à un traitement de pyrolyse plus ou moins long, pour améliorer la cristallinité des matériaux et éliminer les éléments chimiques indésirables.

En 2004, Kuang *et al.* [266] ont reporté l'élaboration de nanofeuillets de graphène froissés par une réaction réalisée en autoclave entre du tétrachlorométhane ( $\text{CCl}_4$ ) et du potassium, un métal réducteur, à une température de 60 °C pendant 10 h. Eftekhari *et al.* [267] reprenaient plus tard cette voie de synthèse, en l'adaptant pour préparer des feuillets de graphène bouclés, par ajout de chlorure de cobalt agissant comme un catalyseur permettant le passage de feuillets de graphène à des nanotubes de carbone.

En parallèle, plusieurs travaux se sont portés sur les réactions d'oxydation du sodium au contact d'un alcool, tel que le méthanol, l'éthanol ou le butan-1-ol [253, 268-270]. Dans leur étude, Choucair *et al.* [253] ont élaboré des feuillets de graphène froissés en utilisant de l'éthanol et du sodium. La réaction solvothermale était réalisée à 220 °C pour une durée de 72 h, la pression autogénérée

atteignant environ 100 bar. Une deuxième étape de pyrolyse était nécessaire pour obtenir le matériau graphénique. Les auteurs proposaient un mécanisme d'encapsulation de l'éthanol libre par l'éthanolate de sodium, dans une structure de type clathrate, pendant la réaction solvothermale pour expliquer le résultat obtenu. Cependant, aucune caractérisation poussée n'était présentée, permettant de confirmer leur hypothèse. Plus tard, Speyer *et al.* [268-270] ont repris un procédé similaire en introduisant une contrepression d'azote de 100 bar à 20 °C, permettant d'atteindre une pression interne d'environ 200 bar pendant la réaction solvothermale à 220 °C. Les matériaux graphéniques résultants montraient une cristallinité meilleure qu'auparavant.

### V.3. Réactions solvothermales et matériaux graphéniques dopés à l'azote

Du fait du caractère prometteur des matériaux graphéniques dopés à l'azote, plusieurs équipes de recherches se sont intéressées à sa fabrication au moyen d'un procédé solvothermal, permettant généralement de conserver une surface spécifique élevée. Peu d'études portant sur cette voie de synthèse ont été publiées jusqu'à aujourd'hui.

L'équipe de Deng *et al.* [254] ont mis au point une méthode de synthèse de matériaux graphéniques dopés en faisant réagir du nitrure de lithium avec du tétrachlorométhane. La réaction solvothermale se déroule à une température de 250 °C pendant 10 h. La pression autogénérée n'est ici pas précisée. Le produit est ensuite simplement lavé à l'acide chlorhydrique et séché. Le rapport molaire entre le nombre d'atomes d'azote et ceux de carbone (rapport N/C) est de 4,5 %, passant à 3,0 % après un traitement thermique à 600 °C. Les auteurs montrent également la possibilité de contrôler la quantité d'atomes d'azote insérés dans le réseau carboné en ajoutant une certaine quantité de chlorure cyanurique ((NCCl)<sub>3</sub>). La modification des proportions de chacun des réactifs et une élévation de la température de réaction solvothermale jusqu'à 350 °C permet l'obtention de matériaux avec un rapport N/C de 16,4 % (10,5 % après traitement thermique à 600 °C). Une micrographie de cet échantillon est présentée figure I-54 (a). Plus récemment, les auteurs ont confirmé le potentiel d'adaptation de la méthode en élaborant un matériau de rapport N/C intermédiaire de 8,4 % [204]. Cependant, le choix des réactifs rend inévitable une pollution au chlore des matériaux, même si aucune valeur n'est reportée. Les auteurs proposent un mécanisme réactionnel basé sur la formation de petites molécules intermédiaires telles que le dichlorocarbène (CCl<sub>2</sub>) ou des groupements –C=C– ou –C=N– libres, permettant d'expliquer le passage d'atomes de carbone d'hybridation sp<sup>3</sup> à sp<sup>2</sup>.

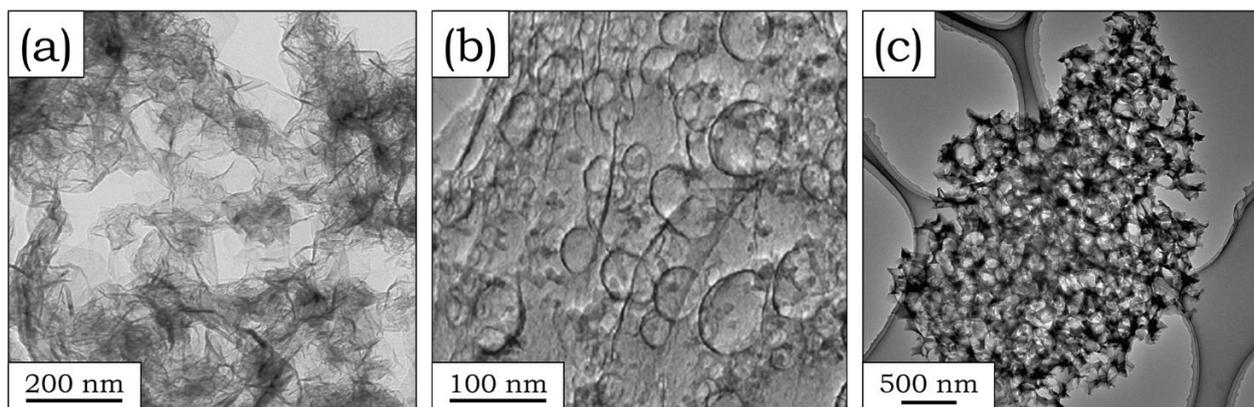


Figure I-54 : Micrographies MET de matériaux graphéniques dopés à l'azote issus des travaux de (a) Deng et al [254], (b) Ma et al. [224], (c) Lyth et al. [222]

Ma *et al.* [224] ont préparé des nanofeuillets de graphène dopés à l'azote en reprenant une méthode un peu similaire à celle de l'équipe de Deng *et al.*, en remplaçant le nitrure de lithium par du pyrrole ( $C_4H_5N$ ) et du potassium. La réaction est réalisée à 200 °C pendant 6 h. Un traitement thermique sous argon à 600 °C et pour une durée de 2 h est appliquée à tous les échantillons. La surface spécifique BET des échantillons est de l'ordre de  $415 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et la quantité d'atomes d'azote d'environ 2,6 at.%. Une micrographie typique des échantillons obtenus est présentée figure I-54 (b).

En parallèle, Lyth *et al.* [222] ont proposé une méthode de synthèse s'affranchissant de composés chlorés, employant à la place de l'éthanolamine et du sodium métallique. Le réacteur solvothermal est chauffé à 200 °C pendant 72 h, se rapprochant des conditions d'élaboration de Choucair *et al.*, présentées dans la partie précédente. Le produit solvothermal est ensuite carbonisé à 600 °C puis pyrolysé entre 600 °C et 1000 °C pendant une heure. Une micrographie d'une particule constitutive des matériaux est présentée figure I-54 (c). La quantité d'atomes d'azote varie fortement avec la température de pyrolyse, de 15,1 wt.% à 600 °C à 4,8 wt.% à 1000 °C. La surface spécifique des matériaux reste très faible, entre  $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $170 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

## VI. Résumé et discussion

L'expansion de l'exploitation des énergies renouvelables intermittentes se heurte aujourd'hui à la problématique du stockage à grande échelle. Si certaines solutions existent, que ce soit par la construction de barrages hydroélectriques ou par le stockage d'air comprimé en sous-sol, elles sont souvent limitées à des zones géographiques particulières. La production et le stockage de l'hydrogène est souvent perçu comme une solution prometteuse, celui-ci pouvant être produit localement et/ou être acheminé par transport routier ou par pipeline.

Le développement de la filière de l'hydrogène est fortement lié aux avancées dans le domaine des piles à combustibles, des dispositifs électrochimiques permettant la conversion de ce gaz en électricité. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est particulièrement intéressante de part sa température de fonctionnement basse, inférieure à 100 °C, et son rejet d'eau, sans polluants atmosphériques. Ses performances sont cependant fortement intriquées à celles de

son catalyseur, permettant d'accroître significativement la cinétique de réaction de réduction de l'oxygène se déroulant à la cathode. Aujourd'hui, le platine est à la base de nombreux catalyseurs, mais ce métal noble est associé à des contraintes environnementales, économiques et sociales qui rendent son exploitation future incertaine. De nombreux travaux à travers le monde s'intéressent à des matériaux d'électrodes alternatifs, permettant de basculer vers des technologies plus durables.

Les matériaux carbonés, grâce à leurs potentiels de fonctionnalisation, de dopage ou encore de mise en forme, sont à la base de nombreuses avancées actuelles. Les matériaux graphéniques dopés à l'azote sont particulièrement au centre de l'attention, du fait de leurs potentiels à catalyser la réaction de réduction de l'oxygène grâce à leurs structures électroniques particulières. Les mécanismes en jeu sont toutefois partiellement compris, une grande partie restant incertaine et au centre de débats dans la communauté scientifique. Plusieurs travaux ont ainsi pu montrer que la morphologie de la structure carbonée n'était pas étrangère aux performances plus ou moins élevées de ce type de catalyseur.

Encore peu représentée dans la littérature, la synthèse de matériaux graphéniques dopés à l'azote par voie solvothermale permet la création de particules tridimensionnelles développant une importante surface spécifique, tout en étant facilement adaptable à divers réactifs et transposable à l'échelle industrielle. La compréhension des mécanismes de synthèse et l'impact des conditions expérimentales sur la structure du matériau final ainsi que ses propriétés catalytiques, restent pour le moment très limités. Une étude approfondie pourrait néanmoins permettre de mieux cibler les éléments déterminants à la réussite de la synthèse et mener à l'optimisation des propriétés catalytiques de ce type de matériaux.

# Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Mahlia, T. M. I., Saktisahdan, T. J., Jannifar, A., Hasan, M. H. & Matseelar, H. S. C. A review of available methods and development on energy storage; technology update. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **33**, 532–545 (2014).
- [2] Beardsall, J. C., Gould, C. A. & Al-Tai, M. Energy storage systems: A review of the technology and its application in power systems. in *2015 50th International Universities Power Engineering Conference (UPEC)* 1–6 (IEEE, 2015). doi:10.1109/UPEC.2015.7339794.
- [3] Rodrigues, E. M. G. *et al.* Energy storage systems supporting increased penetration of renewables in islanded systems. *Energy* **75**, 265–280 (2014).
- [4] Chen, H. *et al.* Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Prog. Nat. Sci.* **19**, 291–312 (2009).
- [5] Grbovic, P. J. *Ultra-Capacitors in Power Conversion Systems: Applications, Analysis, and Design from Theory to Practice*. (John Wiley & Sons, 2013).
- [6] Luo, X., Wang, J., Dooner, M. & Clarke, J. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Appl. Energy* **137**, 511–536 (2015).
- [7] IRENA. Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030. (2017).
- [8] Liu, H. & Jiang, J. Flywheel energy storage—An upswing technology for energy sustainability. *Energy Build.* **39**, 599–604 (2007).
- [9] Kerskes, H. Chapter 17 - Thermochemical Energy Storage. 28.
- [10] Faghri, A. & Zhang, Y. Introduction to Transport Phenomena. *Transport Phenomena in Multiphase Systems* 1–106 (Elsevier, 2006). doi:10.1016/B978-0-12-370610-2.50006-4.
- [11] Turner, J. A. Sustainable Hydrogen Production. *Science* **305**, 972–974 (2004).
- [12] Ni, M., Leung, M., Sumathy, K. & Leung, D. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. *Int. J. Hydrog. Energy* **31**, 1401–1412 (2006).
- [13] Dutta, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 1148–1156 (2014).
- [14] Sinigaglia, T., Lewiski, F., Santos Martins, M. E. & Mairesse Siluk, J. C. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications—a review. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 24597–24611 (2017).
- [15] Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O. & Maity, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **23**, 443–462 (2013).
- [16] Stacy, J., Regmi, Y. N., Leonard, B. & Fan, M. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **69**, 401–414 (2017).
- [17] Levent, M., Gunn, D. J. & El-Bousi, M. A. Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor. *Int. J. Hydrog. Energy* **15** (2003).
- [18] Dybkjaer, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas — an overview of available processes. *Fuel Process. Technol.* **42**, 85–107 (1995).
- [19] Agrell, J., Boutonnet, M., Melián-Cabrera, I. & Fierro, J. L. G. Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **253**, 201–211 (2003).
- [20] Iwasa, N., Mayanagi, T., Nomura, W., Arai, M. & Takezawa, N. Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol. *Appl. Catal. Gen.* **248**, 153–160 (2003).
- [21] Cavallaro, S., Chiodo, V., Freni, S., Mondello, N. & Frusteri, F. Performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the steam reforming of ethanol: H<sub>2</sub> production for MCFC. *Appl. Catal. Gen.* **249**, 119–128 (2003).
- [22] J. R. Rostrup-Nielsen & J-H. Bak Hansen. CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over Transition Metals. *J. Catal.* **144**, 38–49 (1993).

- [23] Steinberg, M. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *Int. J. Hydrog. Energy* **14**, 797–820 (1989).
- [24] Abdalla, A. M. *et al.* Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers. Manag.* **165**, 602–627 (2018).
- [25] Bleeker, M. F., Veringa, H. J. & Kersten, S. R. A. Pure Hydrogen Production from Pyrolysis Oil Using the Steam–Iron Process: Effects of Temperature and Iron Oxide Conversion in the Reduction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 53–64 (2010).
- [26] Takenaka, S., Nomura, K., Hanaizumi, N. & Otsuka, K. Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides. *Appl. Catal. Gen.* **282**, 333–341 (2005).
- [27] Barbarossa, V., Vanga, G., Diamanti, M., Calí, M. & Doddi, G. Chemically Enhanced Separation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI Mixtures from the Bunsen Reaction in the Sulfur–Iodine Thermochemical Cycle. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 9040–9044 (2009).
- [28] Bischoff, B., Forsberg, C., Mansur, L. K. & Trowbridge, L. Nuclear Thermochemical Production of Hydrogen with a Lower-temperature Iodine–Westinghouse–Ispra Sulphur Process. (*unav*) (2004) doi:10.1787/9789264107717-13-en.
- [29] Steinfeld, A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Int. J. Hydrog. Energy* **27**, 611–619 (2002).
- [30] Fletcher, E. A. & Noring, J. E. High temperature solar electrothermal processing—Zinc from zinc oxide. *Energy* **8**, 247–254 (1983).
- [31] Mohammed-Ibrahim, J. & Sun, X. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review. *J. Energy Chem.* **34**, 111–160 (2019).
- [32] Balogun, M.-S. *et al.* Cost-Effective Alkaline Water Electrolysis Based on Nitrogen- and Phosphorus-Doped Self-Supportive Electrocatalysts. *Adv. Mater.* **29**, 1702095 (2017).
- [33] Yu, L. *et al.* Cu nanowires shelled with NiFe layered double hydroxide nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Energy & Environmental Science* **10**, 1820–1827 (2017).
- [34] Zhang, B. *et al.* Phase controllable fabrication of zinc cobalt sulfide hollow polyhedrons as high-performance electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale* **10**, 1774–1778 (2018).
- [35] Qu, K. *et al.* Promotion of Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with Secondary Heteroatoms. *ACS Nano* **11**, 7293–7300 (2017).
- [36] Walter, M. G. *et al.* Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6446–6473 (2010).
- [37] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M. & Sorrell, C. C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *Int. J. Hydrog. Energy* **27**, 991–1022 (2002).
- [38] Rai, S. *et al.* CNT based photoelectrodes for PEC generation of hydrogen: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 3994–4006 (2017).
- [39] Venkata Mohan, S., Lalit Babu, V. & Sarma, P. N. Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate. *Enzyme Microb. Technol.* **41**, 506–515 (2007).
- [40] Khetkorn, W. *et al.* Microalgal hydrogen production – A review. *Bioresour. Technol.* **243**, 1194–1206 (2017).
- [41] Yu, J. & Takahashi, P. Biophotolysis-based Hydrogen Production by Cyanobacteria and Green Microalgae. Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology (2007).
- [42] Tsygankov, A. A., Serebryakova, L. T., Rao, K. K. & Hall, D. O. Acetylene reduction and hydrogen photoproduction by wild-type and mutant strains of *Anabaena* at different COP and OP concentrations. *FEMS Microbiol. Lett.* **167**, 13–17 (1998).
- [43] Tsygankov, A. A., Fedorov, A. S., Kosourov, S. N. & Rao, K. K. Hydrogen production by cyanobacteria in an automated outdoor photobioreactor under aerobic conditions. *Biotechnol. Bioeng.* **80**, 777–783 (2002).

- [44] Lindblad, P. *et al.* Photoproduction of H<sub>2</sub> by wildtype *Anabaena* PCC 7120 and a hydrogen uptake deficient mutant: from laboratory experiments to outdoor culture. *Int. J. Hydrog. Energy* **11** (2002).
- [45] Prince, R. C. & Kleshgi, H. S. The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel. *Crit. Rev. Microbiol.* **31**, 19–31 (2005).
- [46] Koku, H. Kinetics of biological hydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 00. *Int. J. Hydrog. Energy.* **28**, 381–388 (2003).
- [47] Fedorov, A. S., Tsygankov, A. A., Rao, K. K. & Hall, D. O. Hydrogen photoproduction by *Rhodobacter sphaeroides* immobilised on polyurethane foam. *Biotechnol. Lett.* **20**, 1007–1009 (1998).
- [48] Kapdan, I. K. & Kargi, F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.* **38**, 569–582 (2006).
- [49] Lin, C.-Y. & Jo, C.-H. Hydrogen production from sucrose using an anaerobic sequencing batch reactor process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **78**, 678–684 (2003).
- [50] Hawkes, F. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation. *Int. J. Hydrog. Energy* **27**, 1339–1347 (2002).
- [51] Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M. & Liao, S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 289–311 (2017).
- [52] Hydrogen Storage. *Energy.gov* <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [53] Cipriani, G. *et al.* Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 8482–8494 (2014).
- [54] Stetson, N. Hydrogen Storage Overview. (2012).
- [55] Joubert, J.-M., Cuevas, F., Latroche, M. & Percheron-Guégan, A. Différentes méthodes de stockage de l'hydrogène. *Ann. Chim. Sci. Matér.* **30**, 441–454 (2005).
- [56] Barthélémy, H. Hydrogen Storage - Recent Improvements and Industrial Prospectives. (2017).
- [57] Nonobe, Y. Development of the fuel cell vehicle Mirai. *IEEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* **12**, 5–9 (2017).
- [58] Sakintuna, B., Lamaridarkrim, F. & Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 1121–1140 (2007).
- [59] Martínez-Mesa, A. & Seifert, G. Adsorption of molecular hydrogen on nanostructured surfaces. **31**, 3 (2014).
- [60] Su, D. S. & Centi, G. A perspective on carbon materials for future energy application. *J. Energy Chem.* **22**, 151–173 (2013).
- [61] Yang, S. J., Jung, H., Kim, T. & Park, C. R. Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **22**, 631–638 (2012).
- [62] Kabbour, H., Baumann, T. F., Satcher, J. H., Saulnier, A. & Ahn, C. C. Toward New Candidates for Hydrogen Storage: High-Surface-Area Carbon Aerogels. *Chem. Mater.* **18**, 6085–6087 (2006).
- [63] Furukawa, H. *et al.* Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science* **329**, 424–428 (2010).
- [64] Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K. & Lim, D.-W. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 782–835 (2012).
- [65] Latroche, M. & Percheron-Guégan, A. Hydrogen Storage Properties of Metallic Hydrides. *Ann. Chim. Sci. Matér.* **30**, 471–482 (2005).
- [66] La Versenne, L. & Bonnetot, B. Hydrogen Storage Using Borohydrides. *Ann. Chim. Sci. Matér.* **30**, 495–503 (2005).
- [67] Janot, R. Metallic Amides and Imides as New Materials for Reversible Hydrogen Storage. *Ann. Chim. Sci. Matér.* **30**, 505–517 (2005).
- [68] Bicer, Y. & Dincer, I. Comparative life cycle assessment of hydrogen, methanol and electric vehicles from well to wheel. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 3767–3777 (2017).

- [69] Gondal, I. A. & Sahir, M. H. Prospects of natural gas pipeline infrastructure in hydrogen transportation: Pipeline network for Hydrogen. *Int. J. Energy Res.* **36**, 1338–1345 (2012).
- [70] André, J., Auray, S., De Wolf, D., Memmah, M.-M. & Simonnet, A. Time development of new hydrogen transmission pipeline networks for France. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 10323–10337 (2014).
- [71] Alternative Fuels Data Center: Hydrogen Fueling Station Locations. [https://afdc.energy.gov/fuels/hydrogen\\_locations.html#/find/nearest?fuel=HY](https://afdc.energy.gov/fuels/hydrogen_locations.html#/find/nearest?fuel=HY).
- [72] Randall. Norway: Explosion at hydrogen filling station. *electrive.com* <https://www.electrive.com/2019/06/11/norway-explosion-at-fuel-cell-filling-station/> (2019).
- [73] Ricci, M., Bellaby, P. & Flynn, R. What do we know about public perceptions and acceptance of hydrogen? A critical review and new case study evidence. *Int. J. Hydrog. Energy* **33**, 5868–5880 (2008).
- [74] Grove, W. R. XXIV. *On voltaic series and the combination of gases by platinum.* *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **14**, 127–130 (1839).
- [75] Mond, L. & Langer, C. A new form of gas battery. *R. Soc.* **46**, 296–304 (1889).
- [76] Ortiz-Rivera, E. I., Reyes-Hernandez, A. L. & Febo, R. A. Understanding the history of fuel cells. in *2007 IEEE Conference on the History of Electric Power* 117–122 (IEEE, 2007). doi:10.1109/HEP.2007.4510259.
- [77] Douglas, D. L. & Liebafsky, H. A. Fuel cells: History, operation, and applications. *Phys. Today* **13**, 26–30 (1960).
- [78] Andújar, J. M. & Segura, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 2309–2322 (2009).
- [79] Falcão, D. S., Oliveira, V. B., Rangel, C. M. & Pinto, A. M. F. R. Review on micro-direct methanol fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **34**, 58–70 (2014).
- [80] Coors, W. G. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. *J. Power Sources* **118**, 150–156 (2003).
- [81] DeLuca, N. W. & Elabd, Y. A. Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: A review. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 2201–2225 (2006).
- [82] Song, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal. Today* **77**, 17–49 (2002).
- [83] Larminie, J. & Dicks, A. *Fuel cell systems explained.* (J. Wiley, 2003).
- [84] Stambouli, A. B. & Traversa, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **6**, 433–455 (2002).
- [85] Antolini, E. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Appl. Energy* **88**, 4274–4293 (2011).
- [86] Chen, L. & Yuh, C.-Y. Hardware Materials in Molten Carbonate Fuel Cell: A Review. *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* **30**, 289–295 (2017).
- [87] Yuh, C., Johnsen, R., Farooque, M. & Maru, H. Status of carbonate fuel cell materials. *J. Power Sources* **56**, 1–10 (1995).
- [88] Duan, C. *et al.* Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. *Science* **349**, 1321–1326 (2015).
- [89] Mohammad, N., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H. & Loh, K. S. A review on synthesis and characterization of solid acid materials for fuel cell applications. *J. Power Sources* **322**, 77–92 (2016).
- [90] Kuwabara, T. & Kurzweil, P. Phosphoric Acid Fuel Cells - Anodes. in *Fuel Cells* 548–556 (2009).
- [91] Sotouchi, H. & Hagiwara, A. Phosphoric Acid Fuel Cells. *Energy Carr. Convers. Syst.* **2**, 4.
- [92] Bagotsky, V. S. *Fuel Cells.* (John Wiley & Sons, Inc., 2008). doi:10.1002/9780470432204.
- [93] Liu, H. *et al.* A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **155**, 95–110 (2006).

- [94] Merle, G., Wessling, M. & Nijmeijer, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J. Membr. Sci.* **377**, 1–35 (2011).
- [95] *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells*. vol. 113 (Springer New York, 2009).
- [96] Kreuer, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem. Mater.* **8**, 610–641 (1996).
- [97] Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W. & Vorotyntsev, M. A. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta* **45**, 2403–2421 (2000).
- [98] Weber, A. Z. & Kusoglu, A. Unexplained transport resistances for low-loaded fuel-cell catalyst layers. *J Mater Chem A* **2**, 17207–17211 (2014).
- [99] Majlan, E. H., Rohendi, D., Daud, W. R. W., Husaini, T. & Haque, M. A. Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **89**, 117–134 (2018).
- [100] Fadzillah, D. M., Rosli, M. I., Talib, M. Z. M., Kamarudin, S. K. & Daud, W. R. W. Review on microstructure modelling of a gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **77**, 1001–1009 (2017).
- [101] Omrani, R. & Shabani, B. Review of gas diffusion layer for proton exchange membrane-based technologies with a focus on unitised regenerative fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 3834–3860 (2019).
- [102] Park, J., Oh, H., Ha, T., Lee, Y. I. & Min, K. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation. *Appl. Energy* **155**, 866–880 (2015).
- [103] Asri, N. F., Husaini, T., Sulong, A. B., Majlan, E. H. & Daud, W. R. W. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 9135–9148 (2017).
- [104] Taherian, R. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. *J. Power Sources* **265**, 370–390 (2014).
- [105] Wang, Y., Wang, J., Yin, B., Xu, Z. & Ding, S. State-of-the-art in bipolar of proton exchange membrane fuel cell. in (eds. Luo, X. & von Freymann, G.) 76590Q (2010). doi:10.1117/12.865209.
- [106] Karimi, S., Fraser, N., Roberts, B. & Foulkes, F. R. A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials and Fabrication Methods. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, 1–22 (2012).
- [107] Włodarczyk, R. Carbon-based materials for bipolar plates for low-temperatures PEM fuel cells — A review. *Funct. Mater. Lett.* **12**, 1930001 (2019).
- [108] Holton, O. T. & Stevenson, J. W. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platin. Met. Rev.* **57**, 259–271 (2013).
- [109] Knözinger, H. & Kochloefl, K. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005).
- [110] Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886–17892 (2004).
- [111] Sharma, S. & Pollet, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *J. Power Sources* **208**, 96–119 (2012).
- [112] Zhang, S. *et al.* A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **194**, 588–600 (2009).
- [113] Guilminot, E., Corcella, A., Charlot, F., Maillard, F. & Chatenet, M. Detection of Pt<sup>2+</sup> Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B96 (2007).
- [114] Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G. & Davenport, W. G. Platinum-Group Metals, Production, Use and Extraction Costs. in *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals* 395–409 (Elsevier, 2011). doi:10.1016/B978-0-08-096809-4.10031-0.
- [115] Loferski, P. J. *Platinum-Group Metals 2015*. (2018).
- [116] *Mineral Commodity Summaries*. (2018).

- [117] Alonso, E., Field, F. R. & Kirchain, R. E. Platinum Availability for Future Automotive Technologies. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 12986–12993 (2012).
- [118] Alonso, E., Gregory, J., Field, F. & Kirchain, R. Material Availability and the Supply Chain: Risks, Effects, and Responses. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 6649–6656 (2007).
- [119] Williamson, A. Russian PGM Stocks. *LBMA Precious Met. Conf. Lisbon* 115–120 (2003).
- [120] Robinson, Z. Sustainability of platinum production in South Africa and the dynamics of commodity pricing. *Resour. Policy* **51**, 107–114 (2017).
- [121] Stamenkovic, V. R. *et al.* Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science* **315**, 493–497 (2007).
- [122] Wang, J. X. *et al.* Oxygen Reduction on Well-Defined Core–Shell Nanocatalysts: Particle Size, Facet, and Pt Shell Thickness Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17298–17302 (2009).
- [123] Zhang, J., Vukmirovic, M. B., Xu, Y., Mavrikakis, M. & Adzic, R. R. Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2132–2135 (2005).
- [124] Kuttiyiel, K. A. *et al.* Bimetallic IrNi core platinum monolayer shell electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Energy Env. Sci* **5**, 5297–5304 (2012).
- [125] Simonsen, S. B. *et al.* Direct Observations of Oxygen-induced Platinum Nanoparticle Ripening Studied by In Situ TEM. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7968–7975 (2010).
- [126] Choi, S.-I. *et al.* Synthesis and Characterization of 9 nm Pt–Ni Octahedra with a Record High Activity of 3.3 A/mg<sub>Pt</sub> for the Oxygen Reduction Reaction. *Nano Lett.* **13**, 3420–3425 (2013).
- [127] Wang, M.-Q. *et al.* Pyrolyzed Fe–N–C Composite as an Efficient Non-precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium. *ACS Catal.* **4**, 3928–3936 (2014).
- [128] Gajda, I. *et al.* Improved power and long term performance of microbial fuel cell with Fe-N-C catalyst in air-breathing cathode. *Energy* **144**, 1073–1079 (2018).
- [129] Zitolo, A. *et al.* Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials. *Nat. Mater.* **14**, 937–942 (2015).
- [130] Othman, R., Dicks, A. L. & Zhu, Z. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 357–372 (2012).
- [131] Alt, H. Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen on metal chelates\*1. *J. Catal.* **28**, 8–19 (1973).
- [132] Franke, R., Ohms, D. & Wiesener, K. Investigation of the influence of thermal treatment on the properties of carbon materials modified by N<sub>4</sub>-chelates for the reduction of oxygen in acidic media. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **260**, 63–73 (1989).
- [133] Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L. & Zhang, J. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3167 (2011).
- [134] Alonso-Vante, N., Tributsch, H. & Solorza-Feria, O. Kinetics studies of oxygen reduction in acid medium on novel semiconducting transition metal chalcogenides. *Electrochimica Acta* **40**, 567–576 (1995).
- [135] Susac, D. *et al.* Characterization of FeS<sub>2</sub>-Based Thin Films as Model Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **111**, 18715–18723 (2007).
- [136] Ishihara, A., Ohgi, Y., Matsuzawa, K., Mitsushima, S. & Ota, K. Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* **55**, 8005–8012 (2010).
- [137] Wu, G., More, K. L., Johnston, C. M. & Zelenay, P. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science* **332**, 443–447 (2011).
- [138] Zhang, Y. *et al.* Manageable N-doped Graphene for High Performance Oxygen Reduction Reaction. *Sci. Rep.* **3**, (2013).

- [139] Rita Sulub, S., Martinez-Millan, W. & Masha, A. S. Study of the Catalytic Activity for Oxygen Reduction of Polythiophene Modified with Cobalt or Nickel. *Int J Electrochem Sci* **4**, 1015–1027 (2009).
- [140] Martinezmillan, W., Toledanothompson, T., Arriaga, L. & Smit, M. Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 694–702 (2009).
- [141] Millán, W. M. & Smit, M. A. Study of electrocatalysts for oxygen reduction based on electroconducting polymer and nickel. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 2959–2967 (2009).
- [142] Liu, H., Shi, Z., Zhang, J., Zhang, L. & Zhang, J. Ultrasonic spray pyrolyzed iron-polypyrrole mesoporous spheres for fuel cell oxygen reduction electrocatalysts. *J Mater Chem* **19**, 468–470 (2009).
- [143] Tarasevich, M. R., Yaropolov, A. I., Bogdanovskaya, V. A. & Varfolomeev, S. D. Electrocatalysis of Cathodic Oxygen Reduction by Laccase. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **6**, 393–403 (1979).
- [144] Delhaes, P. *Solides et matériaux carbonés 1*. (Lavoisier, 2009).
- [145] Perera, M. S. A. *et al.* A review of coal properties pertinent to carbon dioxide sequestration in coal seams: with special reference to Victorian brown coals. *Environ. Earth Sci.* **64**, 223–235 (2011).
- [146] Kwiecińska, B., Pusz, S. & Valentine, B. J. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. *Int. J. Coal Geol.* **211**, 103203 (2019).
- [147] Zafarzadeh, A., Sadeghi, M., Golbini-Mofrad, A. & Beirami, S. Removal of lead by activated carbon and citrus coal from drinking water. *DESALINATION WATER Treat.* **105**, 282–286 (2018).
- [148] Wang, L. *et al.* Adjusting the Porosity of Coal-Based Activated Carbons Based on a Catalytic Physical Activation Process for Gas and Liquid Adsorption. *Energy Fuels* **32**, 1255–1264 (2018).
- [149] Yuan, D. *et al.* Effects of pore structure of prepared coal-based activated carbons on CH<sub>4</sub> enrichment from low concentration gas by IAST method. *Powder Technol.* **333**, 377–384 (2018).
- [150] Rouzaud, J. N. & Oberlin, A. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon* **27**, 517–529 (1989).
- [151] Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*. (Elsevier Science, 2006).
- [152] *Carbon black: science and technology*. (Dekker, 1993).
- [153] Mazzaracchio, V. *et al.* Inside the different types of carbon black as nanomodifiers for screen-printed electrodes. *Electrochimica Acta* **317**, 673–683 (2019).
- [154] Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Summchen, L. & Roy, C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks Influence of surface chemistry. **12** (2001).
- [155] Industry Experts. *Carbon Black - A Global Market Overview*. 328 (2016).
- [156] Dumanlı, A. G. & Windle, A. H. Carbon fibres form cellulosic precursors: a review. *J. Mater. Sci.* **47**, 4236–4250 (2012).
- [157] Brasquet, C., Rousseau, B., Estrade-Szwarckopf, H. & Le Cloirec, P. Observation of activated carbon fibres with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution. *Carbon* **38**, 407–422 (2000).
- [158] Magni, S., Milani, M., Riccardi, C. & Tatti, F. FIB/SEM Characterization of Carbon-based Fibers. *Scanning* **29**, 185–195 (2007).
- [159] Yusof, N. & Ismail, A. F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **93**, 1–13 (2012).
- [160] Mauguin, C. Structure du Graphite. *Bull. Société Fr. Minéralogie* **49**, 32–61 (1926).
- [161] Lipson, H. & Stokes, A. R. The structure of graphite. *Proc. R. Soc. Ser. A* **181**, 101–105 (1943).
- [162] Pan, Z., Sun, H., Zhang, Y. & Chen, C. Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite. *Phys. Rev. Lett.* **102**, (2009).
- [163] Lonsdaleite. *Mindat.org* <https://www.mindat.org/min-2431.html>.

- [164] Olson, J. R. *et al.* Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect. *Phys. Rev. B* **47**, 14850–14856 (1993).
- [165] McSkimin, H. J. & Bond, W. L. Elastic Moduli of Diamond. *Phys. Rev.* **105**, 116–121 (1957).
- [166] Klein, C. A. Anisotropy of Young's modulus and Poisson's ratio in diamond. *Mater. Res. Bull.* **27**, 1407–1414 (1992).
- [167] Kalish, R. Doping of carbon. *Carbon* **37**, 781–785 (1999).
- [168] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
- [169] Geckeler, K. E. & Samal, S. Syntheses and properties of macromolecular fullerenes, a review. *Polym. Int.* **48**, 743–757 (1999).
- [170] Lubenets, S. V., Fomenko, L. S., Natsik, V. D. & Rusakova, A. V. Low-temperature mechanical properties of fullerites: structure, elasticity, plasticity, strength. *Low Temp. Phys.* **45**, 1–38 (2019).
- [171] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. Solid C60: a new form of carbon. *Nature* **347**, 354–358 (1990).
- [172] Singh, H. & Srivastava, M. Fullerenes: Synthesis, Separation, Characterization, Reaction Chemistry, and Applications—A Review. *Energy Sources* **17**, 615–640 (1995).
- [173] David, I. F., Ibberson, R. M., Hare, J. P. & Prassides, K. Structural Phase Transitions in the Fullerene C60. *Europhys. Lett.* **18**, 735–736 (1992).
- [174] Haluška, M., Kuzmany, H., Vybornov, M., Rogl, P. & Fejdi, P. A double-temperature-gradient technique for the growth of single-crystal fullerites from the vapor phase. *Appl. Phys. Solids Surf.* **56**, 161–167 (1993).
- [175] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [176] Dürkop, T., Getty, S. A., Cobas, E. & Fuhrer, M. S. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **4**, 35–39 (2004).
- [177] Choi, T.-Y., Poulidakos, D., Tharian, J. & Sennhauser, U. Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three- $\omega$  Method. *Nano Lett.* **6**, 1589–1593 (2006).
- [178] Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsá, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **39**, 507–514 (2001).
- [179] Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N. & Treacy, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **58**, 14013–14019 (1998).
- [180] Flahaut, E., Bacsá, R., Peigney, A. & Laurent, C. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* 1442 (2003) doi:10.1039/b301514a.
- [181] Aghabarari, B., Pourhashem, S. & Vaezi, M. R. A short review on various applications of carbon nanotubes and graphene nanosheets in different industries. 8 (2019).
- [182] Peigney, A., Garcia, F. L., Estournès, C., Weibel, A. & Laurent, C. Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites. *Carbon* **48**, 1952–1960 (2010).
- [183] Mesguich, D. *et al.* High strength-high conductivity carbon nanotube-copper wires with bimodal grain size distribution by spark plasma sintering and wire-drawing. *Scr. Mater.* **137**, 78–82 (2017).
- [184] Carponcin, D. *et al.* Discontinuity of physical properties of carbon nanotube/polymer composites at the percolation threshold. *J. Non-Cryst. Solids* **392–393**, 19–25 (2014).
- [185] Sgobba, V. & Guldi, D. M. Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. *Chem Soc Rev* **38**, 165–184 (2009).
- [186] Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [187] Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).

- [188] Bolotin, K. I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008).
- [189] Jaćimovski, S. K., Bukurov, M., Šetrajčić, J. P. & Raković, D. I. Phonon thermal conductivity of graphene. *Superlattices Microstruct.* **88**, 330–337 (2015).
- [190] Seol, J. H. *et al.* Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science* **328**, 213–216 (2010).
- [191] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **90**, 75–127 (2017).
- [192] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
- [193] Yolshina, L. A., Muradymov, R. V., Vichuzhanin, D. I. & Smirnova, E. O. Enhancement of the mechanical properties of aluminum-graphene composites. in 040093 (2016). doi:10.1063/1.4967150.
- [194] Berhanuddin, N. I. C. *et al.* Enhancement of mechanical properties of epoxy/graphene nanocomposite. *J. Phys. Conf. Ser.* **914**, 012036 (2017).
- [195] Berry, V. Impermeability of graphene and its applications. *Carbon* **62**, 1–10 (2013).
- [196] Schedin, F. *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* **6**, 652–655 (2007).
- [197] Nair, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308–1308 (2008).
- [198] Rezapour, M. R. *et al.* Graphene and Graphene Analogs toward Optical, Electronic, Spintronic, Green-Chemical, Energy-Material, Sensing, and Medical Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 24393–24406 (2017).
- [199] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35**, 52–71 (2010).
- [200] Yi, M. & Shen, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A* **3**, 11700–11715 (2015).
- [201] Amiri, A., Naraghi, M., Ahmadi, G., Soleymaniha, M. & Shanbedi, M. A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. *FlatChem* **8**, 40–71 (2018).
- [202] Abdelkader, A. M., Cooper, A. J., Dryfe, R. A. W. & Kinloch, I. A. How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. *Nanoscale* **7**, 6944–6956 (2015).
- [203] Borysiuk, J. *et al.* Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001). *J. Appl. Phys.* **105**, 023503 (2009).
- [204] Chen, X., Deng, D., Pan, X., Hu, Y. & Bao, X. N-doped graphene as an electron donor of iron catalysts for CO hydrogenation to light olefins. *Chem. Commun.* **51**, 217–220 (2015).
- [205] Yanilmaz, A. *et al.* Nitrogen doping for facile and effective modification of graphene surfaces. *RSC Adv.* **7**, 28383–28392 (2017).
- [206] Wu, G. *et al.* Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. *Nano Energy* **29**, 83–110 (2016).
- [207] Guo, D. *et al.* Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science* **351**, 361–365 (2016).
- [208] Yadav, R. & Dixit, C. K. Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2**, 141–149 (2017).
- [209] Zhang, L. & Xia, Z. Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 11170–11176 (2011).
- [210] Ewels, C. P. & Glerup, M. Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1345–1363 (2005).

- [211] Robertson, J. & Davis, C. A. Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon. *Diam. Relat. Mater.* **4**, 441–444 (1995).
- [212] Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y. & Morishita, T. Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon* **132**, 104–140 (2018).
- [213] Quílez-Bermejo, J., González-Gaitán, C., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Effect of carbonization conditions of polyaniline on its catalytic activity towards ORR. Some insights about the nature of the active sites. *Carbon* **119**, 62–71 (2017).
- [214] Pels, J. R., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Zhu, Q. & Thomas, K. M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon* **33**, 1641–1653 (1995).
- [215] Varga, T. *et al.* One step synthesis of chlorine-free Pt/Nitrogen-doped graphene composite for oxygen reduction reaction. *Carbon* **133**, 90–100 (2018).
- [216] Groves, M. N., Chan, A. S. W., Malardier-Jugroot, C. & Jugroot, M. Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping. *Chem. Phys. Lett.* **481**, 214–219 (2009).
- [217] Imran Jafri, R., Rajalakshmi, N. & Ramaprabhu, S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J. Mater. Chem.* **20**, 7114 (2010).
- [218] Chowdhury, S. R. & Maiyalagan, T. Enhanced Electro-catalytic Activity of Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide Supported PdCu Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 14808–14819 (2019).
- [219] Mageed, A. K., Dayang Radiah, A. B., Salmiaton, A., Izhar, S. & Abdul Razak, M. Nitrogen doped graphene-supported trimetallic CuNiRu nanoparticles catalyst for catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone. *J. King Saud Univ. - Sci.* **31**, 878–885 (2019).
- [220] Wang, Y. & Balbuena, P. B. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of the Oxygen Reduction Reaction on a Pt(111) Surface in the Presence of Hydrated Hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>): Direct or Series Pathway? *J. Phys. Chem. B* **109**, 14896–14907 (2005).
- [221] Shao, Y. *et al.* Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *J. Mater. Chem.* **20**, 7491 (2010).
- [222] Lyth, S. M. *et al.* Solvothermal Synthesis of Nitrogen-Containing Graphene for Electrochemical Oxygen Reduction in Acid Media. *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **10**, 29–32 (2012).
- [223] Choi, C. H., Park, S. H., Chung, M. W. & Woo, S. I. Easy and controlled synthesis of nitrogen-doped carbon. *Carbon* **55**, 98–107 (2013).
- [224] Ma, R. *et al.* Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction. *Nano Res.* **9**, 808–819 (2016).
- [225] Kiuchi, H. *et al.* Study on the oxygen adsorption property of nitrogen-containing metal-free carbon-based cathode catalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* **82**, 291–295 (2012).
- [226] Geng, D. *et al.* High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy Environ. Sci.* **4**, 760 (2011).
- [227] Zheng, B., Wang, J., Wang, F.-B. & Xia, X.-H. Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction. *Electrochem. Commun.* **28**, 24–26 (2013).
- [228] Yan, P. *et al.* The promotion effects of graphitic and pyridinic N combinational doping on graphene for ORR. *Appl. Surf. Sci.* **445**, 398–403 (2018).
- [229] Lai, L. *et al.* Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7936 (2012).
- [230] Florent, M., Wallace, R. & Bandosz, T. J. Oxygen Electroreduction on Nanoporous Carbons: Textural Features vs Nitrogen and Boron Catalytic Centers. *ChemCatChem* **11**, 851–860 (2019).
- [231] Jiang, Y. *et al.* Significant Contribution of Intrinsic Carbon Defects to Oxygen Reduction Activity. *ACS Catal.* **5**, 6707–6712 (2015).

- [232] Ikeda, T. *et al.* Carbon Alloy Catalysts: Active Sites for Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14706–14709 (2008).
- [233] Park, S. *et al.* Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nat. Commun.* **3**, (2012).
- [234] Park, S. *et al.* Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Lett.* **9**, 1593–1597 (2009).
- [235] Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **45**, 1558–1565 (2007).
- [236] Shul'ga, Yu. M., Kabachkov, E. N., Baskakov, S. A. & Baskakova, Yu. V. Doping Graphene Oxide Aerogel with Nitrogen during Reduction with Hydrazine and Low Temperature Annealing in Air. *Russ. J. Phys. Chem. A* **93**, 296–300 (2019).
- [237] Ishizaki, T., Chiba, S., Kaneko, Y. & Panomsuwan, G. Electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction of oxygen-containing nanocarbon synthesized by solution plasma. *J. Mater. Chem. A* **2**, 10589 (2014).
- [238] Zhu, Y.-P., Ran, J. & Qiao, S.-Z. Scalable Self-Supported Graphene Foam for High-Performance Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 41980–41987 (2017).
- [239] Panomsuwan, G., Saito, N. & Ishizaki, T. Simple one-step synthesis of fluorine-doped carbon nanoparticles as potential alternative metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A* **3**, 9972–9981 (2015).
- [240] Wong, C. H. A., Sofer, Z., Klímová, K. & Pumera, M. Microwave Exfoliation of Graphite Oxides in H<sub>2</sub>S Plasma for the Synthesis of Sulfur-Doped Graphenes as Oxygen Reduction Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 31849–31855 (2016).
- [241] Panomsuwan, G., Saito, N. & Ishizaki, T. Electrocatalytic oxygen reduction activity of boron-doped carbon nanoparticles synthesized via solution plasma process. *Electrochem. Commun.* **59**, 81–85 (2015).
- [242] Yu, F. *et al.* A Review on the Promising Plasma-Assisted Preparation of Electrocatalysts. *Nanomaterials* **9**, 1436 (2019).
- [243] Li, D. *et al.* Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation. *Carbon* **115**, 649–658 (2017).
- [244] Li, X. *et al.* Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **13**, 822–825 (2011).
- [245] Wang, X. *et al.* N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science* **324**, 768–771 (2009).
- [246] Rahsepar, M., Nobakht, M. R., Kim, H. & Pakshir, M. Facile enhancement of the active catalytic sites of N-doped graphene as a high performance metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Appl. Surf. Sci.* **447**, 182–190 (2018).
- [247] Chernyak, S. A. *et al.* Jellyfish-like few-layer graphene nanoflakes: Synthesis, oxidation, and hydrothermal N-doping. *Appl. Surf. Sci.* **439**, 371–373 (2018).
- [248] Qu, L., Liu, Y., Baek, J.-B. & Dai, L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano* **4**, 1321–1326 (2010).
- [249] Wei, D. *et al.* Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* **9**, 1752–1758 (2009).
- [250] Belz, T. *et al.* On the production of different carbon forms by electric arc graphite evaporation. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **101**, 712–725 (1997).
- [251] Droppa, R., Hammer, P., Carvalho, A. C. M., dos Santos, M. C. & Alvarez, F. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. *J. Non-Cryst. Solids* **299–302**, 874–879 (2002).
- [252] Panchakarla, L. S. *et al.* Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Adv. Mater.* NA-NA (2009) doi:10.1002/adma.200901285.

- [253] Choucair, M., Thordarson, P. & Stride, J. A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 30–33 (2009).
- [254] Deng, D. *et al.* Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis. *Chem. Mater.* **23**, 1188–1193 (2011).
- [255] Erkey, C. Fundamental Aspects of Supercritical Fluids. in *Supercritical Fluid Science and Technology* vol. 1 11–19 (Elsevier, 2011).
- [256] Sasikala, S. P. *et al.* High Yield Synthesis of Aspect Ratio Controlled Graphenic Materials from Anthracite Coal in Supercritical Fluids. *ACS Nano* **10**, 5293–5303 (2016).
- [257] Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Reverón, H., Garrabos, Y. & Cansell, F. Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *J. Supercrit. Fluids* **38**, 242–251 (2006).
- [258] Sasikala, S. P., Poulin, P. & Aymonier, C. Advances in Subcritical Hydro-/Solvothermal Processing of Graphene Materials. *Adv. Mater.* **29**, 1605473 (2017).
- [259] Pu, N.-W., Wang, C.-A., Sung, Y., Liu, Y.-M. & Ger, M.-D. Production of few-layer graphene by supercritical CO<sub>2</sub> exfoliation of graphite. *Mater. Lett.* **63**, 1987–1989 (2009).
- [260] Rangappa, D. *et al.* Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good-Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation. *Chem. - Eur. J.* **16**, 6488–6494 (2010).
- [261] Baldino, L. *et al.* Formation of Cellulose Acetate–Graphene Oxide Nanocomposites by Supercritical CO<sub>2</sub> Assisted Phase Inversion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 8147–8156 (2015).
- [262] Yang, J., Wu, M., Chen, F., Fei, Z. & Zhong, M. Preparation, characterization, and supercritical carbon dioxide foaming of polystyrene/graphene oxide composites. *J. Supercrit. Fluids* **56**, 201–207 (2011).
- [263] Wu, X. *et al.* High-rate capacitive performance of graphene aerogel with a superhigh C/O molar ratio. *J. Mater. Chem.* **22**, 23186 (2012).
- [264] Zhang, X. *et al.* Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *J. Mater. Chem.* **21**, 6494 (2011).
- [265] Mase, K. *et al.* Formation and mechanism of ultrahigh density platinum nanoparticles on vertically grown graphene sheets by metal-organic chemical supercritical fluid deposition. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 193108 (2011).
- [266] Kuang, Q. *et al.* Low temperature solvothermal synthesis of crumpled carbon nanosheets. *Carbon* **42**, 1737–1741 (2004).
- [267] Eftekhari, A. & Jafarkhani, P. Curly Graphene with Specious Interlayers Displaying Superior Capacity for Hydrogen Storage. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25845–25851 (2013).
- [268] Speyer, L. *et al.* Multi-scale characterization of graphenic materials synthesized by a solvothermal-based process: Influence of the thermal treatment. *Solid State Sci.* **50**, 42–51 (2015).
- [269] Speyer, L. Elaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques. (Université de Lorraine, 2016).
- [270] Speyer, L., Fontana, S., Ploneis, S. & Hérol, C. Influence of the precursor alcohol on the adsorptive properties of graphene foams elaborated by a solvothermal-based process. *Microporous Mesoporous Mater.* **243**, 254–262 (2017).



---

## Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

---

# I. Synthèse des matériaux graphéniques dopés à l'azote

## I.1. Réaction solvothermale

Les réactions solvothermales réalisées dans le cadre de cette thèse s'appuient sur les précédents travaux de Speyer *et al.* [1] portant sur la synthèse de mousses graphéniques non-dopées. Le réacteur utilisé pour les réactions solvothermales est de type autoclave Parr® de volume interne 0,5 L, équipé d'un manomètre haute-pression, d'une vanne d'entrée et d'éjection de gaz, d'une soupape de sécurité comportant un disque de rupture en Inconel (supportant jusqu'à 400 bar) et d'une entrée permettant de placer un thermocouple pour réguler la température interne. La figure II-1 regroupe une photo et des schémas du réacteur solvothermal.

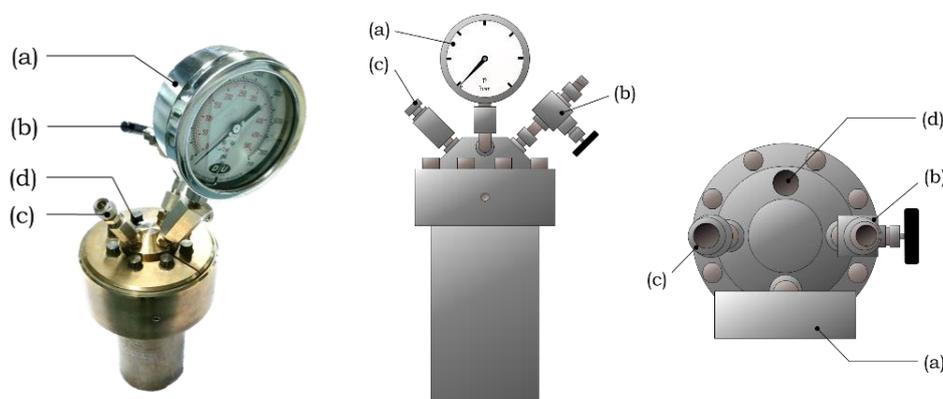


Figure II-1 : Réacteur solvothermal avec (a) manomètre haute-pression ; (b) vanne entrée/sortie de gaz ; (c) soupape de sécurité ; (d) entrée thermocouple

Dans ce travail de thèse, plusieurs réactifs ou mélanges de réactifs ont été utilisés dans des conditions expérimentales diverses, la description du procédé s'intéressera ainsi à donner les informations générales concernant une réaction solvothermale typique. L'exemple pris ici concernera une réaction utilisant un mélange de cyclohexanol et d'éthanolamine. Les réactions solvothermales utilisant toujours du sodium métallique, les manipulations se déroulent en sac à gants sous atmosphère inerte ( $N_2$ , Air Liquide, Alphagaz 2). Par souci de propreté de l'atmosphère du sac à gants, les outils utilisés ainsi que le réacteur solvothermal sont stockés dans des étuves à 100 °C et 50 °C respectivement, de manière à limiter l'humidité apportée lors de leur introduction dans le sac à gants. Avant toute manipulations, le sac à gants contenant les outils est purgé cinq fois à l'azote. Le sodium est reçu sous forme de morceaux cylindriques stockés dans de l'huile minérale. Avant son utilisation, celui-ci est nettoyé avec de l'éther de pétrole, coupé en morceaux d'environ 2 cm de côté et conservé dans une ampoule sous azote.

Pour une réaction solvothermale typique, un mélange équimolaire de 0,1 mole (10,4 mL) de cyclohexanol (Sigma Aldrich, 99%) et 0,1 mole (6,0 mL) d'éthanolamine (Aldrich Chemistry, >99,5%) est introduit dans le réacteur solvothermal et mis en contact avec une quantité de 0,26 mole

(5,98 g) de sodium (Merck Millipore). Il est important de noter que les morceaux de sodium doivent être grattés avant leur incorporation dans le réacteur pour éliminer au maximum la couche de passivation qui se forme même sous atmosphère protectrice. Le réacteur est tout d'abord fermé à la main, l'étanchéité étant assurée par un joint en Papyex<sup>®</sup>, puis sorti du sac à gants et placé dans un étau pour compléter le serrage à l'aide d'une clé dynamométrique. Une contrepression de 70 bar d'azote (Air Liquide, Alphagaz 2) est injectée dans le réacteur puis celui-ci est placé dans un four tubulaire vertical (contrôleur Equilabo). La réaction se déroule à 350 °C pendant 72 h à compter du moment où le réacteur atteint cette température. La pression interne augmente jusqu'à atteindre 200 bar. Une fois la durée écoulée, le four est éteint et le réacteur est laissé à refroidir naturellement jusqu'à la température ambiante.

Le produit solvothérmal étant sensible à l'air, la récupération de ce dernier se déroule à nouveau en sac à gants sous atmosphère d'azote. Le produit de la réaction solvothérmale se présente sous la forme d'une solide plus ou moins pulvérulent, d'aspect brun foncé à noir, conservée dans un flacon fermé hermétiquement, puis sécurisé à l'aide de Parafilm<sup>®</sup>. Toute manipulation subséquente de ce produit est réalisée en sac à gants.

## I.2. Pyrolyse

Un traitement thermique de pyrolyse permet de convertir le produit solvothérmal, riche en carbone, en matériau graphénique plus ordonné. Environ 5 g de produit solvothérmal sont introduits en sac à gants dans un creuset en Inconel<sup>®</sup>, en argent ou en carbone vitreux, qui est ensuite sorti du sac et rapidement inséré dans un four tubulaire vertical (contrôleur Jumo dTRON16), préalablement purgé 15 min sous flux d'azote (Air Liquide, Alphagaz 1).

Le produit solvothérmal est pyrolysé à une température donnée (entre 750 °C et 900 °C) pendant une durée fixée (entre 4 et 8 h) sous un flux d'azote constant (500 mL.min<sup>-1</sup>), de manière à éviter au maximum la combustion de la phase carbonée et à évacuer les gaz de pyrolyse. L'ensemble est ensuite laissé à refroidir dans le four jusqu'à température ambiante, toujours sous flux d'azote. Le produit de pyrolyse consiste en une poudre noire grisâtre, pouvant présenter des cristaux blancs de carbonate de sodium ou d'hydroxyde de sodium. De plus, en raison du point froid induit par la circulation d'eau protégeant le joint du four, les vapeurs de sodium produites pendant la pyrolyse se condensent sur les parois du four et créent un dépôt pulvérulent se passivant rapidement lors de l'ouverture du réacteur. Le montage du four est présenté sur la figure II-2.

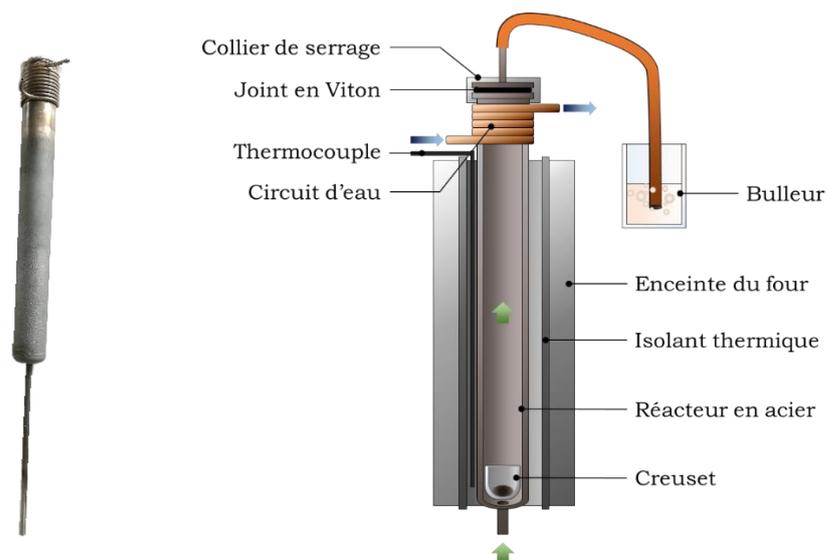


Figure II-2 : Four tubulaire vertical pour la pyrolyse sous flux d'azote

### I.3. Lavage

De manière à éliminer les impuretés contenues dans le produit de pyrolyse, principalement des composés du sodium et quelques particules métalliques issues du creuset de pyrolyse, une étape de lavage est nécessaire. Le produit de pyrolyse est tout d'abord broyé dans un mortier, dispersé dans 200 mL d'eau distillée et placé dans un bain à ultrasons pendant 10 min. Cette étape permet de dissoudre en grande partie les cristaux de soude et de carbonate de sodium présents dans l'échantillon. La dispersion est ensuite lavée sur Büchner avec 1 L d'acide chlorhydrique ( $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 1 L d'eau distillée, en alternant des portions de 250 mL. Une portion supplémentaire de 250 mL d'eau distillée conclut le lavage. Le solide est séché en étuve à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant un minimum de 24 h puis récupéré et stocké dans un pilulier.

## II. Techniques de caractérisation des matériaux

### II.1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) repose sur l'analyse de la matière par l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon d'épaisseur submicronique. Les effets d'une telle interaction engendrent divers phénomènes dont la diffraction des électrons, l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés, l'émission d'électrons Auger ou encore l'émission de photons X. En fonction des détecteurs présents sur le microscope et le type de rayonnement analysé, de nombreuses informations relatives à l'épaisseur, la densité, la nature chimique et la cristallinité, sont accessibles.

Lors du fonctionnement du microscope, une partie des électrons incidents sont transmis sans déviation à travers l'échantillon alors qu'une autre partie se retrouve déviée du fait des phénomènes de diffraction et des diffusions élastiques à proximité des atomes de numéro atomique élevé. Un

diaphragme de contraste inséré dans le plan focal image de la lentille objectif du microscope, permet de sélectionner une certaine partie du faisceau transmis, menant à des contrastes différents.

Dans le cas où le diaphragme de contraste ne laisse passer que le faisceau transmis en ligne droite, l'imagerie est dite en champ clair (en l'absence d'échantillon, tous les électrons sont transmis en ligne droite et l'image apparaît claire). Le contraste est principalement lié à l'absorption du rayonnement électronique par l'échantillon. Plus l'épaisseur de l'échantillon traversé est grande, plus les électrons seront absorbés et plus l'échantillon apparaîtra foncé. De plus, les éléments de numéro atomique élevé apparaîtront sombres du fait de la diffusion élastique des électrons, de même que les parties de l'échantillon en condition de diffraction. L'imagerie en champ clair permet ainsi un contraste d'épaisseur, de densité, chimique et cristallographique.

Si le diaphragme de contraste est inséré de manière à laisser passer uniquement un faisceau d'électrons déviés avec un certain angle, l'imagerie est dite en champ sombre (en l'absence d'échantillon, tous les électrons sont transmis en ligne droite et donc arrêtés, l'image apparaît sombre). Ce type d'imagerie permet de mettre en évidence les atomes les plus lourds en clair, ainsi que certaines orientations cristallographiques en fonction de la position du diaphragme de contraste. La figure II-3 illustre les principes d'imagerie en champ clair et sombre.

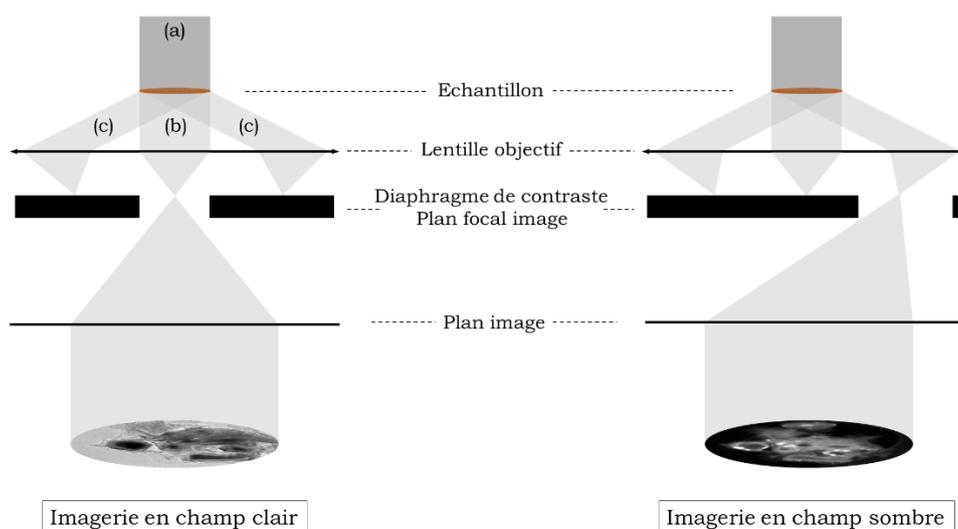


Figure II-3 : Schéma de principe de l'imagerie en champ clair et en champ sombre avec (a) faisceau incident ; (b) faisceau transmis direct ; (c) faisceaux transmis déviés

Au-delà de l'imagerie, le microscope peut être utilisé en mode diffraction électronique en sélection d'aire (SAED ; *Selected Area Electron Diffraction*). A la différence des techniques de diffraction des rayons X, la diffraction électronique permet d'obtenir des clichés de diffraction à une échelle micro ou nanométrique, en corrélation avec l'image observée. Techniquement, il suffit de modifier la tension dans les bobines magnétiques du microscope pour observer non plus le plan image de la lentille objectif (où se forme l'image de l'objet) mais le plan focal de la lentille objectif. Il est ainsi possible d'enregistrer des clichés de diffraction, caractéristiques de l'ordre à plus ou moins grande échelle dans l'échantillon, permettant de déterminer les distances séparant les différents plans

atomiques dans la zone concernée. Trois types de clichés peuvent-être obtenus : (i) des anneaux diffus, caractéristiques d'un échantillon amorphe pouvant présenter un ordre très local ; (ii) des anneaux bien définis, caractéristiques d'un matériau polycristallin ; (iii) des tâches de diffraction, caractéristiques d'un domaine monocristallin.

Des analyses chimiques locales (taille de sonde nanométrique) peuvent être menées si le microscope est équipé d'un détecteur adapté. La spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) permet d'étudier le rayonnement X produit par la désexcitation des atomes ionisés par le passage du faisceau d'électrons. Ce rayonnement est caractéristique de l'atome qui l'émet et permet ainsi de réaliser des analyses élémentaires. Les informations obtenues sont qualitatives, mais peuvent devenir quantitatives en couplant les résultats à des échantillons de référence de composition connue.

Pour ces travaux de thèse, les observations en MET ont été réalisées sur un microscope Philips® CM-200 équipé d'un canon à électrons à émission thermoïonique avec une pointe en hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>) fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Le microscope est également équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDAX) permettant l'analyse chimique.

Les échantillons sont dispersés dans de l'éthanol absolu puis passés dans un bain à ultrasons pendant 10 min. Une à deux gouttes de la suspension ainsi obtenue sont déposées sur des grilles de microscopie en cuivre, recouvertes d'un film de carbone amorphe troué. Ces grilles particulières (Electron Microscopy Sciences, Holey Carbon – Cu, 200 mesh) permettent d'obtenir un contraste plus important lors de l'observation de matériaux constitués d'atomes de numéro atomique faible (comme le carbone), en observant préférentiellement les particules situées au-dessus d'un trou. Après quelques secondes de séchage, les grilles sont placées sur un porte échantillon simple tilt puis insérées dans le microscope.

## II.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur l'étude de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et sous une atmosphère donnée. Des phénomènes de désorption, de décomposition ou de formation d'espèces peuvent intervenir à certaines températures et leur analyse permet d'étudier la stabilité et la pureté d'un échantillon, ainsi que d'apporter d'éventuelles informations concernant les différentes phases constitutives.

Les mesures ATG ont été réalisées sur une thermobalance Setsys Evolution 1750 Setaram®, sous flux d'air sec reconstitué (Air Liquide, Alphagaz 1) de 20 mL.min<sup>-1</sup>. L'incertitude sur la masse mesurée est de l'ordre de 0,1 %, soit environ 10<sup>-3</sup> mg.

Les mesures sont effectuées sur environ 3 mg d'échantillon, celui-ci étant placé dans un creuset en platine, inerte dans les conditions d'opération. Le programme de chauffe est donné dans la figure II-4. L'échantillon est balayé par de l'air sec pendant 1 h à 20 °C avant d'être chauffé jusqu'à

1000 °C avec une rampe de montée en température de 3 °C.min<sup>-1</sup>. Une fois le pic de température atteint, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

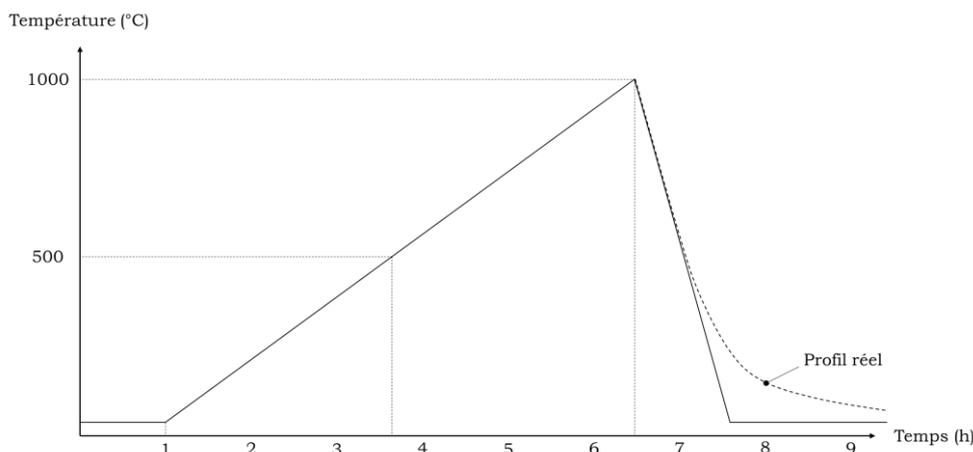


Figure II-4 : Programme de chauffe d'une mesure d'analyse thermogravimétrique

Les mesures ATG permettent d'obtenir des informations concernant le nombre de phases présentes dans un échantillon, la cristallinité du réseau carboné et le taux d'impuretés dans l'échantillon. Généralement, dans le cas de matériaux carbonés étudiés, la combustion débute autour de 400 °C et s'achève autour de 600 °C. Plus la cristallinité du réseau carboné est élevée, plus la combustion intervient à des températures élevées, proches de 600 °C. Au contraire, le carbone amorphe est généralement très réactif et souvent considéré comme étant la première phase capable de s'oxyder, notamment si cette fraction est en surface [2], entraînant des températures de combustion plus basses, proches de 400 °C. Par ailleurs, des travaux ont montré que la présence de composés du sodium piégés dans un réseau carboné, réduisait la température de début de combustion du carbone [3]. Ainsi, la température de combustion ne peut pas être attribuée à un seul phénomène, les interprétations devant tenir compte de deux paramètres antagonistes.

Le nombre ainsi que la largeur des pics de combustion observés sur la courbe dérivée du thermogramme enregistré sont des indices sur le nombre de phases présentes dans l'échantillon. Comme explicité précédemment, différentes phases carbonées, selon leur degré de cristallinité ou leur pureté notamment, sont susceptibles d'avoir différentes températures de combustion. Plus la largeur d'un pic augmente, plus le nombre de fractions carbonées qui le constituent est important. Il est ainsi possible d'avoir une information macroscopique de l'homogénéité d'un échantillon. La déconvolution des pics d'ATG est peu courante, ce qui est principalement dû au fait qu'il est difficile d'attribuer chaque contribution à une fraction carbonée. Le nombre de contributions nécessaires à l'interprétation d'un pic est également dépendant de la vitesse de montée en température, plus celle-ci est élevée, plus le nombre de contributions augmentent dû à des phénomènes de recouvrement des réactions d'oxydation et de combustion [2].

A une température de 1000 °C, la combustion des phases carbonées est totale. Cependant, un résidu solide peut être observé, correspondant à quelques pourcents (< 5 wt.%) de la masse initialement

introduite. Cette fraction solide correspond à des impuretés pouvant provenir soit de composés du sodium soit de particules métalliques issues du creuset de pyrolyse (Fe, Ni), piégées dans le réseau carboné et qui n'ont pas été éliminées pendant l'étape de lavage.

### II.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique puissante, largement employée dans de nombreux domaines de la science des matériaux et couramment utilisée pour l'identification de phases cristallines. Cette méthode d'analyse repose sur les interactions entre la matière et un faisceau de rayons X. A la différence du rayonnement visible, de longueur d'onde de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, les rayons X possèdent une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström, similaire aux distances interatomiques et entre les plans cristallins. De ce fait, un rayonnement de photons X va permettre, après sa réflexion par un échantillon, l'apparition de phénomènes d'interférences constructive et destructive mesurables, dépendants de l'angle  $\theta$  entre le faisceau incident et le plan atomique diffractant, de la nature du cristal ainsi que des phases cristallines en présence. Le principe de DRX est illustré par la figure II-5.

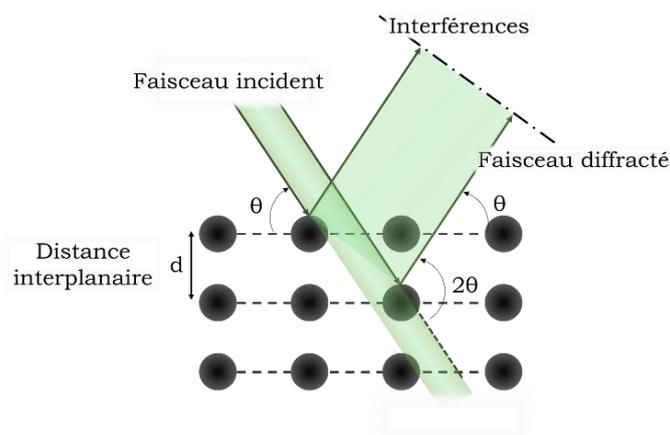


Figure II-5 : Représentation schématique d'une analyse par diffraction des rayons X mettant en évidence les angles d'intérêt

Les mesures de DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker<sup>®</sup> D8 Advance, monté en configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  et équipé d'un détecteur Lynxeye. Le faisceau de rayons X, de longueur d'onde  $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ , provient d'une anticathode en molybdène. Cette radiation particulière, par comparaison au rayonnement  $K\alpha$  du cuivre, est suffisamment pénétrante pour permettre l'analyse d'échantillons en capillaires.

L'échantillon est introduit dans un capillaire en verre de Lindemann de diamètre 1,5 mm, sous atmosphère ambiante pour les matériaux pyrolysés mais en sac à gants pour les produits issus des réactions solvothermales. Au moyen d'une cire thermoplastique, le capillaire est fixé à une tête goniométrique permettant une rotation de l'échantillon sur lui-même, limitant le phénomène d'orientation préférentielle. La plage angulaire mesurée en  $2\theta$  s'étend de  $5^\circ$  à  $50^\circ$  et la vitesse de rotation du capillaire est fixée à 10 tours par minute. Les matériaux caractérisés diffractant assez peu les rayons X, les mesures sont effectuées sur une série de 19 cycles de 1h15, la sommation de

ces cycles permettant d'augmenter le rapport signal/bruit. L'identification des phases cristallines en présence et le traitement des diffractogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel Diffrac.Eva.

## II.4. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique analytique reposant sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'émission d'électrons sous l'action d'un rayonnement. Lorsque la surface d'un matériau est bombardée par un faisceau de rayons X, si l'énergie  $h\nu$  apportée par les photons X est supérieure ou égale à l'énergie de liaison d'un électron à son noyau  $E_L$ , alors l'atome est ionisé et l'électron est éjecté avec une énergie cinétique  $E_C$ . Dans le cas où le rayonnement de photons X est monochromatique (énergie  $h\nu$  constante), il est possible de définir une relation entre l'énergie incidente  $h\nu$ , l'énergie de liaison d'un électron et l'énergie cinétique de l'électron émis :

$$h\nu = E_L + E_C \quad (\text{II-1})$$

avec  $h$  la constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s) et  $\nu$  la fréquence du rayonnement incident ( $s^{-1}$ ). Ainsi, le spectre en énergie cinétique présente des pics caractéristiques de l'élément sondé ainsi que de la couche électronique d'origine de l'électron émis. La désexcitation des atomes ionisés passe par le transfert d'un électron des couches de valence vers la couche de cœur partiellement vide, accompagné de l'émission d'un photon d'énergie égale à la différence énergétique entre les deux niveaux de liaison. Ce photon n'est pas détecté par XPS. Cependant, dans certains cas, le photon émis possède une énergie suffisante qui, lors de son absorption par un électron des couches externes, provoque l'éjection d'un second électron, nommé électron Auger, détectable par XPS.

Le plus souvent, la source d'émission est un tube à rayons X possédant une anode en aluminium ( $\text{Al } K_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ ) ou en magnésium ( $\text{Mg } K_\alpha = 1253,6 \text{ eV}$ ), d'énergie assez élevée pour exciter la plupart des éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium qui ne possèdent que des électrons de valence. La chambre d'analyse est maintenue sous ultravide pour garantir un libre parcours moyen des électrons élevé.

La taille de sonde est généralement inférieure au  $\text{mm}^2$ , la poire d'interaction pénétrant dans le matériau jusqu'aux alentours de 5-10 nm. L'analyse par XPS permet ainsi de sonder l'extrême surface d'un échantillon, et ce d'autant plus que le porte échantillon peut être pivoté pour limiter encore l'épaisseur sondée. Il est toutefois nécessaire de tenir compte lors de l'interprétation des résultats des phénomènes de pollution de surface lors du passage de l'échantillon à l'air, la surface se retrouvant potentiellement enrichie en oxygène et carbone amorphe. L'XPS possède l'avantage majeur de pouvoir discriminer les atomes de nature identique mais dans un environnement chimique différent. Il est ainsi possible de séparer les contributions de différentes fonctions par déconvolution du signal. Un exemple de déconvolution du pic N 1s est donné dans la figure II-6.

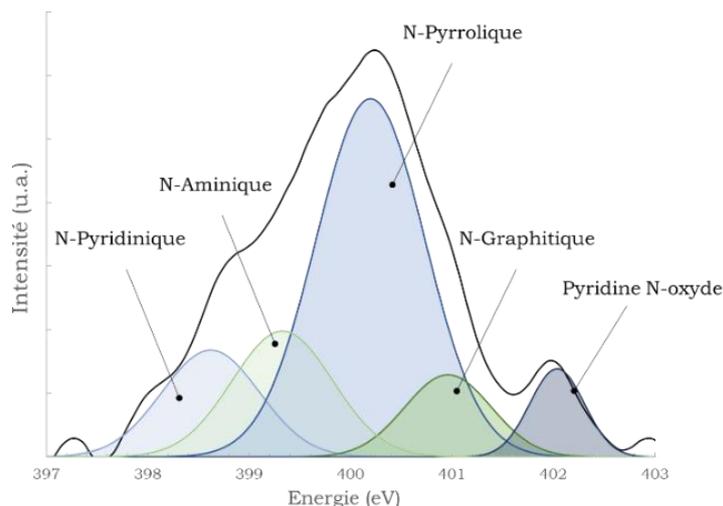


Figure II-6 : Exemple de déconvolution d'un pic N 1s en cinq contributions

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Kratos Axis Ultra DLD, utilisant une source d'émission des photons X avec une anode en aluminium. Le pic lié aux liaisons C-C et C-H est pris en tant que référence à une énergie de 284,6 eV. La surface analysée est de l'ordre de 700x300  $\mu\text{m}^2$  pour une profondeur de 5-10 nm. La déconvolution des pics N 1s, C 1s et O 1s a été réalisée par des calculs d'optimisation sur Excel, avec des contributions sous forme de gaussienne (cf. Annexe 1). L'interprétation des résultats s'appuie sur le croisement des analyses de plusieurs publications pour les pics N1s [4-11], C1s [12, 13] et O1s [14]. Les gammes d'énergies attribuées à chaque fonction sont regroupées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Gammes d'énergie associées aux fonctions présentes sur les spectres XPS pour les pics N 1s, C 1s et O 1s

|                 | Fonction                              | Gamme d'énergie (eV) |
|-----------------|---------------------------------------|----------------------|
| <b>Pic N 1s</b> | Nitrure et imine aromatique           | [395,3 - 396,7]      |
|                 | N-pyridinique                         | [398,0 - 399,0]      |
|                 | N-aminique                            | [399,0 - 399,9]      |
|                 | N-pyrrolique                          | [399,6 - 400,4]      |
|                 | N-graphitique                         | [400,9 - 401,5]      |
|                 | Pyridine N-oxyde                      | [402,0 - 403,0]      |
|                 | N-oxyde                               | [404,3 - 405,6]      |
|                 | Fonction                              | Gamme d'énergie (eV) |
| <b>Pic C 1s</b> | C-C, C-H                              | [284,6]              |
|                 | Hydroxyles, éthers                    | [286,1 - 287,0]      |
|                 | Carbonyles, quinones                  | [287,5 - 288,1]      |
|                 | Carboxyles, lactones, lactols         | [289,1 - 290,0]      |
|                 | Plasmon de surface                    | [291,2 - 292,1]      |
|                 | Pic satellite, système conjugué $\pi$ | [290,8]              |

|         | Fonction                       | Gamme d'énergie (eV) |
|---------|--------------------------------|----------------------|
| Pic O1s | Hydroxyles, éthers             | [531,2 - 531,6]      |
|         | Carbonyles, quinones           | [532,2 - 533,4]      |
|         | O chimisorbé, H <sub>2</sub> O | [534,6 - 535,4]      |

## II.5. Spectroscopie Raman

### II.5.1. Généralités sur la spectroscopie Raman

Les interactions entre la matière et les photons issus d'un faisceau laser, peuvent être de deux natures. Les photons incidents peuvent être réémis, sans perte d'énergie, à la suite de chocs élastiques. Les photons peuvent également transférer une partie de leur énergie à la matière et provoquer la mise en vibration de liaisons chimiques, à la suite de chocs inélastiques. Dans ce cas, l'énergie du faisceau réémis est moindre que celle du faisceau incident, et le décalage en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) entre ces deux rayons peut être mesuré par spectroscopie Raman. Les liaisons mises en vibration le font à des fréquences caractéristiques de leur nature, de l'arrangement structural, de la cristallinité et de la nature chimique des atomes impliqués ou encore du dopage.

### II.5.2. Spectroscopie Raman et matériaux carbonés

La spectroscopie Raman est couramment employée pour la caractérisation de matériaux carbonés depuis plus de 50 ans, notamment pour les matériaux tels que les systèmes nanographitiques, le graphène, les nanotubes de carbone, le graphite pyrolytique, etc [15]. La spectroscopie Raman des matériaux carbonés  $\text{sp}^2$  fournit des informations vibrationnelles, cristallographiques mais aussi sur les propriétés physiques en lien avec les électrons ou les phonons. Il est important de noter que, dans le cas où un décalage Raman est combiné avec un phénomène d'absorption optique vers un état excité (ou une émission à partir d'un état excité), l'intensité Raman résultante peut être amplifiée jusqu'à plus de 1000 fois. Le gap énergétique nul au niveau de Fermi du graphène implique que cet effet de résonance est toujours actif dans ce cas, peu importe l'énergie du faisceau laser. L'effet de résonance permet notamment l'observation du signal d'un monofeuillet de graphène ou d'un nanotube de carbone monoparoi [16].

Les structures cristallines anisotropes telles que celles du graphite ou du graphène, présentent des pics caractéristiques (nommés bandes) dont les intensités, les positions et les largeurs à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) peuvent être reliées à la qualité structurale ou encore à l'ordre d'empilement du matériau. La figure II-7 montre un exemple de déconvolution d'un spectre de matériau graphénique issu de ce travail de thèse, mettant en évidence les principales bandes qui seront détaillées dans les paragraphes suivants.

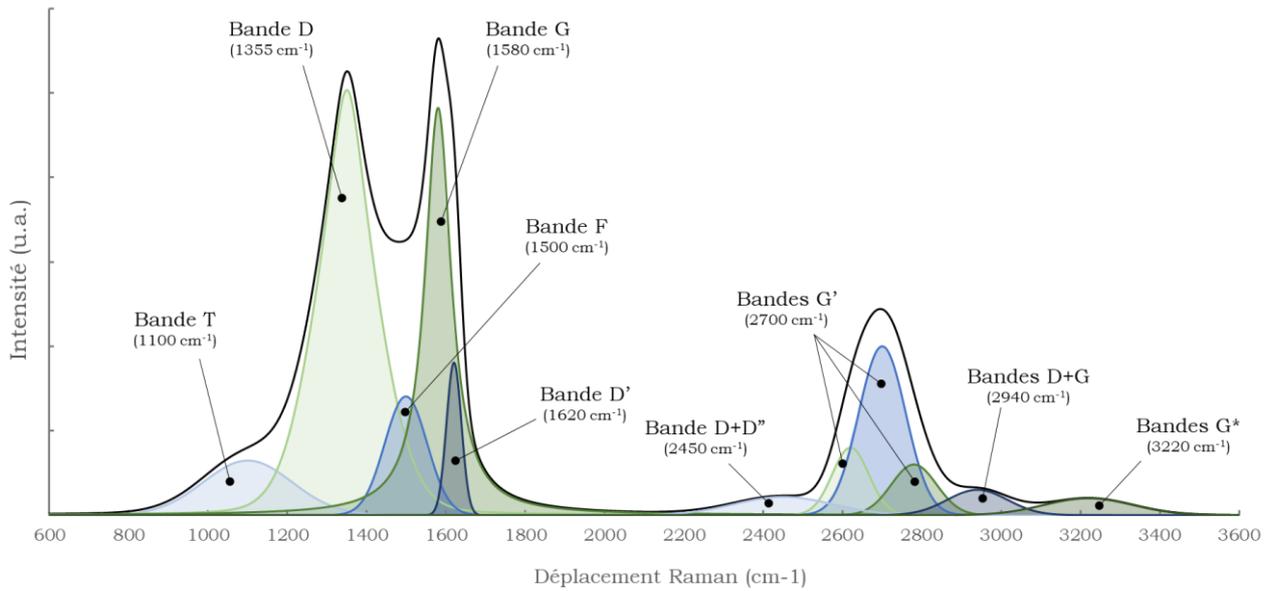


Figure II-7 : Spectre Raman d'un matériau graphénique dopé à l'azote mettant en évidence les principale bandes d'intérêts

○ Bande D :

La bande de vibration D est liée à un mode de vibration de respiration des cycles à six carbones, reporté dans la figure II-8 (a). Cette bande apparaît autour de  $1350\text{ cm}^{-1}$  pour une énergie de faisceau de 2,414 eV, ce décalage variant linéairement avec l'énergie du faisceau incident ( $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ ) [17].

Cette bande n'est active qu'en présence de défauts dans la structure  $\text{sp}^2$  et son intensité varie avec la proportion de défauts [18]. La bande D peut être liée à la présence de joints de grains, de bords de particules en arrangement armchair (la bande étant absente quand la structure atomique du bord de feuillet suit un arrangement zigzag [19]) ou encore de liaisons C-H qui brisent la régularité du réseau C=C.

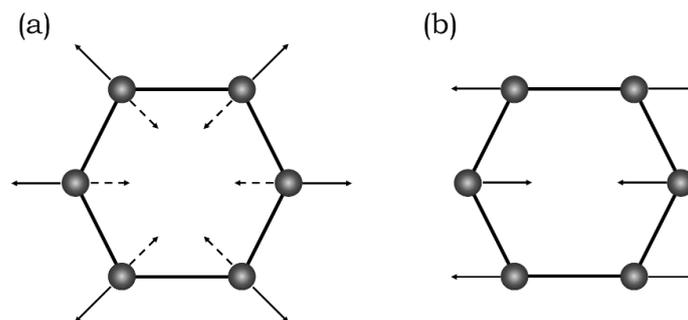


Figure II-8 : Mode de vibration (a) de respiration (bande D) ; (b) dans le plan (bande G) (adapté de [20])

○ Bande G :

La bande de vibration G traduit le mode de vibration des atomes de carbone dans le plan de graphène (cf. figure II-8 (b)). Ce mode est toujours actif et la bande résultante se situe vers  $1580\text{ cm}^{-1}$ , indépendamment de l'énergie du faisceau laser incident.

Tuinstra et Koenig [21] ont observé que le rapport d'intensité entre les bandes D et G, noté  $I_D/I_G$ , était inversement proportionnel à la taille des cristallites sondées, notée  $L_a$ , en s'appuyant sur des résultats obtenus par DRX. Knight et White ont par la suite proposé une équation empirique reliant les deux grandeurs, dans le cas d'un faisceau incident d'énergie  $E = 2,41$  eV. Cançado *et al.* [15] ont généralisé cette équation pour n'importe quelle énergie selon la forme suivante :

$$L_a = \left( \frac{560}{E_i^4} \right) \times \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (\text{II-2})$$

avec  $L_a$ , la taille des cristallites (nm) et  $E_i$ , l'énergie du faisceau laser incident (eV).

Le rapport  $I_D/I_G$  est couramment utilisé dans la littérature pour évaluer la qualité cristalline d'un échantillon.

○ Bande D' :

La bande D' est liée à la présence de défauts dans les plans de graphène et apparaît autour de  $1620 \text{ cm}^{-1}$ . Le plus souvent, cette bande n'est présente que sous la forme d'un épaulement dans la bande G, mais peut, en présence d'un nombre modéré de défauts, être clairement identifiée et posséder une intensité relativement importante.

Eckmann *et al.* [22] ont montré que le rapport d'intensité  $I_D/I_{D'}$  pouvait être relié à la nature des défauts dans la structure du graphène. Ainsi,  $I_D/I_{D'}$  est maximum ( $\approx 13$ ) pour des défauts associés à des atomes de carbone d'hybridation  $sp^3$ , puis décroît pour des défauts de type lacunes ( $\approx 7$ ) et atteint un minimum pour les joints de grains ( $\approx 3,5$ ).

○ Bande G' :

La bande G' est principalement associée à l'ordre d'empilement des plans de graphène suivant l'axe  $\vec{z}$ . Cette bande apparaît autour de  $2700 \text{ cm}^{-1}$  pour une énergie de faisceau de  $2,414$  eV, ce décalage variant linéairement avec l'énergie du faisceau incident ( $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ ) [17]. La bande G', du fait de son décalage d'environ deux fois celui de la bande D, est souvent nommée bande 2D dans la littérature. Cependant, cette bande n'étant pas liée à la présence de défauts ou de désordre, la dénomination G' sera ici préférée.

L'étude de la bande G' permet de déterminer le nombre de feuillets constitutifs d'un matériau graphénique, en deçà de 10 feuillets. L'intensité de la bande G' augmente en effet quasi linéairement avec l'épaisseur du matériau, avec le nombre d'atomes de carbone sondés. Cependant, au-delà de 10 feuillets, l'intensité décroît du fait de la dispersion du faisceau par des phénomènes de multi-réflexion [23]. A la différence de la microscopie à force atomique (AFM), méthode la plus directe pour déterminer le nombre de feuillets dans un matériau graphénique, la spectroscopie Raman permet des mesures rapides et non ambiguës ayant en plus l'avantage de ne pas dépendre du substrat, le spectre étant intrinsèque au matériau analysé [23].

La forme de la bande G' est également source de nombreuses informations concernant le matériau analysé (cf. figure II-9). La déconvolution de cette bande en une ou plusieurs lorentziennes permet de discriminer la présence de différentes phases [17] :

- graphène monofeuillet : simple lorentzienne de FWHM  $\approx 24 \text{ cm}^{-1}$  ;
- graphène double feuillet : quatre lorentziennes de FWHM  $\approx 24 \text{ cm}^{-1}$  ;
- graphène triple feuillet : au moins six lorentziennes de FWHM  $\approx 24 \text{ cm}^{-1}$  ;
- graphite turbostratique : simple lorentzienne de FWHM  $\approx 45\text{-}60 \text{ cm}^{-1}$  ;
- HOPG : deux lorentziennes de FWHM  $\approx 24 \text{ cm}^{-1}$ , décalées vers le bleu.

Il est à noter que le graphite turbostratique présente un pic symétrique unique, proche de celui observé pour le graphène monofeuillet. Cela est dû au découplage électronique des feuillets de graphène entre eux, résultant de leur désorientation suivant l'axe  $\vec{c}$ .

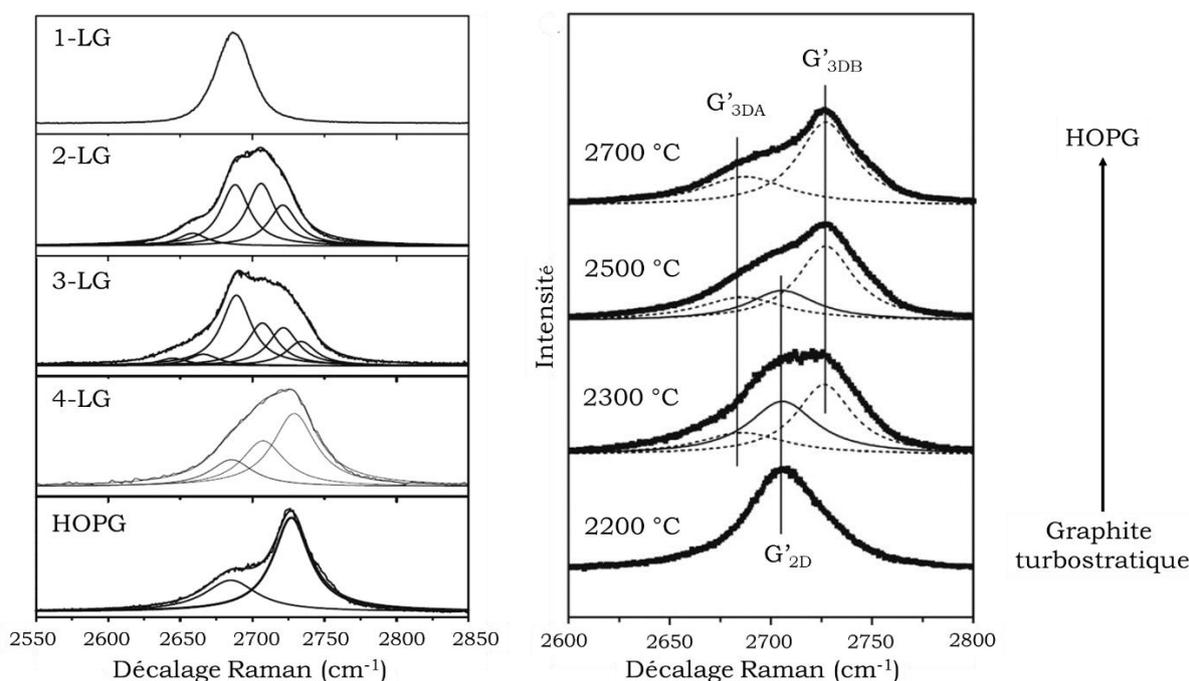


Figure II-9 : Evolution de la bande G' avec l'accroissement du nombre de feuillets de graphène (x-LG : x est le nombre de feuillets considérés) (adapté de [17])

○ Bandes de défauts T et F :

Dans le cas de matériaux riches en défauts, l'introduction de bandes supplémentaires est nécessaire pour permettre de déconvoluer correctement les spectres. Ces bandes, émergeant autour de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , sont nommées respectivement bandes T et F [24, 25]. D'autres dénominations sont quelquefois reportées, comme  $D_4$  (T) ou  $D_3$  (F) [26]. Ces bandes de défauts, encore peu étudiées, sont attribuées à la présence de carbone amorphe (bande F) et à des molécules d'hydrocarbures ou à des chaînes aliphatiques connectées au matériau graphitique (Bande T) [26, 27].

○ Bandes harmoniques et de combinaison :

Des bandes, le plus souvent de faible intensité, sont susceptibles d'apparaître dans le domaine des hautes fréquences. Sur la figure II-7, trois bandes sont présentes vers  $2450\text{ cm}^{-1}$ ,  $2940\text{ cm}^{-1}$  et  $3220\text{ cm}^{-1}$ . Leur dénomination correcte ainsi que leurs origines exactes restent débattues dans la communauté scientifique. Ces bandes sont principalement des harmoniques de bandes de plus basse fréquence, ou résultantes de phénomènes de combinaison entre deux bandes de plus basse fréquence.

Dans ce manuscrit, la bande située autour de  $2450\text{ cm}^{-1}$  est nommée  $D+D''$ , et est attribué à la combinaison des bandes  $D$  et  $D''$ , cette dernière se situant autour de  $1100\text{ cm}^{-1}$ . La bande autour de  $2940\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la bande de combinaison  $D+G$ . Enfin, la bande vers  $3220\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à une harmonique de la bande  $G$  et est notée  $G^*$  [20, 26, 28]. Si elles n'apportent *a priori* pas d'information supplémentaire, ces bandes peuvent aider à confirmer des tendances impliquant leur bande de base.

### II.5.3. Cas du dopage à l'azote

L'ajout d'hétéroatomes dans la structure du graphène entraîne des modifications dans son spectre Raman, pouvant permettre de caractériser le dopage. Dans le cas du dopage à l'azote, il apparaît des contraintes mécaniques dans la structure cristalline du graphène, les liaisons C-N étant généralement plus courtes que les liaisons C-C. C'est notamment le cas des fonctions N-pyrroliques, avec une longueur de liaison C-N  $\sim 1,37\text{ \AA}$ , contre  $1,42\text{ \AA}$  pour une liaison C-C [29]. Les forces compressives résultantes peuvent être à l'origine de décalage vers le bleu des bandes  $G$  et  $G'$  [28, 29].

L'effet du dopage peut également se traduire par une diminution notable de l'intensité de la bande  $G'$ , dépendante de la dispersion des électrons/trous qui est affectée par les défauts structuraux et les dopants [29].

S'il est possible de montrer un effet du dopage N sur les matériaux graphéniques, l'observation du décalage des bandes  $G$  et  $G'$  ainsi que l'intensité de la bande  $G'$  ne suffisent pas à quantifier la concentration de dopant. Les caractérisations resteront ainsi qualitatives.

### II.5.4. Acquisition et traitement des spectres Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées avec un appareil inVia Quontor du fabricant Renishaw, équipé d'un laser de longueur d'onde  $532\text{ nm}$  ( $2,33\text{ eV}$ ). Les matériaux ont été étudiés dans la gamme spectrale de  $100\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , en mode synchroscan. Un minimum de cinq spectres a été acquis pour chaque échantillon, et jusqu'à une dizaine en cas d'hétérogénéités.

Les échantillons sont dispersés dans l'éthanol absolu puis subissent un passage en bain à ultrasons pendant environ 10 min. Les dispersions, très diluées, sont déposées goutte-à-goutte sur une lamelle de verre, en attendant le séchage complet entre chaque ajout. Le dépôt est arrêté lorsque plusieurs particules peuvent être observées à l'œil nu.

Le traitement des spectres, et notamment leur déconvolution, a été réalisé par l'utilisation de calculs d'optimisation sur Excel (cf. Annexe 1). Les bandes déconvoluées sont des gaussiennes pures,

exceptés les bandes D, G et G' qui peuvent présenter une part de lorentzienne. Ces types de courbes ont été choisies pour correspondre au mieux aux spectres obtenus, en respectant une homogénéité de méthode pour chaque spectre traité.

## II.6. Volumétrie d'adsorption par physisorption d'azote à 77 K

### ○ Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface exothermique, définie comme l'enrichissement d'une interface en une espèce chimique donnée (molécules, atomes ou ions). L'espèce chimique adsorbée (communément liquide ou gazeuse) est appelée adsorbat, alors que l'interface (généralement un solide) est l'adsorbant. Il convient de différencier les phénomènes de physisorption et de chimisorption. Si les premiers sont réversibles, ne faisant intervenir que des interactions faibles de type Van der Waals entre les couples adsorbat et adsorbant, les seconds sont irréversibles car impliquant la formation de liaisons covalentes entre ces mêmes couples. Dans les travaux présentés ici, seule la physisorption du diazote à 77 K a été étudiée.

### ○ Isothermes d'adsorption

L'étude des propriétés de surface d'un matériau par des méthodes d'adsorption passe généralement par l'acquisition d'isothermes d'adsorption, traçant l'évolution de la quantité d'espèces gazeuses sondes adsorbées à la surface du matériau en fonction de la pression. Communément, la pression absolue  $P$  est remplacée par la pression relative  $P/P_0$ , où  $P_0$  correspond à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure. Les isothermes acquises dans le cadre de cette thèse ont été obtenues par méthode volumétrique. Dans un volume étalon, une certaine quantité de gaz est injectée, résultant en une pression  $P_i$  qui est mesurée. L'intégralité du gaz est alors transférée dans la cellule de mesure contenant l'échantillon. Après atteinte d'un équilibre thermodynamique, la pression  $P_f$  dans la cellule de mesure est stable et la quantité d'espèce adsorbée peut être calculée par la différence entre  $P_i$  et  $P_f$ . L'appareil peut recommencer l'opération pour une pression supérieure, jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante  $P_0$ .

La forme des isothermes d'adsorption est liée aux interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, notamment la texture et la structure poreuse de l'adsorbant. Trois catégories de pores ont été définies par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) en fonction des diamètres de ceux-ci [30] :

- les macropores, de diamètres supérieurs à 50 nm ;
- les mésopores, de diamètres compris entre 2 nm et 50 nm ;
- les micropores, de diamètres inférieurs à 2 nm

Les isothermes d'adsorption apportent de nombreuses informations concernant les propriétés de surface et la structure poreuse d'un matériau, dans la limite de l'accessibilité de l'adsorbat aux pores les plus petits. Certaines grandeurs, définies ci-après, seront particulièrement étudiées par la suite. La surface spécifique correspond à la surface accessible totale rapportée à la masse de matériau (exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Le volume poreux (respectivement micro- mésoporeux) correspond au volume de gaz pouvant être contenu dans l'ensemble de la structure poreuse d'un matériau (respectivement dans les micro- ou mésopores uniquement). Les modèles de traitement des isothermes permettent également de calculer la distribution de taille des pores.

Huit types généraux d'isothermes ont été classifiés par l'IUPAC [31], chacune étant reliée à une structure poreuse particulière. Les paragraphes suivants s'appliquent à détailler les caractéristiques de ces isothermes et leur signification en termes de propriétés de surface, en s'appuyant sur la représentation des isothermes fournie dans la figure II-10.

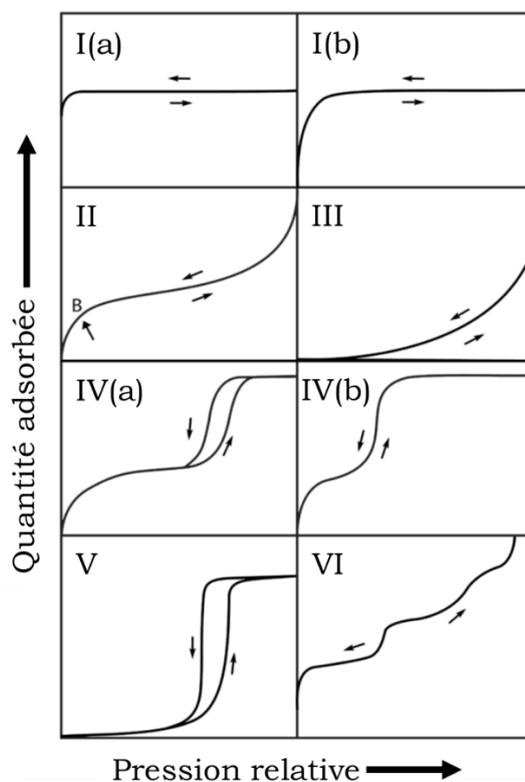


Figure II-10 : Description des isothermes d'adsorption classifiées selon l'IUPAC (adapté de [31])

L'isotherme de type I est réversible, la courbe de désorption suit la courbe d'adsorption. Ce type d'isotherme est caractéristique de matériaux microporeux ayant une petite surface externe. La quantité adsorbée approche une valeur limite pour une  $P/P_0$  relativement faible, due aux interactions plus fortes dans les micropores entre adsorbat et adsorbant, entraînant un remplissage rapide à des  $P/P_0$  faibles. L'isotherme I(a) apparaît pour des matériaux ayant une taille de pores inférieure à 1 nm, l'isotherme I(b) étant caractéristique d'une répartition plus étendue des micropores, jusqu'à 2,5 nm.

L'isotherme de type II est réversible et caractéristique d'adsorbants macroporeux ou non poreux. La forme de la courbe est liée à l'adsorption non restreinte jusqu'aux hautes valeurs de  $P/P_0$ . Le point B (cf. figure II-10), s'il apparaît bien marqué, correspond à la fin de l'adsorption d'une monocouche de molécules sondes à la surface de l'adsorbant.

L'isotherme réversible de type III traduit de faibles interactions entre adsorbat et adsorbants macroporeux ou non poreux. Les molécules sont principalement impliquées dans des clusters proches des sites les plus énergétiquement favorables.

Les isothermes de type IV sont caractéristiques d'adsorbants mésoporeux. Le début de l'isotherme, similaire à celui observé pour le type II, montre l'adsorption de la monocouche à la surface de l'adsorbant. Le palier aux valeurs de  $P/P_0$  moyennes traduit une condensation capillaire du gaz dans les pores, c'est-à-dire la formation d'une phase liquide pour une pression inférieure à la pression de vapeur saturante de la molécule considérée. Cette condensation capillaire est accompagnée d'une hystérèse (type IV(a)) si la largeur des pores excède un diamètre critique propre à chaque système d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption de  $N_2$  à 77 K, une hystérèse apparaît pour des pores de diamètres supérieurs à 4 nm. En-dessous de ce diamètre critique, l'isotherme est réversible (type IV(b)).

L'isotherme de type V possède une forme similaire à celle du type III, caractéristique de faibles interactions entre adsorbat et adsorbant aux faibles  $P/P_0$ . Cependant, la formation de clusters de molécules sondes est accompagnée d'un remplissage des pores par condensation capillaire. Ce type d'isotherme est par exemple observé lors de l'adsorption de l'eau sur des matériaux hydrophobes micro- ou mésoporeux.

L'isotherme réversible de type VI est représentatif d'une adsorption de gaz rare (krypton) couche par couche d'une surface non poreuse très uniforme, e.g. le graphite. La hauteur de chaque marche correspond à la capacité de chacune des couches adsorbées.

L'acquisition de certaines grandeurs caractéristiques des propriétés de surface des matériaux, telle que la surface spécifique ou la distribution de taille des pores, nécessite une interprétation par des modèles théoriques. Parmi de nombreux modèles développés, ce travail de thèse s'est fortement appuyé sur le modèle 2D-NLDFT, explicité plus en détail par la suite.

○ Modèle de caractérisation classique de la structure poreuse d'un solide : modèle BET

Le modèle BET (Brunauer, Emmet et Teller) est couramment utilisé pour calculer la surface spécifique de solides poreux [32]. Il repose sur plusieurs hypothèses, plus ou moins fortes et plus ou moins adaptées à certains types de matériaux :

- l'adsorption est uniquement régie par des forces de Van der Waals ;
- le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini lorsque la pression relative tend vers 1 ;
- l'énergie d'adsorption est indépendante du nombre de molécules adsorbées dans la première couche ;

- la vitesse de condensation d'une couche adsorbée est égale à la vitesse d'évaporation de la suivante ;
- les propriétés de l'adsorbat sont les mêmes qu'à l'état liquide ;
- les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont négligées ;
- tous les sites d'adsorption possèdent la même énergie.

Malgré son utilisation très répandue, le modèle BET n'est pas exempt de défauts, à commencer par ses nombreuses hypothèses. Un mécanisme d'adsorption multicouche ne pouvant avoir lieu dans les micropores trop étroits, ce modèle n'est pas adapté à l'analyse des matériaux microporeux, qui constituent la majeure partie de ces travaux de thèse. Du fait de son adoption par une large partie de la communauté scientifique, les mesures BET seront néanmoins présentées tout au long de ce manuscrit.

#### ○ Modèle d'interprétation des isothermes 2D-NLDFT

Le modèle NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) a initialement été introduit pour pallier les insuffisances des modèles classiques (BET, Rouquerol, t-plot) concernant les matériaux microporeux, résultant le plus souvent en une surestimation des micropores. Le modèle NLDFT propose qu'une isotherme expérimentale peut s'exprimer comme étant la convolution de la fonction de distribution de pores du solide et d'un ensemble d'isothermes théoriques, calculées pour un solide avec une seule taille de pore.

Le modèle 2D-NLDFT est une amélioration du modèle précédent, permettant une description bidimensionnelle des pores, selon les directions normale et parallèle à l'axe du pore [33], produisant des résultats plus proches de la réalité. Les parois des pores ne sont plus considérées comme parfaitement graphitiques mais comme un ensemble de petits plans de graphène courbés les uns par rapport aux autres. Un paramètre de corrugation noté  $\lambda$  est introduit, celui-ci étant lié à l'irrégularité de la surface des pores et exprimé en nm.

Les analyses de physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur un appareil d'adsorption ASAP2020 de Micromeritics. Les échantillons sont préalablement dégazés durant 12 h à 300 °C, avant leur analyse. Les isothermes obtenues sont traitées grâce aux logiciels MicroActive (Micromeritics) et SAIEUS (*Solving Adsorption Integral Equation Using Splines*, Micromeritics) [34].

## II.7. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une analyse destructive reposant sur l'ionisation et la fragmentation d'espèces gazeuses à analyser au moyen d'un bombardement ionique ou électronique. Les fragments sont séparés selon leurs masses et leurs charges à l'aide d'un analyseur et menés jusqu'à un appareil de détection. Chacun des ions collectés par le détecteur conduit à la création d'un courant électrique

qui permet de tracer un spectre faisant figurer le courant ionique pour chaque valeur du rapport masse sur charge, noté  $m/z$ .

Pendant ces travaux de thèse, l'atmosphère du réacteur solvothérmal a été analysée par spectrométrie de masse. Un schéma du montage expérimental est présenté dans la figure II-11. La vanne de sortie du réacteur est branchée sur un double détenteur de gaz, permettant de limiter la pression injectée dans la suite du montage à environ 1 bar (cf. figure II-11 (a)). La première partie du montage permet de réguler précisément la pression entre 1-10 mbar au moyen d'une pompe à palette, d'une sonde de pression et d'un jeu de vannes micrométriques (cf. figure II-11 (b)). La quantité d'espèces gazeuses envoyées vers la chambre d'analyse est régulée par un jeu de vannes micrométriques associées à une pompe à vide turbomoléculaire (cf. figure II-11 (c)). La pression d'entrée et la pression de travail du spectromètre de masse est finement contrôlée pour optimiser la durée de vie du filament du spectromètre. Au cœur de la chambre d'analyse, la pression de travail est de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar. Le spectromètre de masse employé est un Prisma QME 200 du fabricant Pfeiffer®, équipé d'un analyseur quadripolaire permettant de faire des mesures de balayage sur une large gamme de  $m/z$ .

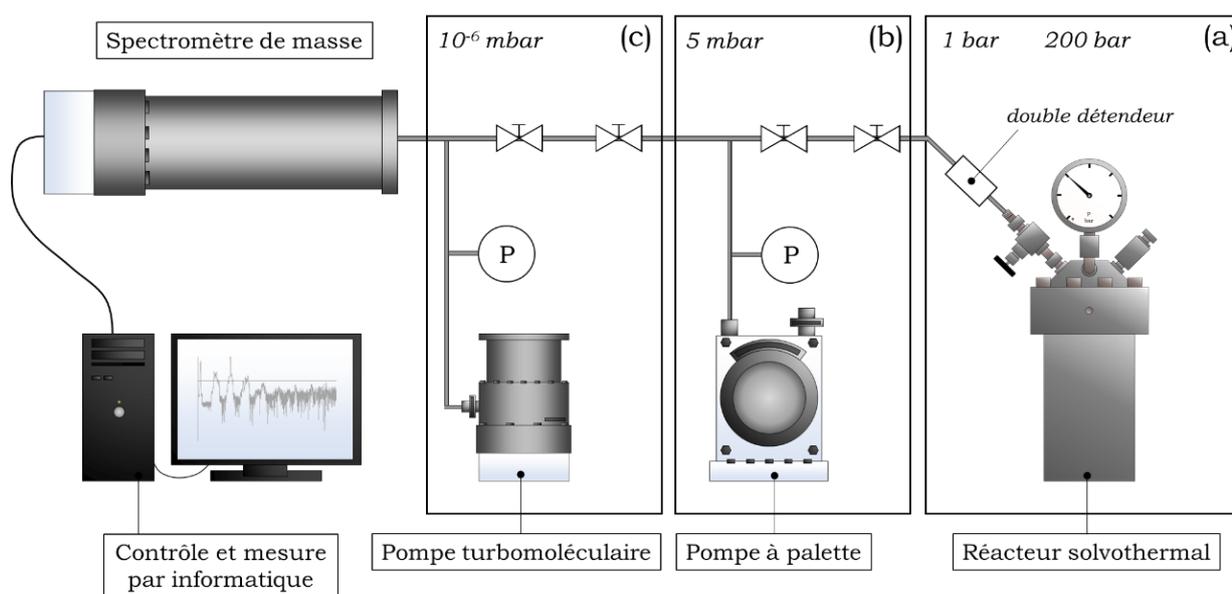


Figure II-11 : Schéma du montage expérimental pour l'analyse par spectrométrie de masse

Lors des mesures, la vanne de sortie du réacteur est ouverte sur le double détenteur et la pression est régulée jusqu'au spectromètre. La chambre d'analyse du spectromètre est balayée pendant environ 5 min, sans enregistrement. Passé ce délai, une vingtaine de spectres sont généralement enregistrés, dans une gamme de  $m/z$  comprise entre 0 et 120. La sommation de ces spectres, si les variations d'intensité des pics sont négligeables, permet de nettement améliorer le rapport signal sur bruit. Entre deux mesures, le spectromètre de masse est isolé du reste du montage, le réacteur solvothérmal est fermé, et l'ensemble des tuyaux est vidé jusqu'à une pression voisine de  $10^{-1}$  mbar.

## II.8. Mesures de conductivité électrique

La conductivité électrique de certains échantillons a été mesurée en appliquant la méthode de Van der Pauw, particulièrement adaptée aux couches minces [35]. Cette méthode permet, au travers de mesures de résistance et d'épaisseur de la couche mince, de calculer la conductivité d'un matériau.

Les matériaux à caractériser sont dispersés dans l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 10 min. La suspension est déposée goutte-à-goutte sur une membrane de PVDF, au moyen d'un montage de filtration sur Buchner. La membrane préparée est récupérée puis séchée à l'air au moins une nuit. Le film est déposé sur une plaque de mesure, comme illustré sur la figure II-12. Les connexions entre le film et les connexions cuivrées sont faites à la laque d'argent.

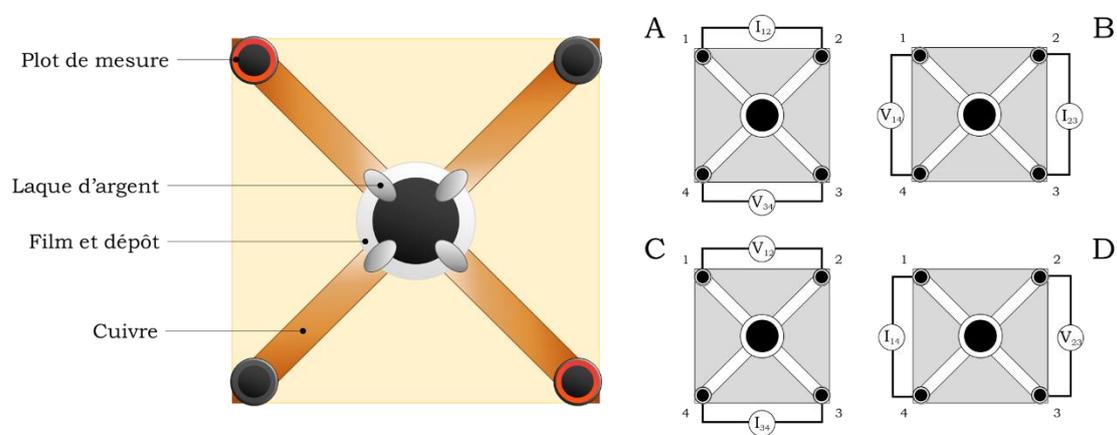


Figure II-12 : Schéma de principe du montage de mesure de conductivité électrique (à gauche), configurations de mesure (à droite)

La plaque de mesure possède quatre plots de mesures, permettant d'appliquer un courant électrique d'intensité fixée et de mesurer la tension. 100  $\mu$ A sont injectés au moyen d'une source de courant programmable Keithley 220 et la tension est mesurée par un multimètre Keithley 2010. La résistance résultante est déduite par la relation d'Ohm. Des rotations successives d'un quart de tour sont alors appliquées aux points de mesure afin d'obtenir quatre valeurs de résistance et réduire les artefacts de mesure (cf. figure II-12).

L'épaisseur du dépôt est mesurée à l'aide d'un microscope optique, en comparant la hauteur du film de PVDF à celle du matériau déposé. En appliquant la formule de Van der Pauw il est alors possible de calculer la conductivité électrique d'un matériau :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \left( \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_A + R_B + R_C + R_D}{4} \right)^{-1} \quad (\text{II-3})$$

avec  $\sigma$  la conductivité électrique ( $\text{S.cm}^{-1}$ ),  $\rho$  la résistivité électrique ( $\Omega.\text{cm}$ ),  $d$  l'épaisseur du dépôt (cm) et  $R_x$  la résistance mesurée dans la configuration x ( $\Omega$ ) (cf. figure II-12). La conductivité électrique ainsi calculée correspond à la conductivité dans le plan du dépôt, parallèle à la plaque de mesure. Il est à noter que celle-ci pourrait prendre des valeurs différentes dans le sens transverse.

### III. Préparations des analyses électrochimiques

#### III.1. Préparation des encres et des électrodes

La préparation des électrodes pour mesurer les propriétés électrochimiques des matériaux élaborés est réalisée en deux étapes, la préparation des encres puis leur dépôt sur une couche de diffusion des gaz (GDL). La méthode de préparation est inspirée de celle utilisée par [36].

16 mg de matériau graphénique dopé à l'azote sont finement broyés à l'aide d'une baguette de verre puis mélangés à 50  $\mu\text{L}$  d'eau distillée, 20  $\mu\text{L}$  d'une solution de Nafion<sup>®</sup> (10 wt.% dans  $\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) et 560  $\mu\text{L}$  d'isopropanol (Sigma-Aldrich). Si le rôle principal de l'eau et de l'isopropanol est d'aider à disperser le matériau carboné dopé, de manière à obtenir par la suite un dépôt le plus homogène possible, la solution de Nafion<sup>®</sup> quant à elle permet d'apporter une certaine cohésion à la couche déposée et de faciliter le transport de protons depuis la membrane vers le site catalytique à la cathode, ou l'inverse du côté de l'anode, lors de tests électrochimiques. Le mélange est agité par un agitateur vortex à 20 000 rpm pendant 1 min puis placé dans un bain à ultrasons pendant 15 min. L'encre résultante est déposée précautionneusement sur une pièce circulaire de GDL (Ion Power, Sigracet 34BC) de 8 mm de diamètre ( $0,5 \text{ cm}^2$ ), préalablement découpée à l'emporte-pièce. Avant chaque dépôt, l'encre est agitée sur un agitateur vortex pendant 30 s pour homogénéiser la dispersion. Une quantité maximale de 35  $\mu\text{L}$  d'encre est déposée à chaque passage, plusieurs couches pouvant être superposées en respectant un temps de séchage d'au moins 5 min entre chaque dépôt. Au vu de la concentration en matériau graphénique dans l'encre, une couche de 35  $\mu\text{L}$  permet d'obtenir une concentration en catalyseur sur la GDL de  $1,77 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , deux couches déposées (70  $\mu\text{L}$ ) permettant d'atteindre  $3,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les électrodes préparées sont séchées pendant un minimum de 4 h dans une étuve à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### III.2. Préparation des assemblages membrane électrodes

Les assemblages membrane électrodes (AME) ont été préparés selon une méthode récemment mise en place au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), permettant d'expérimenter un catalyseur en pile à combustible complète tout en limitant grandement la quantité de matériau à engager. Pour la préparation de l'électrode du côté anodique, une plaquette de 30 x 25 mm d'électrode de diffusion des gaz (GDE) commerciale, contenant un catalyseur avec une teneur de 20 wt.% en Pt (Quintech, Sigracet 10BC, BC-H225-05S) est collée sur une membrane de 40 x 35 mm de Nafion<sup>®</sup> (PaxiTech, NR212) par l'application d'une fine couche de solution de Nafion<sup>®</sup> (Ion Power, solution aqueuse à 10 wt.%) sur la membrane. Pour le côté cathodique, une plaquette de 30 x 25 mm de GDL (Ion Power, Sigracet 34BC), préalablement trouée en son centre pour recevoir l'électrode de 8 mm de diamètre, est collée de manière similaire au côté anodique. L'électrode sous forme de disque est finalement insérée dans la GDL puis l'ensemble est compressé dans un étau et

chauffé pendant 4 min à 100 °C. Cette étape permet d'améliorer la diffusion du Nafion® dans les GDE et d'apporter une tenue mécanique à l'AME. Le résultat est présenté figure II-13.

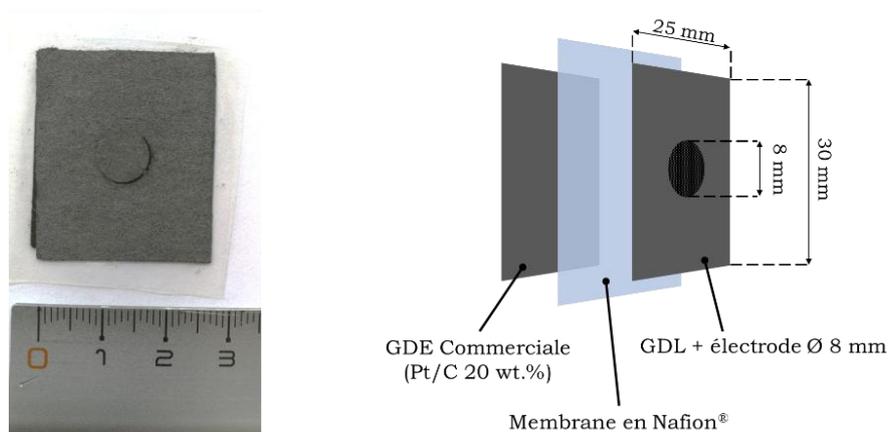


Figure II-13 : Photographie d'un AME (à gauche, face cathodique) et schéma de principe de l'AME (à droite)

### III.3. Montage en pile à combustible PEM

La pile à combustible utilisée dans ces travaux est une pile Paxitech de 5 cm<sup>2</sup>. L'AME (décrit au paragraphe précédent) est entouré de deux joints, permettant de l'isoler du milieu extérieur et éviter des fuites qui auraient un impact néfaste sur les mesures effectuées. Deux plaques « bipolaires » en graphite assurent la distribution continue des gaz réactifs vers les GDL puis les couches catalytiques : elles sont gravées par un simple serpentín de 1 mm de large et de profondeur sur toute la surface de l'AME. Deux plaques collectrices de courant en cuivre sont reliées à un potentiostat (Bio-Logic Science Instruments VSP) et ferment le circuit électrique. Des isolants électriques les séparent de la structure métallique qui assure le maintien de la pile et l'arrivée des gaz d'approvisionnement. Un schéma résumant le montage est présenté figure II-14.

La pile à combustible est utilisée sous flux d'H<sub>2</sub> sec et d'air humidifié à température ambiante à des débits de 50 mL.min<sup>-1</sup> et 100 mL.min<sup>-1</sup> respectivement. Les essais en pile sont conduits à température ambiante. Le potentiostat est piloté par le logiciel EC-Lab distribué par Bio-Logic Science Instruments.

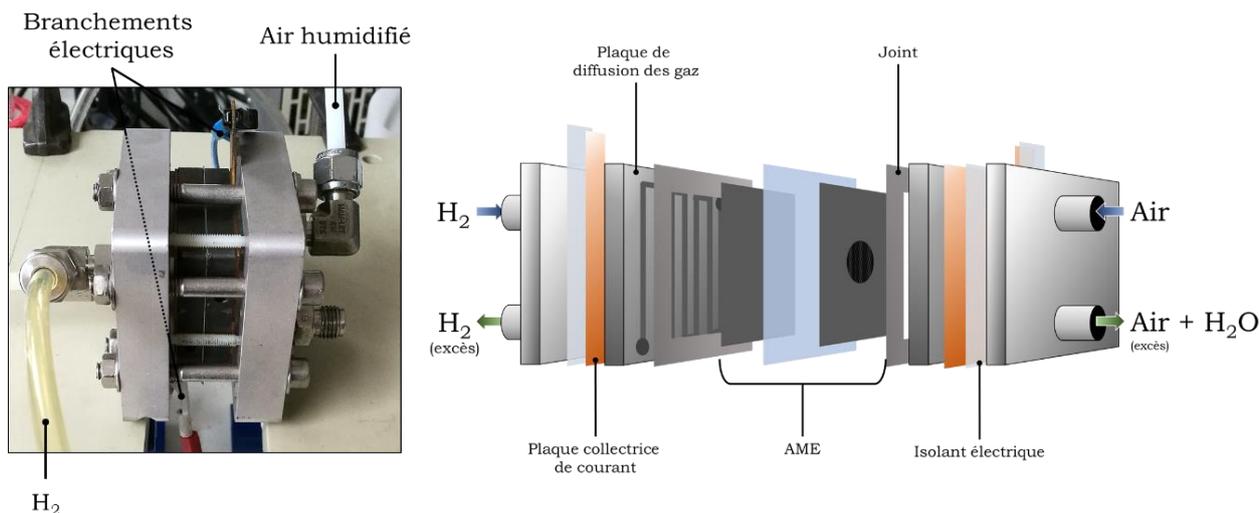


Figure II-14 : Photographie de la pile Paxitech (à gauche) et schéma de principe de la PEMFC (à droite)

## IV. Techniques de caractérisation électrochimique

### IV.1. Chronopotentiométrie

Les mesures de chronopotentiométrie consistent à suivre l'évolution temporelle de la différence de potentiel entre deux électrodes en réponse à l'application d'un courant électrique d'intensité contrôlée. Dans le cas de l'étude des piles à combustible, cette technique permet de solliciter leur fonctionnement pour produire un courant électrique d'intensité donnée au moyen de la consommation d'hydrogène et d'oxygène.

Dans le cadre de ces travaux, les mesures de chronopotentiométrie ont permis de répondre à deux besoins, humidifier la membrane de Nafion et atteindre un régime électrochimique stable avant les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Lors de la mise en place d'une AME dans la pile à combustible, il est nécessaire d'humidifier la membrane en Nafion, localisée entre les deux électrodes, pour permettre un fonctionnement optimal de la pile, notamment un transfert optimal des protons entre l'anode et la cathode. Pour ce faire, un courant de l'ordre de quelques mA est appliqué à la PEMFC, permettant d'initier la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène aboutissant à la formation d'eau à l'interface entre la cathode et la membrane. Ce procédé d'humidification est maintenu pour une durée d'une à deux heures, ce qui permet la stabilisation de la tension de cellule avant de débiter d'autres mesures.

Une mesure de chronopotentiométrie d'une durée de 20 à 30 min est également réalisée avant chaque mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le courant imposé est le même que celui choisi pour la spectroscopie d'impédance. Cette mesure préliminaire permet de s'assurer du bon fonctionnement de la PEMFC au courant imposé, en particulier d'éviter des chutes de tension trop importantes, d'atteindre un régime hydrodynamique et hydrique stable dans la pile, et d'obtenir des

mesures chronopotentiométriques cohérentes avec les spectres d'impédance réalisés tout de suite après. Un exemple de mesure de chronopotentiométrie est présenté dans la figure II-15.

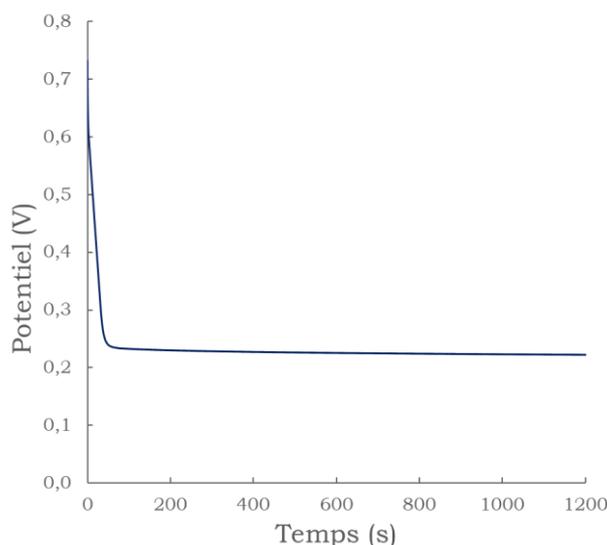


Figure II-15 : Mesure de chronopotentiométrie sur un matériau graphénique dopé à l'azote,  $I = -2 \text{ mA}$

Les mesures de chronopotentiométrie sont réalisées grâce à un potentiostat/galvanostat Bio-Logic Science Instruments VSP.

## IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) est une méthode de caractérisation utile pour la compréhension des phénomènes se déroulant au cœur des piles à combustible, permettant d'extraire les contributions de différents phénomènes et des différents constituants de la pile pouvant entraîner des pertes de potentiel [37, 38]. Dans ce travail, les mesures ont été effectuées en mode galvanostatique (GEIS), une perturbation du courant de forme sinusoïdale et de fréquence donnée est appliquée par le potentiostat sur la pile à combustible et la réponse en potentiel est mesurée. Les mesures sont réalisées sur des plages de fréquences assez larges, typiquement entre 100 mHz et 100 kHz, pour permettre de retirer des informations aussi bien du côté anodique que cathodique de la cellule. L'impédance est calculée par le logiciel du potentiostat comme le rapport des variations complexes de la tension et du courant.

Les mesures effectuées utilisent deux électrodes, ce qui ne permet théoriquement pas d'isoler l'impédance d'une électrode individuelle de la cellule, à la différence d'un montage à trois électrodes. Cependant, comme la polarisation de l'anode est négligeable devant celle de la cathode pendant le fonctionnement de la pile à combustible, du fait de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) qui est très aisée, la réponse de la cathode peut être approximée par celle de la pile entière.

Les données sont généralement tracées sous forme de spectres de Nyquist c'est-à-dire l'opposé de l'impédance imaginaire ( $-Z''$ ) en fonction de l'impédance réelle ( $Z'$ ). La figure II-16 présente un

spectre de Nyquist théorique, explicitant quelques points caractéristiques. Les valeurs de fréquences sont données à titre indicatif seulement.

Les courbes de Nyquist se décomposent en deux arcs de cercles, d'une part l'arc anodique aux hautes fréquences, et d'autre part l'arc cathodique aux basses fréquences (cf. figure II-16). L'arc de cercle cathodique est parfois appelé « boucle cinétique » car il apparaît dans le cas d'une limitation de l'ORR par les cinétiques de réactions aux interfaces, dans le cas où le transfert de matière n'est pas très important. A titre d'exemple, la limitation par le transfert de matière devient négligeable lorsqu'une grande quantité d'air est injectée à la cathode, celui-ci se retrouvant en très grand excès par rapport à sa consommation.

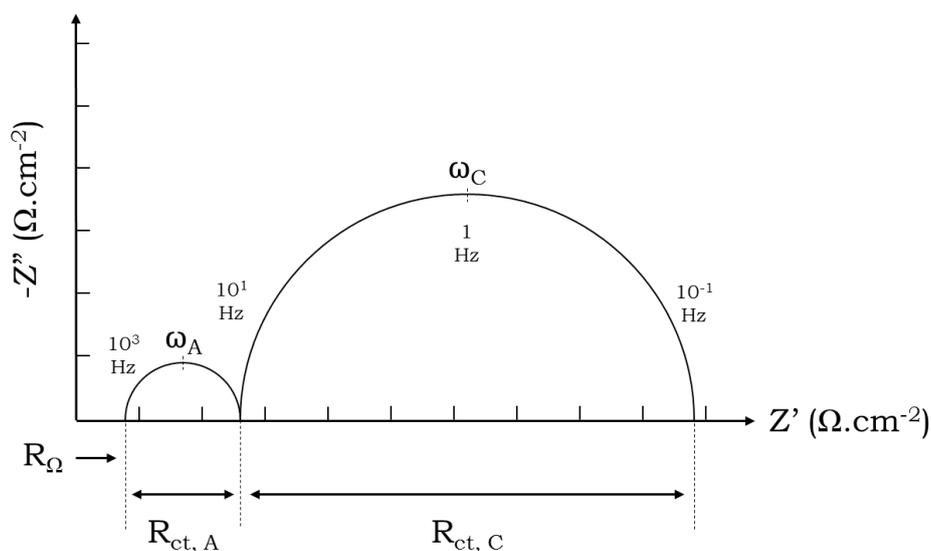


Figure II-16 : Courbe de Nyquist théorique typique d'une PEMFC

Dans la figure II-16, l'intersection à haute fréquence de l'arc anodique avec l'axe des réels, nommé  $R_{\Omega}$ , représente la résistance ohmique totale de la cellule, c'est-à-dire la somme des contributions des résistances de contact entre les composants ainsi que les résistances ohmiques des composants, tels que la membrane, les couches catalytiques et les plaques bipolaires collectrices de courant. Le diamètre de la boucle cinétique,  $R_{ct,C}$ , mesure la résistance au transfert de charge pour l'ORR.  $R_{ct,A}$  est indicatif de la résistance au transfert de charge associée à l'HOR, généralement très inférieure à  $R_{ct,C}$ , exprimant le fait que la surtension à l'anode est très inférieure à la valeur absolue de surtension à la cathode.

La simulation des résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique par des circuits électriques, permet de déterminer des grandeurs caractéristiques de la cellule étudiée. Le modèle de Randles simplifié (cf. figure II-17) traduit généralement assez bien le comportement des piles à combustibles en opération. On y retrouve les résistances au transfert de charge cathodique et anodique,  $R_{ct,C}$  et  $R_{ct,A}$  respectivement, ainsi que la résistance ohmique de la cellule  $R_{\Omega}$ , et les capacités de double couche anodique et cathodique,  $C_A$  et  $C_C$  respectivement. Le concept de capacité de double couche permet d'exprimer l'adsorption d'ions de charges opposées à celle de l'adsorbant,

résultant en une variation du potentiel électrique à l'interface des électrodes, assimilable à l'effet d'un condensateur. Plus la valeur de  $C$  est grande, plus la charge électrique adsorbée est grande, ce qui est un paramètre d'importance pour un catalyseur électrochimique.

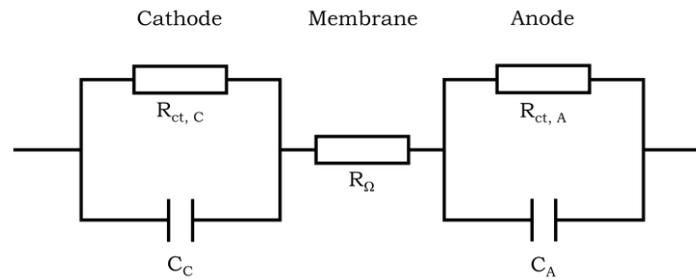


Figure II-17: Modèle de Randles employé pour la simulation du comportement électrochimique des piles à combustible

Dans le cas d'une PEMFC,  $C_c$  est inférieure à  $C_A$  et  $R_{ct,C}$  est très supérieure à  $R_{ct,A}$ . Les pulsations  $\omega_A$  et  $\omega_C$ , correspondent, à un facteur  $2\pi$  près, aux fréquences aux sommets des arcs anodique et cathodique respectivement. Elles sont calculables selon les équations suivantes :

$$R_{ct, C} \times C_C = \frac{1}{\omega_C} \quad \gg \quad R_{ct, A} \times C_A = \frac{1}{\omega_A} \quad (\text{II-4})$$

De l'équation (II-4) il apparaît que la pulsation  $\omega_A$  est très supérieure à la pulsation  $\omega_C$ , ce qui explique la séparation entre les deux boucles d'impédances mesurées. La boucle anodique se manifeste à bien plus hautes fréquences que la boucle cathodique, typiquement à des fréquences de l'ordre de 1000 Hz et 1 Hz respectivement.

Les mesures de GEIS sont réalisées grâce à un potentiostat/galvanostat Bio-Logic Science Instruments VSP. La fréquence est balayée entre 100 mHz et 10 kHz avec une amplitude égale à 10 % de l'intensité du courant imposé.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Speyer, L. Elaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques. (Université de Lorraine, 2016).
- [2] Buzarovska, A., Stefov, V., Najdoski, M. & Bogoeva-Gaceva, G. Thermal analysis of multi-walled carbon nanotubes material obtained by catalytic pyrolysis of polyethylene. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **34**, 373 (2015).
- [3] Speyer, L., Fontana, S., Ploneis, S. & Hérold, C. Influence of the precursor alcohol on the adsorptive properties of graphene foams elaborated by a solvothermal-based process. *Microporous Mesoporous Mater.* **243**, 254–262 (2017).
- [4] Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J. & Świątkowski, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* **35**, 1799–1810 (1997).
- [5] Lyth, S. M. et al. Solvothermal Synthesis of Nitrogen-Containing Graphene for Electrochemical Oxygen Reduction in Acid Media. *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **10**, 29–32 (2012).
- [6] Choi, C. H., Park, S. H., Chung, M. W. & Woo, S. I. Easy and controlled synthesis of nitrogen-doped carbon. *Carbon* **55**, 98–107 (2013).
- [7] Vikkisk, M. et al. Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 369–376 (2014).
- [8] Ma, R. et al. Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction. *Nano Res.* **9**, 808–819 (2016).
- [9] Bayram, E., Yilmaz, G. & Mukerjee, S. A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes. *Appl. Catal. B Environ.* **192**, 26–34 (2016).
- [10] Yadav, R. & Dixit, C. K. Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2**, 141–149 (2017).
- [11] Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y. & Morishita, T. Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon* **132**, 104–140 (2018).
- [12] Delhaes, P. Solides et matériaux carbonés 1. (Lavoisier, 2009).
- [13] Murugan, A. V., Muraliganth, T. & Manthiram, A. Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage. *Chem. Mater.* **21**, 5004–5006 (2009).
- [14] Kiuchi, H. et al. Study on the oxygen adsorption property of nitrogen-containing metal-free carbon-based cathode catalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* **82**, 291–295 (2012).
- [15] Cançado, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006).
- [16] Dresselhaus, M. S., Jorio, A. & Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 89–108 (2010).
- [17] Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
- [18] Luo, Z., Cong, C., Zhang, J., Xiong, Q. & Yu, T. The origin of sub-bands in the Raman D-band of graphene. *Carbon* **50**, 4252–4258 (2012).
- [19] Jorio, A. et al. Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy. in *Physics and Applications of Graphene - Experiments* (ed. Mikhailov, S.) (InTech, 2011). doi:10.5772/15374.
- [20] Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
- [21] Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).

- [22] Eckmann, A. et al. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **12**, 3925–3930 (2012).
- [23] Ni, Z., Wang, Y., Yu, T. & Shen, Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Res.* **1**, 273–291 (2008).
- [24] Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari, A. C., Lazzeri, M. & Robertson, J. Ab initio resonant Raman spectra of diamond-like carbons. *Diam. Relat. Mater.* **14**, 1078–1083 (2005).
- [25] Bhaumik, A. et al. Reduced Graphene Oxide Thin Films with Very Large Charge Carrier Mobility Using Pulsed Laser Deposition. *J. Mater. Sci. Eng.* **06**, (2017).
- [26] Bokobza, L., Bruneel, J.-L. & Couzi, M. Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. *C* **1**, 77–94 (2015).
- [27] Smith, M. W. et al. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. *Carbon* **100**, 678–692 (2016).
- [28] Bulusheva, L. G. et al. Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi B* **245**, 1971–1974 (2008).
- [29] Zafar, Z. et al. Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene. *Carbon* **61**, 57–62 (2013).
- [30] Sing, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **17** (1984).
- [31] Thommes, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
- [32] Brunauer, S., Emmet, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2, 309–319 (1938).
- [33] Jagiello, J. & Olivier, J. P. A Simple Two-Dimensional NLDFT Model of Gas Adsorption in Finite Carbon Pores. Application to Pore Structure Analysis. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19382–19385 (2009).
- [34] Jagiello, J. & Olivier, J. P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon* **55**, 70–80 (2013).
- [35] Van der Pauw, L. J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on Lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Rev.* **20**, 220–224 (1958).
- [36] Xia, Y. Carbone fonctionnalisé pour une meilleure performance des piles à combustible. (Université de Lorraine, 2014).
- [37] Majlan, E. H., Rohendi, D., Daud, W. R. W., Husaini, T. & Haque, M. A. Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **89**, 117–134 (2018).
- [38] Yuan, X., Wang, H., Colinsun, J. & Zhang, J. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 4365–4380 (2007).



---

## Chapitre III : Synthèse d'un précurseur carboné par réaction solvothermale

---

# I. Introduction à l'étude de la synthèse solvothermale

## I.1. Réaction solvothermale et influence des conditions expérimentales

Une réaction solvothermale consiste en une réaction chimique conduite en milieu clos faisant intervenir un ou plusieurs réactifs en présence d'un solvant, pouvant lui-même être l'un des réactifs, à une température supérieure à la température d'ébullition de ce solvant. Dans le cas où la pression n'atteint pas la pression critique la réaction est qualifiée de souscritique. Si au contraire la pression employée est au-dessus de la pression critique du solvant, la réaction est qualifiée de supercritique.

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent être facilement contrôlés et leur choix conditionne souvent les mécanismes de synthèse et le matériau obtenu. En général, trois paramètres sont ajustés : la température, la pression et le temps de réaction. La présence ou non de catalyseur peut également avoir un rôle déterminant [1] mais ce paramètre ne sera pas étudié dans ce travail.

### ○ Effet de la température :

La température est le paramètre ayant le plus d'influence sur les réactions solvothermales. Son rôle principal est d'apporter une grande quantité d'énergie permettant les réactions chimiques à l'intérieur du réacteur. Nizamuddin *et al.* [1] ont étudié l'influence des conditions expérimentales sur la carbonisation de biomasse par un procédé hydrothermal. Les auteurs ont observé un meilleur rendement de conversion de la biomasse avec une élévation de la température, celle-ci permettant la fragmentation de la biomasse. Les températures faibles ( $\approx 180$  °C) favorisent la formation de composés huileux, alors qu'une température élevée ( $\approx 250$  °C) privilégie la formation de gaz et de composés solides. Une diminution de la teneur en hydrogène et en oxygène des composés solides a été mise en évidence aux hautes températures, impliquant un meilleur rendement en carbone. Le degré d'aromatization des structures carbonées est plus important aux températures élevées, ce qui est en accord avec d'autres observations de la littérature, comme la favorisation de la graphitisation de carbone amorphe ou le rétablissement des systèmes conjugués  $\pi$  [2].

### ○ Effet de la pression :

Lors d'une réaction solvothermale, la pression peut être auto-générée, i.e. par expansion thermique de la phase liquide et gazeuse avec la température et/ou formation de produits de réaction, ou imposée par l'adjonction d'un gaz comme l'azote. La pression peut agir comme un paramètre thermodynamique important pour modifier les mécanismes réactionnels et le matériau obtenu en termes de composition et/ou de structure. La pression agit principalement selon trois effets [3] : (i) l'énergie convoyée par l'application d'une pression sur le milieu réactionnel ; (ii) l'effet de compression sur le déroulement de la réaction ; (iii) la réactivité chimique.

L'énergie résultante de l'application d'une pression est directement corrélée à la compressibilité du milieu impliqué. Si cette valeur est importante pour les gaz, seulement une petite énergie est générée pour les liquides et solides. L'énergie liée à la compression est cependant faible devant l'énergie d'une réaction chimique et ne peut donc pas être considérée comme un paramètre suffisant pour déclencher une réaction chimique particulière. Le tableau III-1 met en évidence les ordres de grandeurs de l'énergie donnée à un milieu par les phénomènes de compression et les compare à l'énergie moyenne d'une réaction chimique. Dans tous les cas, l'énergie apportée par l'exercice d'une pression sur un milieu pour atteindre sa pression critique reste très inférieure à celle apportée par une élévation de température jusqu'à son point critique [3].

Tableau III-1 : Energie apportée par la compression pour différents milieux et comparaison avec l'énergie moyenne d'une réaction chimique (adapté de [3])

| Pression (bar) | Milieu            | Energie (cal.mol <sup>-1</sup> ) |
|----------------|-------------------|----------------------------------|
| 1 000          | Gazeux            | 3000                             |
| 1 000          | Solide            | 1                                |
| 10 000         | Solide            | 5                                |
| 100 000        | Fer               | 20                               |
| 100 000        | H <sub>2</sub> O  | 1 000                            |
| 1              | Réaction chimique | 20 000                           |

Selon le principe de Le Chatelier, la compression d'un milieu, qu'il soit liquide ou gazeux, favorise les réactions conduisant à une diminution du volume. Cet effet de compression est important car il permet d'orienter les réactions vers la formation de structures denses et il déplace les équilibres réactionnels vers la diminution du nombre total de moles de gaz.

Certaines réactions sont favorisées par deux phénomènes. Avec l'augmentation de pression, un accroissement de la solubilité est généralement observé et, en conséquence, la concentration d'espèces solvatées s'en trouve augmentée. De plus, la pression influe également sur la distance moyenne entre les espèces solvatées, celle-ci diminuant avec une élévation de la pression [3].

○ Effet du temps de réaction :

Dans leur étude, Nizamuddin *et al.* [1] ont observé une plus grande proportion de phases solides et gazeuses pour de longues durées de réaction. La formation de structures poreuses avec un volume poreux important et une surface spécifique élevée, semble être favorisée par des temps longs.

## I.2. Calculs préliminaires des conditions critiques

Dans ce travail, le choix des paramètres expérimentaux pour la réaction solvothermale s'est reposé sur les conditions critiques des différents réactifs employés. Celles-ci ont été estimées par des calculs prédictifs issus de la littérature. Les résultats obtenus pour cinq références ont été comparés, chaque méthode de calcul étant basée sur des hypothèses et des méthodologies différentes.

- Joback *et al.* [4] ont proposé une méthode de calcul simple, utilisant le concept des contributions de groupes, le paramètre recherché pour une molécule donnée étant considéré comme égal à la somme des contributions des différents groupes présents dans cette molécule. Les auteurs présentent une liste de 41 groupes moléculaires, permettant d'estimer la température d'ébullition ainsi que la température critique de nombreuses molécules organiques. Cependant, le calcul permettant d'obtenir la pression critique nécessite de connaître la viscosité du composé. Comme ce paramètre n'est pas connu de manière systématique, les calculs de pression critique n'ont pas été réalisés par cette méthode.

- Tu *et al.* [5] ont développé une méthode de calcul reposant également sur le concept des contributions de groupes, avec une liste de 40 groupes moléculaires. Par cette méthode, seule la température critique est accessible.

- Marrero *et al.* [6] ont mis au point une méthode de calcul permettant l'estimation des conditions critiques (température et pression) en utilisant trois niveaux de contribution de groupes. Le premier niveau utilise des contributions de groupes moléculaires simples, de quelques atomes seulement. Les niveaux supérieurs impliquent des groupes polyfonctionnels, permettant de préciser la structure d'une molécule donnée. Le premier niveau permet ainsi d'obtenir une estimation des conditions critiques, estimation qui se retrouve améliorée par l'emploi des deuxième et troisième niveaux de groupes.

- Silipoti *et al.* [7] ont ajouté à une méthode de calcul utilisant le concept des contributions de groupes, un paramètre associatif, traduisant les possibles interactions entre plusieurs fonctions au sein d'une molécule donnée. La liste de 60 groupes moléculaires présentée par les auteurs ne permet cependant pas d'appliquer le calcul convenablement dans le cas de composés cycliques possédant un hétéroatome, comme la pyridine ou la pipéridine.

- Li *et al.* [8] ont développé une nouvelle méthode mettant en jeu la nature des atomes et des liaisons chimiques à l'intérieur d'une molécule. Cette méthode, très simple d'utilisation, permet de déterminer les conditions critiques de composés linéaires mais peut également être adaptée aux molécules cycliques.

Dans un premier temps, les différentes méthodes de calcul ont été testées en les appliquant sur des molécules disposant de conditions critiques connues et regroupées dans le tableau III-2. Les calculs ont été effectués sur des composés linéaires avec une fonction (éthanol, éthylamine) ou deux fonctions (éthanolamine), sur des composés carbonés cycliques (benzène, cyclohexane, cyclohexanol) ainsi que sur des molécules cycliques contenant un atome d'azote dans le cycle (pyridine, pipéridine).

Tableau III-2 : Températures et pressions critiques des molécules étudiées

|              | Température critique (°C) | Pression critique (bar) |
|--------------|---------------------------|-------------------------|
| Ethanol      | 243,0                     | 63,0                    |
| Ethylamine   | 183,2                     | 55,5                    |
| Ethanolamine | 357,1                     | 65,6                    |
| Benzène      | 288,9                     | 48,6                    |
| Cyclohexane  | 280,3                     | 40,7                    |
| Cyclohexanol | 351,9                     | 37,5                    |
| Pyridine     | 345,9                     | 56,6                    |
| Pipéridine   | 320,9                     | 47,6                    |

L'ensemble des calculs possibles a été réalisé et les pourcentages d'erreur absolue associés à chaque référence pour chacun des composés étudiés ont été représentés sous la forme d'histogrammes figure III-1. Il est important de noter qu'aucun des travaux utilisés ne surestime ou sous-estime de manière systématique les conditions critiques. La moyenne des erreurs est précisée au bas des histogrammes afin de rendre les comparaisons plus aisées.

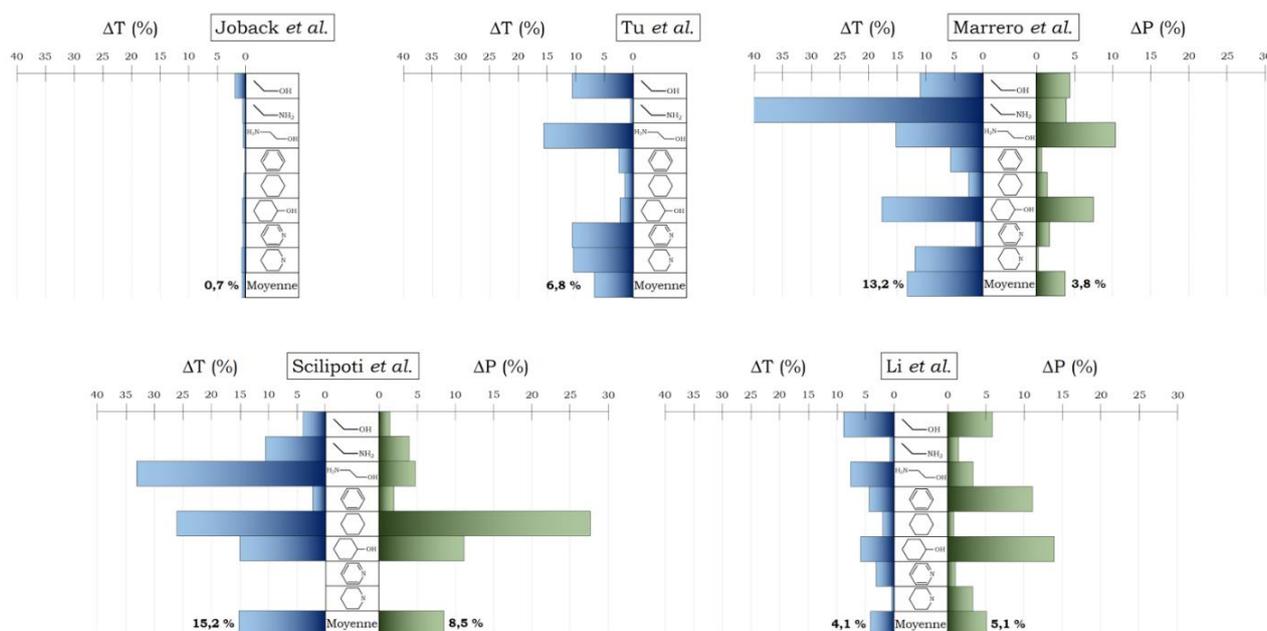


Figure III-1 : Histogrammes regroupant les erreurs absolues sur les calculs des températures (en bleu) et pressions (en vert) critiques, pour chacune des molécules étudiées et pour chacune des méthodologies employées

Il apparaît de manière très claire que les calculs issus de la méthodologie de Joback *et al.* [4] retranscrivent le mieux la réalité pour les molécules choisies, avec en moyenne une erreur absolue de seulement 0,7 %. Les calculs de Li *et al.* [8] conduisent également à de bons résultats en ce qui concerne les températures critiques. Les résultats de pression critique obtenus avec la méthodologie de Marrero *et al.* [6] sont assez proches de la réalité, notamment pour les molécules cycliques avec et sans hétéroatome.

Les conditions critiques des réactifs utilisés dans l'ensemble de ces travaux de thèse ont été estimées selon la méthode de Joback *et al.* pour les températures critiques, et selon la méthode de Marrero *et*

al. pour les pressions critiques. Les calculs issus des autres méthodes ont été pris en compte pour l'évaluation des incertitudes sur les résultats. Le tableau III-3 rassemble les valeurs de conditions critiques calculées ainsi que quelques grandeurs physiques pour la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine.

Tableau III-3 : Propriétés physiques et points critiques calculés de la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine

|                                    | Température d'ébullition (°C) | Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> ) | Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) | Température critique (°C) | Pression critique (bar) |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine (HEP) | 198 - 203                     | 129,2                                | 0,97                                  | 385 +/- 29                | 37 +/- 7                |

## II. Etude détaillée de la réaction entre sodium et 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine

### II.1. Présentation de l'étude

La première étape de la synthèse de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote est une réaction solvothermale entre du sodium métallique et une ou plusieurs molécules organiques, sources de carbone et d'azote. Cette étape critique est rarement étudiée dans la littérature car, du fait des conditions opératoires assez dures, notamment la pression élevée, le suivi de ce type de réaction est difficile. Diverses techniques d'analyses peuvent néanmoins être mises en place pour caractériser l'environnement à l'intérieur du réacteur solvothermal ainsi que le produit de la réaction.

Dans ce travail, la 1-(2 hydroxyéthyl)pipéridine (nommée par la suite HEP) a été choisie comme molécule précurseur, celle-ci possédant à la fois un atome d'azote déjà intégré dans un cycle hexagonal et une fonction alcool. La formation d'un alcoolate semblant être un point important pour la réussite de la synthèse [9], ce dernier critère a motivé le choix d'une telle molécule. De plus, l'utilisation d'une seule molécule permet de s'affranchir de l'apparition de réactions secondaires inévitables lors de l'association de plusieurs réactifs, comme les mélanges éthanol/éthanolamine ou cyclohexanol/éthanolamine.

Le déroulement d'une réaction solvothermale, décrit de manière générale dans la partie I.1 du chapitre II, procède de la manière suivante. Dans un sac à gants, 23 mL (0,173 mol) de HEP (ACROS organics, 99%) et une certaine masse de sodium sont introduits dans le réacteur solvothermal. Le rapport molaire entre la quantité de sodium et la quantité de HEP (noté rapport Na/HEP) a été étudié pour des valeurs de 1, 1,5, et 2, correspondant respectivement à des masses théoriques de sodium de 3,97 g, 5,95 g et 7,94 g. Une fois le réacteur hermétiquement fermé, une contrepression d'azote est introduite. Celle-ci doit permettre, une fois la température de réaction atteinte, de parvenir à une pression interne de 100 bar ou 200 bar. L'influence de la température de réaction sur les produits obtenus a été étudiée pour les valeurs de 300 °C, 350 °C et 380 °C. Pour des raisons techniques et de sécurité, les tests n'ont pas été conduits au-delà de ces températures.

Une fois la réaction terminée et le réacteur revenu à la température ambiante, la pression à l'intérieur du réacteur est mesurée grâce au manomètre puis le réacteur est ouvert pour libérer la phase gazeuse. L'incertitude sur la mesure de pression est estimée à  $\pm 1$  bar. Le produit solvothérmal peut alors être récupéré et pesé en sac à gant. Le produit pouvant présenter un aspect huileux, la récupération du produit n'est jamais totale et est considérée achevée à  $\pm 1$  g près.

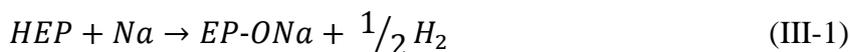
Le tableau III-4 présente les différentes conditions expérimentales mises en œuvre ; les paramètres comparés sont mis en évidence en gras. Il est à noter que les échantillons SP-T/350 et SP-R/1,5 correspondent au même produit solvothérmal mais se sont vus attribués deux noms par soucis de clarté lors des comparaisons. Il en va de même pour les échantillons SP-T/380 et SP-P/200.

Tableau III-4 : Récapitulatif des conditions opératoires investiguées ; précurseur : HEP

| Nom des échantillons | Température de réaction T (°C) | Rapport Na/HEP | Pression à T (bar) |
|----------------------|--------------------------------|----------------|--------------------|
| SP-T/300             | <b>300</b>                     | 1,5            | 200                |
| SP-T/350             | <b>350</b>                     | 1,5            | 200                |
| SP-T/380             | <b>380</b>                     | 1,5            | 200                |
| SP-R/1,0             | 350                            | <b>1</b>       | 200                |
| SP-R/1,5             | 350                            | <b>1,5</b>     | 200                |
| SP-R/2,0             | 350                            | <b>2</b>       | 200                |
| SP-P/100             | 380                            | 1,5            | <b>100</b>         |
| SP-P/200             | 380                            | 1,5            | <b>200</b>         |

## II.2. Etude des rendements réactionnels et des surpressions

En considérant l'équation réactionnelle généralement utilisée lors des réactions entre le sodium et un alcool (ici HEP, cf. équation (III-1)), les rendements ainsi que les surpressions théoriques peuvent être calculés. EP-ONa représente l'alcoolate correspondant à HEP c'est-à-dire l'alcoolate de 1-ethylpipéridine.



Le sodium étant toujours introduit dans des proportions au moins égales ou supérieures à celles de HEP, cette dernière sera considérée comme étant l'espèce limitante dans cette réaction. Si l'on considère la réaction totale, la quantité de EP-ONa à la fin de la réaction est égale à la quantité initiale de HEP introduite. La masse théorique de EP-ONa obtenue après réaction de 0,173 mol de HEP est ainsi de 26,0 g, à laquelle s'ajoute la masse de sodium en excès. Le rendement réactionnel est alors défini comme le rapport entre la quantité de produit solvothérmal récupéré sur la quantité maximale théorique récupérable selon l'équation (III-2) :

$$rdt\% = \frac{m_{récupérée}}{m_{EPONa} + m_{Na} (excès)} \times 100 \quad (III-2)$$

$$rdt\% = \frac{m_{récupérée}}{\left[ \frac{V_{HEP} \times d_{HEP}}{M_{HEP}} \times M_{EPONa} \right] + \left[ \left( \frac{m_{Na}}{M_{Na}} \right) - \left( \frac{V_{HEP} \times d_{HEP}}{M_{HEP}} \right) \right] \times M_{Na}} \times 100 \quad (III-2')$$

L'équation (III-2') se simplifie selon l'équation (III-3), pour des masses mesurées en g et des volumes mesurés en cm<sup>3</sup> :

$$rdt\% = \frac{m_{\text{récupérée}}}{1,134 V_{\text{HEP}} + m_{\text{Na}} - 0,173 V_{\text{HEP}}} \times 100 \quad (\text{III-3})$$

D'après l'équation (III-1), la quantité théorique de H<sub>2</sub> produite est égale à la moitié de celle de HEP initialement introduite dans le réacteur, soit 0,087 mol. La pression résultante a été estimée par la loi des gaz parfaits. En considérant le volume interne du réacteur de 0,5 L, la pression partielle théorique d'hydrogène à température ambiante (293 K) est de 4,24 bar (4,24 x 10<sup>5</sup> Pa).

L'étude de la réaction solvothermale s'est focalisée sur trois paramètres, à savoir les température et pression de la réaction ainsi que le rapport Na/HEP. Le tableau III-5 regroupe les pressions mesurées avant le début de la réaction (P<sub>i</sub>), à la température T (P<sub>T</sub>) et à la fin de la réaction à température ambiante (P<sub>f</sub>), ainsi que les masses de produits récupérés et les rendements correspondants. L'incertitude sur les mesures de pression est estimée à ± 1 bar et celle sur les masses récupérées à ± 1 g, soit une incertitude d'environ ± 5 wt.% sur les rendements réactionnels.

Tableau III-5 : Résultats expérimentaux pour les paramètres considérés ; précurseur : HEP

| Nom de l'échantillon | Pression initiale P <sub>i</sub> (bar) | Pression à T P <sub>T</sub> (bar) | Pression finale P <sub>f</sub> (bar) | Surpression (bar) | Masse de produit récupéré (g) | Rendement réactionnel (wt.%) | Aspect visuel |
|----------------------|--|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------|
| SP-T/300             | 77                                     | 207                               | 81                                   | 4                 | 17,3                          | 61                           | Très huileux  |
| SP-T/350             | 70                                     | 208                               | 85                                   | 15                | 19,1                          | 69                           | Huileux       |
| SP-T/380             | 64                                     | 207                               | 76                                   | 12                | 18,6                          | 66                           | Sec           |
| SP-R/1,0             | 69                                     | 203                               | 83                                   | 14                | 16,0                          | 62                           | Très huileux  |
| SP-R/1,5             | 70                                     | 208                               | 85                                   | 15                | 19,1                          | 69                           | Huileux       |
| SP-R/2,0             | 68                                     | 204                               | 79                                   | 11                | 18,0                          | 60                           | Sec           |
| SP-P/100             | 22                                     | 100                               | 40                                   | 18                | 17,2                          | 61                           | Sec           |
| SP-P/200             | 64                                     | 207                               | 76                                   | 12                | 18,6                          | 66                           | Sec           |

Un troisième paramètre, correspondant à l'aspect du produit solvothermal, est également introduit. Comme ce paramètre est difficilement quantifiable de manière rigoureuse, trois appréciations qualitatives ont été employées. La première, « très huileux », est donnée aux échantillons présentant une phase liquide, souvent de couleur brune. La seconde, « huileux », est utilisée pour désigner les échantillons constitués d'une unique phase solide mais susceptibles de laisser des traces huileuses sur le flacon en verre. La dernière, « sec », est employée pour les échantillons poudreux ne laissant aucune trace sur le flacon. Des photographies, présentées figure III-2, illustrent ces trois dénominations.

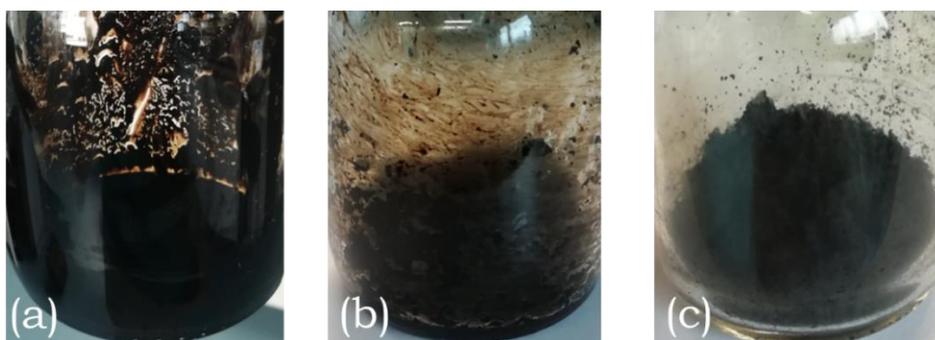


Figure III-2 : Photographies de produits présentant un aspect très huileux (a), huileux (b) et sec (c)

Les surpressions et rendements réactionnels sont présentés sous forme graphique dans la figure III-3. La pression partielle théorique de H<sub>2</sub>, comme attendue selon l'équation (III-1), a été ajoutée pour mettre en évidence la différence de pression entre la théorie et l'expérience.

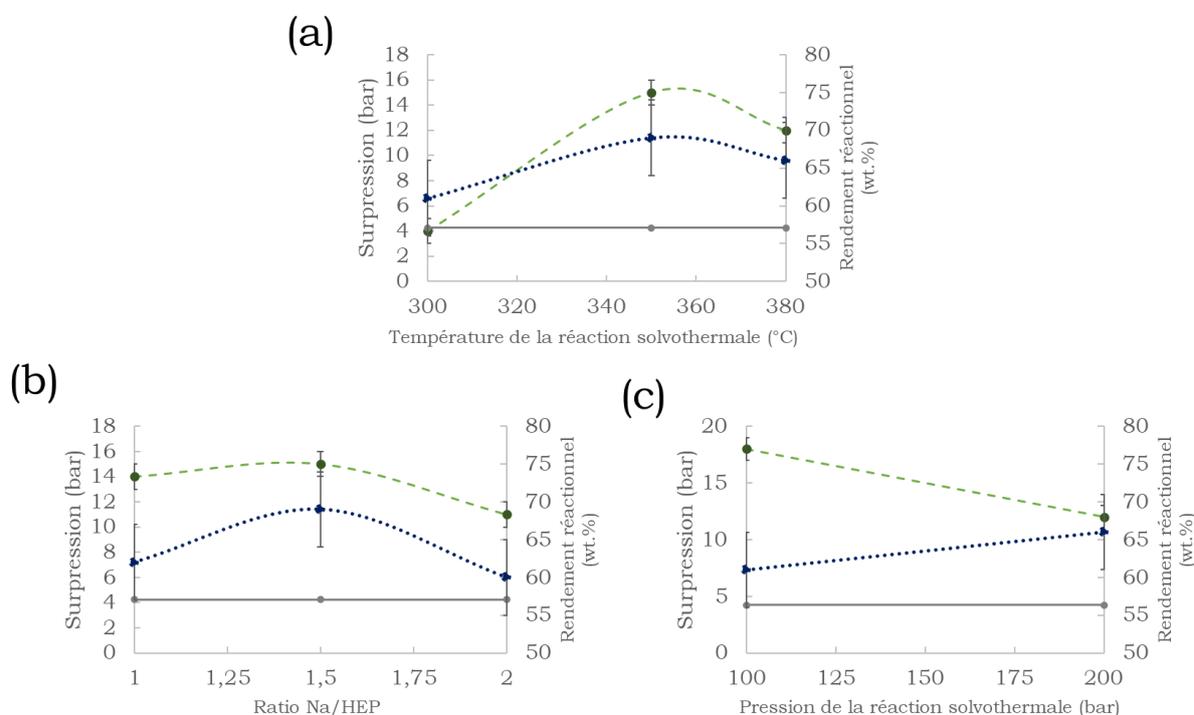


Figure III-3 : Surpression théorique due à H<sub>2</sub> (ligne grise), surpression expérimentale (ligne pointillée verte) et rendements réactionnels (ligne tirets bleus) évoluant avec la température de la réaction solvothermale (a), le rapport Na/HEP (b) et la pression de la réaction solvothermale (c)

Les résultats obtenus sont intéressants pour plusieurs aspects. Tout d'abord, la surpression avant l'ouverture du réacteur est toujours supérieure à la surpression théorique attribuée à la formation de l'hydrogène. Cette observation signifie que la réaction postulée dans l'équation (III-1) n'est pas isolée, d'autres réactions menant à la formation de gaz sont susceptibles de se produire.

Ensuite, les valeurs de surpression peuvent être suivies en fonction des conditions expérimentales. Une élévation de la température de la réaction solvothermale entraîne une augmentation de la surpression, de  $4 \pm 1$  bar à  $12 \pm 1$  bar à 300 °C et 380 °C respectivement, avec une légère diminution entre 350 °C et 380 °C (cf. figure III-3 (a)). Cette augmentation pourrait être due à l'existence de réactions favorisant la formation de molécules gazeuses aux plus hautes températures. Au contraire, une augmentation du rapport Na/HEP à température constante (350 °C) résulte en une réduction des surpressions, de  $14 \pm 1$  bar à  $11 \pm 1$  bar pour des rapports Na/HEP de 1,0 et 2,0 respectivement (cf. figure III-3 (b)). L'ajout d'un excès de sodium pourrait réduire la quantité de molécules gazeuses par l'intermédiaire de réactions secondaires formant une phase solide. Une diminution des surpressions est également observée avec l'augmentation de la pression de la réaction solvothermale, de  $18 \pm 1$  bar à  $12 \pm 1$  bar à 100 bar et 200 bar respectivement (cf. figure III-3 (c)). La formation réduite de phase gazeuse peut simplement s'expliquer par le principe de Le Chatelier, phénomène

déjà reporté dans la littérature sous l'appellation d'effet de compression [3], étant majoritairement favorable à la formation de structures denses.

Enfin, les rendements réactionnels s'échelonnent toujours entre 60 wt.% et 70 wt.%. Cependant, la réaction se déroulant dans un réacteur scellé, toute perte de matière doit se retrouver dans la formation d'autres produits, qu'ils soient à l'état solide, liquide ou gazeux. Plusieurs hypothèses ont été étudiées, des exemples de calculs obtenus en utilisant les résultats de SP-T/350 serviront de base à la réflexion. Les quantités précises de réactifs et de produits sont détaillées dans la figure III-4.

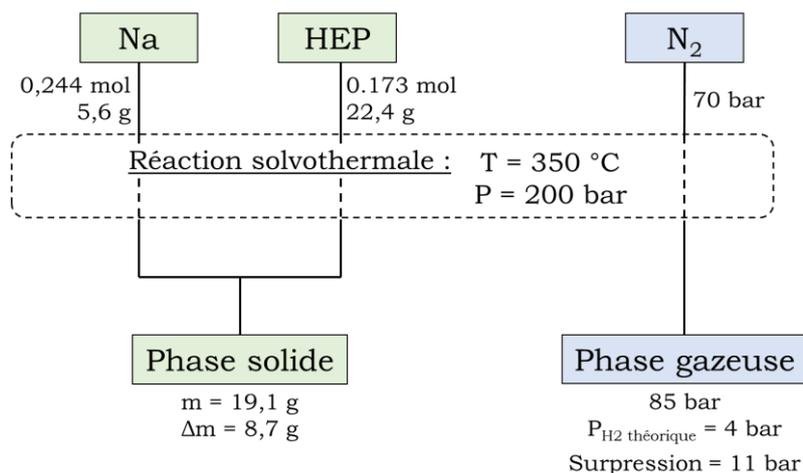


Figure III-4 : Mesures des quantités de matières initiales, finales et des pressions mises en jeu lors de la réaction solvothermale à 350 °C, 200 bar et Na/HEP = 1,5

Une relation directe entre les surpressions mesurées et les rendements a été envisagée dans un premier temps. Les surpressions pourraient trouver leur origine dans la formation de molécules légères telles que H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>O, pouvant provenir par exemple de la dégradation thermique du produit solvothermal. Cependant, les faibles masses molaires de ces molécules ne peuvent pas expliquer cette importante perte de matière, comme démontré dans la figure III-5.

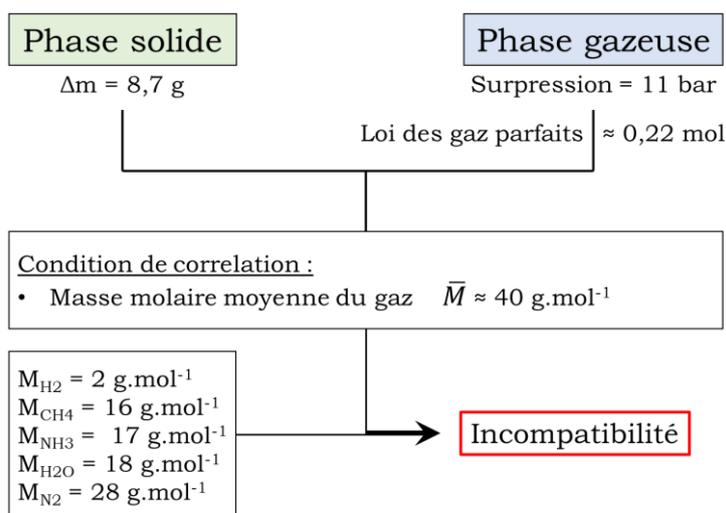


Figure III-5 : Calculs des quantités de matière correspondant à l'hypothèse de formation de molécules légères

La formation de molécules plus lourdes, comme des produits d'oxydation tels que CO, NO, CO<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub>, a ensuite été évaluée. Une relation entre pertes de matière et surpressions pourrait ainsi être établie. Cependant, la quantité initiale d'atomes d'oxygène dans le réacteur est insuffisante pour produire une telle quantité d'oxydes de carbone ou d'azote.

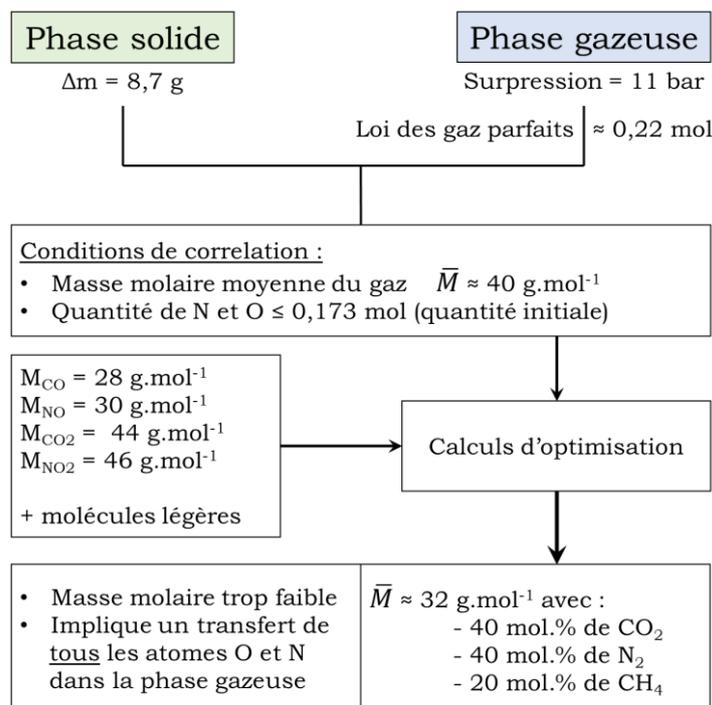


Figure III-6 : Calculs des quantités de matière correspondant à l'hypothèse de formation d'oxydes

La formation de molécules organiques volatiles pourrait être envisagée mais il est peu probable que leur volatilité puisse entraîner une surpression de l'ordre de 10 bar à température ambiante.

Au vu des résultats expérimentaux et des calculs effectués, la relation directe entre la phase gazeuse et la phase solide ne suffit pas pour expliquer les pertes de matières observées. Cependant, il est important de considérer la chronologie d'obtention des valeurs de surpression et de rendement. Lorsque la réaction est terminée et que le réacteur a refroidi, la pression peut être immédiatement mesurée sur le manomètre. En revanche, la récupération du produit solvothérmal et les calculs de rendements ne peuvent être effectués qu'après la libération de la phase gazeuse et l'ouverture du réacteur. Une perte de matière liée à la décompression soudaine, de 70-80 bar à l'intérieur du réacteur jusqu'à la pression atmosphérique, pourrait expliquer les rendements inférieurs à 70 wt.% par la vaporisation ou sublimation d'une partie des molécules présentes à l'état liquide ou solide. En effet, ces molécules ne seraient pas prises en compte lors de la mesure de pression ni lors de la pesée du produit solvothérmal.

L'aspect du produit solvothérmal évolue et passe de très huileux à huileux puis sec avec une augmentation de la température (cf. tableau III-5). A 300 °C, un ou plusieurs composés forment une phase liquide présente en grande quantité par rapport à la fraction solide. En augmentant la température à 350 °C, cette phase liquide se transforme en phase solide jusqu'à sa disparition

complète à 380 °C. Ce phénomène pourrait s'expliquer par des réactions de décomposition thermique, menant à la formation de gaz, en accord avec les observations précédentes, ou des réactions de conversion favorisées par le gain en température. Un léger changement de couleur accompagne cette transformation, passant de brun à noir avec l'élévation de température. Cela mène à la conclusion que le produit solvothérmal issu de la réaction à 380 °C est probablement plus riche en carbone que celui obtenu à 300 °C.

Des observations similaires peuvent être faites avec l'augmentation du rapport Na/HEP, de 1,0 à 2,0, excepté pour la variation de couleur, le produit restant brun même pour l'échantillon sec SP-R/2.0. La diminution de l'aspect huileux peut être attribué à la plus grande possibilité de réaction avec le sodium, celui-ci se retrouvant en plus large excès à mesure que le rapport Na/HEP augmente. Ainsi, la phase liquide est plus encline à réagir avec le sodium disponible pour former des composés solides, tels que NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Aucun changement d'aspect n'a été observé avec la variation de pression de la réaction solvothérmale. Ce paramètre est certainement moins critique et moins influent que ne le sont la température de réaction et le rapport Na/HEP. Une pression supérieure à 100 bar ne semble pas déterminante pour la formation de composés secs. Cependant, il sera montré dans le chapitre IV que des pressions de 100 bar ne conduisent en général qu'à des matériaux graphéniques de mauvaise qualité.

### II.3. Caractérisation de la phase gazeuse : spectrométrie de masse *in situ*

La spectrométrie de masse est une technique puissante permettant de détecter de légères variations de composition d'une phase gazeuse. Ici, un spectromètre a été branché directement à la sortie du réacteur solvothérmal, permettant de caractériser en temps réel la composition de l'atmosphère dans le réacteur. La longueur de tube à traverser par les molécules gazeuses avant d'atteindre le spectromètre étant assez faible, la possible dégradation de ces molécules durant leur trajet est jugée négligeable.

#### ○ Analyse à blanc :

Une première analyse a été réalisée pour déterminer la composition de l'atmosphère du réacteur vide (témoin de l'atmosphère du sac à gants), ainsi que des différents tubes et du spectromètre, pendant une montée en température jusqu'à 380 °C. Cette analyse à blanc permettra de caractériser plus rigoureusement les résultats obtenus pendant une réaction solvothérmale. Les dizaines de spectres obtenus ne variant pas avec la température, un spectre général représentatif, issu de la somme de 10 spectres, est présenté figure III-7. L'intensité a été normalisée par rapport au pic  $m/z = 28$  attribué à l'azote.

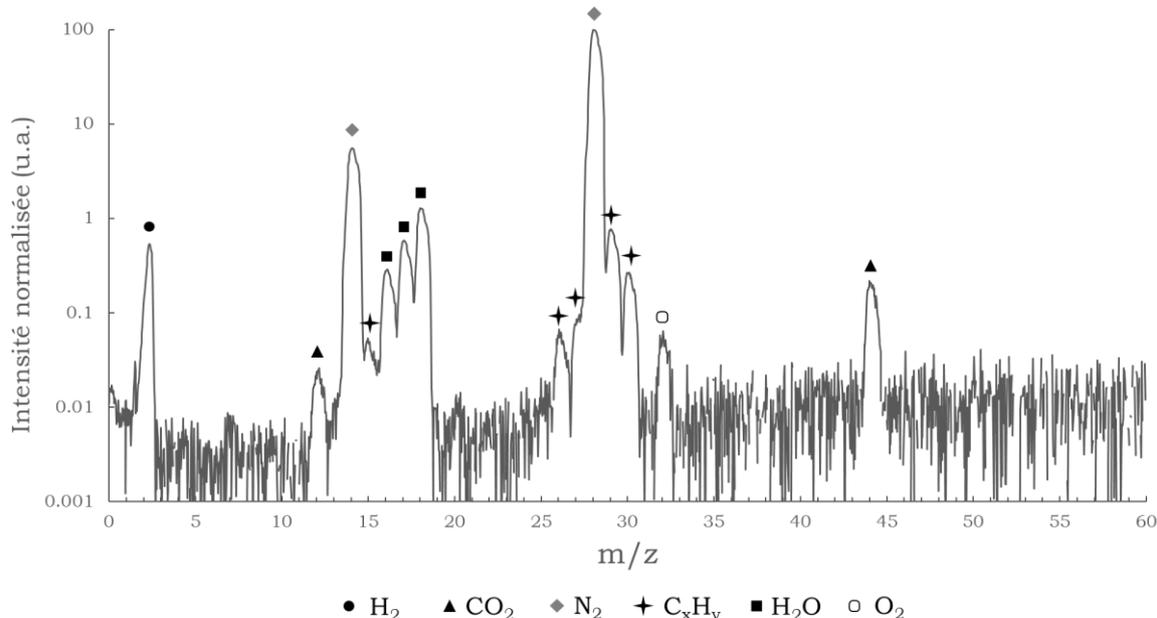


Figure III-7 : Spectre de masse de l'analyse à blanc

Il apparaît sur ce spectre que des molécules telles que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> sont présentes. Elles peuvent être intrinsèques au spectromètre de masse qui ne peut être étuvé, elles peuvent également provenir du réacteur. En effet, l'atmosphère d'azote du sac à gants dans lequel celui-ci est rempli et fermé n'est pas parfaitement pure, ne serait-ce que par l'adsorption de gaz sur ses parois. Les pics principaux, correspondant aux canaux 14 et 28 sont logiquement dus à l'azote, qui constitue la majeure partie de l'atmosphère du sac à gants et donc du réacteur. Des molécules de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sont indexées sur le spectre de masse et pourraient correspondre à des traces de fragments issus de précédentes expériences.

○ Analyse en conditions réelles de la montée en température :

A la suite de cette analyse à blanc, la caractérisation a été menée lors d'une réaction solvothermale à 380 °C, sous 200 bar de pression et avec un rapport Na/HEP de 1,5. Ces conditions ont été choisies car ce sont celles qui permettent d'obtenir un matériau graphénique de bonne qualité après le traitement de pyrolyse (cf. chapitre IV, partie IV). La montée en température de 20 °C à 380 °C a été particulièrement suivie mais aucune variation n'a pu être mise en évidence durant ce laps de temps. Un spectre général et représentatif, issu de la somme de 15 spectres, est présenté dans la figure III-8. Ce spectre, correspondant aux premiers instants de la réaction sera nommé par la suite Spectre t=0.

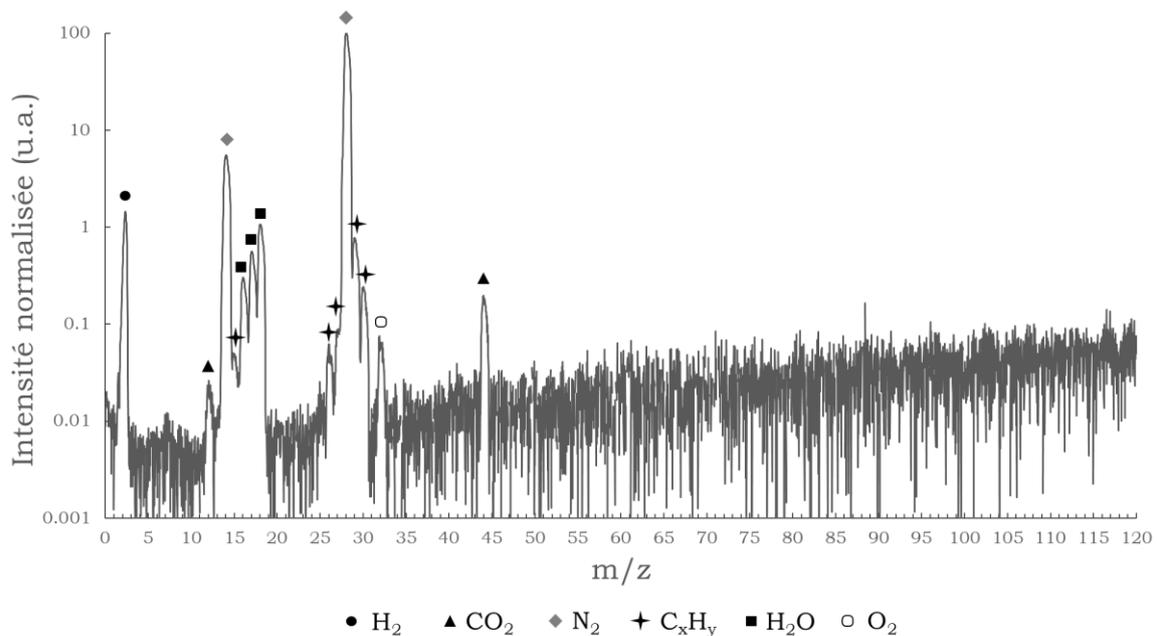


Figure III-8 : Spectre  $t=0$  ; réaction solvothermale  $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 200\text{ bar}$ ,  $Na/HEP = 1,5$

Le spectre ne montre pas de différences notables avec celui obtenu lors de l'analyse à blanc. Un histogramme comparatif des intensités normalisées propres à chaque canal fait l'objet de la figure III-9.

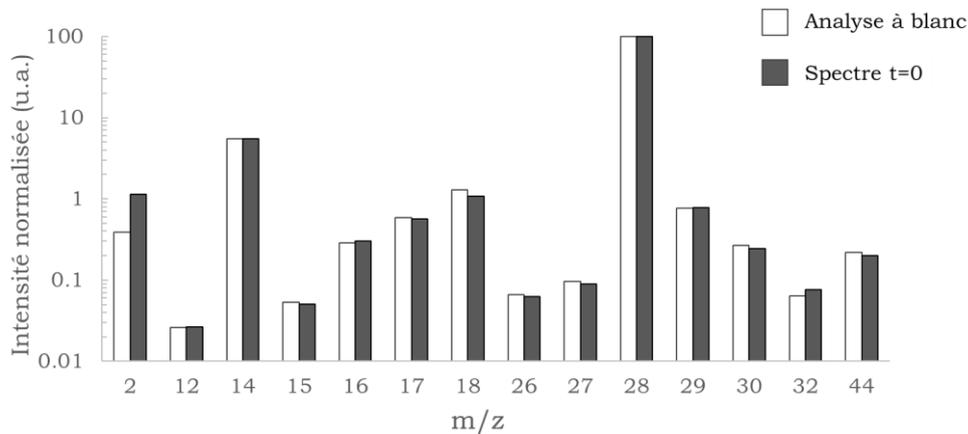


Figure III-9 : Histogramme comparatif des intensités de différents canaux entre l'analyse à blanc et le spectre  $t=0$

Une augmentation de l'intensité du canal  $m/z = 2$  peut être notée, de 0,4 à 1,3, montrant la formation de  $H_2$  et le déroulement de la réaction entre HEP et Na (cf. équation (III-1)). Les pics associés à l'eau, à  $O_2$  et diverses molécules  $C_xH_y$  ne montrent pas d'évolution significative par rapport à l'analyse à blanc et ne sont donc pas représentatifs d'un changement de l'atmosphère du réacteur.

○ Analyse de la réaction solvothermale :

Les spectres acquis régulièrement après les premières heures de réaction, présentent tous un aspect différent de celui jusqu'ici observé. Dans la mesure où les variations tout au long de la réaction sont de faibles envergures, un seul spectre complet, obtenu après environ 23 h de réaction, est présenté

dans la figure III-10 à titre d'exemple. Des comparaisons plus précises seront effectuées par la suite, par le suivi temporel de chaque canal d'intérêt.

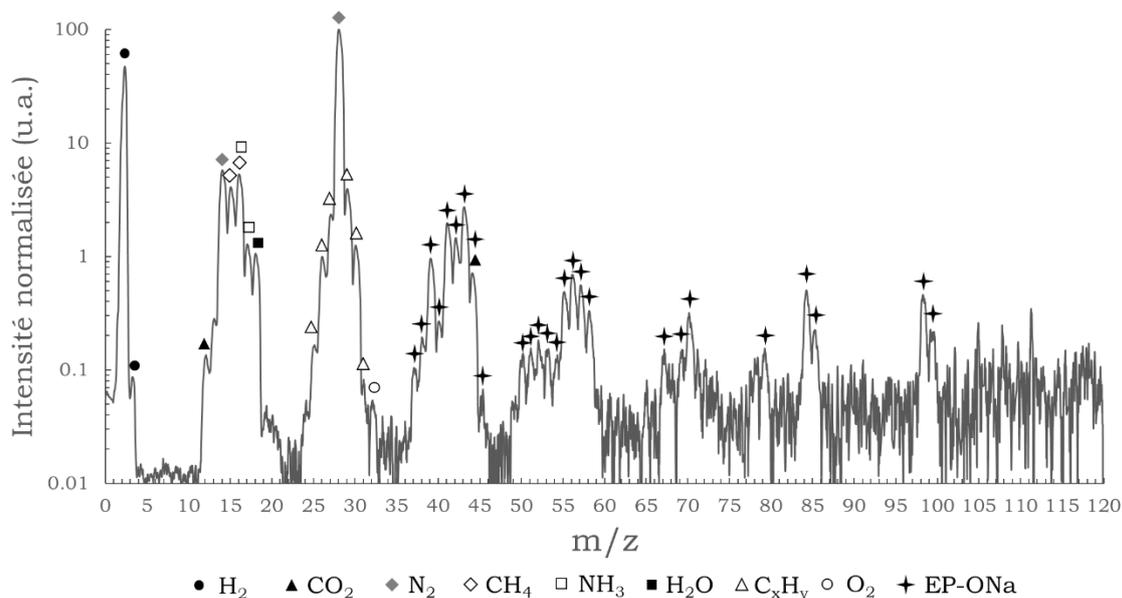


Figure III-10 : Spectre de masse issu du prélèvement réalisé après 23 h de réaction

Le spectre de la figure III-10 révèle plusieurs différences majeures avec les spectres précédents. La plus évidente provient de l'apparition de nombreux pics dans la zone du rapport  $m/z$  supérieur à 35, largement attribués à des fragments du produit solvothermal (EP-ONa). Ces pics ont été indexés en s'appuyant sur le spectre de référence issu de la base de données NIST (cf. Annexe 2). Les pics associés à des molécules de type  $C_xH_y$  pourraient également être attribués à EP-ONa mais leurs faibles rapports  $m/z$  laissent penser qu'une origine différente ne peut pas être exclue, comme des molécules linéaires courtes ou des alcools.

Une variation importante des intensités relatives des canaux 15 à 18 est aisément notable et traduit l'apparition de méthane (canaux 15 et 16) et d'ammoniac (canaux 16 et 17). Le canal 18, associé précédemment à  $H_2O$ , n'évolue que peu, confirmant bien l'apparition de nouvelles espèces.

Un pic situé à un rapport  $m/z = 3$ , de faible intensité, a été observé tout au long de la réaction. L'une des hypothèses envisagées attribue ce canal à  $^1H^2H$  (ou HD), celui-ci pouvant être produit lors de la réaction entre HEP et Na. Cependant, le réactif utilisé n'était pas deutéré et le rapport entre les intensités des canaux 2 et 3 ne correspond pas à la proportion naturelle de cet isotope (autour de 0,015 %). Ce canal est toutefois difficilement attribuable à d'autres molécules, même en suggérant un nombre de charge  $z$  supérieur à 1.

Les canaux 2, 14, 15, 17, 18, 44, 84, 85, 98 et 99 associés respectivement à  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et EP-ONa ont été suivis en fonction du temps. Les tracés correspondants sont présentés dans les figures III-11 et III-12. Il est à noter que le canal 16 n'a pas été suivi, celui-ci résultant de la superposition de  $CH_4$  et  $NH_3$ , rendant difficile les interprétations. Les intensités issues de l'analyse

à blanc ont été ajoutées sous forme de droites pointillées pour permettre de meilleures interprétations.

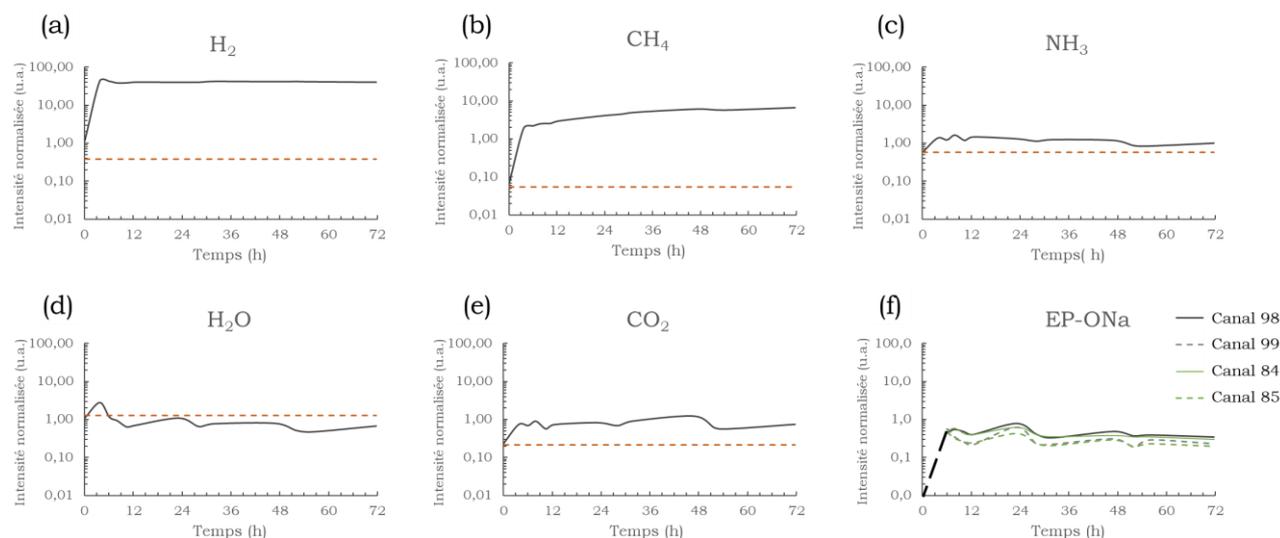


Figure III-11 : Variation temporelle des canaux associés à  $H_2$  (a),  $CH_4$  (b),  $NH_3$  (c),  $H_2O$  (d),  $CO_2$  (e) et EP-ONa (f); les droites pointillées oranges correspondent aux valeurs d'intensités issues de l'analyse à blanc ; la droite pointillée noire insérée sur le graphe EP-ONa a été ajoutée pour mieux visualiser l'apparition de ce produit

Les analyses montrent une rapide évolution de la phase gazeuse durant les premières heures de réaction. Une augmentation rapide du canal 2, associé à  $H_2$ , couplée à l'apparition des pics liés aux fragments du produit solvothérmal, démontre le déroulement de la réaction entre Na et HEP (cf. figure III-11 (a) et (f)). Les intensités de ces canaux tendent à se stabiliser après quelques heures, cette réaction doit probablement être rapidement achevée.

L'augmentation des signaux des canaux 15, 17 et 44, relatifs à  $CH_4$ ,  $NH_3$  et  $CO_2$  respectivement (cf. figure III-11 (b), (c) et (d)), traduit l'apparition de réactions secondaires, probablement responsables des surpressions mesurées en fin de réaction et discutées dans la partie précédente.

Le canal 15 ( $CH_4$ ) (cf. figure III-11 (b)) voit une multiplication par environ 30 de son intensité durant les trois premières heures, suivi d'une période d'élévation stable mais de plus faible ampleur jusqu'à l'arrêt de la réaction. La formation stable de  $CH_4$  pourrait résulter d'une dégradation thermique de la phase solide, riche en atomes de carbone, tout au long de la synthèse. De plus, des réactions de méthanation sont suspectées d'avoir lieu, comme les hautes pressions favorisent la conversion de CO et  $CO_2$  en  $CH_4$  dans la gamme de températures étudiée [10]. La méthanation est un procédé impliquant généralement quatre réactions principales en phase gazeuse, une réaction de Water Gas Shift inversée (équation (III-4)), les réactions de méthanation de CO (équation (III-5)) et de  $CO_2$  (équation (III-6)) et une réaction de reformage inversée (équation (III-7)) [11]. Le suivi de la formation de CO n'a pas pu être effectué du fait de sa masse moléculaire ( $m/z=28$ ), identique à celle du diazote qui est le constituant principal de la phase gazeuse.





Le canal 18, lié à H<sub>2</sub>O, a été tracé mais ne révèle pas de tendance évidente si ce n'est une légère diminution au cours du temps (cf. figure III-11 (e)). Or, une augmentation de la quantité d'eau devrait être observée en relation avec les réactions de méthanation. Celle-ci pourrait ne pas apparaître du fait de sa réaction rapide avec le sodium pour former NaOH.

Des calculs thermodynamiques simples sur le système N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, ont montré qu'une part significative de l'azote initialement introduit dans le réacteur pouvait réagir avec l'hydrogène créé pour former de l'ammoniac. La quantité d'ammoniac diminue avec l'augmentation de température, d'environ 3,6 bar à 300 °C à 2,7 bar à 380 °C, sous 200 bar de pression totale [12]. Même si le système considéré est plus simple que l'atmosphère réelle contenue dans le réacteur solvothormal, ces calculs démontrent la formation possible d'une pression partielle significative de NH<sub>3</sub> durant ce procédé.

Le canal 14, relatif à N<sub>2</sub>, a été tracé par soucis de rigueur (cf. figure III-12). En effet, si toutes les comparaisons précédentes s'appuient sur la normalisation préalable par rapport au canal 28, également lié à N<sub>2</sub>, rien n'empêche que ce canal soit également le siège d'apparition d'autres molécules. L'évolution du canal 14, normalisé par rapport au canal 28, montre un profil quasiment constant, confirmant que des comparaisons d'intensités peuvent bien être effectuées tout au long de la réaction. Si l'un ou l'autre des canaux était impliqué dans la détection d'une autre molécule, le suivi du canal 14 montrerait un découplage, ce qui n'est pas le cas ici.

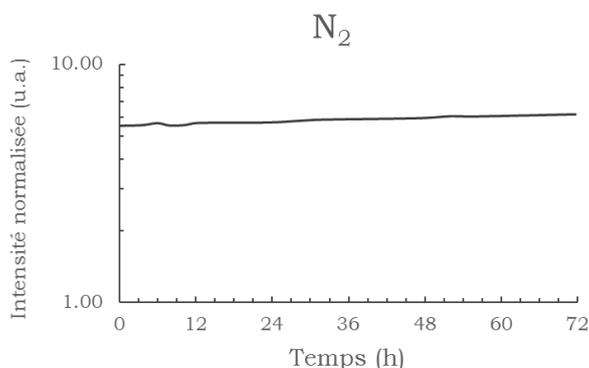


Figure III-12 : Suivi temporel du canal 14 normalisé par rapport au canal 28

## II.4. Caractérisation de la phase solide

### II.4.1. Diffraction des rayons X

Pour mieux comprendre quelles espèces sont susceptibles de se former durant la réaction solvothermale, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur l'échantillon SP-T/350. Cet échantillon étant médian en termes de température de réaction et de rapport Na/HEP, il est attendu d'observer la majorité des phases possibles sur le diffractogramme de la figure III-13. La plupart des pics ont pu être attribués à des composés du sodium tels que le carbonate de sodium

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, l'hydrure de sodium NaH, le cyanure de sodium NaCN et l'hydrure de cyanamide de sodium Na<sub>5</sub>H(CN)<sub>2</sub><sub>3</sub>.

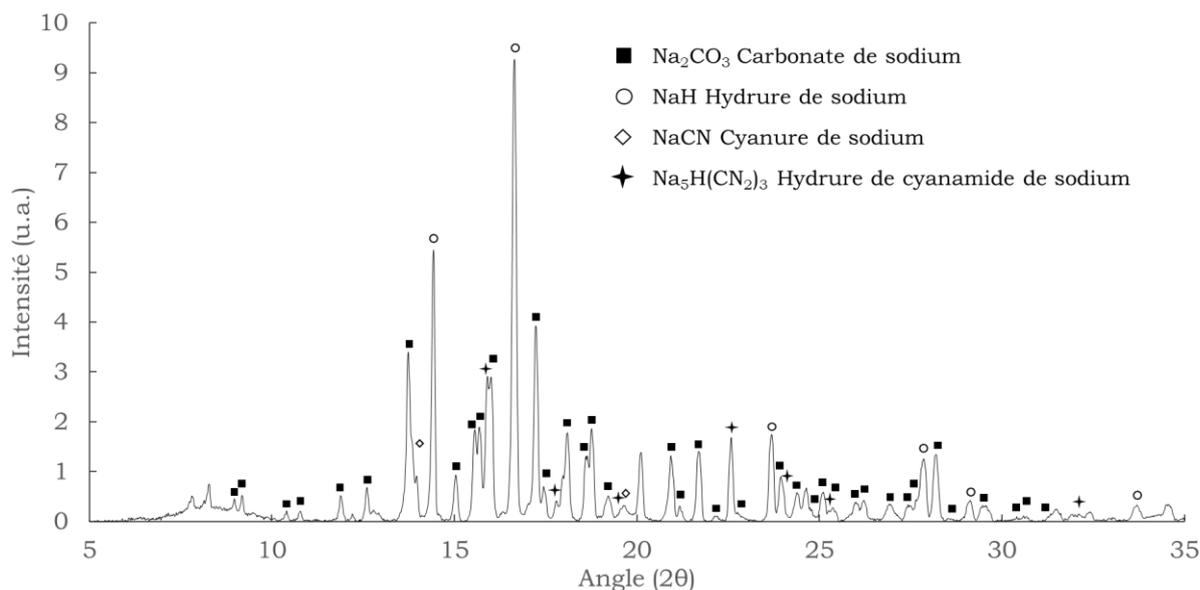
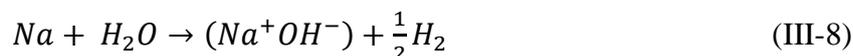


Figure III-13 : Diffractogramme du produit solvothermale SP/T-350, indexé avec le carbonate de sodium (PDF 37-0451), l'hydrure de sodium (PDF 76-0171), le cyanure de sodium (PDF 37-1490) et l'hydrure de cyanamide de sodium (PDF 89-1367)

L'analyse par DRX éclaire le type d'environnement créé lors de la réaction solvothermale et confirme que le sodium, au-delà de sa réaction avec HEP, est impliqué dans de nombreuses réactions secondaires. Les composés du sodium sont ainsi de bons indicateurs de la présence, passagère ou non, de certaines molécules nécessaires à leur formation. La présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> révèle probablement la création de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, selon les équations (III-8) à (III-10).



H<sub>2</sub>, qu'il soit créé par la réaction entre HEP et Na ou par une autre réaction secondaire, peut réagir avec le sodium pour former l'hydrure de sodium NaH révélé par DRX, selon l'équation (III-11) suggérée par les travaux de Speyer *et al.* [13].



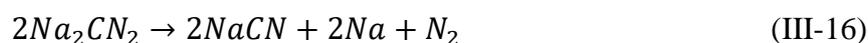
Le cyanure de sodium peut se former à la suite de diverses réactions, chacune d'entre elles nécessitant la présence de petites molécules comme NaNH<sub>2</sub> ou HCN, comme reporté dans les équations (III-12) à (III-13) [14, 15].



NaNH<sub>2</sub> pourrait se former à la suite d'une réaction entre Na et NH<sub>3</sub> [16], alors que HCN pourrait résulter d'une réaction entre CH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub>, comme suggéré par les procédés Degussa (équation (III-14)) et Andrussov (équation (III-15)) [17].



La décomposition thermique pendant le procédé solvothermal de l'hydrure de cyanamide de sodium Na<sub>5</sub>H(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, révélé dans la phase solide par diffraction des rayons X (cf. figure III-13), pourrait mener à la formation de NaCN. Dans la littérature, la décomposition de cyanamide de sodium Na<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> a montré pouvoir aboutir à la création de NaCN, Na et N<sub>2</sub> [18], selon l'équation (III-16).



Il est suggéré ici qu'une réaction similaire pourrait se dérouler à partir de Na<sub>5</sub>H(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, menant à la création de NaCN, Na, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. La formation d'un tel composé au cours de la réaction solvothermale n'est cependant pas très bien comprise.

## II.4.2. Spectroscopie Raman

Le produit solide issu de la réaction solvothermale a été analysé par spectroscopie Raman, en s'assurant de son maintien sous N<sub>2</sub> dans une cellule Raman étanche. Par soucis de comparaison, les spectres correspondant à l'échantillon SP-T/350 ainsi qu'au réactif initial HEP ont été enregistrés dans la même gamme entre 600-3100 cm<sup>-1</sup> avec un laser de longueur d'onde 532 nm.

Deux bandes larges apparaissent sur le spectre du produit solvothermal, présenté dans la figure III-14. Ces bandes situées à 1374 cm<sup>-1</sup> et 1605 cm<sup>-1</sup> correspondent aux bandes D et G respectivement [19], observées pour la plupart des matériaux graphéniques. Ces pics caractéristiques indiquent la formation lors de la réaction solvothermale, d'un réseau carboné sp<sup>2</sup> couplé à de nombreux atomes de carbone sp<sup>3</sup> synonymes de défauts dans la structure graphénique ou de carbone amorphe. Aucun épaulement n'est visible dans la région autour de 2700 cm<sup>-1</sup>, suggérant qu'un empilement ordonné de feuillets sp<sup>2</sup> est grandement improbable, confirmant les résultats de DRX qui ne montrent pas la présence de structure graphitique. Le spectre est également caractérisé par un fort fond de fluorescence, se traduisant par une élévation continue de l'intensité à mesure que le déplacement Raman augmente. Ce phénomène est lié à la présence de molécules aromatiques de masses moléculaires élevées, avec un grand nombre de liaisons π conjuguées. Pour la suite, le fond de fluorescence a été retiré par des moyens numériques, le spectre étant renommé BR (*Background Removed*).

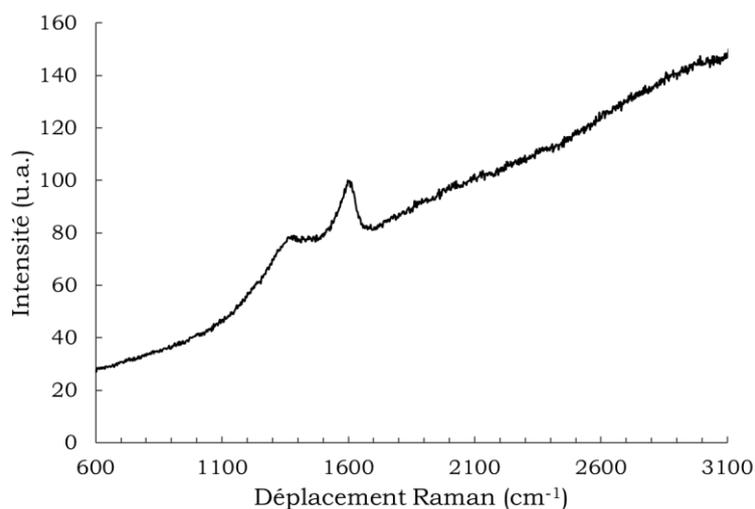


Figure III-14 : Spectre Raman du produit solvothermal SP-T/350

Le spectre de HEP de la figure III-15 présente de nombreuses bandes caractéristiques dans la gamme étudiée, aucune d'entre elles n'étant présente sur le spectre du produit solvothermal. De cette observation, la conversion de HEP durant la réaction solvothermale semble totale.

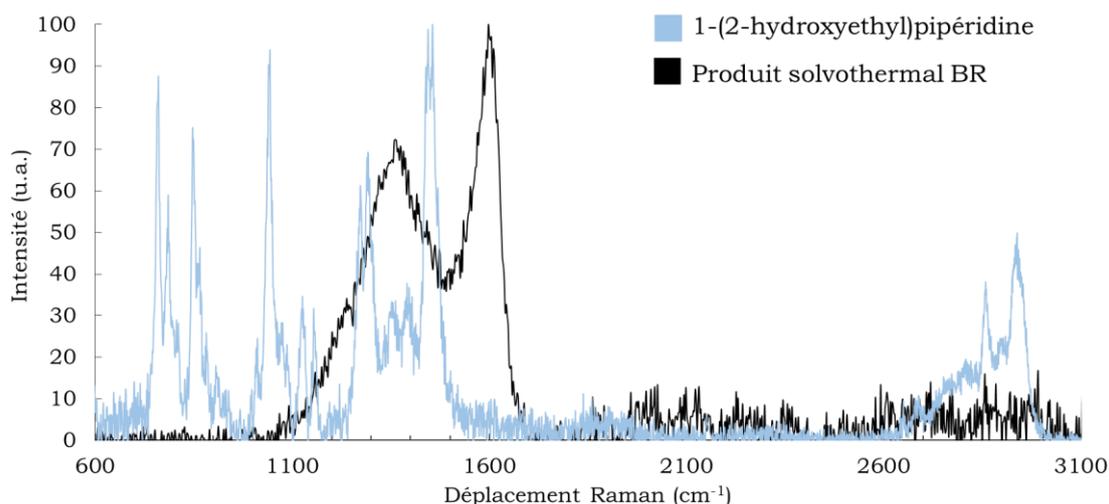


Figure III-15 : Spectres Raman de HEP (bleu) et du produit solvothermal BR (noir)

## II.5. Proposition d'un mécanisme réactionnel

### II.5.1. Première étape réactionnelle

En s'appuyant sur les résultats de spectrométrie de masse *in-situ*, la réaction entre HEP et Na (équation (III-1)) débute probablement dès la mise en contact des deux réactifs. La stabilisation de l'intensité des canaux liés à H<sub>2</sub> et EP-ONa après quelques heures indique que cette réaction se termine rapidement. De plus, les analyses par spectroscopie Raman confirme la conversion totale de HEP en EP-ONa, aucune trace du réactif initial n'étant détectée dans le produit solvothermal final.

La grande augmentation de la concentration en H<sub>2</sub> pendant les premières heures (multipliée par 40 en 3 h) s'accompagne d'une élévation significative des concentrations en CO<sub>2</sub> (x4), en CH<sub>4</sub> (x30) et en NH<sub>3</sub> (x3). La formation de telles molécules peut être attribuée à la dégradation thermique de EP-ONa, à des réactions de méthanation ou à des réactions en phase gazeuse, telle que la formation d'ammoniac à partir de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

## II.5.2. Deuxième étape réactionnelle

Tout au long de la réaction solvothermale, le sodium est susceptible de réagir avec de nombreuses molécules comme H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ou NH<sub>3</sub>, menant à la formation de nombreux composés solides tels que NaH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCN, NaOH ou encore NaNH<sub>2</sub>. Ces réactions secondaires sont de première importance car elles permettent de convertir la phase liquide, probablement constituée d'un mélange de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et de diverses molécules de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, ainsi qu'une partie de la phase gazeuse en une phase solide. Le degré de conversion semble directement lié à la quantité de sodium introduit en excès. Pour un rapport Na/HEP égal à un, la conversion de la phase liquide en phase solide est peu avancée, le produit solvothermal présente un aspect très huileux, difficile à utiliser. Au contraire, pour des rapports Na/HEP plus élevés, la fraction de phase solide devient prédominante jusqu'à disparition totale de la phase liquide pour le rapport Na/HEP égal à deux.

Simultanément, la phase solide, principalement composée d'atomes de carbone, azote et oxygène, subit une série de réactions de réarrangement favorisant la formation de molécules aromatiques de grandes masses moléculaires avec un nombre important de liaisons conjuguées  $\pi$ , ainsi que d'un réseau carboné sp<sup>2</sup>. Des réactions d'élimination, menant à la formation d'alcènes, sont susceptibles de se produire comme elles deviennent prédominantes à haute température et en condition alcaline [20], devant les réactions de substitution. Des réactions de condensation, d'aromatisation et de cyclisation entrent probablement en jeu durant la synthèse solvothermale.

Il est de plus possible d'envisager un effet de l'atmosphère du réacteur sur la teneur en azote de la phase solide. Il a été montré que l'ammoniac pouvait réagir avec des fonctions acides carboxyliques ou des groupements hydroxyles, probablement présents dans la phase solide, pour former des fonctions intermédiaires comme des amides ou des amines. Par des réactions de déshydratation (perte de H<sub>2</sub>O) ou de décarbonylation (perte de CO), ces fonctions intermédiaires peuvent conduire à des pyridines, des pyridones, des pyrroles ou des atomes d'azote de type graphitique [2]. Ces mécanismes sont résumés dans la figure III-16.

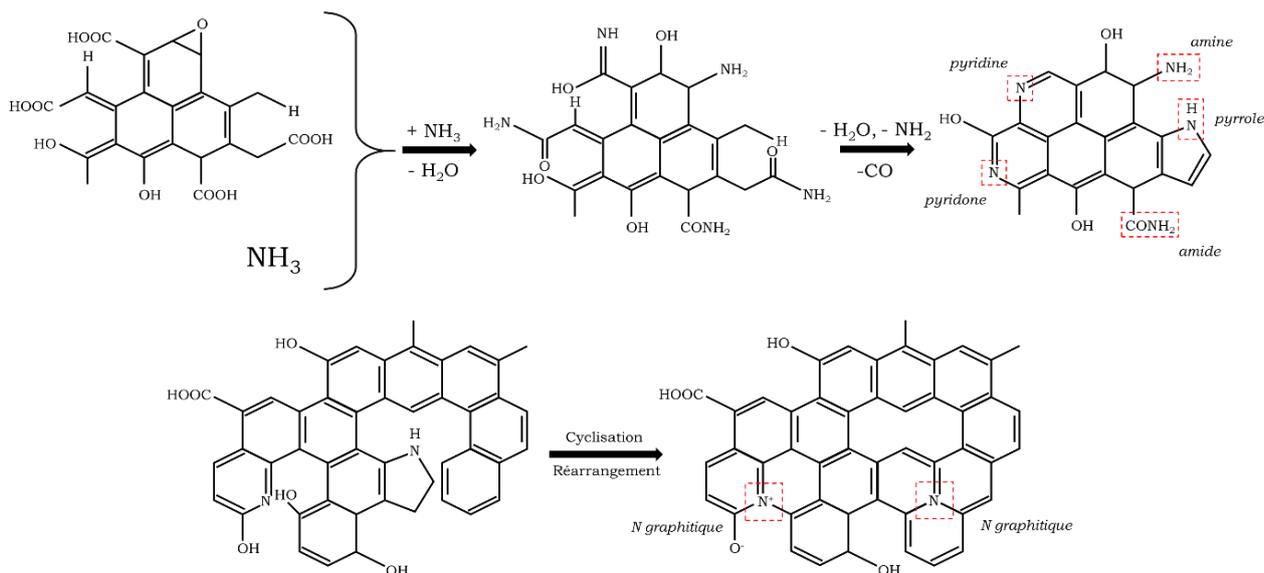


Figure III-16 : Réactions de déshydratation, de décarbonylation et de cyclisation menant à la formation de fonctions azotées à partir de molécules oxygénées (adapté de [2])

### II.5.3. Description du produit solvothermal

A la fin de la réaction solvothermale, avant l'ouverture du réacteur, la phase solide, constituée d'un réseau principalement à base de carbone, est susceptible de piéger des composés du sodium ainsi que de petites molécules liquides ou gazeuses (cf. figure III-17). La phase gazeuse contient la plupart de  $\text{N}_2$  initialement injecté, ainsi que  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et probablement d'autres molécules légères de type  $\text{C}_x\text{H}_y$ . La formation de molécules gazeuses durant la réaction est responsable de l'apparition des surpressions mesurées.

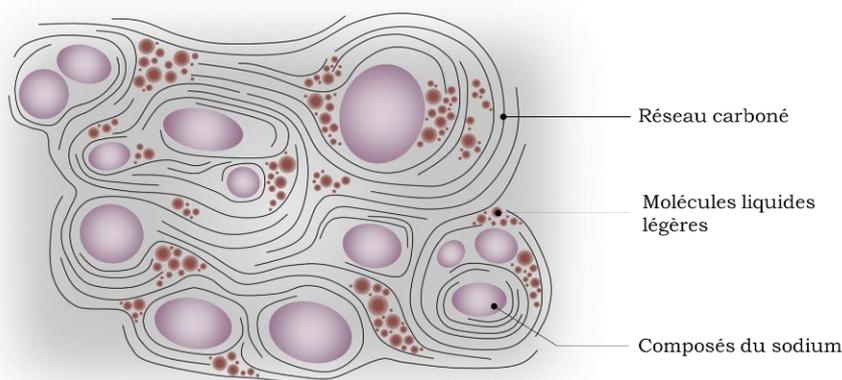


Figure III-17 : Description schématique de la phase solide du produit solvothermal avant ouverture du réacteur

Lorsque le réacteur est ouvert, la chute soudaine de pression, de 75-85 bar jusqu'à la pression atmosphérique, cause probablement la vaporisation et/ou la sublimation d'une partie des molécules volatiles piégées dans la phase solide, celles-ci étant éjectées hors du réacteur. Ces molécules ne sont prises en compte ni lors de la mesure de pression, ni lors de la mesure de masse en sac à gants. Ce phénomène pourrait ainsi expliquer les rendements calculés, inférieurs à 100 wt.%.

### III. Conclusions sur la réaction solvothermale

L'étude de la réaction solvothermale entre la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine et le sodium a permis de mieux comprendre les phénomènes en jeu et de proposer un mécanisme réactionnel tenant compte de toutes les observations faites. Bien que ce type de procédé soit difficilement caractérisable, du fait du milieu sous pression, isolé de l'extérieur, il a été possible de déduire quelles réactions étaient les plus à même de se produire durant la synthèse, en analysant d'une part le composé solvothermal solide, et d'autre part l'atmosphère à l'intérieur du réacteur.

Les structures carbonées dont la formation a été initiée pendant la réaction solvothermale, subissent dans un second temps un traitement de pyrolyse sous flux d'azote, permettant de les convertir en matériaux graphéniques dopés à l'azote. L'étude de cette seconde étape de synthèse fera l'objet du chapitre suivant.

## Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Nizamuddin, S. *et al.* An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **73**, 1289–1299 (2017).
- [2] Sasikala, S. P., Poulin, P. & Aymonier, C. Advances in Subcritical Hydro-/Solvothormal Processing of Graphene Materials. *Adv. Mater.* **29**, 1605473 (2017).
- [3] Demazeau, G. Impact of high pressures in solvothormal processes. *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012124 (2010).
- [4] Joback, K. G. & Reid, R. C. *Chem. Eng. Commun.* **57**, 233–243 (1987).
- [5] Tu, C.-H. Group-contribution estimation of critical temperature with only chemical structure. *Chem. Eng. Sci.* **50**, 3515–3520 (1995).
- [6] Marrero, J. & Gani, R. Group-contribution based estimation o pure component properties. *Fluid Phase Equilibria* **183–184**, 183–208 (2001).
- [7] Scilipoti, J., Cismondi, M. & Brignole, E. A. Prediction of physical properties for molecular design of solvents. *Fluid Phase Equilibria* **362**, 74–80 (2014).
- [8] Li, J., Xia, L. & Xiang, S. A new method based on elements and chemical bonds for organic compounds critical properties estimation. *Fluid Phase Equilibria* **417**, 1–6 (2016).
- [9] Speyer, L. Elaboration de mousses de graphène par voie solvothormale et modification de leurs propriétés physico-chimiques. (Université de Lorraine, 2016).
- [10] Rönsch, S. *et al.* Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* **166**, 276–296 (2016).
- [11] Ghaib, K., Nitz, K. & Ben-Fares, F.-Z. Chemical Methanation of CO<sub>2</sub>: A Review. *ChemBioEng Rev.* **3**, 266–275 (2016).
- [12] Kaiser, V., Filippi, E., Léger, H. D. & Lesur, P. Calcul des réacteurs catalytiques - Synthèse d'ammoniac. 18 (1999).
- [13] Speyer, L., Fontana, S., Ploneis, S. & Hérold, C. Influence of the precursor alcohol on the adsorptive properties of graphene foams elaborated by a solvothormal-based process. *Microporous Mesoporous Mater.* **243**, 254–262 (2017).
- [14] Rubo, A., Kellens, R., Reddy, J., Steier, N. & Hasenpusch, W. Alkali Metal Cyanides. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006). doi:10.1002/14356007.i01\_i01.
- [15] Ray, M. F. & Rajchel, M. Method of cyanide salt production. (2003).
- [16] Greenlee, K. W., Henne, A. L. & Fernelius, W. C. Sodium Amide. in *Inorganic Syntheses* (ed. Fernelius, W. C.) 128–135 (John Wiley & Sons, Inc., 1946). doi:10.1002/9780470132333.ch38.
- [17] Formentin, E. & Schafer, C. Procédé de production d'acide cyanhydrique. (2011).
- [18] Sole, M. J. & Yoffe, A. D. Decomposition of the inorganic cyanamides. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **277**, 523–539 (1964).
- [19] Dresselhaus, M. S., Jorio, A. & Saito, R. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 89–108 (2010).
- [20] Wolters, L. P., Ren, Y. & Bickelhaupt, F. M. Understanding E2 versus SN2 Competition under Acidic and Basic Conditions. *ChemistryOpen* **3**, 29–36 (2014).

---

## Chapitre IV : Production de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote

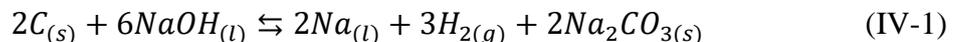
---

# I. Avant-propos

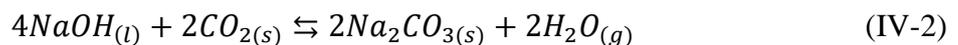
Le chapitre IV est organisé autour des caractérisations des matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote élaborés dans le cadre de ces travaux. Chacune des parties suivantes s'attache à décrire, au moyen des caractérisations jugées pertinentes, les matériaux issus des étapes de pyrolyse et de lavage, ces parties étant séparées en fonction des réactifs initiaux utilisés lors des réactions solvothermales. Le paragraphe IV.2. traitera des matériaux graphéniques dopés résultant de l'utilisation d'un mélange équimolaire d'éthanol et d'éthanolamine, la partie IV.3. de ceux provenant d'un mélange équimolaire de cyclohexanol et d'éthanolamine et enfin, la partie IV.4. de ceux issus de la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine. La dernière partie IV.5. s'intéressera à comparer les résultats issus des différents précurseurs pour tirer des tendances et préconisations générales sur la synthèse des matériaux graphéniques dopés.

## I.1. Analyse générale de la composition des produits issus des lavages

Les réactions chimiques survenant lors de la pyrolyse d'un produit solvothermal, issu de la réaction entre un alcool linéaire et du sodium, ont été étudiées par Speyer *et al.* [1]. Le déroulement de la pyrolyse est largement influencé par les composés du sodium présents dans le produit solvothermal, ces derniers ayant été mis en évidence dans la partie II.4. du chapitre III. Une première réaction entre le carbone et l'hydroxyde de sodium est susceptible de se produire (équation (IV-1)). Les hydroxydes alcalins sont couramment employés pour l'activation des matériaux carbonés, leur conférant une grande porosité par l'intermédiaire d'un dégagement de dihydrogène. La température d'activation de la réaction est dépendante de la qualité structurale de la phase carbonée. Plus celle-ci est stable, c'est à dire ordonnée, plus la température d'activation augmente. Pour des matériaux carbonés peu ordonnés, la réaction débute entre 200 °C et 400 °C avec un pic de production de dihydrogène apparaissant autour de 600 °C. La température peut être décalée au-delà de 600 °C pour des matériaux ayant subi des traitements de carbonisation [2].



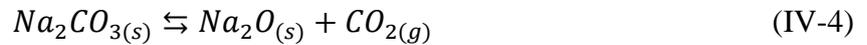
La réaction de carbonatation de l'hydroxyde de sodium (équation (IV-2)) est susceptible de se dérouler en parallèle de la réaction (IV-1). Le dioxyde de carbone peut provenir d'une éventuelle oxydation de la phase carbonée lors du chauffage [3].



Aux alentours de 500-600 °C, le carbonate de sodium formé durant les réactions précédentes, est également susceptible de réagir avec le carbone, selon l'équation (IV-3). Cette seconde réaction ne conduit pas à un accroissement de la porosité mais cause néanmoins une consommation du carbone [2].



Le carbonate de sodium se décompose en oxyde de sodium et en dioxyde de carbone autour de 851 °C selon l'équation (IV-4), cette décomposition pouvant commencer à des températures inférieures en présence de carbone [4].



L'oxyde de sodium formé à partir des réactions (IV-3) et (IV-4), oxyde le carbone en CO selon l'équation (IV-5). Démarrant théoriquement à 946 °C, cette oxydoréduction peut survenir à des températures inférieures dans le cas où la phase carbonée n'est pas constituée de graphite et si la pression partielle en oxygène est inférieure à la pression standard, soit un bar [3].



Un échantillon typique de matériau graphénique dopé à l'azote a été caractérisé par DRX avant l'étape de lavage. Le diffractogramme est présenté dans la figure IV-1.

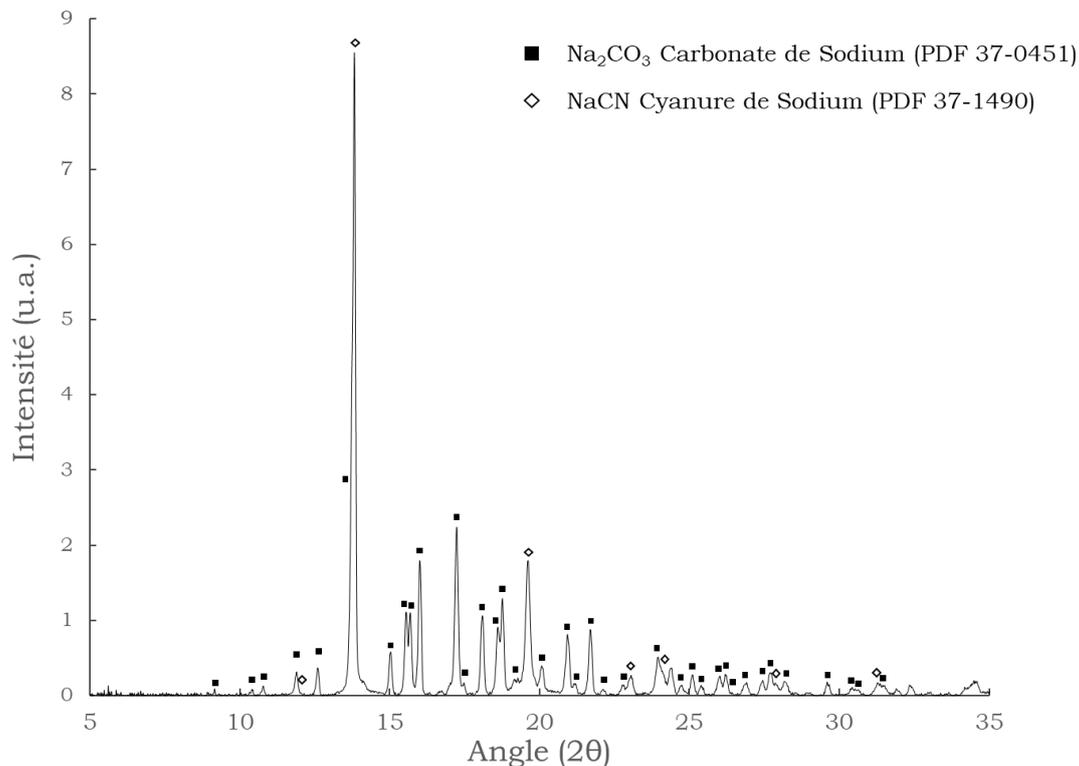


Figure IV-1 : Diffractogramme d'un matériau graphénique dopé à l'azote après pyrolyse à 850 °C avant lavage ; temps d'acquisition : 24 h ; précurseurs : cyclohexanol/éthanolamine

La plupart des pics indexés correspondent au carbonate de sodium et cyanure de sodium, en accord avec le mécanisme stipulé plus tôt. La réaction exacte menant à la formation des cyanures n'a pas encore été élucidée. La phase carbonée n'est pas visible sur ce diffractogramme, celle-ci étant probablement masquée par la très grande intensité des pics des composés du sodium. Un second diffractogramme, obtenu après l'étape de lavage, est présenté dans la figure IV-2.

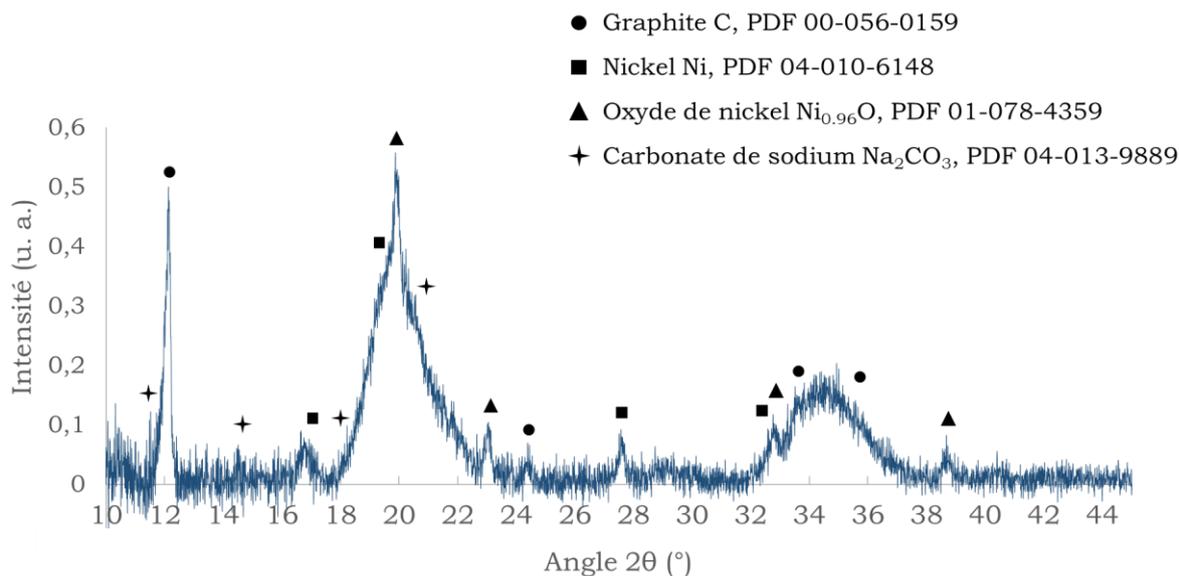


Figure IV-2 : Diffractogramme d'un matériau graphénique dopé à l'azote après pyrolyse à 850 °C et lavage (temps d'acquisition : 24 h) ; précurseurs : cyclohexanol/éthanolamine

A la différence du précédent diffractogramme, les composés du sodium sont ici très minoritaires, révélant l'efficacité du lavage pour les éliminer. Il apparaît quelques pics caractéristiques du nickel et de ses oxydes, montrant la transmission de quelques particules du creuset en Inconel® dans la structure carbonée. Ces particules sont encapsulées dans une coque de carbone graphitique, agissant comme une protection pendant le lavage. Ce type de particules a été observé en MET, comme celles figurant dans la figure IV-3.

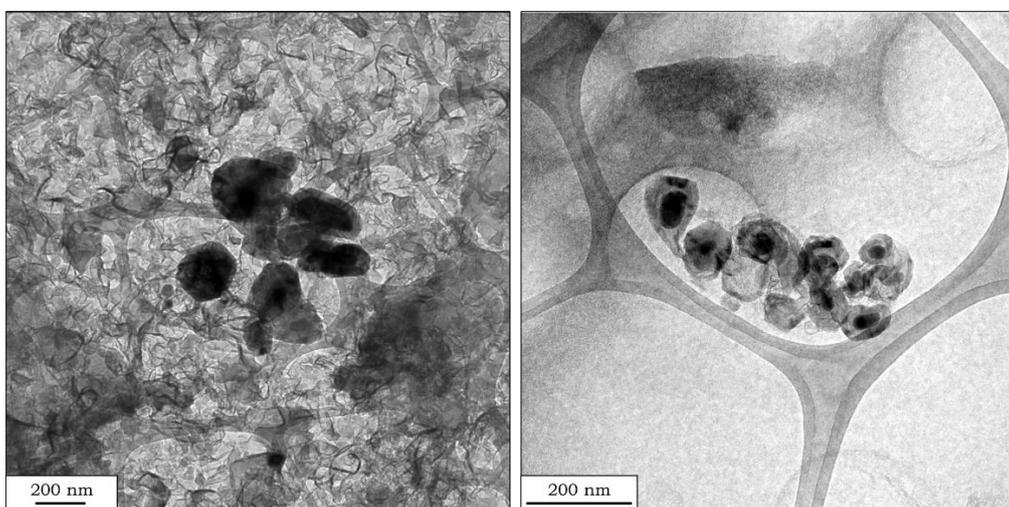


Figure IV-3 : Micrographies MET de particules métalliques encapsulées dans une coque graphitique

Il apparaît ici que, même si ces particules sont des impuretés indésirables, leur effet sur la structure carbonée n'est que très faiblement perceptible et limité à leur entourage immédiat, dans un rayon de quelques dizaines de nanomètres maximum.

## I.2. Estimation du taux de carbone « utile »

L'analyse chimique par combustion flash du produit solvothérmal issu de la réaction entre HEP et Na ( $n_{Na}/n_{HEP} = 1,5$ ) à 380 °C (solide sec), a permis d'estimer la quantité d'atomes de carbone disponibles dans le produit solvothérmal pour former un réseau graphénique pendant le traitement de pyrolyse. En considérant un nombre de mole  $n_0$  correspondant à la quantité initialement introduite dans le réacteur solvothérmal pour chaque atome constitutif de HEP (C, H, N et O) et Na, la fraction molaire initiale  $x_{i,0}$  de chaque atome dans le mélange a pu être calculée. La somme des cinq fractions molaires équivaut à 100 %.

Les mesures d'analyse élémentaire ont permis de déterminer les fractions molaires  $x_i$  de chacun des atomes dans le produit solvothérmal. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau IV-1. Il est à noter que le rapport  $n_f/n_0$  correspondant à l'oxygène est supérieur à un, très probablement dû aux incertitudes de mesures. Pour les analyses, ce rapport sera considéré égal à un.

Tableau IV-1 : Fractions molaires des éléments C, H, N, O et Na dans le mélange initial ( $x_{i,0}$ ) et dans le produit solvothérmal ( $x_i$ ), et rapport des quantités molaires finales et initiales pour chaque élément ( $n_f/n_0$ )

|           | $x_{i,0}$ mélange initial (at.%) | $x_i$ produit solvothérmal (at.%) | $n_f/n_0$ |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| Carbone   | 27,5                             | 32,1 +/- 1,6                      | 0,232     |
| Hydrogène | 58,8                             | 1,8 +/- 0,3                       | 0,006     |
| Azote     | 3,9                              | 14,0 +/- 1,3                      | 0,710     |
| Oxygène   | 3,9                              | 22,6 +/- 5,1                      | 1,144     |
| Sodium    | 5,9                              | 29,6 +/- 6,3                      | 1         |

La quantité de sodium a été supposée équivalente dans les deux mesures, celui-ci ne pouvant pas se retrouver à l'intérieur de molécules gazeuses et être évacué du réacteur lors de son ouverture. Ainsi, la quantité molaire finale de sodium  $n_{Na}$  a été fixée égale à  $n_{Na,0}$  :

$$n_{Na} = n_{Na,0} \quad (IV-6)$$

La fraction molaire initiale et finale de sodium peuvent ainsi s'écrire :

$$n_{Na} = x_{Na} n \quad (IV-7)$$

$$n_{Na,0} = x_{Na,0} n_0 \quad (IV-8)$$

Les trois réactions précédentes mènent à l'égalité suivante :

$$n = n_0 \frac{x_{Na,0}}{x_{Na}} \quad (IV-9)$$

L'hypothèse formulée dans l'équation (IV-6) permet de calculer les rendements de récupération  $n_{i,f}/n_{i,0}$ , exprimant la quantité restante de chaque élément après la réaction solvothérmale et

l'ouverture du réacteur. Les équations (IV-7) et (IV-8) sont toujours applicables, quel que soit l'élément considéré :

$$n_i = x_i n \quad (\text{IV-10})$$

$$n_{i,0} = x_{i,0} n_0 \quad (\text{IV-11})$$

En utilisant les équations (IV-10) et (IV-11), il devient possible de calculer les rendements de récupération pour chaque élément :

$$\frac{n_i}{n_{i,0}} = \frac{x_{Na,0} x_i}{x_{Na} x_{C,0}} \quad (\text{IV-12})$$

Le résultat des calculs est présenté dans le tableau IV-1.

- Le rendement de récupération du carbone est de 0,23, les trois-quarts des atomes de carbone ont donc été évacués du réacteur sous forme de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et autres espèces volatiles. La partie conservée en phase solide constitue un réseau carboné mais se retrouve également dans le carbonate de sodium, dans le cyanure de sodium et l'hydrure de cyanamide de sodium.
- Les atomes d'hydrogène sont présents en très petite quantité ( $n_H/n_0 = 0,006$ ), ceux-ci se retrouvant principalement sous la forme de H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> pendant la réaction solvothermale. L'hydrogène conservé dans la phase solide peut faire partie de l'hydrure de sodium, de l'hydrure de cyanamide de sodium ou encore être incorporé dans la phase carbonée.
- Les atomes d'azote correspondent à environ 14 at.% des atomes présents dans la phase solide. Environ 30% des atomes initialement introduits dans le réacteur ont été évacués sous forme gazeuse, principalement sous forme de NH<sub>3</sub>. Les atomes restant dans la phase solide sont séparés entre le cyanure de sodium, l'hydrure de cyanamide de sodium et à l'intérieur de la phase carbonée.
- Le rendement de récupération des atomes d'oxygène est proche ou égal à 1. Il peut ainsi être considéré que la très grande majorité des atomes d'oxygène sont conservés dans la phase solide, sous la forme de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et quelques insertions dans la phase carbonée.

A l'aide de ces résultats, il est possible d'estimer grossièrement la quantité d'atomes de carbone disponibles pour former un réseau graphénique durant le traitement de pyrolyse. Pour cela, quelques hypothèses ont été réalisées :

- Tous les atomes de sodium et d'oxygène sont conservés dans le produit solvothermal solide ;
- Les atomes d'hydrogène sont exclusivement présents sous la forme de NaH ;
- Une fraction des atomes d'oxygène est présente sous la forme de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, une autre à l'intérieur de la phase carbonée, cette dernière n'excédant pas 6-7 at.% ;
- Une fraction des atomes d'azote est présente sous la forme de NaCN, une autre à l'intérieur de la phase carbonée, cette dernière n'excédant pas 2-3 at.% ;

- L'hydruure de cyanamide de sodium est présent en quantité négligeable.

En considérant une insertion de 6 at.% d'atomes d'oxygène dans la structure carbonée, les 16,6 at.% restant se retrouvent sous forme de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , les fractions d'atomes de carbone et de sodium disponibles diminuent de 5,5 at.% et 11,0 at.% respectivement. En supposant une insertion de 2 at.% d'atomes d'azote dans la phase carbonée, les 12 at.% restant sont sous la forme de  $\text{NaCN}$ , réduisant les fractions d'atomes de carbone et de sodium disponibles de 12 at.% supplémentaires. La participation des différents atomes à la formation des composés solides est présentée de manière graphique dans la figure IV-4.

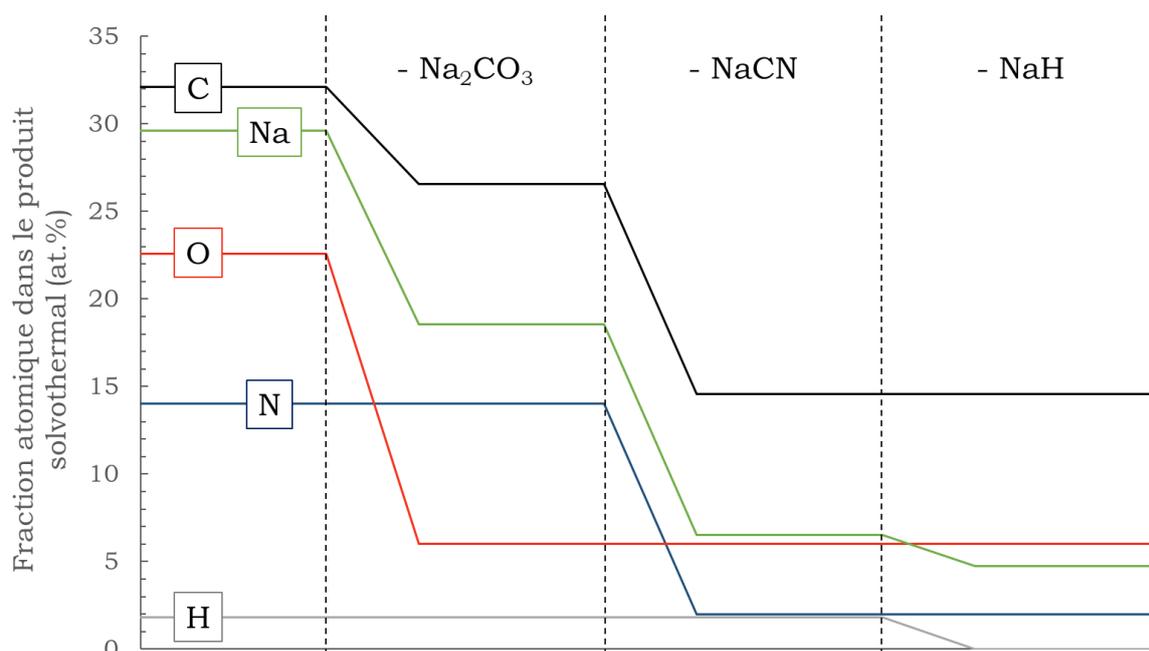


Figure IV-4 : Evolution des fractions atomiques de C, H, N, O et Na en considérant la formation successive de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCN}$  et  $\text{NaH}$  dans le produit solvothormal

La fraction de carbone « utile » à la formation d'un réseau graphénique est donc environ égale à 14,6 at.% (10,8 wt.%), soit environ 0,5 g de carbone pour un traitement de pyrolyse sur 5 g de produit solvothormal. Ce résultat, du fait de l'imprécision des calculs et des hypothèses énoncées, ne peut pas être utilisé pour calculer les rendements exacts de l'étape de pyrolyse mais permet de relativiser les rendements bas calculés suivant la méthode exposée dans le paragraphe suivant.

### I.3. Calcul du rendement final en matériau

Le rendement final en matériau est calculé comme étant le rapport entre la masse de matériau graphénique récupéré après lavage et la masse de produit solvothormal engagé dans l'étape de pyrolyse (généralement autour de 5 g). L'impossibilité de connaître la composition chimique exacte du produit solvothormal empêche la mise en place d'un rendement en carbone, plus adapté à cette situation. Le calcul proposé ici tient donc compte des hétéroatomes (N, O, H et Na) présents dans le produit solvothormal qui, du fait de leur élimination en grande partie lors des différentes étapes de

la synthèse, contribuent à diminuer le rendement calculé. Cependant, dans la mesure où ce calcul est systématiquement appliqué à tous les matériaux produits, la comparaison des rendements finaux permet néanmoins de dégager des tendances.

## II. Pyrolyse du précurseur éthanol/éthanolamine

Les premiers réactifs employés pour la synthèse de matériaux graphéniques dopés à l'azote sont l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) et l'éthanolamine (H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH), mélangés en proportions équimolaires. Ces réactifs, initialement choisis pour être dans la continuité des résultats obtenus précédemment au laboratoire avec l'éthanol seul, ont permis de mettre au point certaines conditions expérimentales et de déterminer l'impact de certains paramètres comme la nature du creuset de pyrolyse ou la durée de pyrolyse.

Tous les matériaux présentés dans cette partie sont issus de la pyrolyse de produits issus de réactions solvothermales menées à 220 °C à une pression de 200 bar pendant 72 h. Ces conditions sont directement liées à celles utilisées précédemment au laboratoire avec l'éthanol seul. Le rendement final en matériau est généralement faible, inférieur à 3,5 wt.%. Trois paramètres expérimentaux ont été étudiés : la nature du creuset de pyrolyse, la température et la durée du traitement de pyrolyse. Le nom des échantillons et les conditions expérimentales correspondantes sont regroupés dans le tableau IV-2.

Tableau 3 : Paramètres de la pyrolyse des échantillons issus des précurseurs éthanol/éthanolamine ; réaction solvothermale  
*T = 220 °C, P = 200 bar, Na/solvants = 1*

| Nom des échantillons | Température de pyrolyse (°C) | Durée de pyrolyse (h) | Nature du creuset de pyrolyse |
|----------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| N-Gr/P850            | <b>850</b>                   | 4                     | Carbone vitreux               |
| N-Gr/P875            | <b>875</b>                   | 4                     | Carbone vitreux               |
| N-Gr/P900            | <b>900</b>                   | 4                     | Carbone vitreux               |
| N-Gr/4h              | 850                          | <b>4</b>              | Inconel                       |
| N-Gr/8h              | 850                          | <b>8</b>              | Inconel                       |
| N-Gr/Ni              | 850                          | 4                     | <b>Inconel</b>                |
| N-Gr/Cv              | 850                          | 4                     | <b>Carbone vitreux</b>        |
| N-Gr/Ag              | 850                          | 4                     | <b>Argent</b>                 |

La microscopie électronique en transmission montre que les matériaux élaborés présentent tous des particules d'aspect similaire, pouvant être grossièrement séparées en deux catégories. D'une part, certaines particules présentent un aspect poreux, fortement tridimensionnel et peuvent atteindre des tailles de plusieurs dizaines de microns de diamètre (cf. figure IV-5 (a)). Les parois constitutives de ces particules sont néanmoins très fines (cf. figure IV-5 (b, c)). D'autre part, de nombreuses particules revêtent un aspect bidimensionnel et relativement fin (cf. figure IV-5 (d, e)), pouvant de plus présenter une surface froissée (cf. figure IV-5 (f)). Certaines particules étant difficiles à

catégoriser, aucune étude statistique n'a été entreprise, les observations restant purement qualitatives.

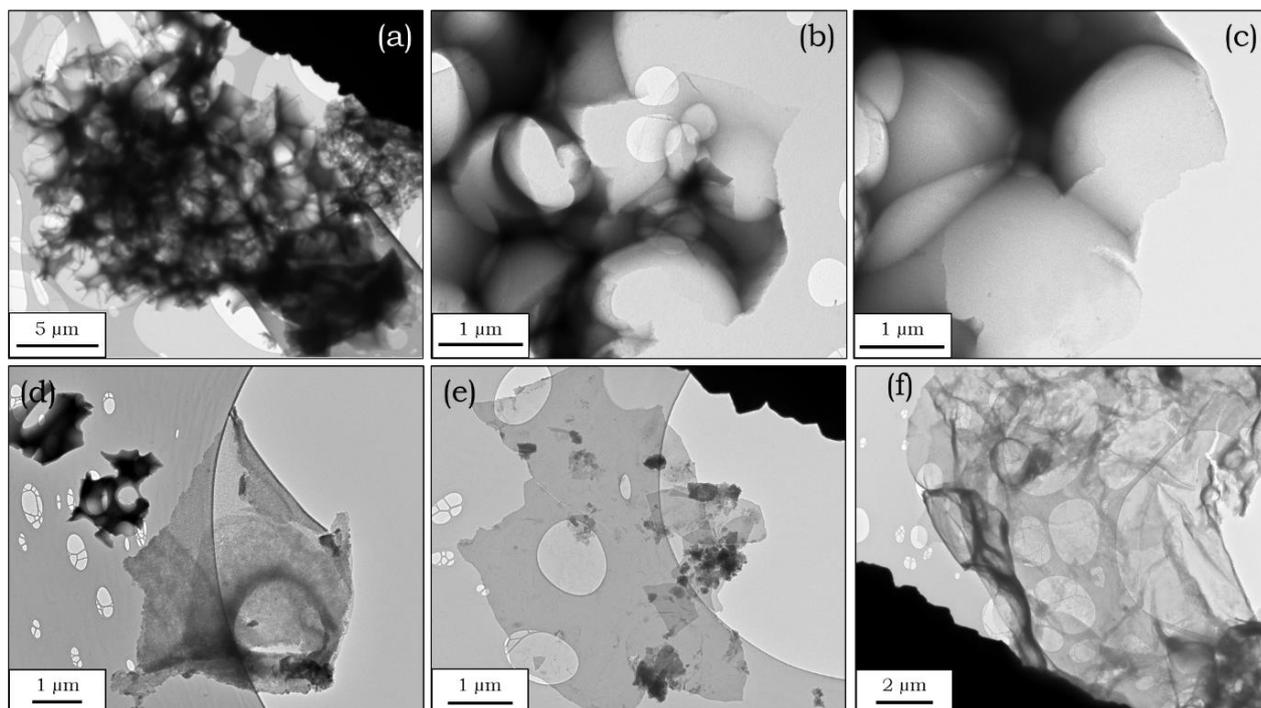


Figure IV-5 : Micrographies MET des deux populations majoritaires de particules présentes dans les échantillons observés

## II.1. Impact de la nature du creuset de pyrolyse

Trois creusets de pyrolyse de nature différente ont été utilisés pour déterminer si celle-ci avait un impact sur le matériau final, notamment par l'intermédiaire de phénomènes catalytiques ou de pollution. Des creusets en Inconel<sup>®</sup> (noté Ni), en carbone vitreux (noté Cv) et en argent (noté Ag) ont ainsi été testés, dans des conditions de pyrolyse par ailleurs fixées à 850 °C pendant 4h. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par ATG et les thermogrammes correspondants sont présentés figure IV-6.

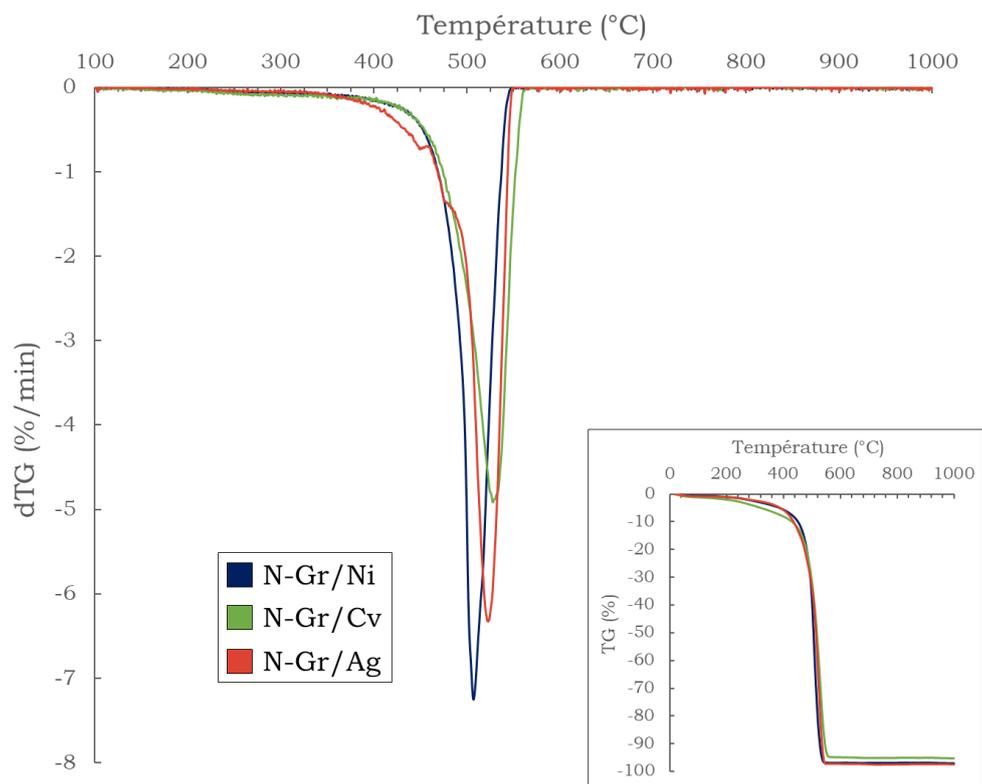


Figure IV-6 : Evolution des dTG des échantillons N-Gr/Ni, N-Gr/Cv et N-Gr/Ag ; courbes TG correspondantes (encart) ; conditions de pyrolyse : 4 h, 850 °C.

Les trois signaux dTG ne montrent pas d'évolution notable en fonction de la nature chimique du creuset employé. Le pic de combustion principal est centré autour de 510-520 °C. La variation brusque observée sur le thermogramme de N-Gr/Ag vers 450 °C, est probablement liée à un artefact de mesure, celle-ci ne pouvant pas être attribuée à la combustion d'une partie du matériau.

La perte de masse finale, correspondant à la teneur en matériau carboné des échantillons, a été mesurée sur le thermogramme (cf. encart de la figure IV-6) à 600 °C. En effet, à ces températures toutes les phases carbonées sont supposément oxydées en dioxyde de carbone et seul restent les composés du sodium résiduels. La perte de masse est légèrement inférieure pour N-Gr/Cv, avec 94,9 wt.% contre 96,9 wt.% et 97,3 wt.% pour N-Gr/Ni et N-Gr/Ag respectivement. Cela montre que les creusets métalliques n'engendrent pas de pollution significative des produits carbonés, par transfert de particules métalliques dans les phases carbonées. Les largeurs des pics à mi-hauteur, toutes situées entre 30 °C et 45 °C, ainsi que les rendements finaux en matériaux proches, compris entre 2,8 % et 3,0 %, tendent à confirmer le faible impact de la nature du creuset sur les produits de pyrolyse.

Dans la suite de ces travaux, les creusets en Inconel® seront les plus employés du fait de leur facilité d'entretien, de la facilité de récupération du produit de pyrolyse et de leur coût moins élevé.

## II.2. Impact de la température de pyrolyse

La température de pyrolyse, par son influence directe sur l'activation des réactions chimiques, est un élément majeur à considérer lors de la synthèse des matériaux graphéniques. Des travaux précédemment effectués au laboratoire [3] ont montré que, dans le cas du produit solvothermal issu de la réaction entre l'éthanol et le sodium, la température de pyrolyse optimale se situait autour de 850 °C. C'est pourquoi, pour le couple de réactifs ici considéré, trois températures de pyrolyse ont été étudiées, 850 °C, 875 °C et 900 °C. Les données ATG sont présentées dans la figure IV-7. La durée de pyrolyse est fixée à 4 h et les creusets sont en carbone vitreux.

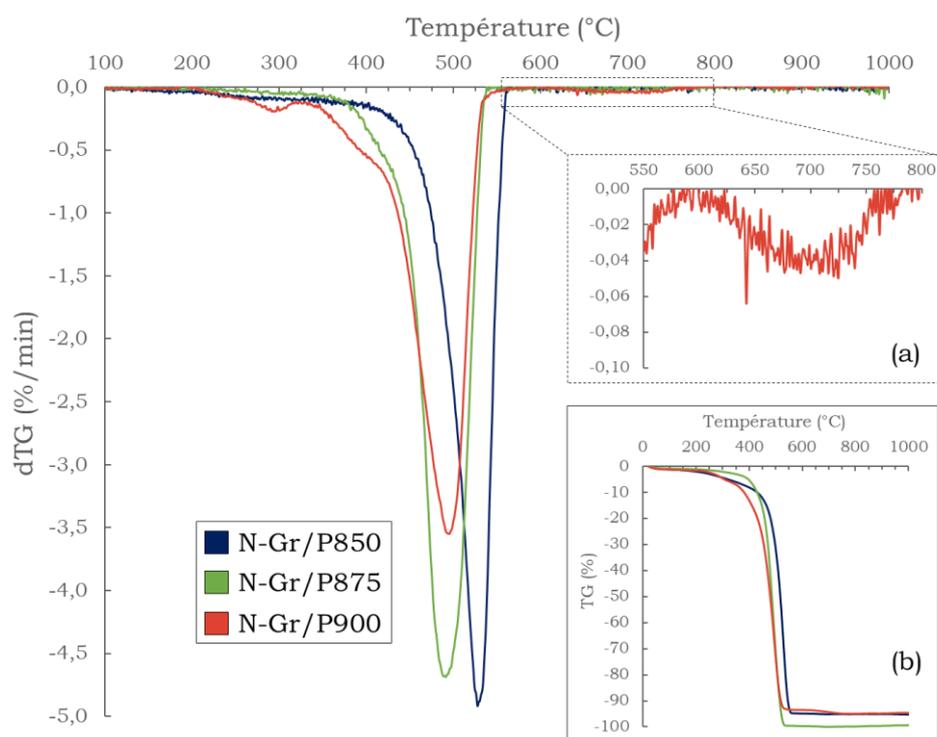


Figure IV-7 : Evolution des dTG avec la température de N-Gr/P850, N-Gr/P875 et N-Gr/P900 ; détail de N-Gr/P900 (a) ; courbes TG correspondantes (b) ; conditions de pyrolyse : 4 h, creusets en carbone vitreux.

Un élargissement du pic principal de combustion, situé entre 450 °C et 550 °C, apparaît avec l'augmentation de la température de pyrolyse. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic passe ainsi de 44 °C à 57 °C puis 62 °C pour N-Gr/P850, N-Gr/P875 et N-Gr/P900 respectivement. Cette évolution est liée à l'augmentation du nombre de phases carbonées présentes au sein des échantillons. En effet, la coexistence de plusieurs phases ayant des températures de combustion proches provoque un élargissement du pic principal de combustion. Au contraire, les pics les plus fins peuvent être attribués à la présence d'une unique phase carbonée dans le matériau. Le thermogramme de N-Gr/P900 est également marqué par l'apparition de nouvelles contributions vers 300 °C, 400 °C et 700 °C. Si les deux premiers pics sont probablement dus à la formation de phases carbonées peu ordonnées (car ayant une température de combustion basse), la perte de masse à 700 °C est attribuée à la décomposition du carbonate de sodium présent dans l'échantillon. N-Gr/875 donne lieu à un thermogramme intermédiaire, un épaulement du pic principal étant visible vers

400 °C. Ainsi, à mesure que la température de pyrolyse augmente, de nouvelles phases se forment, moins stables que la phase majoritaire, produisant des matériaux plus hétérogènes.

La légère diminution de la perte de masse finale entre N-Gr/850 et N-Gr/900, passant de 94,9 wt.% à 93,5 wt.%, pourrait être attribuée à une augmentation de la concentration en impuretés à haute température. Les composés du sodium étant plus stables thermiquement que la phase carbonée, cette dernière étant de plus consommée selon les réactions (IV-3) et (IV-5), le rapport entre la masse d'impuretés et la masse totale d'échantillon tend à augmenter avec la température de pyrolyse. Ce point est en accord avec l'apparition du pic centré à 700 °C dans le thermogramme de N-Gr/900, attribué à la décomposition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , et visible uniquement à cette température.

Le déplacement des pics vers les plus basses températures de combustion avec l'augmentation de la température de pyrolyse, de 528 °C à 495 °C pour N-Gr/P850 et N-Gr/P900 respectivement, confirme également la plus haute teneur en impuretés des échantillons obtenus à haute température de pyrolyse. En effet, les composés du sodium ont été identifiés comme catalyseurs de la combustion du carbone [1]. Un effet similaire aurait pu être obtenu par une diminution de la cristallinité globale des échantillons, mais ce phénomène serait peu cohérent avec l'augmentation de la température de pyrolyse.

Enfin, le rendement final en matériau diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, passant de 3,0 % à 850 °C à 2,2 % à 900 °C, signe d'une plus grande décomposition du produit solvothermal et des phases carbonées.

### II.3. Impact de la durée de pyrolyse

L'influence de la durée de pyrolyse sur le matériau final a été étudiée en soumettant des échantillons issus d'un même produit solvothermal à un traitement thermique à 850 °C pendant 4h et 8h, dans un creuset en Inconel<sup>®</sup>. Les données issues des mesures ATG réalisées sur les matériaux obtenus sont présentées dans la figure IV-8.

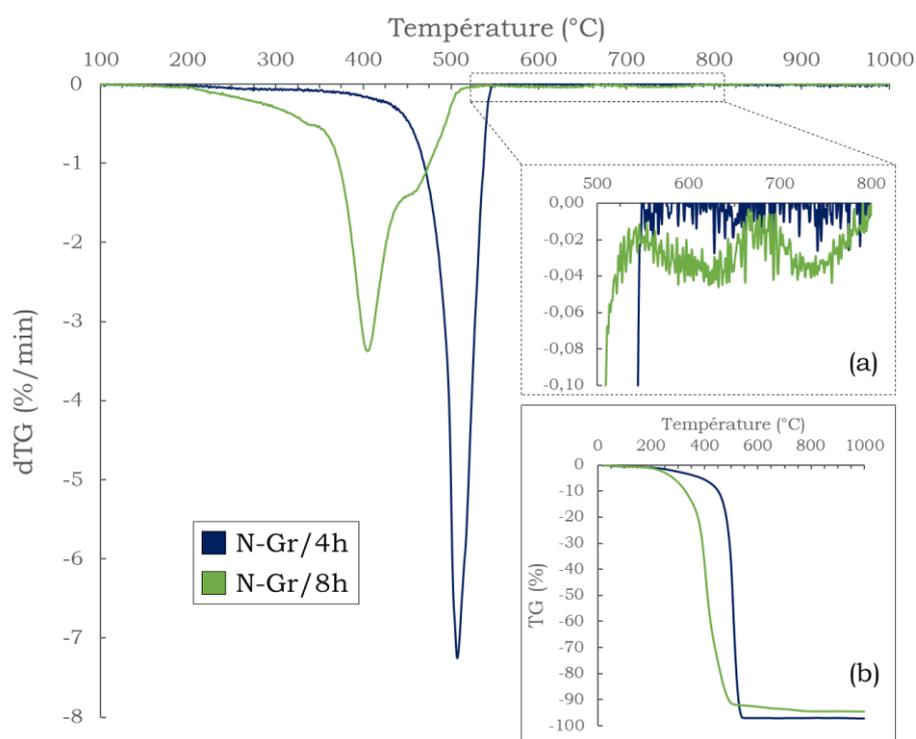


Figure IV-8 : Evolution des dTG avec la température de N-Gr/4h et N-Gr/8h ; détail des dTG entre 500-800 °C (a) ; courbes TG correspondantes (b) ; conditions de pyrolyse : 850 °C, creusets en Inconel®.

L'augmentation de la durée du traitement de pyrolyse, de 4 h à 8 h, montre un effet important sur la composition des échantillons. La courbe dTG de N-Gr/8h présente environ six pics de combustion, centrés vers 250 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 600 °C et 750 °C, contre seulement un pic pour N-Gr/4h, centré vers 500 °C. L'apparition de ces nouvelles phases est associée à un déplacement vers les basses températures du pic principal de combustion, de 507 °C à 405 °C pour N-Gr/4h et N-Gr/8h respectivement. Il est probable que les phases carbonées, du fait de la durée plus longue du traitement thermique, subissent davantage de dégradation à la suite de leur réaction avec  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le matériau carboné résultant serait ainsi plus riche en défauts, engendrant une diminution de sa température de combustion. Les nombreuses phases présentes sur le thermogramme pourraient provenir de l'attaque préférentielle des composés du sodium sur certaines parties peu ordonnées (surfaces ou particules amorphes), laissant inchangées les phases carbonées de cœur, mieux cristallisées.

La diminution de la perte de masse finale observée, passant de 96,9 wt.% pour N-Gr/4h, à 92,6 wt.% pour N-Gr/8h, traduit probablement une augmentation de la concentration en impuretés du fait d'une plus grande décomposition des phases carbonées, similaire à celle observée précédemment pour N-Gr/P900.

L'augmentation de la durée de pyrolyse a également un fort impact sur le rendement final en matériau, celui-ci passant de 2,8 wt.% pour N-Gr/4h à 0,6 wt.% pour N-Gr/8h. La faible masse récupérée après une pyrolyse de 8 h rend d'autant plus difficile l'utilisation des échantillons et leurs

caractérisations. Pour la suite du travail de thèse, les durées de pyrolyse ont été fixées à 4 h, durée permettant l'obtention de matériaux homogènes contenant peu d'impuretés.

### III. Pyrolyse du précurseur cyclohexanol- éthanolamine

A la suite des résultats obtenus avec l'éthanol et l'éthanolamine et notamment en raison de la faible cristallinité des matériaux synthétisés, il a été choisi de remplacer l'éthanol par le cyclohexanol ( $C_6H_{11}OH$ ), en conservant les proportions équimolaires. Cette molécule cyclique possédant une fonction alcool a été retenue du fait du cycle hexagonal jugé prometteur pour améliorer l'ordre dans les structures carbonées élaborées.

Pour tenir compte des conditions critiques du cyclohexanol, différentes de celles de l'éthanol, la température des réactions solvothermales réalisées a été augmentée jusqu'à 350 °C, les autres paramètres restant inchangés (pression de 200 bar, durée de 72 h). Pour rappel (cf. partie I.2 du chapitre III), la température critique du cyclohexanol est de 351,9 °C. De plus, après de premiers essais donnant un produit solvothermal huileux, la quantité de sodium a été légèrement augmentée (rapport molaire  $Na/\Sigma solvants = 1,3$ ) pour retrouver un produit d'aspect sec, plus facile à employer. Dans cette partie, l'évolution du matériau graphénique en fonction de la température de pyrolyse a été étudiée en profondeur, en faisant appel à des caractérisations chimiques, structurales, microstructurales et texturales. Le nom des échantillons et les conditions expérimentales correspondantes sont regroupés dans le tableau IV-3. La durée des traitements de pyrolyse a été fixée à 4 h.

Tableau IV-3 : Paramètres de la pyrolyse des échantillons issus des précurseurs cyclohexanol/éthanolamine ; creusets en Inconel®, 4 h ; réaction solvothermale  $T = 350$  °C,  $P = 200$  bar,  $Na/solvants = 1,3$

| Nom des échantillons | Température de pyrolyse (°C) |
|----------------------|------------------------------|
| N-Gr/P750            | 750                          |
| N-Gr/P800            | 800                          |
| N-Gr/P850            | 850                          |
| N-Gr/P875            | 875                          |
| N-Gr/P900            | 900                          |

La température de pyrolyse a été étudiée entre 750 °C et 900 °C. En deçà, la cristallinité des matériaux serait trop faible pour garantir de bonnes propriétés, notamment en termes de stabilité chimique et de conductivité électrique. Au-delà de 900 °C, les températures n'ont pas été étudiées du fait de la décroissance rapide du rendement final en matériau avec l'élévation de la température de pyrolyse, tracé figure IV-9, qui descend en dessous de 1 wt.% à 900 °C.

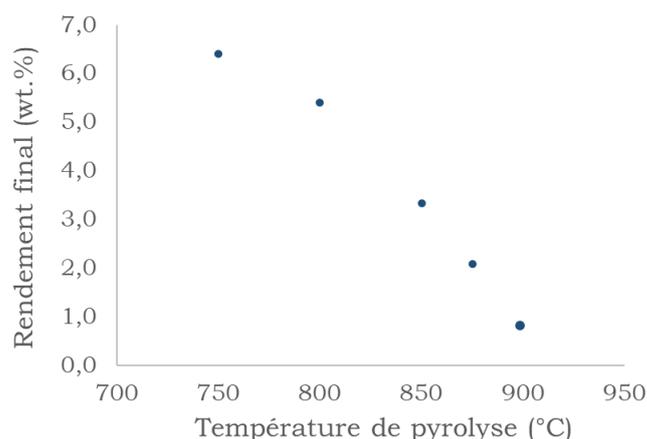


Figure IV-9 : Evolution du rendement final avec la température de pyrolyse

### III.1. Observations en microscopies électroniques

Les cinq échantillons considérés ont été observés au MEB, permettant de révéler l'aspect fortement tridimensionnel des matériaux graphéniques synthétisés. Sur la figure IV-10, il est possible de voir de nombreuses cavités et porosités dans la structure des particules observées. Cependant, les micrographies MEB ne permettent pas d'obtenir d'informations quantitatives, les particules faiblement cristallisées (cf. figure IV-10 (a, b)) et bien cristallisées (cf. figure IV-10 (c, d)) présentant un aspect similaire à cette échelle d'observation.

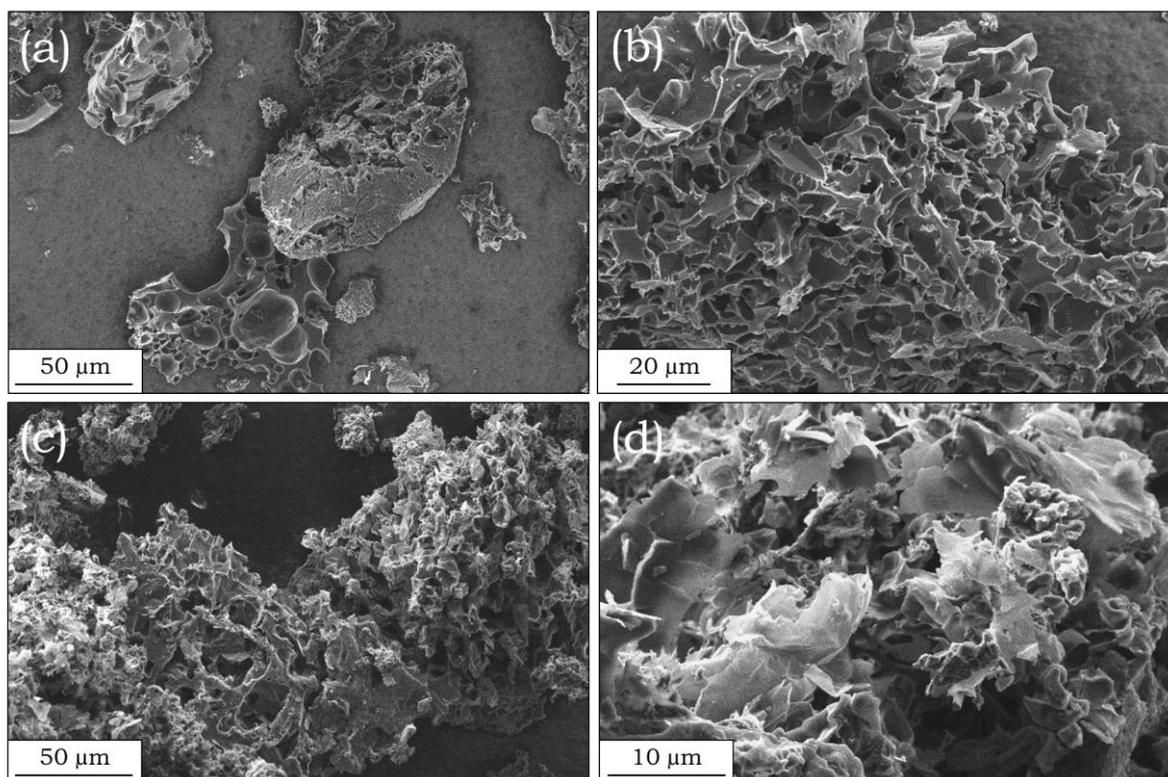


Figure IV-10 : Micrographies MEB de matériaux graphéniques tridimensionnels issus d'une pyrolyse à 800 °C (a, b) et 850 °C (c, d)

Les matériaux graphéniques ont été observés au MET, permettant ainsi d'obtenir davantage d'informations structurales et microstructurales. Les micrographies des échantillons N-Gr/P750 et N-Gr/P800, exposées figure IV-11, présentent des populations de particules similaires, majoritairement constituées de feuillets de carbone fins faiblement ordonnés, ainsi que de particules plus épaisses, peu transparentes au faisceau électronique (non présentées ici).

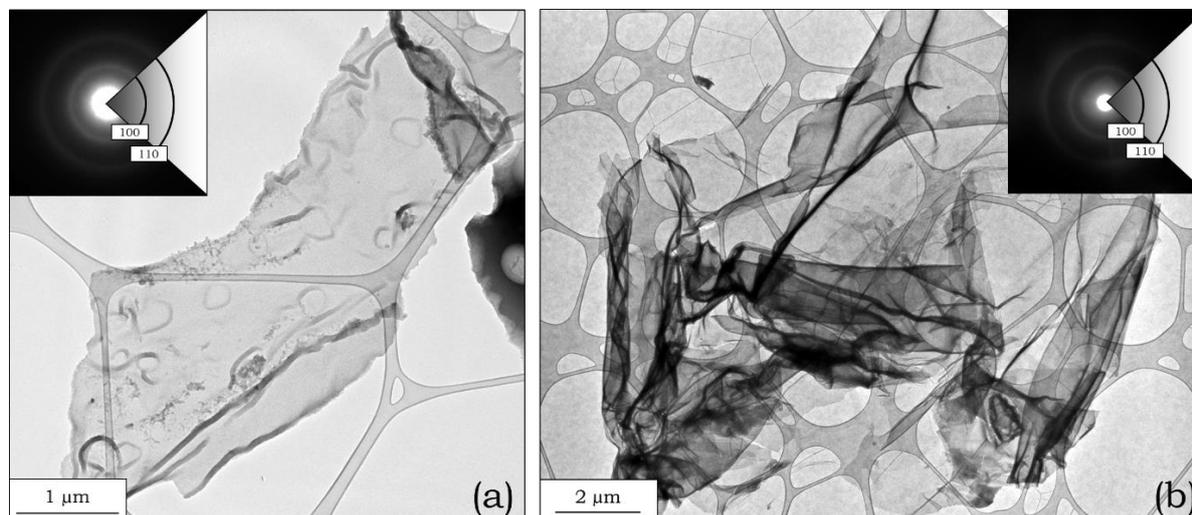


Figure IV-11 : Micrographies et clichés de diffraction électronique des échantillons N-Gr/P750 (a) et N-Gr/P800 (b)

Les clichés de diffraction électronique de la figure IV-11 présentent deux anneaux de diffraction diffus, caractéristiques de particules faiblement ordonnées. Ces observations confirment le fait que des températures de pyrolyse inférieures à 850 °C ne permettent d'obtenir que des matériaux de faible cristallinité.

Les observations menées sur l'échantillon N-Gr/P850 sont présentées dans la figure IV-12. A cette température, les particules visualisées sont généralement de formes arrondies (figure IV-12 (a)), semblant être constituées de multiples couches très fines de carbone froissé (figure IV-12 (b, c)). Quelques particules amorphes sont présentes, en moins grande quantité que pour les échantillons N-Gr/P750 et N-Gr/P800, l'une étant visible dans le coin droit de la micrographie (a).

Le cliché de diffraction électronique présente quatre anneaux bien résolus, caractéristiques des structures graphitiques, montrant l'aspect polycristallin des particules observées. Le caractère polycristallin provient probablement de l'empilement désorienté de feuillets de graphène. Un possible assemblage de nanofeuillets de graphène dans le plan n'est pas exclu, certaines zones linéaires plus foncées faisant penser à des joints de grains.

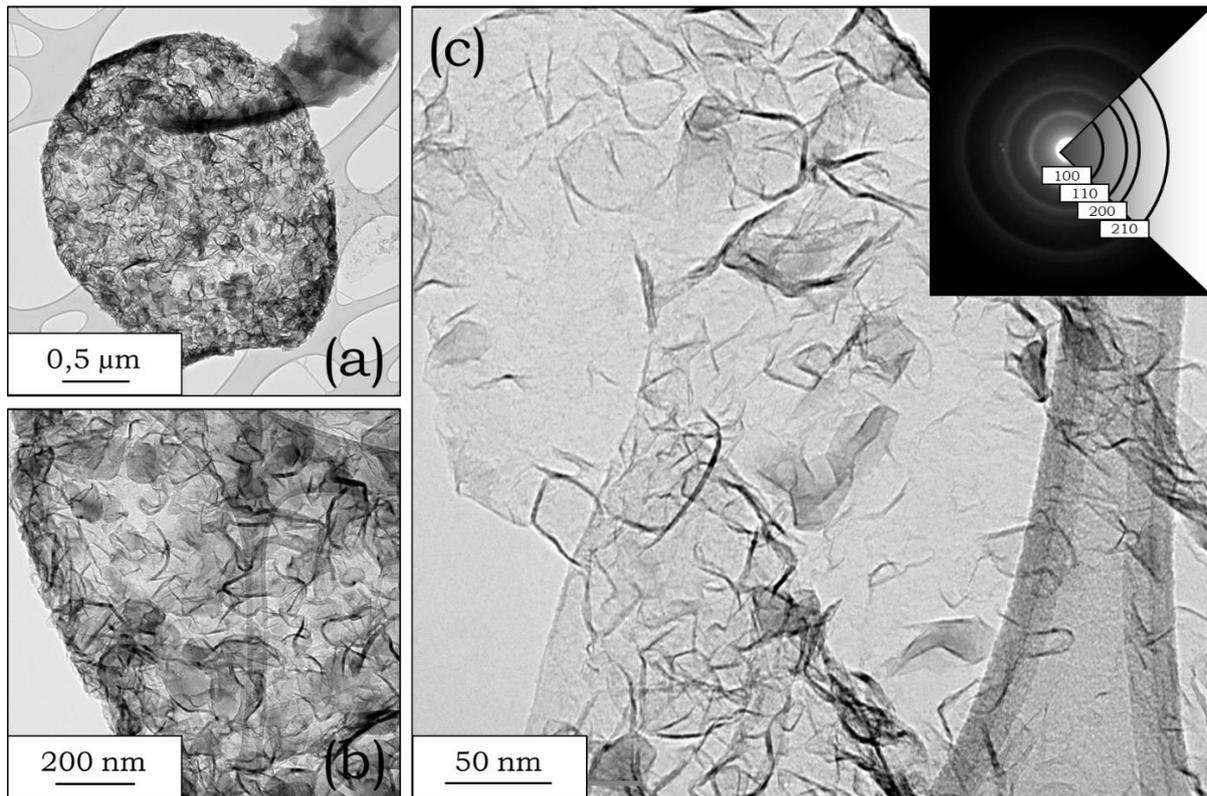


Figure IV-12 : Micrographies et clichés de diffraction électronique de l'échantillons N-Gr/P850

Les échantillons N-Gr/P875 et N-Gr/P900, présentés dans la figure IV-13, possèdent une structure similaire à celle observée pour N-Gr/P850, avec des feuillets de carbone froissés, mais montrent également une présence plus importante de fragments amorphes dispersés à la surface des particules. L'aspect de ces derniers, différents des particules amorphes observées aux basses températures de pyrolyse, pourrait provenir de l'oxydation plus importante de la structure carbonée à ces températures.

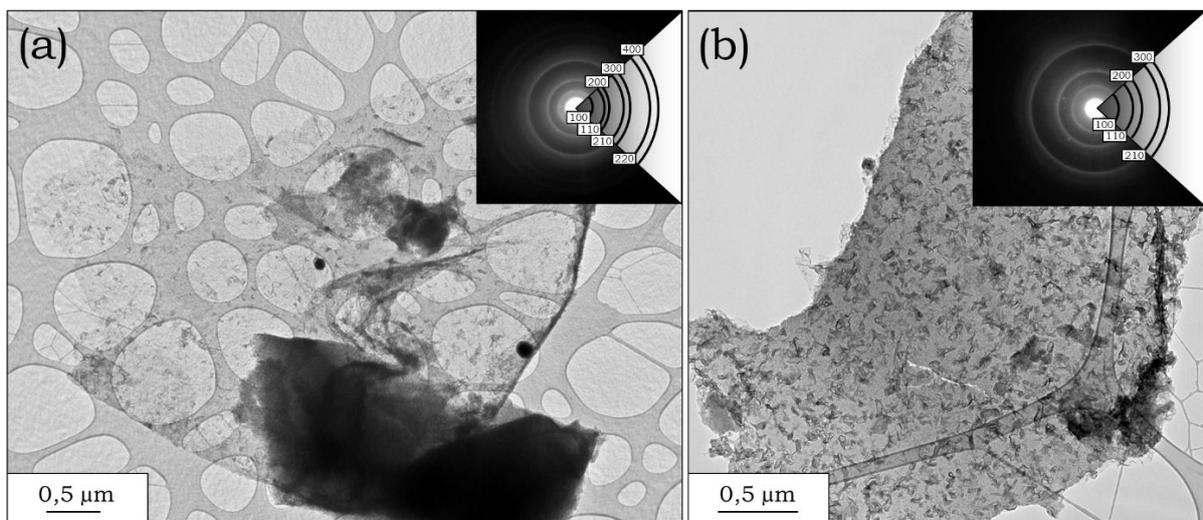


Figure IV-13 : Micrographies et clichés de diffraction électronique des échantillons N-Gr/P875 (a) et N-Gr/P900 (b)

Les figures de diffraction présentent de nombreux anneaux de diffraction, représentatifs d'une bonne cristallinité. Celle-ci est due aux plus hautes températures de pyrolyse qui favorisent la mise en ordre des atomes de carbone à grande distance.

Les observations MET suggèrent qu'un compromis doit être trouvé entre cristallinité d'une part et décomposition oxydative d'autre part, celle-ci menant à des rendements faibles. L'échantillon N-Gr/P850 semble présenter un bon compromis, celui-ci montrant une cristallinité satisfaisante et un rendement final autour de 3,5 wt.%. Cependant, les observations par microscopie électronique ne tendent à donner que des informations locales, ces suggestions doivent ainsi être confirmées par d'autres techniques avant de conclure sur des tendances générales concernant la température de pyrolyse.

### III.2. Etude de la perte de masse : analyses thermogravimétriques

Les cinq matériaux préparés ont été étudiés par ATG pour estimer l'homogénéité et la pureté de la phase carbonée au travers du suivi de sa combustion sous air sec. Le tracé des dTG et TG est donné dans la figure IV-14.

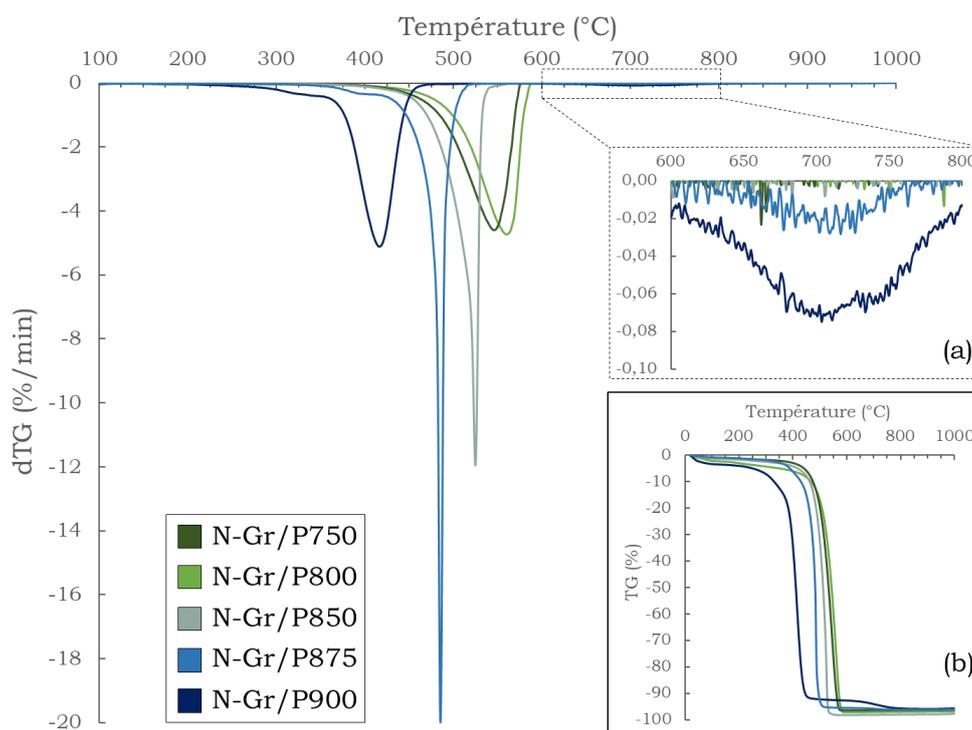


Figure IV-14 : Evolution des dTG avec la température de N-Gr/P750 — N-Gr/P900; détail des dTG entre 600-800 °C (a) ; courbes TG correspondantes (b). Conditions de pyrolyse : 4 h et creusets en Inconel®.

Tous les thermogrammes présentent une perte de masse importante entre 400 °C et 550 °C, avec une combustion en une seule étape, exceptée pour N-Gr/P875 et N-Gr/P900 qui font apparaître des contributions supplémentaires à 400 °C et 350 °C respectivement. Du fait du déplacement simultané

de ces pics de combustion secondaires avec le pic de combustion principal, ces deux contributions sont associées à une phase carbonée, probablement peu ordonnée. Pour ces températures de combustion élevées, la décomposition progressive de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  est visible à 700 °C, et plus particulièrement pour N-Gr/P900. A l'instar du système éthanol/éthanolamine, l'apparition de ce pic traduit l'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans les échantillons pyrolysés au-dessus de 850 °C, du fait d'une dégradation plus importante de la phase carbonée.

L'augmentation de la température de pyrolyse entraîne une diminution de la température de combustion du matériau carboné (cf. figure IV-15 (a)), d'environ 550 °C pour N-Gr/P750 jusqu'à environ 400 °C pour N-Gr/P900. Ce décalage, contraire à ce qui est attendu dans le cas d'une cristallinité croissante, est attribué à l'effet catalytique des composés du sodium sur la combustion du carbone.

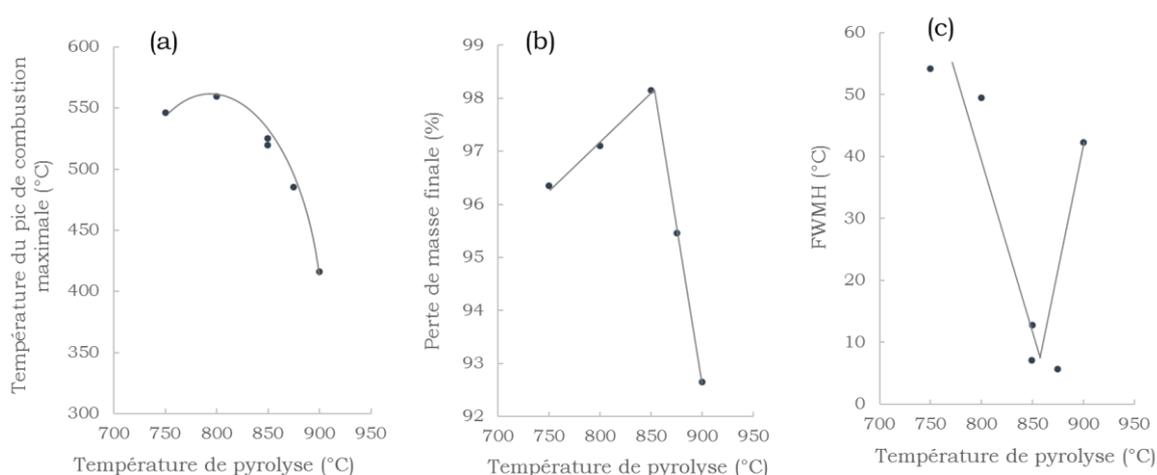


Figure IV-15 : Evolution de la température du pic de combustion principale (a), de la perte de masse finale (b) et de la largeur à mi-hauteur du pic de combustion principal (c) avec la température de pyrolyse

La perte de masse finale, tracée dans la figure IV-15 (b), n'atteint pas les 100%, comme attendu pour un matériau carboné pur, converti en  $\text{CO}_2$ . Le résidu, identifié par DRX (cf. figure IV-2), est principalement constitué de carbonate de sodium et de particules métalliques riches en nickel. Le résidu atteint une valeur minimale de 1,8 wt.% pour N-Gr/P850. Au-dessus de 850 °C, l'augmentation de la concentration en composés du sodium, explicitée dans les paragraphes précédents, se retrouve dans le taux de résidu. Pour des températures de pyrolyse inférieures à 850 °C, il est probable que les particules faiblement ordonnées piègent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  plus facilement et en plus grande quantité que des particules mieux ordonnées, menant ainsi à des taux de résidus plus élevés.

La figure IV-15 (c) montre l'évolution de la FWHM du pic dTG de combustion principale. Comme précédemment mentionné, la valeur de FWHM est liée à l'homogénéité de la phase carbonée. Plus celle-ci est homogène, plus la FWHM est faible. Les valeurs minimales de FWHM, proches ou inférieures à 10 °C, ont été mesurées pour N-Gr/P850 et N-Gr/P875, pour lesquels l'existence d'une unique phase carbonée peut être supposée. Au contraire, les valeurs au-delà de 40 °C obtenues pour

les autres échantillons révèlent probablement la présence de plusieurs phases et donc d'une plus grande hétérogénéité.

En considérant des critères de pureté et d'homogénéité du matériau, les études ATG mènent à une température de pyrolyse optimale autour de 850 °C, en accord avec les observations faites par MET.

### III.3. Etude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est couramment employée pour la caractérisation de matériaux graphéniques. Dans le cas de structures désordonnées, comme c'est ici le cas, le traitement peut néanmoins s'avérer complexe. Les spectres Raman traités dans cette partie et présentés dans la figure IV-16, ont été déconvolués suivant les bandes caractéristiques explicitées dans la partie II.5.2. du chapitre II.

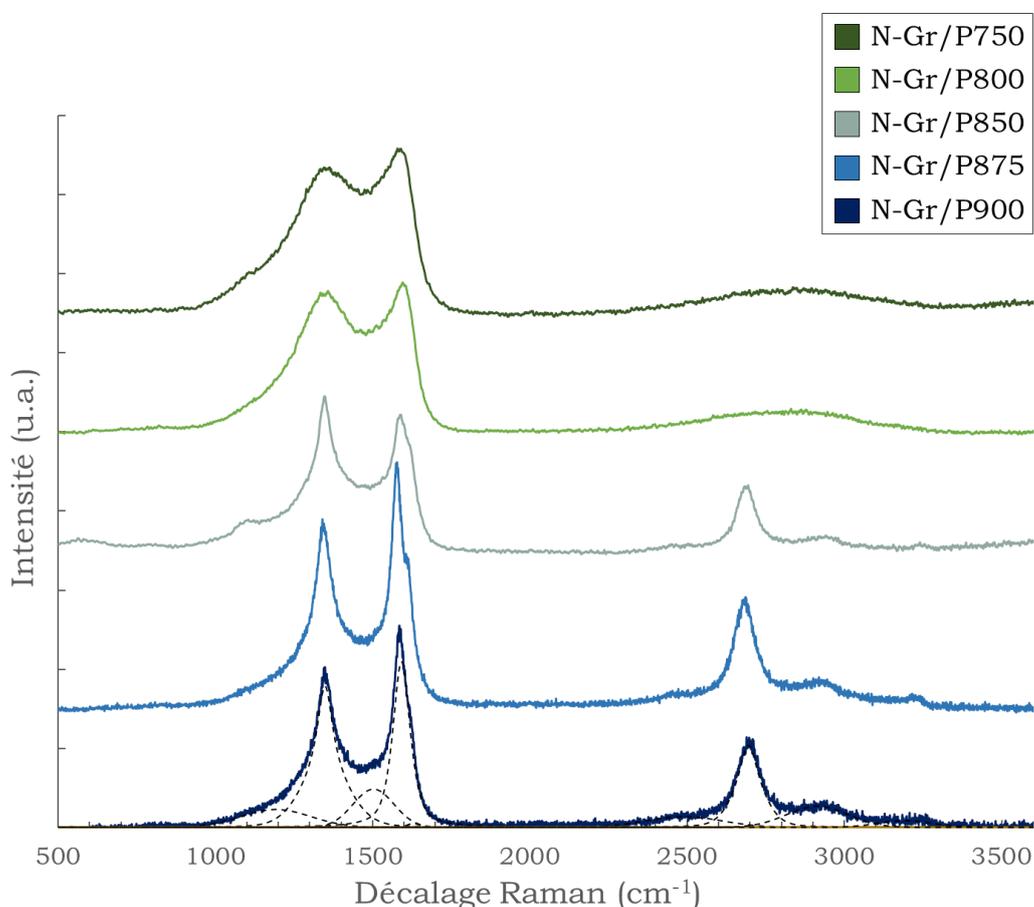


Figure IV-16 : Spectres Raman des échantillons N-Gr/P750 – N-Gr/P900, longueur d'onde du laser : 532 nm

Les spectres des échantillons N-Gr/P750 et N-Gr/P800 sont typiques de matériaux très désordonnés, présentant des bandes D et G larges, à 1335  $\text{cm}^{-1}$  et 1595  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, ainsi que des bandes de défauts T, F et D' intenses. Les zones au-delà de 2000  $\text{cm}^{-1}$  sont caractérisées par un massif large et peu intense centré vers 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

A partir de N-Gr/P850, les bandes D et G s'affinent et les bandes de défauts sont moins intenses. De plus, une augmentation de l'intensité de la bande G', centrée vers  $2700\text{ cm}^{-1}$ , est aisément notable. Cependant, les matériaux obtenus après une pyrolyse à une température égale ou supérieure à  $850\text{ °C}$  possèdent des hétérogénéités liées à la présence de particules amorphes en plus de particules cristallines (cf. partie III.1). Ces hétérogénéités se traduisent par des variations, parfois importantes, des spectres acquis pour un même échantillon. La figure IV-17 donne un exemple pour N-Gr/P850, faisant figurer les spectres de trois types de particules, i.e. très ordonnée (graphitique), ordonnée et peu ordonnée (amorphe). Une dizaine de spectres étant acquis pour chaque échantillon, les tendances générales seront tirées à partir des spectres moyens, sans oublier que des hétérogénéités existent à ces températures.

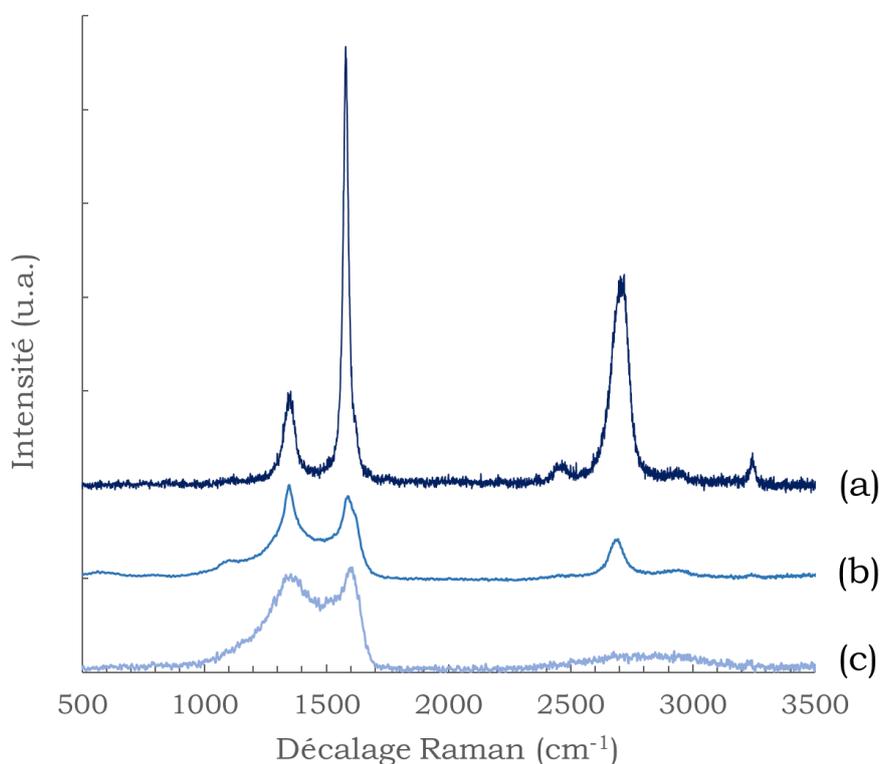


Figure IV-17 : Spectres Raman de l'échantillon N-Gr/P850 obtenus pour une particule graphitique (a), ordonnée (b) et amorphe (c)

La figure IV-18 montre l'évolution des aires sous les bandes défauts T, F et D' en fonction de la température de pyrolyse. Il apparaît ici clairement que l'augmentation de la température de pyrolyse a un impact bénéfique sur l'arrangement des atomes de carbone. De plus, le rapport d'intensité  $I_D/I_{D'}$ , permettant de déterminer la nature des défauts majoritaires, est ici égal à environ 3,5 pour tous les échantillons, impliquant des défauts de type joints de grains [5].

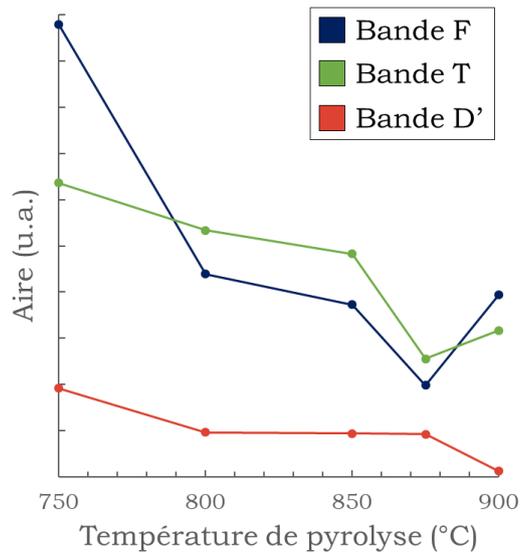


Figure IV-18 : Evolution des aires sous les bandes défauts F, T et D' en fonction de la température de pyrolyse

Le décalage de la bande G vers les plus hauts nombres d'ondes (communément appelés blue-shift) peut être utilisé comme un indicateur d'augmentation de la cristallinité. Sur la figure IV-19 (a), il apparaît ainsi que le décalage de la bande G augmente quasi linéairement avec la température de pyrolyse, excepté pour l'échantillon N-Gr/P875 inexplicablement bas. Cette observation semble confirmer que les hautes températures de pyrolyse mènent à des matériaux graphéniques mieux ordonnés que les basses températures.

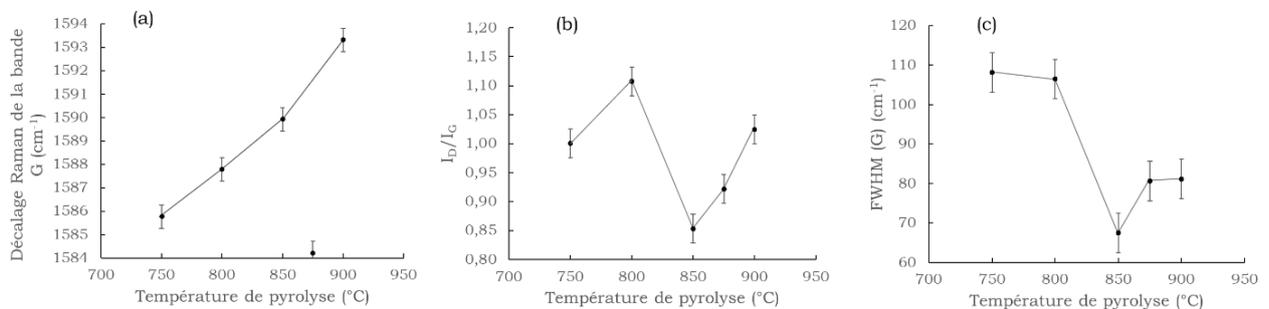


Figure IV-19 : Evolution avec la température de pyrolyse du décalage Raman de la bande G (a), du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  (b) et de la FWHM (G) (c)

Dans le même ordre d'idée, le rapport d'intensité de la bande  $I_D/I_G$  permet d'évaluer la taille des cristallites  $L_a$  dans le plan de graphène, en accord avec l'équation de Tuinstra et Koenig. Cependant, en présence de carbone amorphe, cette équation n'est plus applicable et la cristallinité doit être analysée par le suivi du rapport  $I_D/I_G$  en parallèle avec la valeur de FWHM de la bande G (notée FWHM (G)) [6]. Ces deux paramètres ont été tracés en fonction de la température de pyrolyse dans la figure IV-19 (b) et (c). Le rapport  $I_D/I_G$  et FWHM (G) devraient avoir des valeurs de plus en plus basses à mesure que la cristallinité augmente. Ce phénomène n'est cependant pas celui mesuré, malgré l'évolution similaire des deux courbes. Comme précédemment postulé lors des observations en microscopie, une décomposition oxydative du carbone pourrait expliquer la forme des courbes. Avec l'élévation de température entre 750 °C et 800 °C, le rapport  $I_D/I_G$  augmente du fait de

l'oxydation du carbone menant à plus de défauts. La diminution soudaine observée à 850 °C montre un phénomène de cristallisation prédominant par rapport à la formation de défauts. A mesure que la température augmente jusqu'à atteindre 900 °C, le rapport  $I_D/I_G$  augmente de nouveau, signe d'une prédominance des phénomènes d'oxydation par rapport aux phénomènes de cristallisation du carbone. Des observations similaires peuvent être faites par le suivi de FWHM (G). La température de pyrolyse optimale apparaît comme étant de 850 °C, celle-ci permettant un bon compromis entre les phénomènes d'oxydation et de cristallisation.

### III.4. Etude de la physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K

L'aspect textural des matériaux synthétisés a été étudié par physisorption d'azote à 77 K. Les isothermes d'adsorption correspondantes sont tracées figure IV-20.

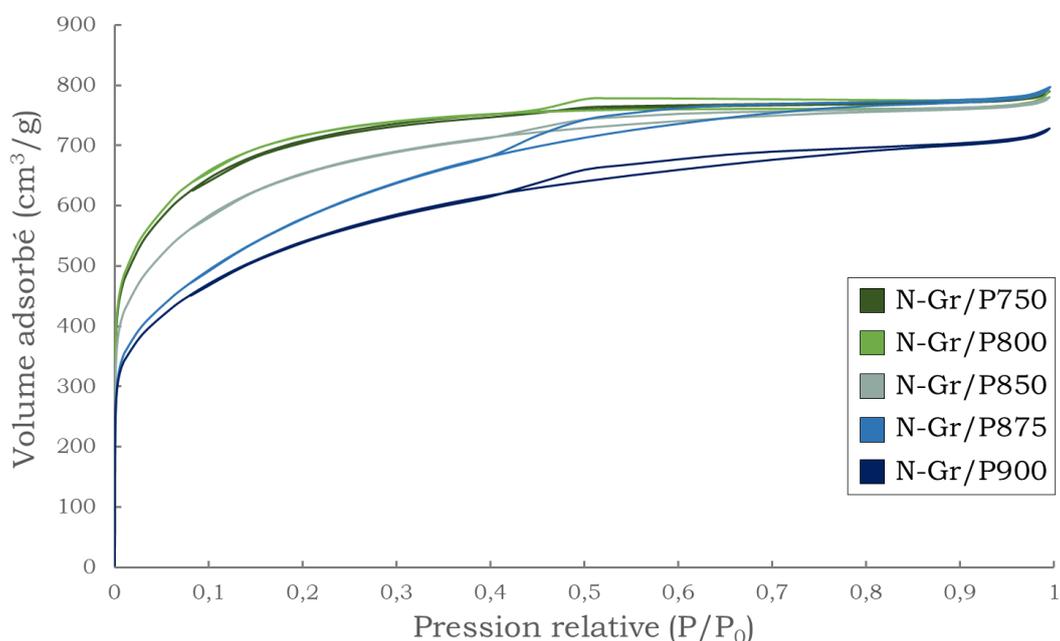


Figure IV-20 : Isothermes d'adsorption des échantillons N-Gr/P750 – N-Gr/P900

Les isothermes obtenues possèdent des caractéristiques des types I(b), II et IV(a), selon les recommandations de l'IUPAC décrites dans la partie II.6. du chapitre II. Celles-ci correspondent respectivement à la présence de micropores ayant une distribution en taille pouvant aller jusqu'à 2,5 nm ; à la présence de surfaces macroporeuses ou non-poreuses ; à la présence de mésopores de diamètre supérieur à 4 nm entraînant une condensation capillaire. Les hystérèses entre les courbes d'adsorption et de désorption sont de type H4 [7], couramment observées pour les matériaux carbonés micro et mésoporeux.

Ces profils révèlent la présence de micropores, pouvant provenir de replis, de tortuosités, de l'activation par les composés du sodium ou d'une phase de carbone amorphe, associés à de la mésoporosité intergranulaire et des zones non-poreuses comme des surfaces graphitiques. La nature des pores évolue avec la température de pyrolyse, le caractère IV(a) étant davantage marqué pour

les échantillons obtenus après une pyrolyse à haute température. Ce changement, associé à la formation de davantage de surfaces non-poreuses, pourrait être lié à l'apparition de plus grandes surfaces graphitiques.

Les surfaces spécifiques et volumes poreux des différents échantillons ont été calculés par la méthode 2D-NLDFT, les résultats figurant dans le tableau IV-4. Les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET ont été ajoutées par soucis de comparaison. L'azote ne pouvant s'adsorber que sur le carbone, les composés du sodium et particules métalliques résiduels étant inaccessibles, les surfaces spécifiques et volumes poreux ont été corrigés en tenant compte du taux d'impuretés obtenu par ATG et ainsi rapportés à la masse de carbone.

Tableau IV-4 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des échantillons N-Gr/P750 – N-Gr/P900

| Nom des échantillons | Surface spécifique 2D-NLDFT (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volume microporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|--|---|--|---|---|
| N-Gr/P750            | 2195   | 2505  | 1,02   | 0,08  | 1,12  |
| N-Gr/P800            | 2243   | 2555  | 1,05   | 0,05  | 1,12  |
| N-Gr/P850            | 2006   | 2329  | 0,90   | 0,18  | 1,11  |
| N-Gr/P875            | 1634   | 1920  | 0,70   | 0,40  | 1,13  |
| N-Gr/P900            | 1607   | 1865  | 0,68   | 0,31  | 1,04  |

Les surfaces spécifiques et les volumes microporeux tendent à diminuer avec l'augmentation de la température de pyrolyse, ce qui peut être attribué au meilleur ordre d'empilement des feuillets de graphène, réduisant ainsi la tortuosité des empilements, ou à une réduction de la fraction de carbone amorphe, observée en MET et spectroscopie Raman.

Dans le même temps, le diamètre des pores augmente avec la température de pyrolyse, de même que la gamme de taille s'étend, comme le révèle les courbes de distribution des tailles de pores données figure IV-21.

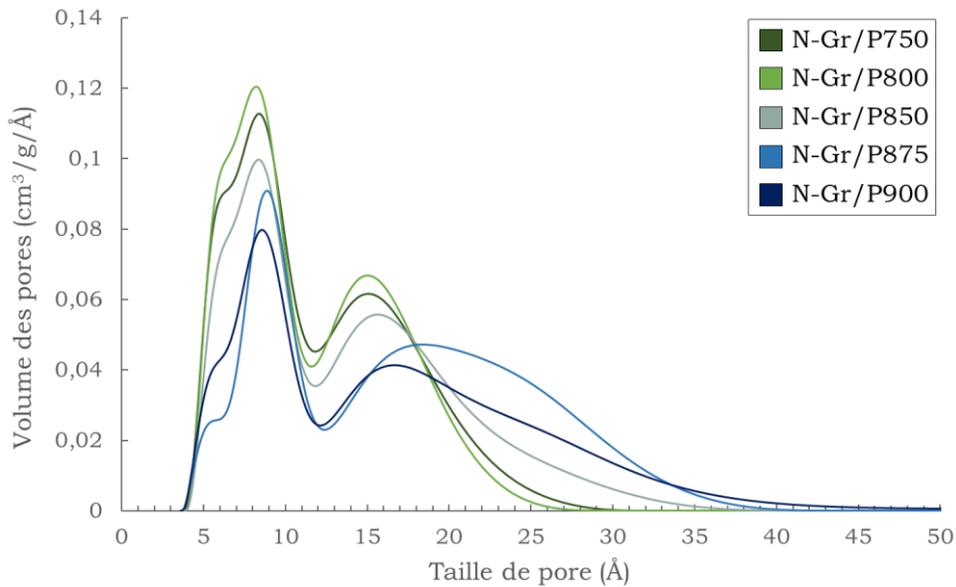


Figure IV-21 : Distribution de taille des pores des échantillons N-Gr/P750 – N-Gr/P900, paramètre de corrugation : 4,25

### III.5. Etude par XPS

La composition chimique des échantillons a été étudiée par XPS, technique permettant d'acquérir, en plus de la quantité globale de chaque élément présent, la proportion d'atomes dans un environnement chimique donné. Par cette méthode d'analyse, il est ainsi possible de quantifier le taux de dopage en azote et la nature des fonctions azotées formées. Il est rappelé ici que l'XPS est une technique de surface et que cette dernière peut être soumise à de la pollution, que ce soit sous la forme de carbone amorphe ou de fonctions oxygénées plus nombreuses qu'au cœur du matériau. Les quantités atomiques de chaque élément sont déterminées par exploitation d'un spectre global, obtenu pour un balayage en énergie de 0 eV à 1100 eV. L'intégration des pics, après soustraction de la ligne de base est proportionnelle à la quantité atomique de chaque atome. Un exemple de spectre global est donné dans la figure IV-22. Le pic noté O<sub>KLL</sub> correspond à l'émission d'électrons Auger en provenance des atomes d'oxygène.

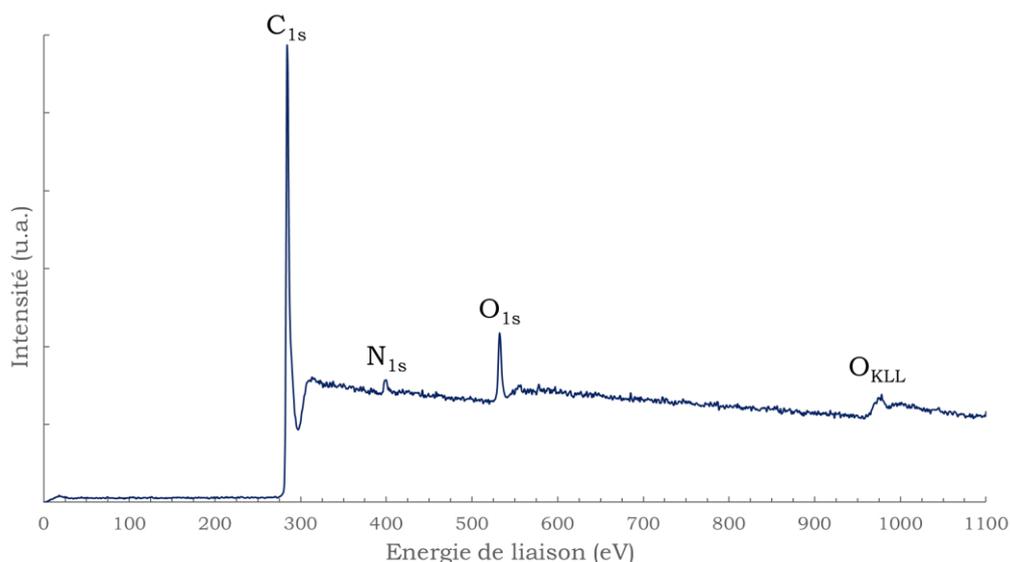


Figure IV-22 : Spectre XPS global de l'échantillon N-Gr/P800 ; Al K $\alpha$  = 1486,6 eV

Les quantités atomiques correspondant à chaque élément pour chacun des échantillons sont regroupées dans le tableau IV-5. Les pics du sodium et du chlore, non présents sur le spectre global de la figure IV-22, sont situés à 1073 eV et 200 eV respectivement.

Tableau IV-5 : Quantités atomiques de C, N, O, Na et Cl déterminées par XPS associées aux échantillons N-Gr/P750 – N-Gr/P900

| Nom des échantillons | at.% C | at.% N | at.% O | at.% Na | at.% Cl | C/N | C/O |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|-----|
| N-Gr/P750            | 93,7   | 1,0    | 5,3    | -       | -       | 93  | 18  |
| N-Gr/P800            | 91,4   | 2,3    | 6,4    | -       | -       | 41  | 14  |
| N-Gr/P850            | 91,8   | 0,9    | 6,7    | 0,4     | 0,2     | 100 | 14  |
| N-Gr/P875            | 92,4   | 1,2    | 5,7    | 0,8     | -       | 78  | 16  |
| N-Gr/P900            | 85,3   | 2,6    | 6,9    | 2,6     | 0,6     | 33  | 12  |

Plusieurs tendances semblent se dessiner avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Le taux d'oxygène tend à augmenter, du fait du plus grand nombre de réactions d'oxydation du carbone d'une part, et de l'introduction de davantage de composés du sodium d'autre part. Cela pourrait également expliquer le taux plus faible d'atomes de carbone pour N-Gr/P900. Le taux d'azote ne semble pas être dépendant de la température de pyrolyse. Le taux d'impuretés, ici sodium et chlore, ce dernier provenant très probablement du lavage à l'acide chlorhydrique, tend à augmenter avec la température de pyrolyse, en accord avec les observations précédentes en ATG.

Les spectres N1s déconvolués sont présentés figure IV-23, ainsi que l'histogramme regroupant les proportions de chaque fonction azotée, normalisées par rapport à la teneur en azote de l'échantillon. Ce pic étant de faible intensité et relativement bruité, les résultats sont donnés avec une incertitude de l'ordre de  $\pm 4$  at.%.

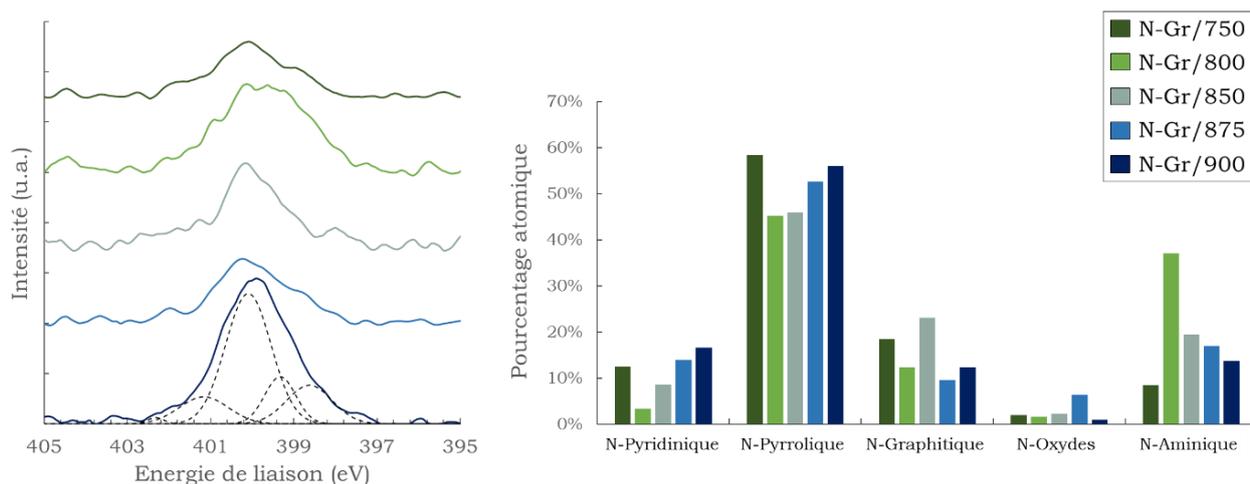


Figure IV-23 : Spectres N1s et histogramme de répartition des fonctions azotées pour les échantillons N-Gr/P750 – N-Gr/P900

Au vu de la répartition des différentes fonctions azotées au sein des matériaux analysés, il apparaît que l'échantillon N-Gr/P750 se différencie des autres échantillons, peut-être en raison de sa plus faible cristallinité. Certaines tendances peuvent néanmoins être déduites des autres échantillons. L'azote pyrrolique prédomine largement dans tous les échantillons et tend à augmenter avec l'élévation de la température de pyrolyse, de 45 at.% à 800 °C jusqu'à 56 at.% à 900 °C. L'azote pyridinique suit la même évolution, de 3 at.% à 800 °C jusqu'à 16 at.% à 900 °C. Les atomes d'azote de type graphitique semblent suivre une tendance décroissante qui pourrait s'expliquer par leur conversion en azote pyridinique ou pyrrolique à la suite de la dégradation de la structure carbonée. Ce mécanisme hypothétique est illustré figure IV-24.

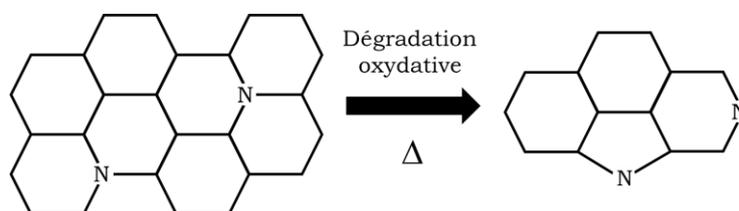


Figure IV-24 : Mécanisme hypothétique de conversion de l'azote graphitique en azote pyrrolique ou pyridinique

La proportion d'azote aminique diminue sensiblement avec l'augmentation de la température de pyrolyse, passant de 37 at.% à 800 °C à 13 at.% à 900 °C. Cela s'explique par la faible stabilité thermique des fonctions de surface. Le taux d'oxydes d'azote, notés N-oxydes, semble rester assez stable autour de 3-6 at.%. L'ensemble de ces résultats montrent qu'au travers du choix des conditions de pyrolyse, il est possible d'avoir une influence non négligeable sur le dopage du matériau graphénique.

Les spectres C1s et O1s et les histogrammes de répartition des fonctions d'intérêts sont présentés dans la figure IV-25. De la même façon que pour l'azote, les proportions de chacune des fonctions carbonées ou oxygénées ont été normalisées par rapport à la teneur en carbone ou en oxygène de l'échantillon.

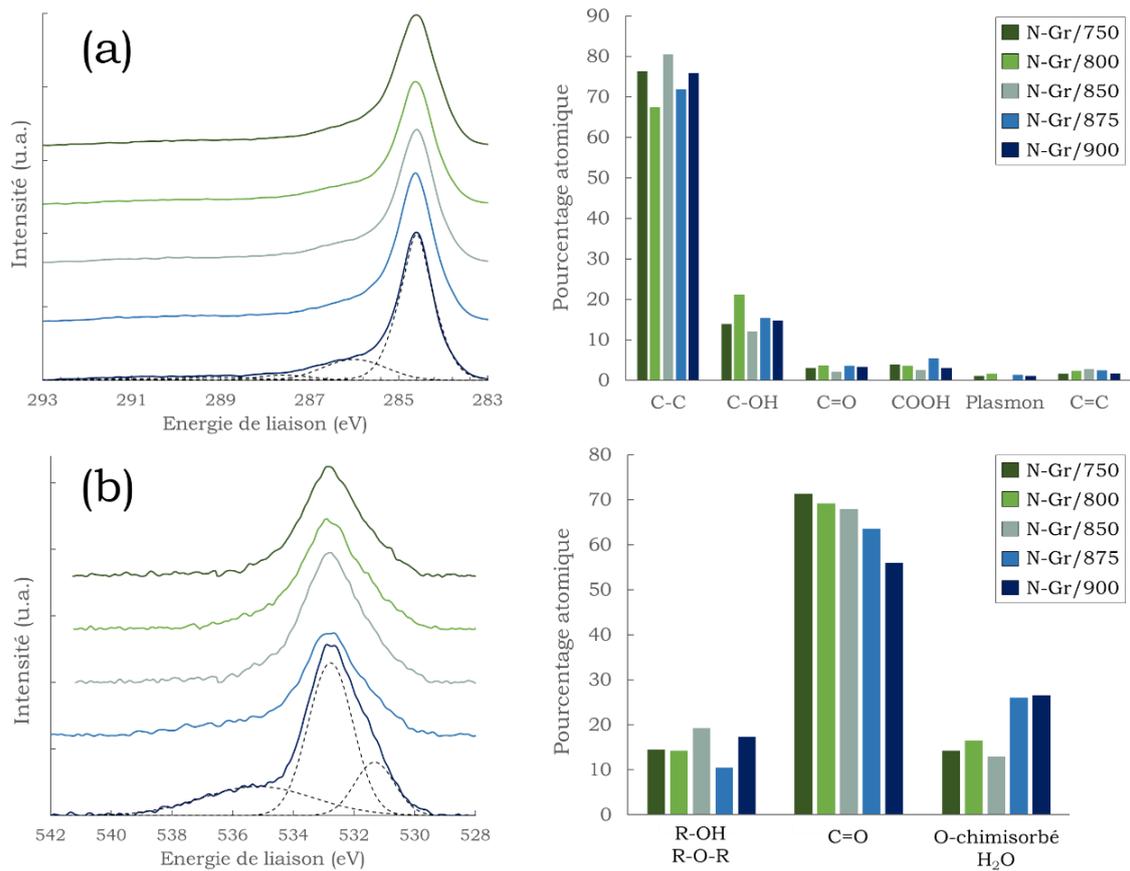


Figure IV-25 : Spectres C1s (a) et O1s (b) et histogrammes de répartition des fonctions carbonées et oxygénées pour les échantillons N-Gr/P750 – N-Gr/P900

Les spectres C1s présentent peu d'évolution avec la température de pyrolyse. Il est toutefois notable qu'en moyenne 22 at.% des atomes de carbone sont impliqués dans une fonction oxygénée. Une fraction de ces fonctions pourrait correspondre à des liaisons avec un atome d'azote, comme il quelquefois avancé dans la littérature [8, 9]. Au vu de la différence de quantité entre les atomes d'oxygène et ceux d'azote, il a néanmoins été jugé plus rigoureux de mettre en évidence les liaisons C-O plutôt que C-N.

Les spectres O1s montrent une diminution de la proportion de fonctions C=O et une augmentation de celle de l'oxygène chimisorbé avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Cette dernière pourrait être un marqueur de l'augmentation de défauts dans la structure carbonée, ceux-ci étant réactifs et à même de chimisorber l'oxygène et l'eau atmosphérique. En ce qui concerne l'évolution de la quantité de fonctions C=O, plus la température de pyrolyse augmente, plus la proportion de fonctions oxygénées qui se décomposent est importante. Les fonctions C=O sont cependant thermiquement plus stables que les fonctions R-OH ou R-O-R, ce qui explique la faible présence de ces dernières, entre 10 at.% et 20 at.%.

### III.6. Etude des propriétés de conduction électrique

Le dopage à l'azote est connu comme ayant un effet sur les propriétés de conduction électrique des matériaux graphéniques puisqu'il accroît le nombre de défauts dans la structure carbonée et diminue le nombre d'atomes de carbone  $sp^2$ . Quelques mesures de conductivité électrique ont été réalisées en suivant la méthode de Van der Pauw, pour déterminer d'une part l'impact du dopage à l'azote, en comparant un matériau graphénique dopé et non-dopé, et d'autre part l'influence de la cristallinité. Le matériau tridimensionnel non-dopé utilisé pour ces mesures, noté Gr/850, est issu de travaux précédents au laboratoire [3]. Cet échantillon provient de la pyrolyse à 850 °C pendant 4 h d'un précurseur issu de la réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium à 220 °C, sous 200 bar de pression pour une durée de 72 h. Les résultats sont présentés figure IV-26.

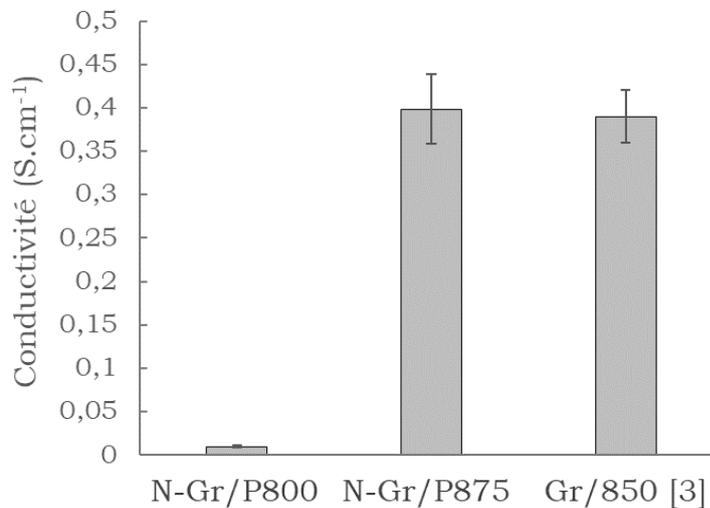


Figure IV-26 : Conductivité électrique mesurée par la méthode de Van der Pauw des échantillons N-Gr/P800, N-Gr/P875 et Gr/850 issu de [3]

La grande différence de conductivité entre N-Gr/P800 et N-Gr/P875, de  $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$  et  $0,4 \text{ S.cm}^{-1}$  respectivement, montre que la cristallinité du matériau a un impact décisif sur la conduction électronique. Ce résultat est dû à la dispersion importante des électrons dans une structure carbonée riche en défauts, comme c'est le cas pour N-Gr/P800. Le dopage à l'azote ne semble pas avoir une influence importante sur la conductivité.

## IV. Pyrolyse du précurseur

### 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine

La molécule de 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO), précédemment présentée dans le chapitre III, a été choisie à la suite du mélange cyclohexanol/éthanolamine pour plusieurs raisons. Cette molécule contient en effet d'une part une fonction alcool, jugée indispensable à la formation du produit solvothérmal, et d'autre part un atome d'azote intégré à un cycle à six chaînons. Cette dernière caractéristique a été jugée prometteuse pour augmenter le taux de dopage des matériaux graphéniques élaborés.

L'évolution du matériau graphénique dopé a été étudiée en fonction des conditions expérimentales de la réaction solvothermale (cf. Chapitre III), que ce soit la température, entre 300 °C et 380 °C, la pression, entre 100 bar et 200 bar, ou encore le rapport molaire Na/HEP, entre 1,0 et 2,0. L'influence de la température de pyrolyse, entre 800 °C et 900 °C, a également été étudiée de manière à confirmer les tendances observées dans la partie III. La durée des traitements de pyrolyse a été fixée à 4 h. Le nom des échantillons ainsi que les conditions expérimentales correspondantes sont regroupés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Paramètres de la pyrolyse des échantillons issus du précurseur HEP ; durée de pyrolyse : 4h

| Nom des échantillons | Température de réaction solvothermale (°C) | Pression de réaction solvothermale (bar) | Ratio Na/HEP | Température de pyrolyse (°C) |
|----------------------|--|--|--------------|------------------------------|
| N-Gr/S300            | <b>300</b>                                 | 200                                      | 1,5          | 850                          |
| N-Gr/S350            | <b>350</b>                                 | 200                                      | 1,5          | 850                          |
| N-Gr/S380            | <b>380</b>                                 | 200                                      | 1,5          | 850                          |
| N-Gr/Pr100           | 380  | <b>100</b>                               | 1,5          | 850                          |
| N-Gr/Pr200           | 380  | <b>200</b>                               | 1,5          | 850                          |
| N-Gr/R1,0            | 350  | 200                                      | <b>1,0</b>   | 850                          |
| N-Gr/R1,5            | 350  | 200                                      | <b>1,5</b>   | 850                          |
| N-Gr/R2,0            | 350  | 200                                      | <b>2,0</b>   | 850                          |
| N-Gr/P800            | 380  | 200                                      | 1,5          | <b>800</b>                   |
| N-Gr/P850            | 380  | 200                                      | 1,5          | <b>850</b>                   |
| N-Gr/P900            | 380  | 200                                      | 1,5          | <b>900</b>                   |

### IV.1. Impact des conditions de la réaction solvothermale

#### IV.1.1. Influence de la température de réaction solvothermale

L'influence de la température de réaction solvothermale sur les produits a été étudiée entre 300 °C et 380 °C. L'aspect et les caractérisations des produits solvothermaux avant l'étape de pyrolyse ont été présentés dans le chapitre III. Le rendement final en matière augmente avec l'augmentation de la température de réaction solvothermale, de 1,2 wt.% pour N-Gr/S300 à 3,5 wt.% pour N-Gr/S380, les conditions de pyrolyse étant identiques par ailleurs (850°C pendant 4 heures). Cette augmentation pourrait être liée à un enrichissement du produit solvothérmal en composés solides à

même de mener à une structure carbonée après pyrolyse. Un changement de l'aspect du produit solvothermal avait déjà été observé, passant de très huileux à sec avec l'élévation de la température, ainsi que de brun à noir. La réaction solvothermale pourrait ainsi agir comme une étape de pré-pyrolyse, favorisant la formation de structures carbonées.

La figure IV-27 rassemble les observations au MET des échantillons N-Gr/S300, N-Gr/S350 et N-Gr/S380 qui ne montrent que peu de différences. Les particules présentent en grande majorité un fort aspect tridimensionnel et les parois semblent gagner en cristallinité avec l'élévation de la température de réaction solvothermale. Les anneaux de diffraction très diffus et presque imperceptibles pour N-Gr/S300, s'affinent de manière graduelle jusqu'à N-Gr/S380. Peu d'anneaux sont toutefois visibles, indiquant le faible ordre à grande échelle dans tous les échantillons.

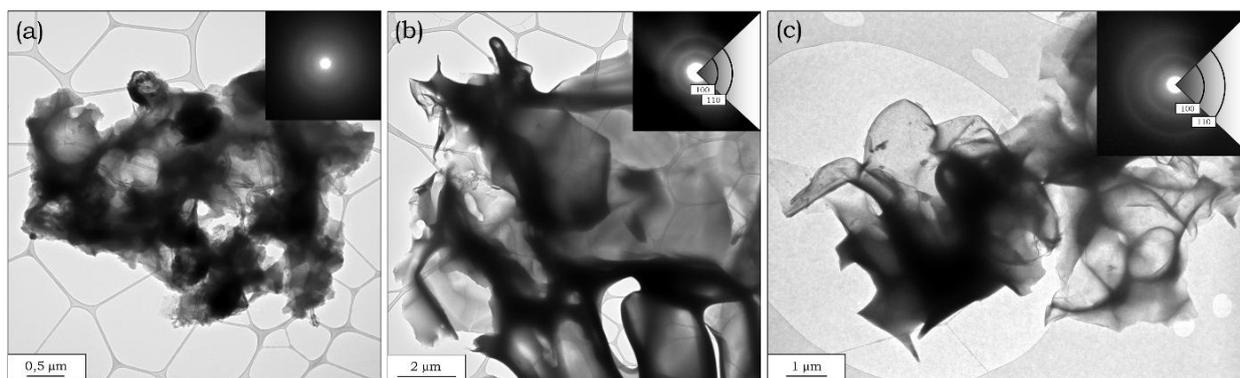


Figure IV-27 : Micrographies et clichés de diffraction électronique des échantillons N-Gr/S300 (a), N-Gr/S350 (b) et N-Gr/S380 (c)

Les trois échantillons ont été analysés par ATG et les thermogrammes, exposés figure IV-28, montrent des différences notables avec l'évolution de la température de réaction solvothermale. Pour l'échantillon dont la réaction solvothermale a été réalisée à la température la plus basse (300 °C), le thermogramme montre un pic assez large (FWHM = 35 °C) centré vers 450 °C. Deux pics supplémentaires sont visibles autour de 380 °C et 725 °C. Dans le cas de N-Gr/S380, le pic est plus fin (FWHM = 21 °C), synonyme de bonne homogénéité, et apparaît à une température plus élevée, autour de 510 °C. Le pic associé à la décomposition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  autour de 725 °C est toujours visible, dans les mêmes proportions que N-Gr/S300. Les taux de résidus de ces deux échantillons sont par ailleurs très proches, autour de 3,0 wt.%.

L'échantillon N-Gr/S350 présente quant à lui un comportement différent de celui des deux autres, malgré sa température de réaction solvothermale intermédiaire. La combustion de l'échantillon intervient vers 530 °C et se présente sous la forme d'un pic à deux contributions, assez large (FWHM = 46 °C). Le taux de résidu est le plus élevé, autour de 6,0 wt.%, malgré l'absence du pic caractéristique de la décomposition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aux hautes températures.

L'étude ATG montre que la température de réaction solvothermale a un impact certain sur les caractéristiques d'homogénéité et de pureté des matériaux graphéniques élaborés, sans qu'il soit possible de discerner de tendance nette par l'analyse de ces trois échantillons.

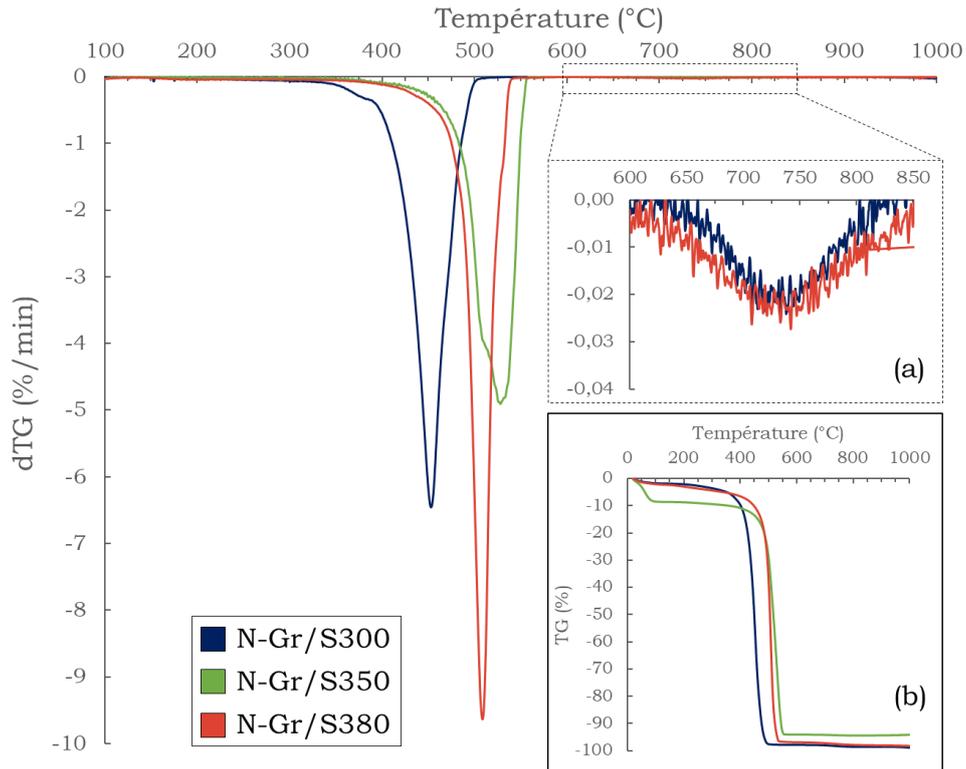


Figure IV-28 : Evolution des dTG de N-Gr/S300 — N-Gr/S380 ; détail des dTG entre 600-850 °C (a) ; courbes TG correspondantes (b). Conditions de pyrolyse : 4 h et creusets en Inconel®

L'analyse par spectroscopie Raman des trois échantillons apporte quelques informations supplémentaires concernant la cristallinité globale des matériaux. Les spectres présentés dans la figure IV-29 montrent un aspect similaire entre 500  $\text{cm}^{-1}$  et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Les rapports  $I_D/I_G$  et la FWHM (G), caractéristiques de la cristallinité des phases carbonées, n'évoluent que peu et se situent entre 1,06-1,22 et 90-95  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Le taux de défauts, déterminé qualitativement à travers l'intensité des pics de défauts T, F et D', ne semble pas varier. Une augmentation de l'intensité de la bande G' est toutefois notable avec l'augmentation de la température de réaction solvothermale. Ce résultat semble indiquer que si les échantillons restent globalement assez peu ordonnés, une augmentation de la température solvothermale apporte un certain ordre suivant l'axe  $\vec{c}$ , correspondant à un empilement plus ordonné des feuillets de graphène.

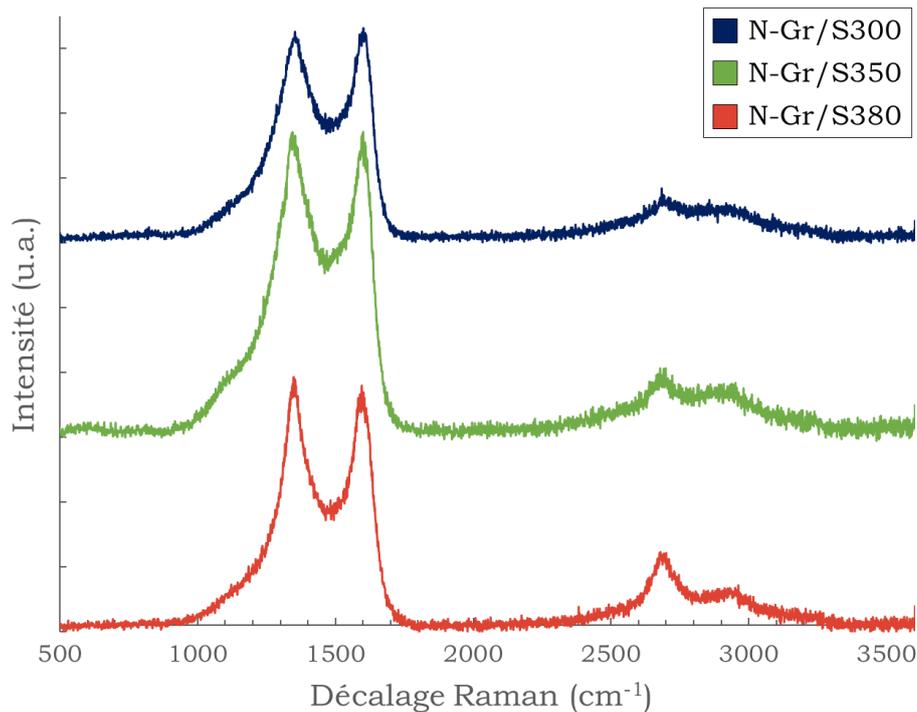


Figure IV-29 : Spectres Raman des échantillons N-Gr/S300 — N-Gr/S380, longueur d'onde du laser : 532 nm

Les mesures de physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K menées sur les trois échantillons montrent que les matériaux possèdent des propriétés texturales variant avec la température de réaction solvothermale. Les isothermes et courbes de distribution de tailles de pore sont présentés dans la figure IV-30, accompagnés des mesures de surfaces spécifiques et des volumes poreux dans le tableau IV-7.

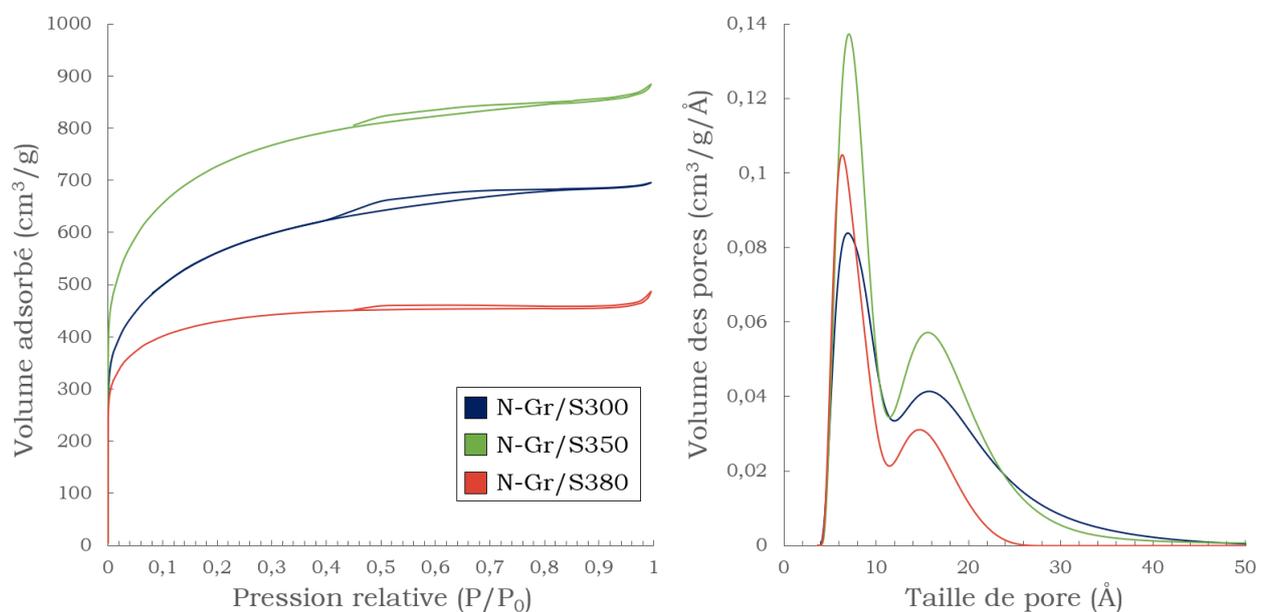


Figure IV-30 : Isothermes d'adsorption et distribution de taille des pores des échantillons N-Gr/S300 – N-Gr/S380, paramètre de corrugation : 4,5

Tableau IV-74 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des échantillons N-Gr/S300 – N-Gr/S380

| Nom des échantillons | Surface spécifique 2D-NLDFT (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volume microporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|--|---|--|---|---|
| N-Gr/S300            | 1732   | 1959  | 0,75   | 0,23  | 0,99  |
| N-Gr/S350            | 2271   | 2556  | 1,00   | 0,20  | 1,26  |
| N-Gr/S380            | 1503   | 1560  | 0,63   | 0,02  | 0,69  |

L'échantillon N-Gr/S350 apparaît comme le matériau ayant la structure poreuse la plus développée, avec une surface spécifique atteignant 2271 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. L'isotherme indique la plus grande proportion de surfaces non-poreuses dans cet échantillon, la pente du palier d'adsorption étant plus importante que pour les deux autres échantillons. Au contraire, l'échantillon N-Gr/S380 présente une porosité moins développée et une surface spécifique plus faible de 1503 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cet échantillon est constitué quasi exclusivement de micropores, le palier d'adsorption étant horizontal et l'hystérèse de désorption très resserrée. N-Gr/S300 présente des propriétés intermédiaires.

Il apparaît clairement que la température de réaction solvothermale a un impact fort sur les propriétés texturales des matériaux graphéniques, sans que cela soit pour le moment très bien compris.

L'analyse des spectres XPS N1s des matériaux montre quelques variations avec l'évolution de la température de réaction solvothermale. Le tableau IV-8 regroupe les quantités atomiques de C, N, O et impuretés de chaque échantillon. L'histogramme regroupant les répartitions des différentes espèces azotées dans les matériaux est exposé dans la figure IV-31.

Tableau IV-8 : Quantités atomiques de C, N, O, Na et Cl déterminées par XPS associées aux échantillons N-Gr/S300 – N-Gr/S380

| Nom des échantillons | at.% C | at.% N | at.% O | at.% Na | at.% Cl | C/N | C/O |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|-----|
| N-Gr/S300            | 91,3   | 1,8    | 6,5    | 0,4     | -       | 50  | 14  |
| N-Gr/S350            | 96,0   | 0,7    | 3,0    | 0,2     | 0,1     | 137 | 32  |
| N-Gr/S380            | 94,0   | 1,9    | 3,7    | 0,2     | 0,1     | 48  | 26  |

La composition chimique des matériaux montre que pour la plus basse température de réaction solvothermale, le matériau post-pyrolyse est plus riche en atomes d'oxygène, au détriment des atomes de carbone, par rapport aux autres matériaux. Cette caractéristique pourrait provenir, comme suggéré précédemment, de l'enrichissement du produit solvothermal en structures carbonées, par l'élimination de fonctions oxygénées, pour les plus hautes températures de réactions solvothermales (350-380 °C). Au contraire, N-Gr/S300 montre une plus grande part d'atomes d'oxygène et de sodium, pouvant traduire la plus grande proportion de composés du sodium dans le produit solvothermal issu de la réaction à 300 °C.

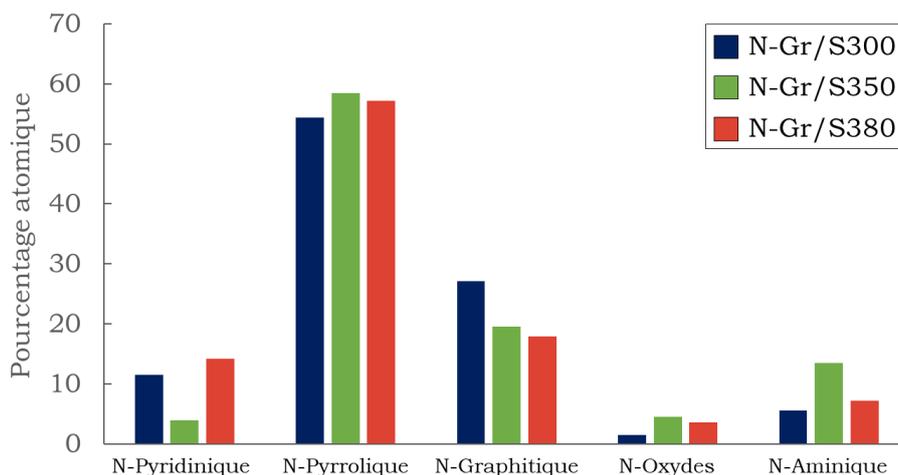


Figure IV-31 : Histogramme de répartition des fonctions azotées pour les échantillons N-Gr/S300 – N-Gr/S380

A l'instar des propriétés texturales et microstructurales, la température de réaction solvothermale semble jouer aussi un rôle non négligeable sur la répartition des fonctions azotées, sans que de grandes tendances ne se dégagent. Le taux de N-graphitique tend à diminuer quand la température de réaction solvothermale augmente, passant de 27 at.% à 18 at.% entre N-Gr/S300 et N-Gr/S380. La quantité de N-pyrrolique reste stable autour de 55-58 at.%.

La température de réaction solvothermale a ainsi un impact important sur la pureté et l'homogénéité des phases carbonées élaborées, la température de 380 °C offrant le meilleur pour ces deux caractéristiques. La température joue également un rôle dans l'organisation des atomes de carbone, notamment sur l'empilement des feuillets de graphène entre eux qui est optimal pour une température de 380 °C. Les propriétés d'adsorption semblent très dépendantes de la température de réaction solvothermale, la plus grande surface spécifique et le plus grand volume poreux étant atteint pour une température de 350 °C. La répartition des espèces azotées quant à elle, semblent relativement peu influencée par la température de réaction solvothermale. Une hypothèse a été envisagée pour expliquer l'absence de tendance générale dans les propriétés des trois échantillons analysés. Il est possible que l'environnement à l'intérieur du réacteur change entre 350 °C et 380 °C, du fait d'un passage entre un état souscritique à supercritique avec l'élévation de la température de réaction. Pour rappel, la température critique de HEP a été estimée à  $385 \pm 29$  °C dans la partie I.2. du chapitre III. De plus nombreuses synthèses, à des températures intermédiaires et au-delà de 380 °C, seraient nécessaires pour confirmer ou non cette hypothèse

#### IV.1.2. Influence de la pression de réaction solvothermale

Les réactions solvothermales ont été réalisées pour deux valeurs de pression : 100 bar et 200 bar. Les conditions de synthèse des deux matériaux obtenus sont rappelées dans le tableau IV-6. Le rendement final en matière est légèrement supérieur pour la pression la plus élevée, avec 3,5 wt.% contre 2,8 wt.% à 100 bar.

Les observations en microscopie électronique de N-Gr/Pr100 montrent une majorité de feuillets de carbone fins, donnant lieu à des anneaux de diffraction diffus (cf. figure IV-32 (a)) caractéristiques de matériaux polycristallins peu ordonnés à longue distance. De nombreuses zones observées présentent un aspect singulier avec de nombreux pores sphériques de diamètre généralement inférieur à 100 nm (cf. figure IV-32 (b, c)). Cette particularité, non observée pour N-Gr/Pr200 (cf. figure IV-32 (d)), pourrait provenir de l'impact plus faible de la pression sur la formation de structures denses. N-Gr/Pr200 présente des particules généralement plus fines que N-Gr/Pr100, dont les figures de diffraction électronique révèlent des structures polycristallines peu ordonnées, similaires à celles de N-Gr/Pr100.

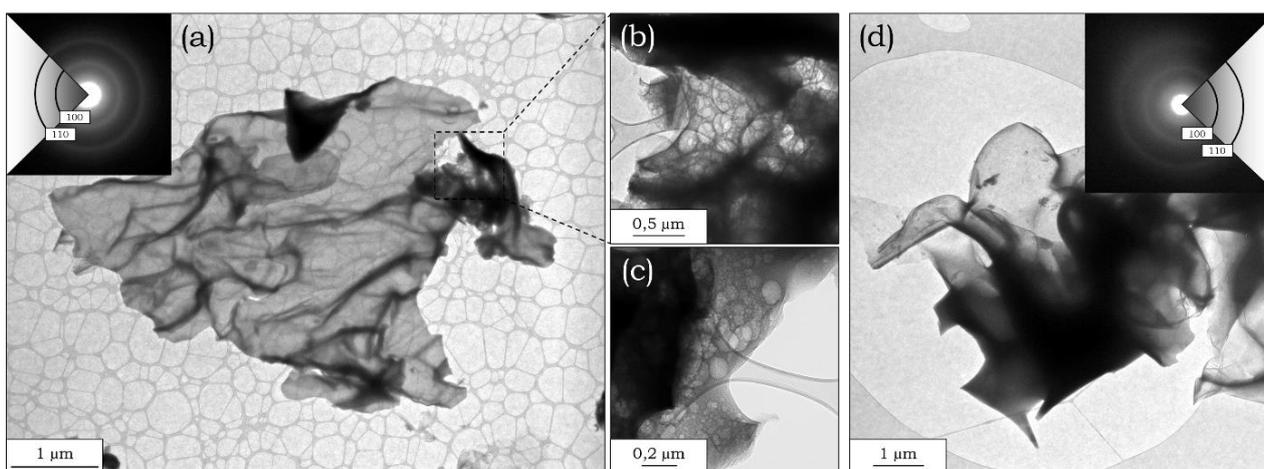


Figure IV-32 : Micrographies MET et clichés de diffraction électronique de N-Gr/Pr100 (a, b, c) et N-Gr/Pr200 (d)

Les mesures d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K réalisées pour les deux échantillons montrent une évolution de la structure poreuse des matériaux en fonction de la pression de réaction solvothermale. Les isothermes et courbes de distribution de tailles de pore sont présentées figure IV-33, accompagnées des mesures de surface spécifique et des volumes poreux dans le tableau IV-9.

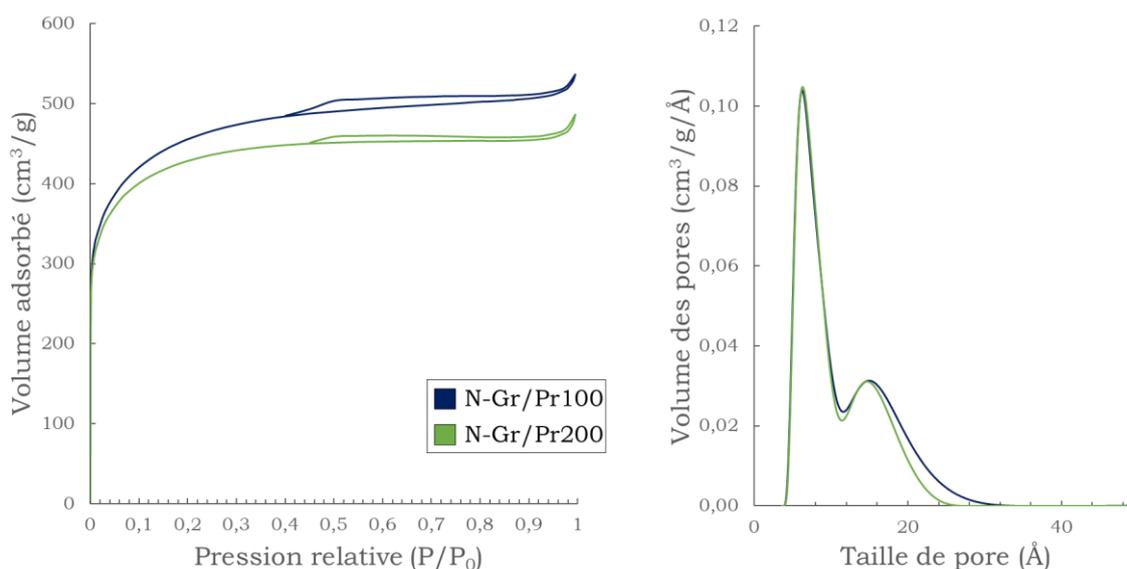


Figure IV-33 : Isothermes d'adsorption et distribution de taille des pores des échantillons N-Gr/Pr100 et N-Gr/Pr200, paramètre de corrugation : 4,5

Tableau IV-9 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des échantillons N-Gr/Pr100 et N-Gr/Pr200

| Nom des échantillons | Surface spécifique 2D-NLDFT ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Surface spécifique BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Volume microporeux ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Volume mésoporeux ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Volume poreux total ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|----------------------|--|---|--|---|---|
| N-Gr/Pr100           | 1573   | 1631,1363   | 0,66   | 0,06  | 0,77  |
| N-Gr/Pr200           | 1503   | 1560  | 0,63   | 0,02  | 0,69  |

L'échantillon N-Gr/Pr100 possède une porosité plus développée que N-Gr/Pr200, notamment par la plus grande proportion de mésopores et macropores, se traduisant par une hystérèse plus large et une pente du palier d'adsorption plus élevée. La répartition en taille des pores présentée dans la figure IV-33, montre peu d'impact de la pression de réaction solvothermale sur les populations de pores de diamètres inférieurs à 5 nm. Ce résultat pourrait confirmer la présence généralisée de nouveaux pores dans les matériaux obtenus avec une pression de 100 bar, comme observé en MET. La pression de réaction solvothermale joue ainsi un rôle important dans la structure poreuse des matériaux graphéniques dopés.

Les matériaux ont été analysés par spectroscopie Raman pour caractériser la cristallinité des phases carbonées. Les spectres Raman sont exposés figure IV-34.

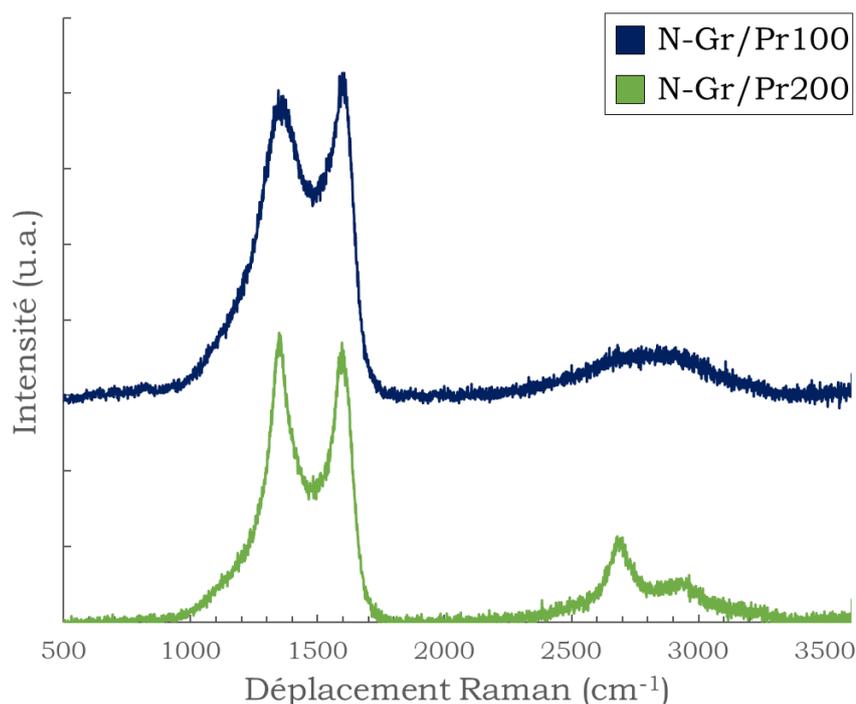


Figure IV-34 : Spectres Raman des échantillons N-Gr/Pr100 et N-Gr/Pr200, longueur d'onde du laser : 532 nm

Les rapports  $I_D/I_G$  et les valeurs de FWHM (G) sont très proches en moyenne pour les deux échantillons, autour de 1,1 et  $92 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Les intensités des bandes de défauts T, F et D' sont également similaires en moyenne. L'échantillon N-Gr/Pr200 présente néanmoins une bande G' marquée vers  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , montrant un meilleur ordre d'empilement des feuillets de graphène suivant l'axe  $\vec{c}$ . Ce résultat tend à montrer qu'une pression de 200 bar est préférable pour l'obtention de structures carbonées ordonnées, même si son impact reste *a priori* assez faible.

L'analyse des spectres XPS N1s des échantillons N-Gr/Pr100 et N-Gr/Pr200 montre un impact de la pression de la réaction solvothermale sur le dopage à l'azote. Le tableau IV-10 regroupe les quantités atomiques de C, N, O et impuretés de chaque échantillon. L'histogramme regroupant les répartitions des différentes espèces azotées dans les matériaux est exposé dans la figure IV-35.

Tableau IV-10 : Quantités atomiques de C, N, O, Na et Cl associées aux échantillons N-Gr/Pr100 et N-Gr/Pr200

| Nom des échantillons | at.% C | at.% N | at.% O | at.% Na | at.% Cl | C/N | C/O |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|-----|
| N-Gr/Pr100           | 94,8   | 0,9    | 4,0    | 0,2     | -       | 102 | 24  |
| N-Gr/Pr200           | 94,0   | 1,9    | 3,7    | 0,2     | 0,1     | 48  | 26  |

Les quantités d'atomes de carbone, d'oxygène et d'impuretés sont similaires pour les deux échantillons considérés. Le taux d'atomes d'azote est cependant plus élevé dans N-Gr/Pr200, sans qu'aucune corrélation entre la pression de la réaction solvothermale et le dopage à l'azote n'ait pour le moment été trouvée.

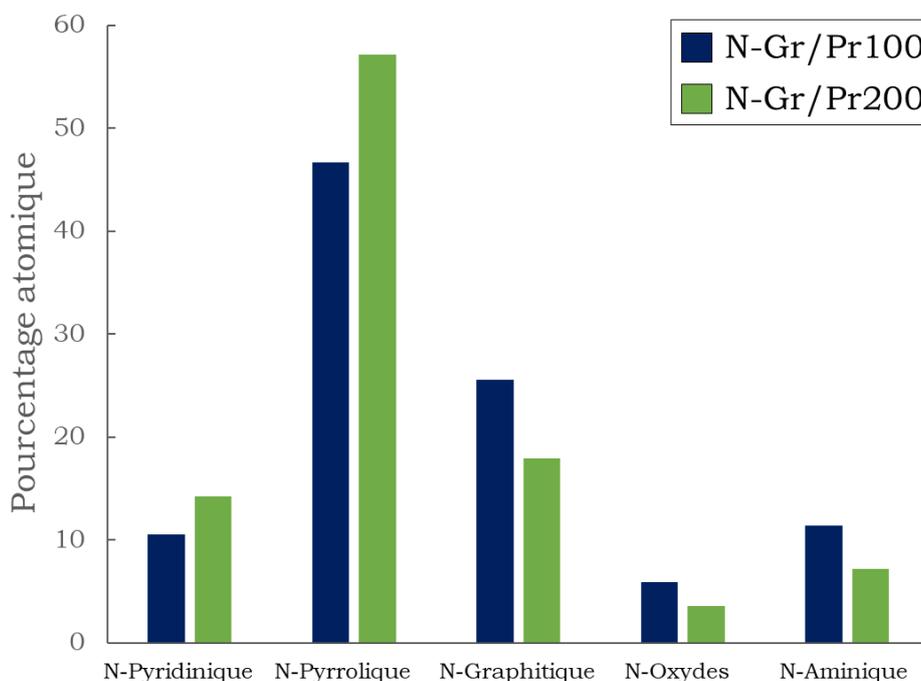


Figure IV-35 : Histogramme de répartition des fonctions azotées pour les échantillons N-Gr/Pr100 et N-Gr/Pr200

N-Gr/Pr100 possède davantage de fonctions N-graphitique et N-aminiq, N-Gr/Pr200 ayant quant à lui une proportion plus élevée de N-pyridinique et N-pyrrolique. Une synthèse réalisée à une pression intermédiaire serait nécessaire pour déterminer si les observations faites ici correspondent à des tendances généralisables.

### IV.1.3. Influence du rapport molaire sodium/HEP

Le rapport molaire entre les quantités de sodium et de HEP initialement introduites dans le réacteur solvothermal a été fixé à trois valeurs différentes : 1,0, 1,5 et 2,0. Le rendement final en matière

augmente notablement avec l'augmentation du rapport Na/HEP, passant de 0,6 wt.% pour N-Gr/R1,0 à 1,8 wt.% pour N-Gr/R1,5, puis 4,7 wt.% pour N-Gr/R2,0. Comme cela a été précédemment mentionné lors de l'étude du produit solvothormal, le sodium semble agir en faveur de la formation de phases solides lors de la réaction solvothermale. Après l'étape de pyrolyse et de lavage, la majeure partie des composés du sodium sont éliminés, ne laissant qu'une phase carbonée prépondérante. Une hypothèse peut être avancée : le sodium pourrait permettre de stocker les atomes de carbone lors de la réaction solvothermale en se combinant avec eux pour former des composés comme par exemple NaCN ou éventuellement Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Plus la quantité de sodium est importante, plus la quantité de carbone ainsi stockée augmente, expliquant une élévation des rendements après la pyrolyse.

Les observations au MET des échantillons N-Gr/R1,0, N-Gr/R1,5 et N-Gr/R2,0 sont présentées dans la figure IV-36. N-Gr/R1,0 présente des particules faiblement ordonnées et généralement assez peu fines (cf. figure IV-36 (a)). Des particules similaires apparaissent dans l'échantillon N-Gr/R1,5, celles-ci présentant toujours des figures de diffraction diffuses (cf. figure IV-36 (b)). L'échantillon N-Gr/R2,0, correspondant à la figure IV-36 (c) semble quant à lui mieux ordonné, les anneaux de diffraction, bien que peu nombreux, étant très bien résolus. Des particules plus amorphes, visibles sur la partie droite de la micrographie, sont néanmoins toujours présentes.

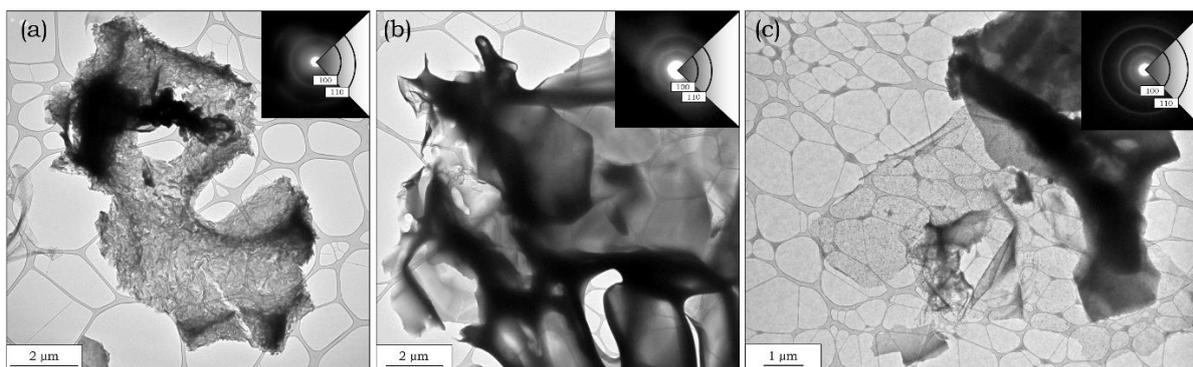


Figure IV-36 : Micrographies et diffractions électroniques des échantillons N-Gr/R1,0 (a), N-Gr/R1,5 (b) et N-Gr/R2,0 (c)

Les trois échantillons ont été analysés par ATG, les thermogrammes correspondants étant présentés dans la figure IV-37. Ceux-ci montrent des différences notables avec l'évolution du rapport Na/HEP. Les pics de combustion principale des échantillons N-Gr/R1,5 et N-Gr/R2,0 sont bien plus larges que celui de N-Gr/R1,0, passant d'environ 47 °C à 7 °C respectivement, montrant un impact fort de la quantité de sodium sur l'homogénéité des phases carbonées post-pyrolyse. Les échantillons N-Gr/R1,5 et N-Gr/R2,0 présentent par ailleurs des contributions supplémentaires autour du pic de combustion principale, centrées vers 510 °C pour N-Gr/R1,5 et vers 440 °C et 500 °C pour N-Gr/R2,0. Le pic centré vers 700 °C et lié à la décomposition de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est présent pour l'échantillon N-Gr/R1,0 et son intensité n'augmente pas avec l'augmentation du rapport Na/HEP. Cette observation montre que l'étape de lavage permet d'éliminer efficacement les composés du sodium mais également que ces derniers ont une influence forte sur la formation des phases carbonées durant l'étape de pyrolyse.

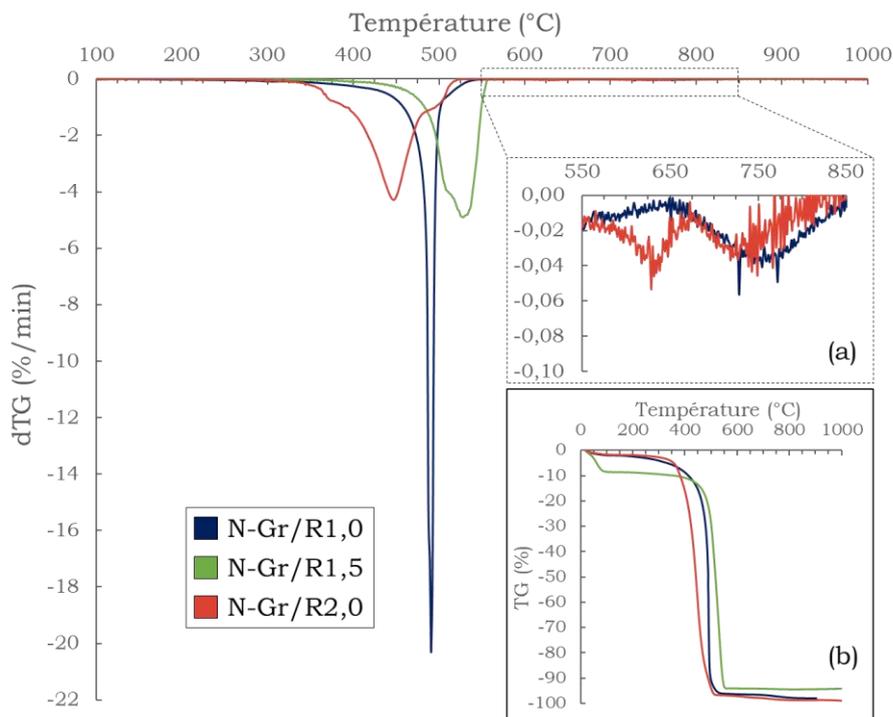


Figure IV-37 : Evolution des dTG de N-Gr/R1,0 — N-Gr/R2,0 ; détail des dTG entre 550-850 °C (a) ; courbes TG correspondantes (b). Conditions de pyrolyse : 850 °C, 4 h et creusets en Inconel®.

L'analyse par spectroscopie Raman des trois échantillons, présentée dans la figure IV-38, révèle un comportement similaire à celui observé avec l'évolution de la température de réaction solvothermale. Avec l'augmentation du rapport Na/HEP, la cristallinité semble légèrement s'améliorer, la largeur des bande D et G diminuant, mais la quantité de défauts semblent peu varier. Une élévation de la bande G' est notable, indiquant une meilleure organisation dans l'empilement des feuillets de graphène. La raison sous-jacente à cette observation reste pour le moment mal comprise.

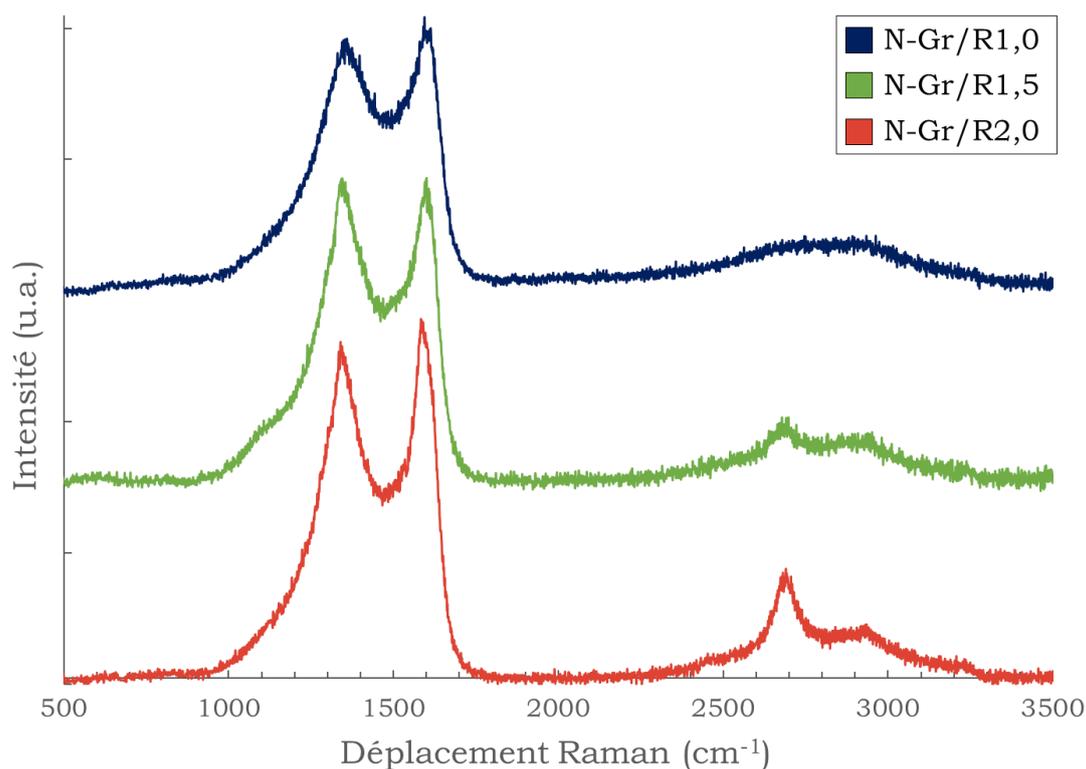


Figure IV-38 : Spectres Raman des échantillons N-Gr/R1,0 – N-Gr/R2,0, longueur d'onde du laser : 532 nm

L'analyse par XPS des trois échantillons d'intérêt a permis de déterminer leur composition chimique, détaillée dans le tableau IV-11. La proportion d'atomes de carbone semble augmenter avec l'augmentation du rapport Na/HEP, à l'inverse du taux en atomes d'oxygène. Les quantités d'atomes d'azote et d'impuretés ne semblent pas suivre de tendances particulières. Si l'impact du rapport Na/HEP sur la composition chimique des échantillons synthétisés est très probable, la cause sous-jacente reste difficile à discerner.

Tableau IV-11 : Quantités atomiques de C, N, O, Na et Cl déterminées par XPS associées aux échantillons N-Gr/R1,0 – N-Gr/R2,0

| Nom des échantillons | at.% C | at.% N | at.% O | at.% Na | at.% Cl | C/N | C/O |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|-----|
| N-Gr/R1,0            | 91,6   | 1,7    | 5,9    | 0,5     | 0,2     | 53  | 15  |
| N-Gr/R1,5            | 96,0   | 0,7    | 3,0    | 0,2     | 0,1     | 137 | 32  |
| N-Gr/R2,0            | 95,7   | 1,0    | 2,3    | 0,7     | 0,3     | 95  | 41  |

Le rapport Na/HEP ne semble avoir qu'un faible impact sur les fonctions azotées en présence. Le taux de N-pyrrolique, grandement majoritaire, se situe entre 58-64 at.%, suivi du taux de N-graphitique, entre 15 at.% et 21 at.%, et du taux de N-pyridinique, entre 4 at.% et 14 at.%. Aucune tendance majeure ne semble ressortir de cette analyse.

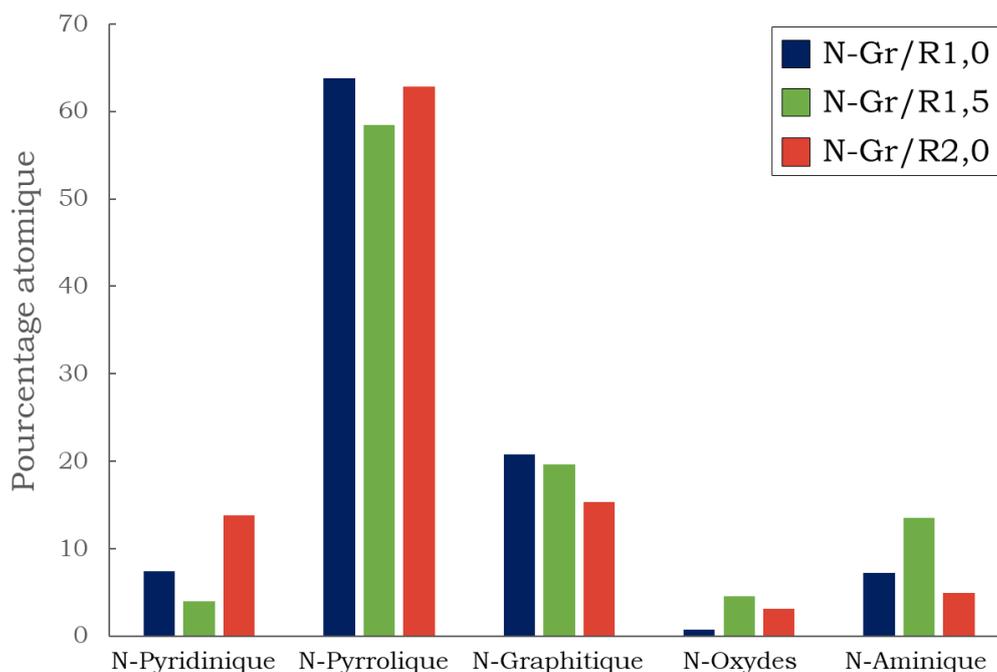


Figure IV-39 : Histogramme de répartition des fonctions azotées pour les échantillons N-Gr/R1,0 – N-Gr/R2,0

## IV.2. Impact de la température de pyrolyse

L'influence de la température de pyrolyse a été étudiée entre 800 °C et 900 °C, les conditions de la réaction solvothermale étant fixée à 380 °C, 200 bar et un rapport Na/HEP de 1,5. Au travers de la caractérisation des matériaux élaborés, cette étude permet de montrer si les résultats sont cohérents avec ceux précédemment obtenus pour les réactifs cyclohexanol/éthanolamine, présentés dans la partie III.

Le rendement final en matière évolue de 2,7 wt.%, à 3,5 wt.% puis 0,6 wt.%, pour les températures de pyrolyse de 800 °C, 850 °C et 900 °C respectivement. Le rendement de l'échantillon N-Gr/P800 est un peu faible et aurait dû être supérieur à 3,5 wt.%, comme ce qui a été par ailleurs observé pour d'autres synthèses non-présentées ici. Une mauvaise manipulation du produit pourrait expliquer ce rendement. Le rendement est cependant minimum à la plus haute température de pyrolyse, ce qui est conforme aux attentes.

Des observations en microscopie électronique ont été réalisées et sont présentées dans la figure IV-40. La micrographie de l'échantillon N-Gr/P800 montre des particules ayant généralement une structure poreuse très développée, caractérisée par des mésopores de forme circulaire et d'un diamètre allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres (cf. figure IV-40 (a)). Les particules sont relativement épaisses et présentent de nombreuses zones opaques au faisceau d'électrons. Le cliché de diffraction présente des anneaux diffus, caractéristiques d'un certain degré de cristallinité mais sans ordre à grande échelle. L'échantillon N-Gr/P850 est constitué de particules généralement plus fines que celles observées pour N-Gr/P800, et présentant des anneaux de diffraction un peu moins diffus (cf. figure IV-40 (b)). N-Gr/P900 contient davantage de particules

très fines dont la surface semble froissée et mieux cristallisée (cf. figure IV-40 (c)). Des particules plus épaisses et amorphes sont également présentes en quantité non négligeable, probablement dues à un effet de dégradation par oxydation tel que mis en évidence dans la partie III.3.

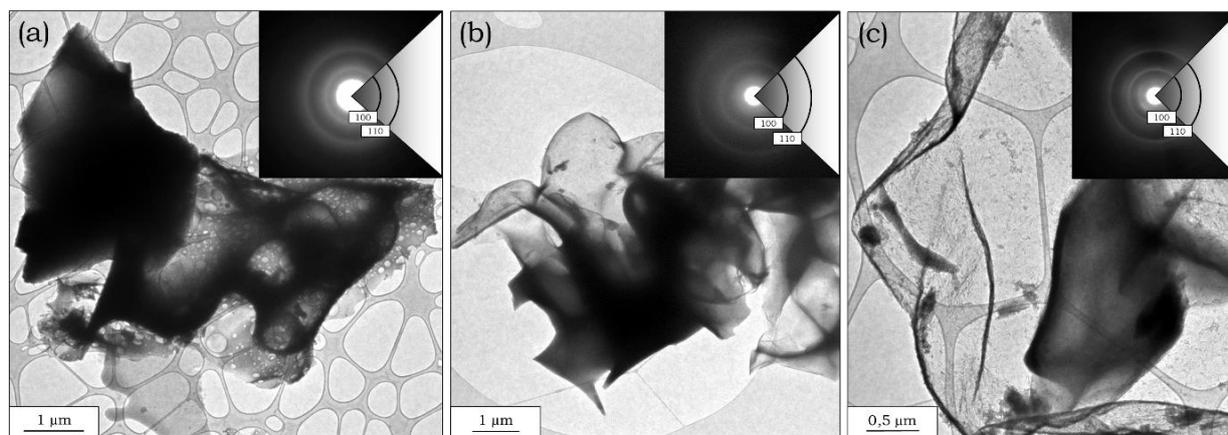


Figure IV-40 : Micrographies MET et clichés de diffraction des échantillons N-Gr/P800 (a), N-Gr/P850 (b) et N-Gr/P900 (c)

Les échantillons N-Gr/P800, N-Gr/P850 et N-Gr/P900 ont été étudiés par ATG pour déterminer leur degré de pureté et d'homogénéité. Les thermogrammes sont exposés figure IV-41. Avec l'augmentation de la température de pyrolyse, le pic de combustion principale se décale vers les basses températures, passant de 536 °C pour N-Gr/P800 à 411 °C pour N-Gr/P900. Cette observation s'explique par la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  qui catalyse la réaction de combustion de la phase carbonée. La décomposition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est par ailleurs visible pour les trois échantillons autour de 750 °C, et l'intensité du pic croît avec la température de pyrolyse, montrant l'augmentation de la concentration de ce composé. Si les pics de combustion des échantillons N-Gr/P800 et N-Gr/P850 ne présentent *a priori* que deux contributions, N-Gr/P900 en compte entre cinq et sept. Si certains pics peuvent être associés à des phases carbonées plus ou moins ordonnées, notamment les pics centrés à 300 °C, 410 °C et 460 °C, d'autres apparaissent à haute température et pourraient provenir de la dégradation de composés du sodium.

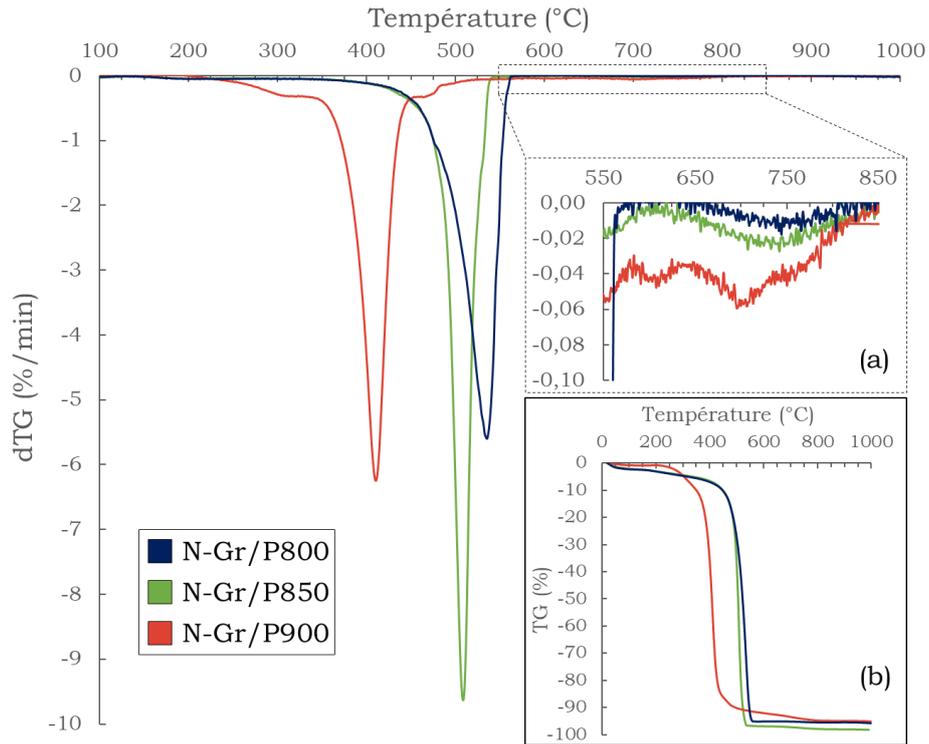


Figure IV-41 : Evolution des dTG de N-Gr/P800 — N-Gr/P900 ; détail des dTG entre 550-850 °C (a) ; courbes TG correspondantes (b). Conditions de pyrolyse : 4 h et creusets en Inconel®.

Sur la figure IV-42 sont tracées les évolutions des pertes de masse finale (mesurées à 600 °C) ainsi que des FWHM des pics de combustion principale en fonction de la température de pyrolyse. A l'instar du traitement de pyrolyse du produit solvothermal issu du mélange de réactifs cyclohexanol/éthanolamine, la température de 850 °C semble être optimale en termes de pureté et d'homogénéité. En effet, la perte de masse est maximale à cette température (96,9 wt.%), signe d'une faible quantité d'impuretés, et la largeur à mi-hauteur du pic de combustion est la plus faible (20,6 °C), caractéristique de peu de phases carbonées différentes.

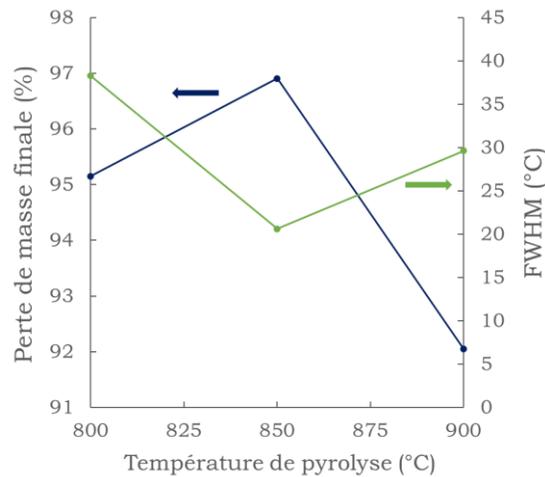


Figure IV-42 : Evolution de la perte de masse finale et de la FWHM des pics de combustion principale en fonction de la température de pyrolyse

L'analyse des échantillons par spectroscopie Raman permet d'apporter quelques précisions sur la cristallinité des phases carbonées et la proportion de défauts. Les spectres Raman sont présentés dans la figure IV-43, le suivi des rapports d'intensité  $I_D/I_G$  et des FWHM (G) en fonction de la température de pyrolyse faisant l'objet de la figure IV-44. Les spectres Raman mettent en évidence une réduction progressive de la largeur des bandes D et G, vers  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$  respectivement, lié notamment à une réduction en intensité des bandes de défauts. L'augmentation de l'intensité de la bande G', situé autour de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , avec la température de pyrolyse tend à montrer que l'ordre d'empilement des feuillets de graphène s'améliore avec la température.

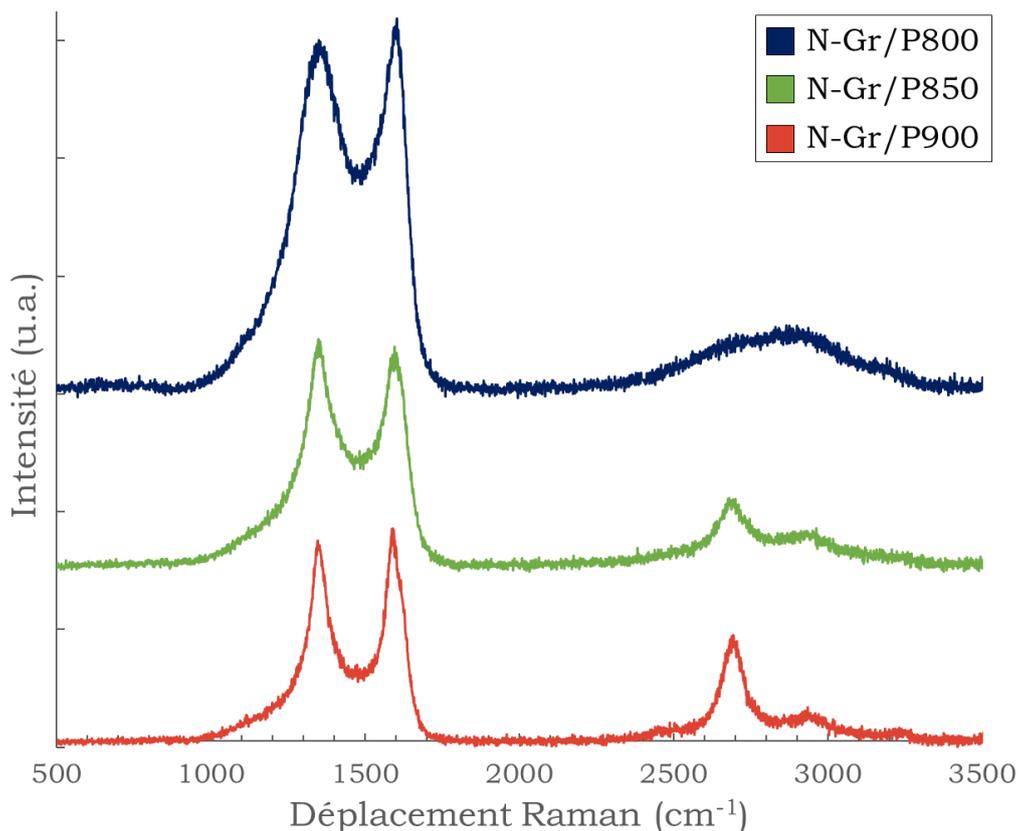


Figure IV-43 : Spectres Raman des échantillons N-Gr/P800 – N-Gr/P900, longueur d'onde du laser : 532 nm

L'évolution de la taille  $L_a$  des cristallites dans les échantillons, caractéristique du degré de cristallinité dans le plan des feuillets carbonés, est réalisé par le suivi du rapport  $I_D/I_G$  et des valeurs de FWHM (G). Sur la figure IV-44, il est possible de voir que ces deux grandeurs suivent une évolution similaire, rendant possible leur exploitation. Avec l'augmentation de la température de pyrolyse de  $800\text{ °C}$  à  $850\text{ °C}$ ,  $I_D/I_G$  diminue notablement, passant de 1,31 à 1,06, signe d'un gain en cristallinité du matériau. Ce résultat est cohérent avec ce qui est attendu lors de l'augmentation de la température du traitement thermique et également avec les observations précédemment faites dans la partie III.3. Le passage de la température de pyrolyse de  $850\text{ °C}$  à  $900\text{ °C}$  entraîne une faible variation de  $I_D/I_G$  et de FWHM (G). Ce résultat implique un phénomène antagoniste à la cristallisation de la phase carbonée, qui devrait se poursuivre entre ces deux températures.

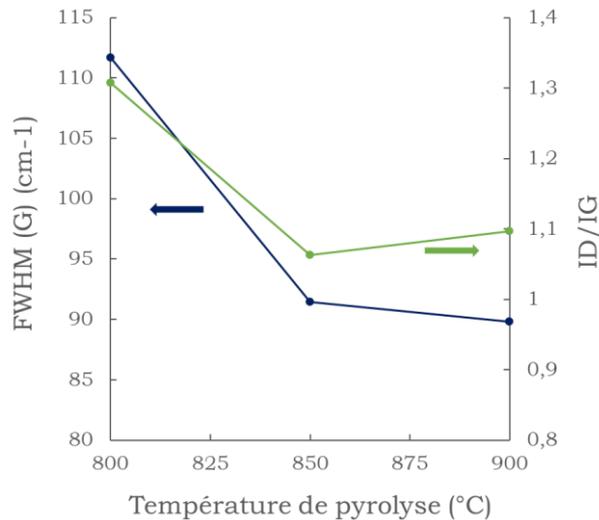


Figure IV-44 : Evolution du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  et de la FWHM (G) en fonction de la température de pyrolyse

L'analyse des spectres Raman permet donc de déterminer une température de pyrolyse semblant maximiser la cristallinité des matériaux synthétisés, sans engendrer de dégradation importante de la phase carbonée. Cette température, à l'instar des résultats obtenus dans la partie III, se situe autour de 850 °C.

L'analyse des spectres XPS des échantillons N-Gr/P800, N-Gr/P850 et N-Gr/P900 montre des variations avec l'évolution de la température de pyrolyse. Le tableau IV-12 regroupe les quantités atomiques de C, N, O et impuretés de chaque échantillon. L'histogramme regroupant les répartitions des différentes espèces azotées dans les matériaux est exposé dans la figure IV-45.

Tableau IV-12 : Quantités atomiques de C, N, O, Na et Cl déterminées par XPS associées aux échantillons N-Gr/P800 – N-Gr/P900

| Nom des échantillons | at.% C | at.% N | at.% O | at.% Na | at.% Cl | C/N | C/O |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-----|-----|
| N-Gr/P800            | 92,9   | 2,4    | 4,7    | -       | -       | 39  | 20  |
| N-Gr/P850            | 94,0   | 1,9    | 3,7    | 0,2     | 0,1     | 48  | 26  |
| N-Gr/P900            | 90,4   | 1,6    | 6,2    | 1,5     | 0,4     | 57  | 15  |

Plusieurs caractéristiques des matériaux peuvent être supposées par l'observation de leurs compositions chimiques. Tout d'abord, la quantité d'atomes d'oxygène est minimale pour N-Gr/P850, ce qui pourrait traduire la plus faible proportion de défauts dans la phase carbonée. En effet, les atomes d'oxygène ont davantage tendance à se situer en bord de feuillets de graphène, sur les lieux de défauts. Cela permet de mettre en évidence la structure moins cristalline de N-Gr/P800 et la plus grande proportion de défauts dus à la dégradation oxydative de N-Gr/P900.

La teneur en atomes d'azote semble diminuer quand la température de pyrolyse augmente, ce qui pourrait être lié à l'élimination de fonctions azotées de surface, moins stables thermiquement que leurs homologues insérés dans le réseau graphénique. La quantité d'impuretés, notamment les composés du sodium, augmente avec la température de pyrolyse. Cette augmentation est cohérente

avec les observations faites par ATG, notamment au travers du décalage des pics de combustion vers les basses températures, dû à l'effet catalytique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

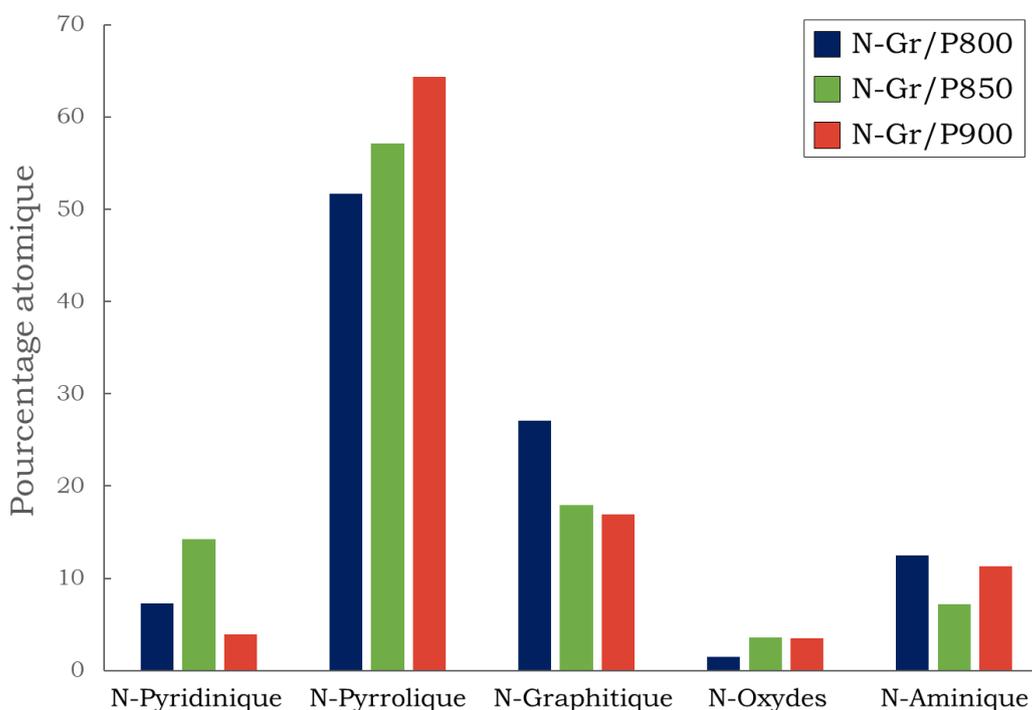


Figure IV-45 : Histogramme de répartition des fonctions azotées pour les échantillons N-Gr/P800 – N-Gr/P900

La répartition des fonctions azotées dans les matériaux graphéniques dopés est grandement influencée par la température de pyrolyse. Le taux de N-pyrrolique augmente avec la température de pyrolyse, passant de 52 at.% à 64 at.% entre 800 °C et 900 °C. Dans le même intervalle, le taux de N-graphitique diminue, de 27 at.% à 17 at.%. La proportion de N-oxydes semble rester stable autour de 2-4 at.%. Les taux de N-pyridinique et de fonctions de surface (N-aminique) ne semblent pas suivre de tendances particulières.

## V. Comparaison des précurseurs et préconisations d'élaboration

La multitude de résultats obtenus jusqu'ici a permis d'avoir un tour d'horizon détaillé, bien que non-exhaustif, de l'impact de différents paramètres expérimentaux sur les propriétés des matériaux élaborés. Cette partie va s'intéresser à essayer de dégager de grandes tendances et préconisations pour la synthèse de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote. Au besoin, trois échantillons issus des trois précurseurs étudiés ont été comparés, en rappelant que les conditions de réactions solvothermales différentes peuvent également avoir un impact sur les observations. Les paramètres d'élaboration des échantillons sont exposés dans le tableau IV-13.

Tableau IV-13 : Paramètres de la synthèse des échantillons issus de précurseurs différents

| Nom des échantillons | Solvants                     | Réaction solvothermale |                |                       | Température de pyrolyse (°C) |
|----------------------|------------------------------|------------------------|----------------|-----------------------|------------------------------|
|                      |                              | Température (°C)       | Pression (bar) | Rapport Na/solvant(s) |                              |
| N-Gr/EE              | Ethanol/éthanolamine         | 270                    | 200            | 1                     | 850                          |
| N-Gr/CE              | Cyclohexanol/éthanolamine    | 350                    | 200            | 1,3                   | 850                          |
| N-Gr/HEP             | 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine | 380                    | 200            | 1,5                   | 850                          |

## V.1. Rendement, homogénéité et pureté de la phase carbonée

L'homogénéité et la pureté des matériaux graphéniques élaborés sont très dépendantes des paramètres expérimentaux. Il a été montré que les conditions d'obtention du produit solvothermal influencent déjà l'aspect du matériau final, avant même le traitement de pyrolyse. Une température de réaction solvothermale élevée améliore notablement l'homogénéité de la phase carbonée, peut-être par un effet de pré-pyrolyse. Ce paramètre n'a en revanche pas d'impact majeur sur la pureté du matériau, probablement en raison des températures étudiées trop basses pour commencer à dégrader les composés du sodium. Le rendement final en matière augmente avec la température de réaction solvothermale, dans la gamme de températures étudiées.

Le rapport molaire Na/ $\Sigma$ solvants implique, par son évolution, deux effets antagonistes. Si un rapport élevé entraîne un plus grand nombre de réactions possibles avec les composés du sodium, résultant en une homogénéité inférieure, celui-ci permet également de maximiser le rendement final en matière. Ce paramètre expérimental ne semblant pas impacter la pureté de la phase carbonée, un compromis doit être trouvé entre rendement et homogénéité. Il convient également de rappeler qu'un rapport Na/ $\Sigma$ solvants élevé permet de faciliter l'obtention de produits solvothermaux secs, plus faciles à récupérer et à manipuler.

La température de pyrolyse est un paramètre critique à prendre en considération. Il a été montré qu'autour de 850 °C, indépendamment des solvants employés, la pureté et l'homogénéité optimales sont atteintes. De plus, il apparaît que l'effet de la température de pyrolyse sur le rendement final en matière est très important. Au-delà de 900 °C, le rendement devient trop faible pour envisager une production raisonnable de matériau.

Il est difficile de déterminer si le changement de solvant a une influence en termes de pureté, d'homogénéité et de rendement. Les conditions expérimentales utilisées pour l'obtention des matériaux graphéniques ayant évoluées avec les changements de solvants, il devient ambigu de déterminer si les changements observés sont le fait du changement de solvant(s) ou de celui des paramètres expérimentaux.

## V.2. Cristallinité de la phase carbonée

La cristallinité de la phase carbonée est un paramètre difficilement quantifiable à l'échelle macroscopique pour le type de matériaux préparés, mais les analyses qualitatives issues, entre autres, des mesures par spectroscopie Raman permettent de retenir quelques tendances. Tout d'abord, il convient de rappeler que, quelles que soient les conditions expérimentales choisies, les matériaux issus du mélange de solvants éthanol/éthanolamine n'ont jamais présenté une cristallinité satisfaisante. Le passage de l'éthanol vers le cyclohexanol, celui-ci possédant un cycle carboné hexagonal, a montré une très nette évolution vers des matériaux mieux ordonnés. Le choix du solvant apparaît ainsi comme un paramètre critique et il convient de préférer des molécules possédant déjà une structure carbonée hexagonale à celle présentant une structure linéaire.

Les températures et pressions de réaction solvothermale élevées ainsi que les rapports molaires  $\text{Na}/\Sigma\text{solvants}$  élevés, semblent participer à l'amélioration globale de l'ordre dans les échantillons. Cependant, la température de pyrolyse a montré une influence bien plus forte sur ce paramètre. La cristallinité s'améliore à mesure que la température de pyrolyse augmente, notamment autour de 850 °C. Au-delà, indépendamment des solvants choisis, des phénomènes de dégradation tendent à apparaître, introduisant des défauts dans les matériaux, limitant ainsi leur qualité générale. Un compromis entre ces deux phénomènes doit donc être trouvé.

La cristallinité des matériaux graphéniques dopés est une propriété fondamentale, celle-ci ayant un impact sur la stabilité chimique des échantillons ainsi que sur leur conduction électronique.

## V.3. Propriétés texturales de la phase carbonée

Les propriétés texturales des matériaux graphéniques dopés, caractérisées notamment par leur surface spécifique, leur volume poreux et leur distribution en taille de pores, sont grandement influencées par certains paramètres expérimentaux. L'impact de la température solvothermale apparaît comme étant majeur, mais aucune tendance n'a pu être pour le moment rigoureusement démontrée. De nouvelles mesures intermédiaires seraient nécessaires pour relier causes et conséquences. Dans la gamme étudiée (300-380 °C), des variations de plus de 50 % de la surface spécifique et de plus de 80 % du volume poreux peuvent être associées à la modification de la température de réaction solvothermale.

L'évolution de la pression de réaction solvothermale a une influence notable sur les surfaces spécifiques et les volumes poreux mesurés. Une diminution de la pression (entre 200 bar et 100 bar) permet une légère augmentation de ces deux paramètres, de 5 % et 12 % respectivement. Des mesures intermédiaires permettraient de confirmer cette tendance.

La température du traitement de pyrolyse influence grandement les propriétés texturales, que ce soit au niveau de la taille des pores ou de la surface spécifique. Avec une élévation de la température, de 750 °C à 900 °C, une diminution d'environ 36 % de la surface spécifique a été observée. Dans le

même intervalle, la population de pores est modifiée, passant de matériaux majoritairement microporeux à des matériaux possédant des mésopores et des macropores ou des surfaces non-poreuses en proportions non négligeables. Cette modification est associée à un meilleur empilement des feuillets de graphène, limitant la microporosité accessible entre les feuillets, et à une augmentation de la taille des surfaces graphitiques non-poreuses. En fonction des propriétés texturales recherchées, la température de pyrolyse apparaît ainsi comme un moyen simple de contrôler efficacement la porosité des matériaux graphéniques.

## V.4. Composition chimique du matériau

L'évolution de la composition chimique des matériaux graphéniques avec les conditions de synthèse, et notamment avec le changement de solvants présenté dans le tableau IV-14, permet de percevoir quelques tendances.

Tableau IV-14 : Quantités atomiques de C, N, O, Na et Cl déterminées par XPS associées aux échantillons N-Gr/EE, N-Gr/CE et N-Gr/HEP

| Nom des échantillons | at.% C | at.% N | at.% O | at.% Na | at.% Cl | C/N   | C/O  |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|---------|-------|------|
| N-Gr/EE              | 91,6   | 1,6    | 6,5    | 0,3     | -       | 57,3  | 14,1 |
| N-Gr/CE              | 91,8   | 0,9    | 6,7    | 0,4     | 0,2     | 102,0 | 13,7 |
| N-Gr/HEP             | 94,0   | 1,9    | 3,7    | 0,2     | 0,1     | 48,5  | 25,8 |

En règle générale, le taux d'oxygène dans les échantillons semble fortement lié à la quantité de défauts présents dans la phase carbonée. Cette observation peut être reliée à la plus grande réactivité des défauts carbonés, plus à même de réagir avec les atomes d'oxygène. Le taux d'azote semble difficilement contrôlable par le biais des conditions de synthèse.

La comparaison des résultats issus des trois précurseurs employés permet de formuler quelques hypothèses. En comparant les rapports molaires entre les atomes de carbone et ceux d'azote entre les précurseurs éthanol/éthanolamine ( $C/N = 4$ ) et cyclohexanol/éthanolamine ( $C/N = 8$ ), il apparaît que plus le rapport  $C/N$  est faible, plus la quantité d'atomes d'azote intégrée dans le matériau est grande. De plus, la présence d'un atome d'azote au sein d'un hétérocycle, comme c'est le cas pour HEP ( $C/N = 7$ ), semble permettre de maximiser le taux de dopage en azote. Une étude plus approfondie prenant en compte davantage de molécules permettrait de confirmer ces hypothèses et, le cas échéant, de mieux contrôler le taux d'azote dans les matériaux graphéniques dopés.

## V.5. Dopage à l'azote

La répartition des fonctions azotées au sein des matériaux graphéniques dopés est influencée d'une part par les conditions de synthèse et d'autre part par le choix du précurseur. Si l'impact des conditions expérimentales de la réaction solvothermale a été montré comme non nul, aucune tendance générale n'a pu être déterminée pour le moment. La température de pyrolyse a, quant à

elle, un fort impact sur la répartition des fonctions azotées. Il semble possible par ce biais d'optimiser légèrement la quantité d'une certaine fonction par rapport à une autre. La proportion d'azote pyrrolique apparaît néanmoins toujours majoritaire par rapport aux fonctions N-pyridinique et N-graphitique.

Le changement de solvant semble donner une alternative plus efficace pour modifier la répartition des fonctions azotées dans les matériaux graphéniques. L'histogramme présenté dans la figure IV-46 tend à montrer une forte variation des différents teneurs, notamment en N-pyrrolique, par simple changement des précurseurs. Cependant, il reste pour le moment difficile de comprendre quels aspects des molécules impliquées ont un impact sur le dopage à l'azote.

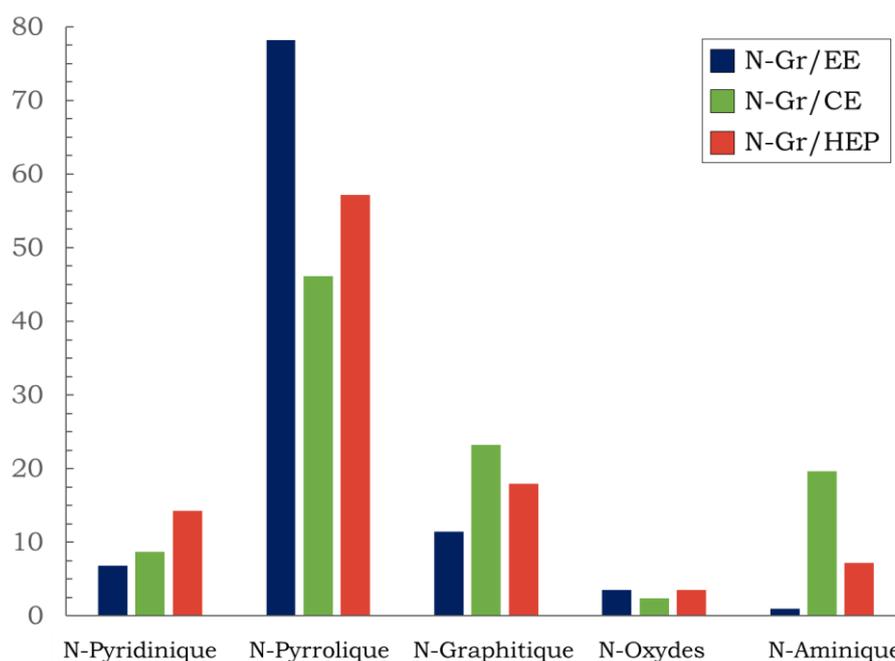


Figure IV-46 : Histogramme de répartition des fonctions azotées pour les échantillons N-Gr/EE, N-Gr/CE et N-Gr/HEP

## Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Speyer, L., Fontana, S., Ploneis, S. & Hérold, C. Influence of the precursor alcohol on the adsorptive properties of graphene foams elaborated by a solvothermal-based process. *Microporous Mesoporous Mater.* **243**, 254–262 (2017).
- [2] Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D. & Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* **41**, 267-275 (2003).
- [3] Speyer, L. Elaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques. (Université de Lorraine, 2016).
- [4] Raymundo-Piñero, E. *et al.* KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon* **43**, 786–795 (2005).
- [5] Eckmann, A. *et al.* Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **12**, 3925–3930 (2012).
- [6] Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H. & Silva, S. R. P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* **80**, 440–447 (1996).
- [7] Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
- [8] Addou, F. *et al.* Metallization of carbon fiber reinforced polymers: Chemical kinetics, adhesion, and properties. *Surf. Coat. Technol.* **308**, 62–69 (2016).
- [9] Kaciulis, S. Spectroscopy of carbon: from diamond to nitride films: Spectroscopy of carbon: from diamond to nitride films. *Surf. Interface Anal.* **44**, 1155–1161 (2012).

---

Chapitre V : Analyse des propriétés  
électrocatalytiques des matériaux graphéniques  
tridimensionnels dopés à l'azote

---

# I. Avant-propos

Le chapitre V se concentre sur les mesures des propriétés électrochimiques des matériaux graphéniques dopés synthétisés dans le chapitre IV. La partie V.1. s'attachera à donner les notions théoriques nécessaires à la compréhension des analyses, ainsi que la méthode détaillée de modélisation des données de spectroscopie d'impédance électrochimique. La partie V.2. étudiera l'influence des conditions de préparation des AME sur les mesures électrochimiques. Enfin, la partie V.3. s'intéressera à comparer les propriétés électrocatalytiques de différents échantillons et à mettre celles-ci en lien avec les autres propriétés des matériaux.

## I.1. Définition de quelques grandeurs électrochimiques

### I.1.1. Tension d'équilibre théorique $\Delta E^0$

Dans tout système électrochimique, la tension d'équilibre théorique  $\Delta E^0$  est la différence de potentiel entre deux électrodes. L'énergie maximale que peut fournir une pile à combustible à température et pression constantes est l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  (enthalpie libre de réaction), liée par l'équation de Faraday à la tension  $\Delta E^0$  :

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \quad (\text{V-1})$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés, et  $F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ A.s.mol}^{-1}$ ).

La tension d'équilibre théorique  $\Delta E^0$  d'une PEMFC fonctionnant sous dihydrogène et dioxygène, mettant en jeu la réaction (V-2), dans les conditions normales de température et de pression est donnée dans l'équation (V-3). La valeur de  $\Delta G^0$  peut être trouvée dans des tables de propriétés thermodynamiques, soit  $-237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et sous  $1 \text{ atm}$  pour la formation d'eau liquide.



$$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{237,2 \times 10^3}{2F} = 1,229 \text{ V} \quad (\text{V-3})$$

La tension théorique à l'équilibre est dépendante de la température du fait du terme entropique dans l'expression de l'enthalpie libre, la variation de tension calculée est de  $-0,85 \text{ mV.K}^{-1}$  pour la formation d'eau liquide ( $-0,23 \text{ mV.K}^{-1}$  pour la formation de vapeur d'eau). Cependant, l'augmentation des cinétiques de réaction avec la température implique que la tension réellement mesurée est généralement supérieure aux températures plus élevées [1].

### I.1.2. Densité de courant d'échange $i_0$

En circuit ouvert, à chaque interface électrode/électrolyte règne un équilibre dynamique. Même en l'absence de courant traversant la pile à combustible, les électrons traversent ces interfaces dans les

deux sens. Les densités de courant résultantes créées par le passage des électrons sont notés  $i_+$  et  $i_-$  pour les réactions d'oxydation et de réduction respectivement. Chaque réaction globale aux électrodes est en équilibre :



A l'équilibre, aucun courant ne circule ( $i=0$ ), ces densités s'équilibrent :  $i_+ = |i_-| = i_0$

La densité de courant  $i_0$  est appelée densité de courant d'échange, elle mesure la vitesse de transfert de charges à l'équilibre. Plus elle est élevée, plus la réaction est facile à initier. Elle caractérise ainsi l'activité du catalyseur pour une réaction précise.

### I.1.3. Surtensions et tension réelle

La tension théorique  $\Delta E^0$  d'une pile à combustible correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes en circuit ouvert. Lorsqu'un courant traverse la pile, la tension mesurée est inférieure à la tension d'équilibre théorique, résultat de plusieurs phénomènes de polarisation, liés aux cinétiques des réactions électrochimiques, aux phénomènes ohmiques et à l'évolution de la concentration en réactif au niveau des électrodes. Les intensités des surtensions relatives aux phénomènes de polarisation sont dépendantes de la densité de courant traversant la PAC, comme illustré figure V-1.

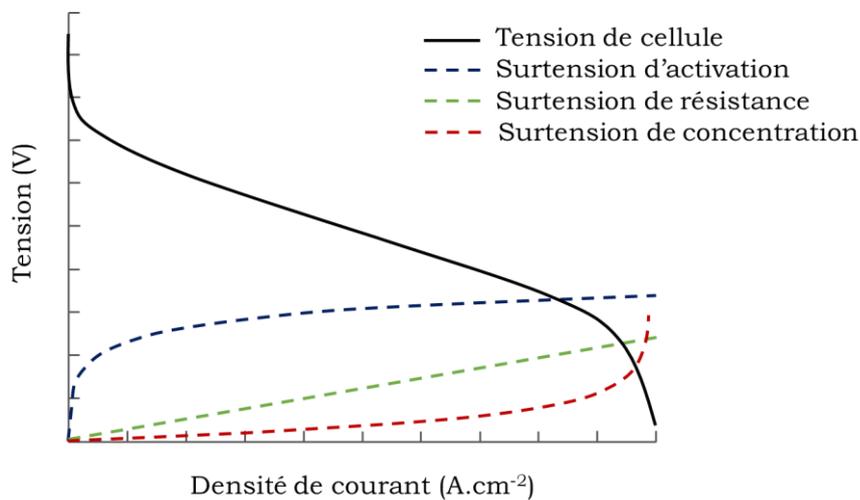


Figure V-1 : Evolutions théoriques de la tension de cellule et des surtensions avec la densité de courant

La tension effectivement mesurée aux bornes des électrodes correspond ainsi à la tension d'équilibre théorique soustraite des surtensions d'activation ( $\eta_{act}$ ), des surtensions de résistance ohmique ( $\eta_{res}$ ) et des surtensions de concentration ( $\eta_{conc}$ ). Chacune de ces surtensions est explicitée dans les paragraphes suivants. Il est à noter qu'expérimentalement, les surtensions d'activation sont généralement bien supérieures aux surtensions de résistance, elles-mêmes largement supérieures aux surtensions de concentration.

### I.1.3.1. Surtensions d'activation

La surtension d'activation est relative à l'énergie d'activation des réactions électrochimiques aux électrodes. Dans une pile à combustible, cette surtension  $\eta_{act}$  est la somme des valeurs absolues des surtensions anodique ( $\eta_a$ ) et cathodique ( $\eta_c$ ) (cf. figure V-2) :

$$\eta_{act} = \eta_a + |\eta_c| \quad (V-6)$$

En raison de la cinétique bien inférieure de la réaction de réduction de l'oxygène par rapport à l'oxydation de l'hydrogène, la surtension anodique est souvent négligée [2].

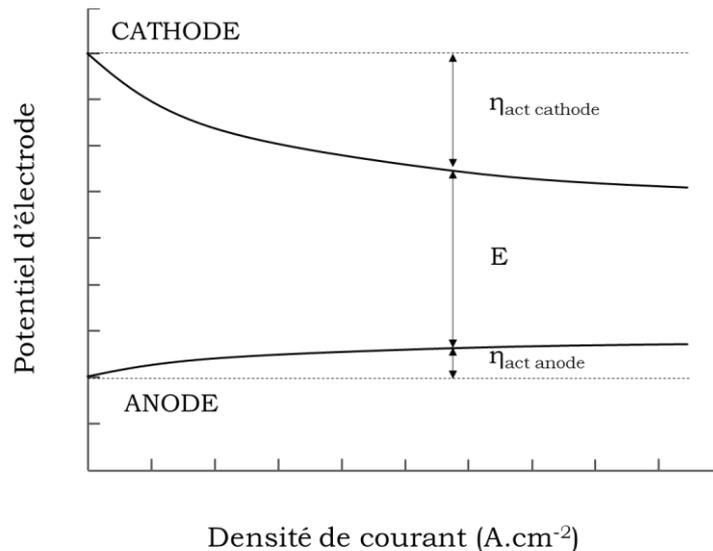


Figure V-2 : Effet des surtensions d'activation anodique et cathodique sur la tension de cellule mesurée

La densité de courant  $i$  traversant la pile est directement liée à la surtension d'activation par la relation de Butler-Volmer (V-7). Celle-ci est applicable lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitante de la réaction, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de limitation par le transport de matière.

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} |\eta_{act}| \right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} |\eta_{act}| \right) \right] \quad (V-7)$$

La relation de Butler-Volmer indique que, lorsque la densité de courant débitée par la PEMFC augmente, la surtension d'activation augmente également, réduisant la tension de cellule. Cette relation montre également le fort impact de la densité de courant d'échange  $i_0$  sur l'efficacité de la pile.

Le terme adimensionnel  $\alpha$ , introduit dans la relation de Butler-Volmer, correspond au coefficient de symétrie de transfert de charges. Ce paramètre, intrinsèque à chaque électrode, représente, selon la théorie du complexe activé, la distance entre l'espèce intermédiaire et le produit final.

Le paramètre  $n$  correspond ici au nombre d'électrons transférés lors de l'étape cinétiquement limitante. Dans le cas de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR), la réaction fait intervenir deux étapes dont la première est limitante :



Dans le cas où les surtensions d'activation sont importantes (supérieures à 100 mV), le second terme de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et l'expression devient :

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} |\eta_{act}|\right) \right]$$

En posant  $b = \frac{\alpha n F}{RT}$ , la relation prend la forme de l'équation de Tafel (V-10), établie expérimentalement en 1905, avant d'être validée théoriquement vers 1930, notamment par la théorie de Butler-Volmer.

$$i = i_0 [\exp(b|\eta_{act}|)] \quad (\text{V-10})$$

La pente de Tafel  $m$ , correspond à la chute de tension associée à une multiplication par dix de la densité de courant débitée par la PEMFC. Cette grandeur est un paramètre important pour tenir compte des performances d'une électrode. Le calcul de la pente de Tafel repose sur les équations (V-11) et (V-12).

$$i = i_0 \exp(b\eta) \quad (\text{V-11})$$

$$10i = i_0 \exp[b(\eta + m)] \quad (\text{V-12})$$

En divisant (V-12) par (V-11) la relation suivante est obtenue :

$$10 = \frac{\exp[b(\eta+m)]}{\exp(b\eta)} = \frac{\exp(b\eta) \times \exp(bm)}{\exp(b\eta)} = \exp(bm) \quad (\text{V-13})$$

D'où peut être extraite la valeur de  $m$  :

$$m = \frac{1}{b} \ln(10) \quad (\text{V-14})$$

Dans le cas d'une cathode au platine commercial, la pente de Tafel est d'environ 120 mV/décade à 25 °C, correspondant approximativement à  $n = 1$  et  $\alpha = 0,5$ .

### I.1.3.2. Surtension de résistance

Lors du passage d'un courant électrique à travers un dipôle de résistivité non nulle, une différence de potentiel  $U$  (en V) s'établit entre ses bornes, proportionnelle à la densité du courant  $i$  (en A.cm<sup>-2</sup>) et à sa résistance  $R$  (en Ω.cm<sup>-2</sup>). La surtension de résistance d'une PEMFC  $\eta_{res}$  peut ainsi être décrite comme étant la chute de tension occasionnée par le passage du courant à travers la somme des éléments de résistivité non nulle qui la composent.

$$\eta_{res} = R_\Omega i \quad (\text{V-15})$$

La résistance ohmique  $R_\Omega$  d'une PEMFC provient de plusieurs contributions :

- La membrane polymère possède une résistance surfacique dépendant de sa nature chimique, de sa résistivité, de son épaisseur ou encore de paramètres expérimentaux extérieurs comme la température ou le taux d'humidité des gaz. Il s'agit généralement de la contribution la plus importante à la surtension de résistance.
- Les interfaces entre les différents composants de la PEMFC génèrent des résistances électriques de contact, provenant par exemple de la qualité de l'assemblage entre les électrodes et la membrane polymère, l'état de surface des plaques bipolaires et des plaques collectrices ou encore de la présence d'oxydes de surface.
- Les résistances intrinsèques des électrodes ainsi que des plaques bipolaires peuvent également être considérées, même si celles-ci sont généralement constituées de matériaux très conducteurs.

### I.1.3.3. Surtension de concentration

Lors du fonctionnement d'une PEMFC, la consommation des réactifs à la surface des électrodes produit un gradient de concentration qui, pour une densité de courant importante, peut mener à une chute de la pression partielle des gaz réactifs au voisinage des électrodes, provoquant une chute de la tension de la pile. La loi de Faraday, associée à la première loi de Fick, décrivant la diffusion de matière dans un milieu binaire, permet d'introduire une densité de courant limite  $i_L$  (en  $A.m^{-2}$ ) dépendante du coefficient de diffusion  $D$  de l'espèce considérée (en  $m^2.s^{-1}$ ), de sa concentration  $C$  loin de la surface de l'électrode (en  $mol.m^{-3}$ ) et de l'épaisseur caractéristique du film de Nernst  $\delta$  (en m) :

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad (V-16)$$

Il est à noter ici que  $n$  désigne le nombre total d'électrons échangés, par exemple  $n = 4$  pour la réduction de l'oxygène. Cette densité de courant correspond à une limite théorique au-delà de laquelle la concentration en réactif à la surface de l'électrode est nulle. Il s'agit de la densité de courant maximale que peut débiter une électrode pour la réaction considérée. La surtension de concentration peut s'exprimer comme une fonction de  $i_L$  (avec  $A = \frac{RT}{nF}$ ) [3]:

$$\eta_{conc} = A \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (V-17)$$

Cette relation traduit le fait qu'à l'approche du courant limite ( $i \rightarrow i_L$ ), la surtension augmente brusquement du fait de la déplétion en réactif à la surface de l'électrode.

### I.1.4. Densité de courant de fuite

Lors du fonctionnement d'une PEMFC, une partie du dihydrogène apporté à l'anode est susceptible de traverser la membrane polymère, celle-ci n'étant pas parfaitement imperméable aux gaz. La réaction entre le dihydrogène traversant la membrane et le dioxygène à la surface de la cathode

engendre une perte de deux électrons par molécule de dihydrogène. Pour tenir compte de cette perte, une densité de courant effective  $i_{eff}$  est introduite :

$$i_{eff} = i + i_{FCO} \quad (V-18)$$

La densité de courant de fuite  $i_{FCO}$  (*Fuel CrossOver*) est typiquement de l'ordre d'une fraction de  $\text{mA.cm}^{-2}$ , mais peut devenir nettement plus importante après vieillissement de la membrane. Ce courant est compté négativement pour traduire le sens contraire des électrons issus de la réaction directe entre le dihydrogène et le dioxygène (de la cathode vers l'anode), à celui des électrons issus du fonctionnement normal de la pile (de l'anode vers la cathode).

## I.2. Applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique aux matériaux graphéniques dopés à l'azote

Les matériaux d'électrodes élaborés ont été analysés par spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique (GEIS), qui a fait l'objet de la partie IV-2 du chapitre II. Les paragraphes suivants s'intéressent à détailler la méthode de simulation des données permettant l'extraction de paramètres caractéristiques des performances électrocatalytiques des catalyseurs, dans le cas d'AME préparés tel que décrit dans la partie III.2 du chapitre II.

### I.2.1. Simulation des spectres d'impédance

La figure V-3 présente un exemple typique de résultat brut obtenu à l'issue d'une mesure de GEIS. En moyenne, entre 4 et 6 mesures sont réalisées par échantillon, pour des densités de courant variables.

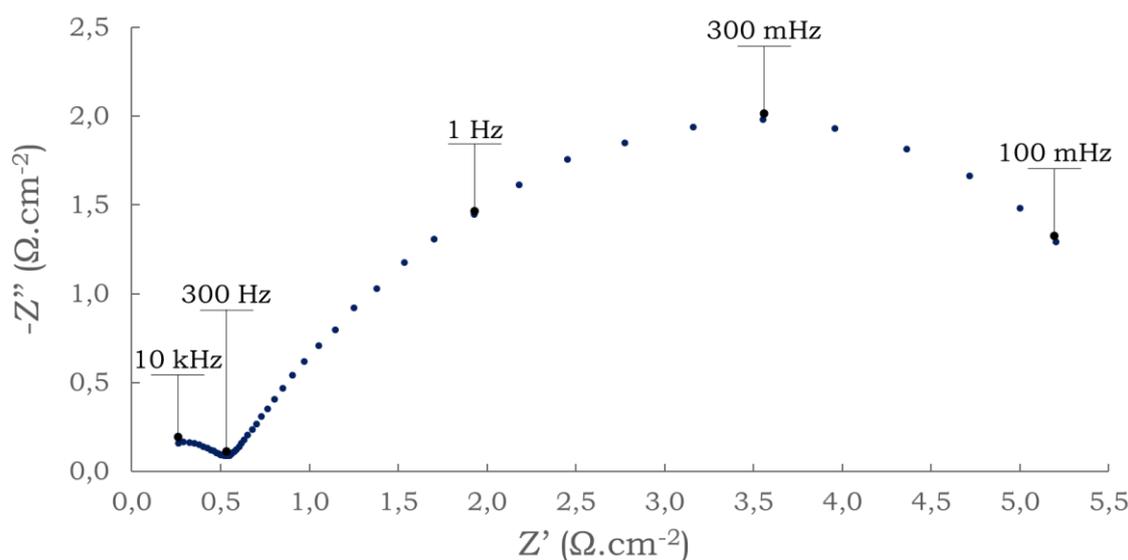


Figure V-3 : Mesures de GEIS sur un matériau graphénique dopé entre 100 mHz et 10 kHz,  $i = -40 \text{ mA.cm}^{-2}$

Par comparaison avec un spectre théorique présentant deux arcs de cercle bien définis, il est possible de voir qu'expérimentalement, dans le cas de l'analyse des matériaux graphéniques dopés, les valeurs de  $R_{\Omega}$ ,  $R_{ct,A}$  et  $R_{ct,C}$  ne sont pas accessibles directement par lecture graphique (cf. partie IV.2 du Chapitre II). Il devient ainsi indispensable de simuler les données expérimentales au moyen d'un modèle permettant l'accès à ces valeurs. Un modèle de Randles modifié permet d'obtenir des résultats satisfaisants.

Les arcs cathodique et anodique ne forment pas de demi-cercle dont le centre est situé sur l'axe des abscisses, ce qui se caractérise par des pentes à l'origine des cercles cathodique et anodique qui ne sont pas infinies. Cette caractéristique traduit le comportement non-parfait de la réponse capacitive des électrodes. Les condensateurs de capacités  $C_C$  et  $C_A$  ont ainsi été remplacés par des pseudo-condensateurs (ou « éléments de phase constante »), notés  $Q_C$  et  $Q_A$ , dont l'impédance est rappelée dans l'équation (V-19').

$$\text{Condensateur parfait : } Z = \frac{1}{cj\omega} \quad (\text{V-19})$$

$$\text{Pseudo-condensateur : } Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{V-19}')$$

Avec  $\omega$  la pulsation ( $s^{-1}$ ) et  $n$  un exposant relatif à la qualité de l'interface électrochimique, borné entre 0 et 1. Lorsque ce dernier se rapproche de 1 le comportement de l'électrode correspondante se rapproche de celui d'un condensateur parfait. Dans le cas des matériaux graphéniques dopés,  $n$  est inférieur à 1, ce qui se traduit par un décalage du centre du cercle cathodique, comme illustré dans la figure V-4.

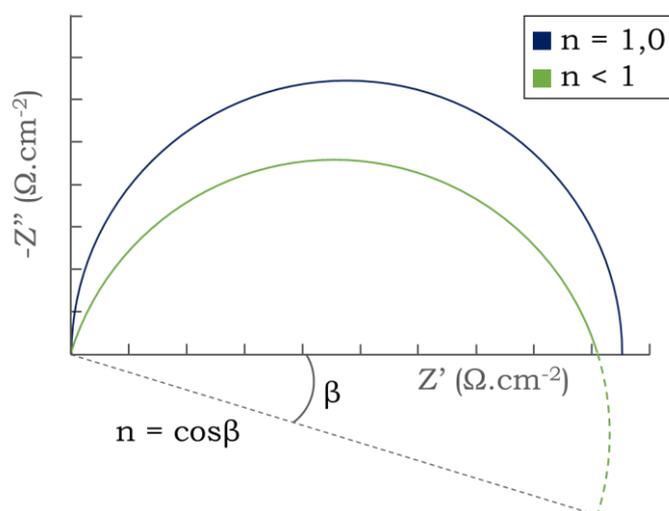


Figure V-4 : Evolution de la forme des arcs de cercle pour différentes valeurs de  $n$

Par ailleurs, pour prendre en compte le gradient de concentration en réactif s'établissant lors du fonctionnement de la PEMFC, une résistance de transfert de matière est intégrée au modèle de Randles, sous la forme d'un élément de Warburg. Selon les règles des calculs d'impédance, l'impédance de la cathode peut alors s'écrire selon l'équation (V-20).

$$Z_{cathode} = \left( \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R + Z_W} \right)^{-1} \quad (V-20)$$

Avec  $Z_C$  l'impédance du pseudo-condensateur  $Q_C$ ,  $Z_R$  l'impédance de la résistance au transfert de charge  $R_{ct,C}$  et  $Z_W$  l'impédance de la résistance au transfert de matière. Chacune de ces impédances s'exprime selon les équations ci-dessous :

$$Z_C = \frac{1}{Q_C(j\omega)^{n_C}} \quad (V-21)$$

$$Z_R = R_{ct,C} \quad (V-22)$$

$$Z_W = R_{dc} \times \frac{\exp(\sqrt{j\omega T_{dc}}) - \exp(-\sqrt{j\omega T_{dc}})}{\exp(\sqrt{j\omega T_{dc}}) + \exp(-\sqrt{j\omega T_{dc}})} \times \frac{1}{\sqrt{j\omega T_{dc}}} \quad (V-23)$$

Avec  $R_{dc}$  la résistance au transfert de matière (en  $\Omega$ ) et  $T_{dc}$  la constante de temps du transfert de matière (en s).

Du côté de l'anode, le modèle de Randles ne nécessite pas d'ajout particulier pour simuler correctement les comportements électrochimiques, du fait de la cinétique rapide de l'oxydation du dihydrogène. L'impédance de l'anode peut s'écrire selon l'équation (V-24).

$$Z_{anode} = \left( Q_A(j\omega)^{n_A} + \frac{1}{R_{ct,A}} \right)^{-1} \quad (V-24)$$

L'impédance totale est calculée comme étant la somme des impédances de la cathode et de l'anode, auxquelles vient s'ajouter l'impédance de la cellule  $R_\Omega$ , traduisant la somme des résistances de contact entre les composants ainsi que les résistances ohmiques intrinsèques des composants.

$$Z_{totale} = Z_{cathode} + Z_{anode} + R_\Omega \quad (V-25)$$

La figure V-5 décrit le modèle de Randles modifié employé pour la modélisation des résultats de GEIS.

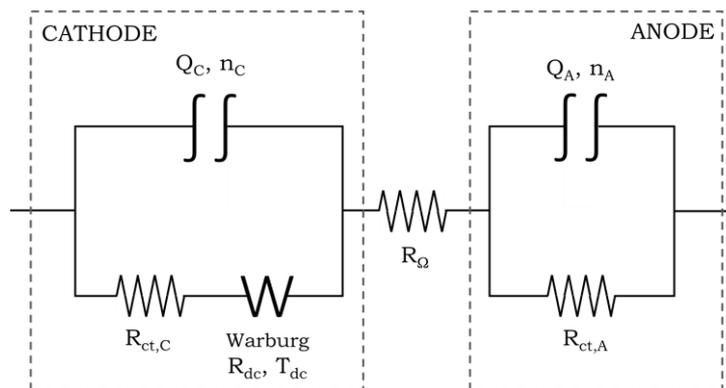


Figure V-5 : Circuit électrique du modèle de Randles modifié

La courbe modélisée est calculée en appliquant l'équation (V-25) dans la gamme de fréquences expérimentalement étudiées (100 mHz - 10 kHz). Au total, dix paramètres peuvent être optimisés pour simuler au mieux les points expérimentaux :  $R_{ct,A}$ ,  $R_{ct,C}$ ,  $R_\Omega$ ,  $Q_A$ ,  $Q_C$ ,  $n_A$ ,  $n_C$ ,  $R_{dc}$  et  $T_{dc}$ . Le modèle

est optimisé en utilisant la fonction *solveur* du logiciel Excel, la somme des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées, telles que décrit dans l'équation (V-26), devant être minimale. L'optimisation des cercles anodiques (hautes fréquences) et cathodiques (basses fréquences) est réalisée séparément pour obtenir des estimations plus précises.

$$\text{écart} = \sqrt{(Z'_{mod} - Z'_{exp})^2 + (Z''_{mod} - Z''_{exp})^2} \quad (\text{V-26})$$

En raison de la quantité importante d'air humidifié injecté à la cathode ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et des faibles densités de courant, l'impact du transfert de matière à la surface externe de la cathode est très minime. Néanmoins, il est possible que le transfert de matière dans la structure poreuse de l'électrode puisse contrôler en partie ses performances. Le spectre dans le diagramme de Nyquist ne présente cependant qu'une seule boucle cathodique (cf. figure V-3), rendant l'estimation des contributions diffusionnelles difficile. Dans la feuille de calcul Excel, la résistance au transfert de matière  $R_{dc}$  a été fixée à une valeur faible, de l'ordre de  $10^{-3} \Omega$ . Un exemple de modélisation est donné figure V-6.

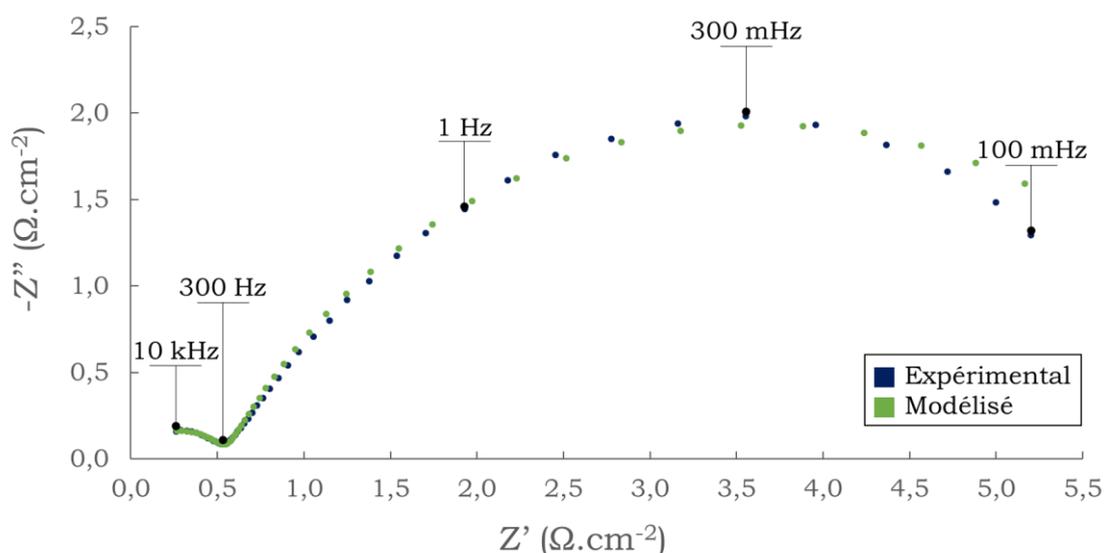


Figure V-6: Mesure de GEIS sur un matériau graphénique dopé et résultat de la modélisation associée,  $i = -40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Tout au long des calculs d'optimisation, les modules  $|Z|$  et les phases  $\varphi(Z)$  des points modélisés et expérimentaux, tels que décrits dans les équations (V-27) et (V-28), sont reportés sous forme graphique dans un diagramme de Bode.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{V-27})$$

$$\varphi(Z) = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{V-28})$$

L'observation de ces deux paramètres permet de s'assurer que les points modélisés se rapprochent bien des données expérimentales, ainsi que de mettre en évidence les plages de fréquences pour

lesquelles le modèle s'éloigne de la réalité. Les courbes de suivi des modules et des phases correspondant aux données utilisées pour la figure V-6 sont présentées figure V-7.

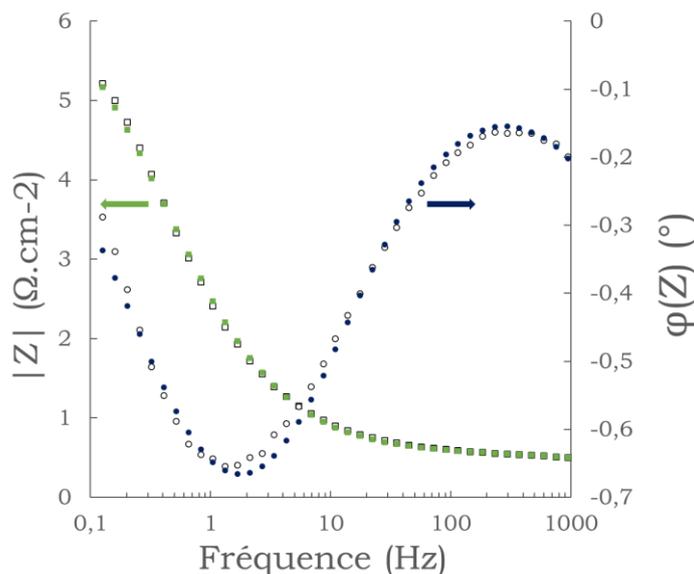


Figure V-7: Diagramme de Bode des points expérimentaux (en blanc) et modélisés (verts et bleus)

Après optimisation des paramètres du modèle, certains points simulés ne sont pas tout à fait en phase avec les mesures expérimentales. Cela est notamment visible dans la figure V-7 autour de 2 Hz et de 100 Hz. Les modules  $|Z|$  calculés sont cependant très proches de ceux expérimentalement mesurés. Ceci montre que, même si le modèle utilisé ne retranscrit pas parfaitement le comportement électrochimique des AME étudiés, il en donne toutefois une bonne représentation numérique.

## I.2.2. Calculs des grandeurs caractéristiques du système étudié

La méthode de modélisation présentée dans la partie précédente permet, au moyen de l'étude de plusieurs mesures GEIS obtenues pour différentes valeurs de densité de courant imposées, de calculer certains paramètres caractéristiques de l'AME étudié.

### I.2.2.1. Calcul du paramètre $b$ et de la pente de Tafel

La modélisation des résultats issus d'une série de mesure de GEIS sur un échantillon, pour plusieurs valeurs de densité de courant, permet de déterminer les paramètres des différents éléments du modèle de Randles modifié. En s'intéressant particulièrement à la boucle cathodique, correspondant à l'électrode constituée de matériaux graphéniques dopés, il est possible de calculer la résistance au transfert de charge  $R_{ct,C}$  ainsi que les valeurs caractéristiques du pseudo-condensateur  $Q_C$  et  $n_C$ .

Le paramètre  $b$ , introduit par l'équation de Tafel, peut être calculé par sa relation avec la résistance surfacique  $r_C$ , définie dans l'équation (V-29),  $S$  étant la surface de l'électrode soit  $0,5 \text{ cm}^2$  :

$$r_C = R_{ct,C} \times S \quad (\text{V-29})$$

La résistance surfacique est par ailleurs égale à la dérivée partielle de la surtension d'activation (transfert de charge) par rapport à la densité de courant imposée  $i$ , à surtension de concentration constante.

$$r_c = \left( \frac{\partial \eta_{act,C}}{\partial i} \right)_{\eta_{conc,C}} \quad (V-30)$$

En l'absence de l'influence des mécanismes diffusionnels sur la densité de courant, l'équation (V-30) se simplifie :

$$r_c = \frac{\partial \eta_{act,C}}{\partial i} = \frac{1}{\frac{di}{d\eta_{act,C}}} = \frac{1}{i_0 b \exp(b|\eta_{act,C}|)} \quad (V-31)$$

En reprenant la relation de Tafel énoncée dans l'équation (V-10), une relation directe entre la résistance surfacique et le paramètre  $b$  apparaît :

$$r_c = \frac{1}{bi} \quad (V-32)$$

Le tracé de la résistance surfacique  $r_c$  en fonction de l'inverse de la densité de courant imposée, donne une droite dont la pente est égale à l'inverse de  $b$ . La figure V-8 fournit un exemple de détermination graphique du paramètre  $b$ .

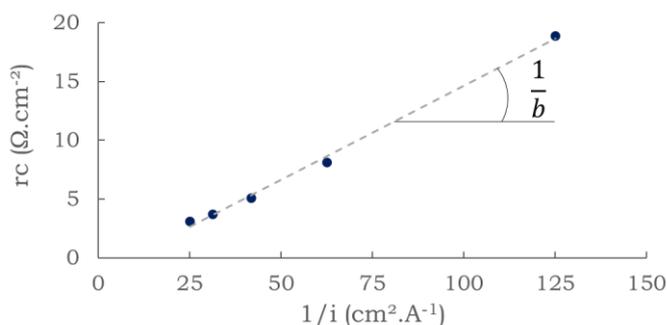


Figure V-8: Exemple de tracé de la résistance surfacique  $r_c$  en fonction de l'inverse de la densité de courant  $i$

Comme explicité dans l'équation (V-14), la détermination du paramètre  $b$  permet de calculer la pente de Tafel  $m$ . Par cette méthode, ces deux grandeurs sont approximées et permettent de calculer les densités de courant d'échange et de courant de fuite, selon la méthode présentée dans le paragraphe suivant. Des calculs d'optimisation sont *in fine* nécessaires pour aboutir à des valeurs correspondant mieux à la réalité.

### I.2.2.2. Calcul des densités de courant d'échange et de fuite

La tension de cellule théorique peut être calculée selon l'équation (V-33).

$$E_{th} = E^0 - \eta_{res} - \eta_A - |\eta_C| \quad (V-33)$$

La surtension de résistance ohmique peut être remplacée par son expression (V-15). Comme la résistance au transfert de charge de l'anode  $R_{ct,A}$  est presque constante (de l'ordre de  $1 \Omega$ ), la

surtension d'activation anodique  $\eta_A$  est approximée par le produit de cette résistance par la densité de courant  $i$ . La surtension d'activation cathodique  $\eta_C$  est calculée par la loi de Tafel (V-10), en retranchant la densité de courant de fuite  $i_0$  à la densité de courant imposée  $i$ . La relation (V-33) prend ainsi la forme suivante :

$$E_{th} = E^0 - R_{\Omega}i - R_{ct,A}i - \frac{1}{b} \ln \left( \frac{i - i_{FCO}}{i_0} \right) \quad (V-34)$$

Cette relation fait intervenir à la fois des paramètres expérimentaux ( $R_{\Omega}$ ,  $R_{ct,A}$ ,  $i$ ,  $b$ ), un paramètre théorique ( $E^0$ ), ainsi que les densités de courant d'échange et de courant de fuite. La comparaison des tensions de cellule expérimentalement mesurées avec les tensions théoriques calculées permet de déterminer des valeurs de  $i_0$  et  $i_{FCO}$  au plus près de la réalité.

Les calculs d'optimisation sont menés avec la fonction *solveur* d'Excel, en minimisant l'écart entre les tensions expérimentales et théoriques. Le paramètre  $b$  est initialement fixé à sa valeur déterminée selon la méthode explicitée dans le paragraphe précédent. Pour le bon fonctionnement des calculs d'optimisation, les valeurs initiales de  $i_0$  et  $i_{FCO}$  sont fixées à  $10^{-3}$  mA.cm<sup>-2</sup> et -0,1 mA.cm<sup>-2</sup> respectivement.

Après avoir approximé les valeurs de  $i_0$  et  $i_{FCO}$ , le paramètre  $b$  est laissé libre et des calculs d'optimisation sont effectués une dernière fois, permettant d'obtenir les valeurs finales de  $i_0$ ,  $i_{FCO}$ ,  $b$  et  $m$ .

## II. Analyses des conditions de préparation des AME

L'impact de la préparation des AME (cf. partie III.2 du chapitre II) sur les performances électrochimiques des matériaux élaborés, a été suivi pour déterminer les conditions optimales de dépôt. Le tableau V-1 regroupe les différents échantillons analysés avec les conditions expérimentales de leur obtention.

Tableau V-5 : Echantillons analysés en GEIS et conditions opératoires correspondantes ; CE50 : cyclohexanol/éthanolamine (50:50)

| Nom échantillon | Solvant(s) | Température de réaction solvothermale (°C) | Pression de réaction solvothermale (bar) | Rapport Na/solvant(s) | Température de pyrolyse (°C) |
|-----------------|------------|--|--|-----------------------|------------------------------|
| N-Gr/CE-P750    | CE50       | 350  | 200                                      | 1,3                   | 750                          |
| N-Gr/CE-P800    | CE50       | 350  | 200                                      | 1,3                   | 800                          |
| N-Gr/CE-P850    | CE50       | 350  | 200                                      | 1,3                   | 850                          |
| N-Gr/CE-P900    | CE50       | 350  | 200                                      | 1,3                   | 900                          |
| N-Gr/HEP-P850   | HEP        | 350  | 200                                      | 2                     | 850                          |

Il est à noter que, pour tous les matériaux analysés en GEIS, la résistance ohmique  $R_{\Omega}$ , correspondant à la résistance intrinsèque des différents composants ainsi que celle des zones de contacts entre composants, est très faible, autour de 0,1  $\Omega$ . Cette donnée permet de confirmer le bon fonctionnement de l'assemblage et des composants qui constituent la PEMFC.

## II.1. Influence de la quantité de matière déposée

Lors de la préparation des AME, une certaine quantité de matériau est déposée à la surface d'une couche de diffusion des gaz sous la forme d'encre. Le protocole initialement employé se base sur des expérimentations précédemment réalisées au laboratoire, pour l'analyse de catalyseurs à base de métaux déposés sur un matériau carboné [4]. Une quantité de  $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  de catalyseur était alors déposée à la surface de la GDL. En s'appuyant sur une estimation de la masse volumique de la couche catalytique (en tenant compte de sa compression et du remplissage de certaines porosités par la solution de Nafion®), il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche de catalyseur ainsi déposée.

En considérant une masse volumique moyenne de l'ordre de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les matériaux graphéniques dopés, correspondant à une porosité globale d'environ 50 %, le dépôt de  $1,8 \text{ mg}$  ( $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) de matériau possède une épaisseur d'environ  $35 \text{ }\mu\text{m}$ . Cette valeur est assez élevée pour une électrode de pile à combustible, du fait de la faible densité des matériaux étudiés, et peut rendre inaccessible une partie des sites actifs qui se retrouvent éloignés de la zone de contact avec la membrane. Des épaisseurs plus faibles, de l'ordre de  $18 \text{ }\mu\text{m}$  et  $9 \text{ }\mu\text{m}$ , correspondant à des dépôts de  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$  respectivement, ont ainsi été étudiées pour déterminer si ce paramètre a une influence sur les performances des électrodes. Le tableau V-2 rassemble les valeurs des densités de courant d'échange et de courant de fuite, ainsi que les paramètres  $b$  et les pentes de Tafel associés aux échantillons étudiés.

Tableau V-6 : Quantités de matière déposée et paramètres caractéristiques issus de la modélisation des mesures GEIS

| Nom échantillon | Quantité déposée ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) | $i_0$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | $i_{\text{FCO}}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | Paramètre $b$ ( $\text{V}^{-1}$ ) | Pente de Tafel $m$ ( $\text{mV/décade}$ ) |
|-----------------|--|-------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| N-Gr/CE-P750    | 3,5                                      | 7E-04                         | 4E-02                                    | 9,5                               | 242                                       |
|                 | 1,8                                      | 2E-03                         | 7E-02                                    | 8,3                               | 278                                       |
|                 | 0,9                                      | 2E-04                         | 3E-02                                    | 8,7                               | 264                                       |
| N-Gr/CE-P800    | 3,5                                      | 2E-04                         | 3E-02                                    | 9,8                               | 235                                       |
|                 | 1,8                                      | 6E-04                         | 9E-01                                    | 9,1                               | 252                                       |
| N-Gr/CE-P850    | 3,5                                      | 2E-04                         | 2E-02                                    | 9,9                               | 233                                       |
|                 | 1,8                                      | 1E-04                         | 1E-02                                    | 10,4                              | 221                                       |
| N-Gr/CE-P900    | 3,5                                      | 4E-05                         | 6E-03                                    | 10,4                              | 222                                       |
|                 | 1,8                                      | 4E-05                         | 1E-02                                    | 10,9                              | 212                                       |
| N-Gr/HEP-P850   | 3,5                                      | 3E-05                         | 6E-03                                    | 10,9                              | 211                                       |
|                 | 1,8                                      | 3E-05                         | 6E-03                                    | 10,7                              | 215                                       |

Il convient de noter tout d'abord que les densités de courant d'échange des différents matériaux graphéniques, comprises entre  $10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$  et quelques  $10^{-3} \text{ mA.cm}^{-2}$ , sont très inférieures à celles offertes par des couches catalytiques constituées de particules de platine déposées sur un matériau carboné, souvent dans la gamme  $0,1\text{-}1 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Les densités de courant d'échange ont tendance à augmenter entre les dépôts de  $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$ , signe d'une amélioration de la réactivité et de l'interface entre l'électrode et la membrane. Aucune amélioration n'est visible pour N-Gr/CE-P900 et N-Gr/HEP-P850, ceux-ci

ayant en commun de présenter de faibles valeurs de  $i_0$ . Dans le cas de N-Gr/CE-P750, la diminution de la quantité déposée jusqu'à  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$  entraîne une diminution du courant d'échange, ce qui pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité du dépôt pour une si faible quantité, les particules constitutives de l'encre ayant tendance à former des petits îlots de matière plutôt qu'une couche plane uniforme.

La densité de courant de fuite est dépendante de la qualité de la membrane polymère et de sa propriété d'imperméabilité à  $\text{H}_2$ . Sa valeur devrait être indépendante du matériau d'électrode. Ici, quelques variations sont notables mais sans tendance générale, les valeurs fluctuant autour de  $10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Le paramètre  $b$  ne semble pas suivre de tendance particulière au regard de tous les échantillons analysés. Il est cependant difficile de déterminer si certaines variations sont significatives, notamment pour l'échantillon N-Gr/CE-P750 qui présente une certaine évolution, entre  $8,3 \text{ V}^{-1}$  et  $9,5 \text{ V}^{-1}$ . Les pentes de Tafel  $m$  sont comprises entre  $210 \text{ mV/décade}$  et  $280 \text{ mV/décade}$ , valeurs nettement supérieures à celles observées pour les catalyseurs à base de platine, autour de  $120 \text{ mV/décade}$  [5, 6].

Cette différence peut avoir deux explications : (i) le transfert de matière dans la structure poreuse peut être limitante, conduisant au doublement de la valeur de la pente de Tafel [5, 6] ; (ii) la valeur du paramètre  $\alpha$  (cf. (V-7)) peut être différente de 0,5, les matériaux graphéniques dopés à l'azote étant très différents du platine.

Les mesures expérimentales de chronopotentiométrie et de GEIS permettent le suivi de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique en fonction de la densité de courant imposée. Les résultats correspondant à l'échantillon N-Gr/CE-P750 sont présentés figure V-9.

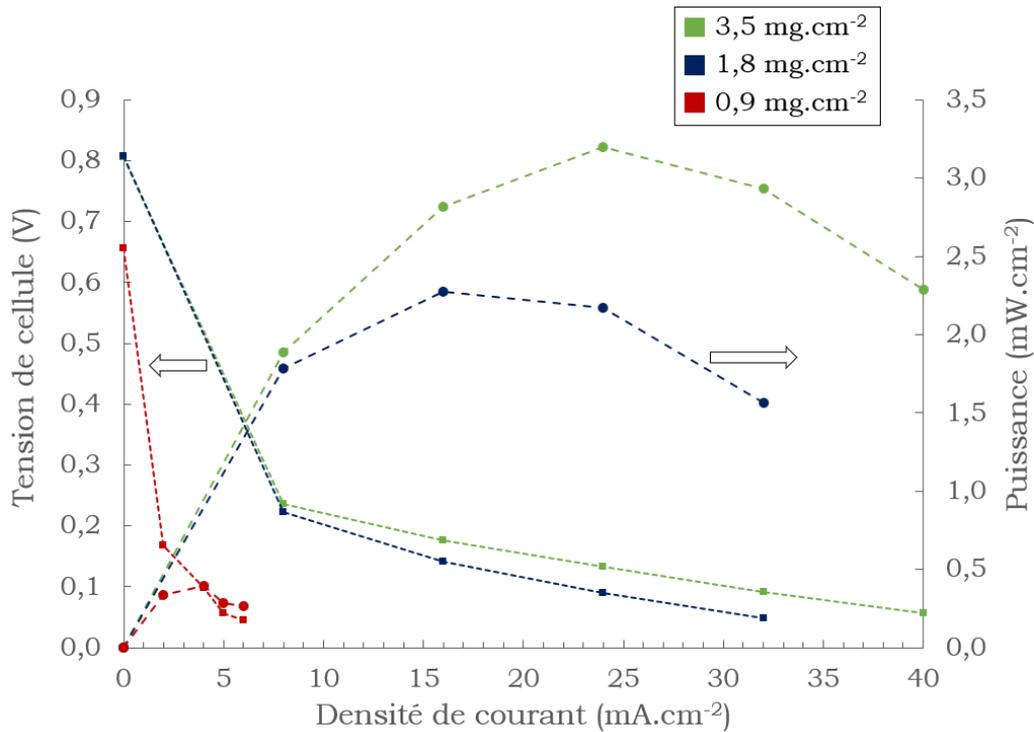


Figure V-9: Evolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant pour trois quantités de matériau déposé ; échantillon N-Gr/CE-P750

La tension de cellule suit des variations similaires pour des quantités déposées de  $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$ , cette dernière présentant des valeurs légèrement inférieures. En revanche, pour une quantité de  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$ , la tension de cellule chute beaucoup plus rapidement et passe en-dessous de  $100 \text{ mV}$  autour de  $4 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Une diminution de la tension à vide (à  $i = 0$ ) est également notable, celle-ci pouvant être attribuée à une diminution de la densité de courant d'échange, passant d'environ  $2.10^{-3} \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $2.10^{-4} \text{ mA.cm}^{-2}$  entre les quantités de  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$ . En effet, en reprenant la relation (V-34), il est possible d'exprimer la surtension à  $i = 0$  selon l'équation suivante :

$$|\eta|_{i=0} = \frac{1}{b} \ln \left( \frac{i_{FCO}}{i_0} \right) \quad (\text{V-35})$$

La diminution de la quantité de catalyseur déposé entraîne une diminution de la puissance électrique maximale libérée par la PEMFC, de  $3,2 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $2,3 \text{ mW.cm}^{-2}$  puis  $0,4 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour des quantités de  $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ ,  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$  respectivement. Cette diminution est directement liée à la réduction du nombre de sites actifs disponibles pour l'ORR. Il est cependant à noter que le passage de  $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  à  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  n'entraîne pas une diminution par deux de la puissance électrique maximale libérée. La conversion de la densité de puissance en densité massique de puissance (en  $\text{mW.mg}^{-1}$ ), présentée figure V-10, montre que la diminution de la quantité de catalyseur déposé entre ces deux valeurs est accompagnée d'une augmentation de l'activité des catalyseurs. Cet effet est très probablement dû à la plus grande accessibilité des sites actifs du fait de la réduction de l'épaisseur du dépôt. Le dépôt à  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$  présente des propriétés catalytiques faibles certainement dues à l'hétérogénéité du dépôt.

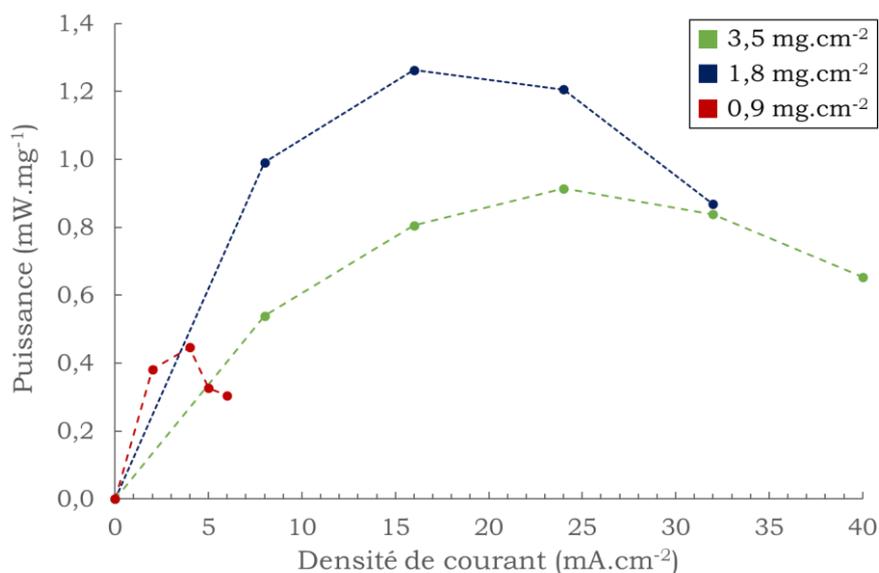


Figure V-10 : Evolution de la densité massique de puissance avec la densité de courant pour trois quantités de matériau déposé ; échantillon N-Gr/CE-P750

Pour confirmer l'effet bénéfique de la réduction de la quantité de catalyseur déposé entre  $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  et  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$ , quatre autres échantillons ont été analysés. Les densités de puissance massique maximales obtenues sont rapportées dans la figure V-11. Du fait des mauvais résultats obtenus, la quantité de catalyseur de  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$  n'a pas été étudiée davantage.

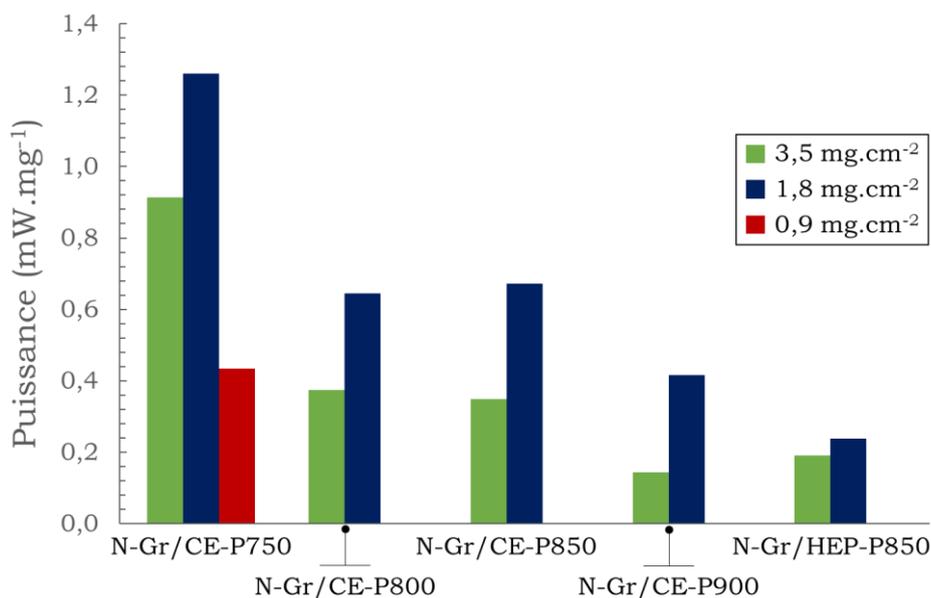


Figure V-11 : Densités de puissance massique maximales obtenues pour les cinq échantillons étudiés

Les résultats de la figure V-11 confirment l'amélioration de l'activité des catalyseurs avec la diminution de l'épaisseur de dépôt. Par la suite, la quantité de catalyseur de  $1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$  sera majoritairement employée, sauf mention contraire.

## II.2. Etude du temps de maturation et d'humidification

Dans la littérature, les durées de maturation des AME, souvent effectuées à forte demande de courant et sous humidification, varient de quelques heures à quelques dizaines d'heures [7, 8]. Dans ces travaux de thèse, le procédé de maturation en PEMFC a été limité entre 1 h et 2 h, une durée plus courte mais permettant de pouvoir tester en pile un grand nombre de matériaux.

Afin d'étudier l'effet d'un temps d'humidification plus long, un échantillon a été laissé en place dans la PEMFC après son analyse en chronopotentiométrie et en GEIS pendant environ 40 h. Le potentiostat et l'approvisionnement en gaz ont été coupés durant cette période, laissant uniquement l'AME humidifiée à l'intérieur de la PEMFC. Le tableau V-3 rassemble les informations concernant l'échantillon N-Gr/CE-P900, mûri (et humidifié) pendant 1 h et ce même échantillon après humidification prolongée, noté N-Gr/CE-P900/Hum.

Tableau V-7 : Quantités de matière déposée et paramètres caractéristiques issus de la modélisation des mesures GEIS

| Nom échantillon  | Quantité déposée (mg.cm <sup>-2</sup> ) | $i_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $i_{FCO}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Paramètre $b$ (V <sup>-1</sup> ) | Pente de Tafel $m$ (mV/décade) |
|------------------|---|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| N-Gr/CE-P900     | 3,5                                     | 4E-05                        | 4E-02                            | 10,9                             | 211                            |
| N-Gr/CE-P900/Hum | 3,5                                     | 6E-04                        | 5E-02                            | 8,9                              | 258                            |

Deux informations intéressantes peuvent être tirées de ces résultats. Tout d'abord, l'humidification de l'échantillon s'accompagne d'une augmentation significative de la densité de courant d'échange, passant de  $4.10^{-5}$  mA.cm<sup>-2</sup> à  $6.10^{-4}$  mA.cm<sup>-2</sup>. Cette évolution pourrait provenir d'une amélioration de la réactivité du catalyseur, due à une meilleure diffusion du Nafion® à l'intérieur du matériau d'électrode, vers les sites catalytiques. De plus, le paramètre  $b$  diminue, signe de surtensions d'activation plus élevées après humidification. Il est possible d'envisager une certaine désactivation de certains sites actifs ou une modification de la chimie des sites actifs, peut-être pas l'adjonction d'atomes d'oxygène proches des sites actifs. Il est à noter que la densité de courant de fuite reste identique pour les deux échantillons, ce qui montre que la membrane n'a pas subi de dégradation durant la maturation.

Les tensions de cellule et les densités de puissance électriques correspondant aux deux échantillons sont présentés figure V-12.

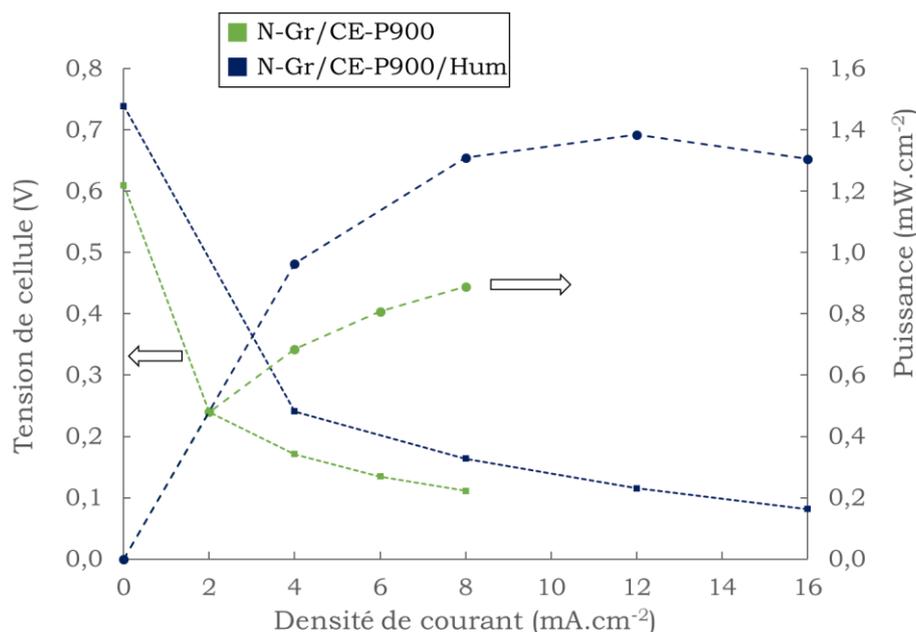


Figure V-12 : Evolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant pour l'échantillon N-Gr/CE-P900 avant et après humidification prolongée

La tension d'équilibre à  $i = 0$  est supérieure après humidification, avec 0,74 V après maturation contre 0,61 V avant humidification. Cette évolution est directement liée à l'augmentation de la valeur de  $i_0$  déterminée par la modélisation des données de GEIS. La chute de potentiel observée à  $i > 0$  semble assez similaire pour les deux échantillons. La densité de puissance électrique maximale est nettement supérieure pour N-Gr/CE-P900/Hum, celui-ci présentant une augmentation de plus de 50 %.

L'humidification pourrait ainsi avoir un impact bénéfique sur les performances catalytiques des AME, en améliorant notamment l'interface membrane/électrode. Cependant, il n'est pas exclu qu'une modification des sites actifs puisse apparaître, engendrant une modification des propriétés catalytiques. De plus amples analyses seraient nécessaires pour déterminer plus précisément les mécanismes en jeu durant l'humidification et leur impact sur les performances des matériaux.

### III. Influence des conditions de synthèse des matériaux graphéniques sur les performances catalytiques

Les conditions de préparation des matériaux graphéniques ont précédemment montré avoir un impact très important sur les propriétés texturales, chimiques, sur l'homogénéité ou encore la pureté de la phase carbonée. Cette partie a pour objectif de mettre en évidence l'influence de ces mêmes conditions de préparation sur les performances électrochimiques des matériaux élaborés. A titre de référence, le premier paragraphe s'attachera à étudier les propriétés catalytiques d'un échantillon graphénique tridimensionnel non-dopé.

### III.1. Etude d'un matériau graphénique non-dopé

Une étude préliminaire a été effectuée sur un matériau graphénique tridimensionnel non-dopé, afin de déterminer si, en l'absence d'atomes d'azote, une activité catalytique est perceptible. Les grandeurs caractéristiques sont présentées dans le tableau V-4. Ce matériau a été élaboré à partir du produit de la réaction solvothermale entre de l'éthanol et du sodium en conditions stœchiométriques à 220 °C, pyrolysé à 850 °C pendant 4 h.

Tableau V-8 : Quantités de matière déposée et paramètres caractéristiques issus de la modélisation des mesures GEIS réalisées sur l'échantillon Gr/E-P850 (E : éthanol)

| Nom échantillon | Quantité déposée (mg.cm <sup>-2</sup> ) | $i_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $i_{FCO}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Paramètre b (V <sup>-1</sup> ) | Pente de Tafel m (mV/décade) |
|-----------------|---|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Gr/E-P850       | 3,5                                     | 1E-03                        | 1E-02                            | 5,6                            | 412                          |

Les densités de courant d'échange et de courant de fuite sont similaires à celles observées pour les matériaux graphéniques dopés. En revanche, le paramètre  $b$  présente une valeur très faible, indiquant la présence de fortes surtensions d'activation. Les tensions de cellule et les densités de puissance électrique sont présentées figure V-13 en fonction de la densité de courant.

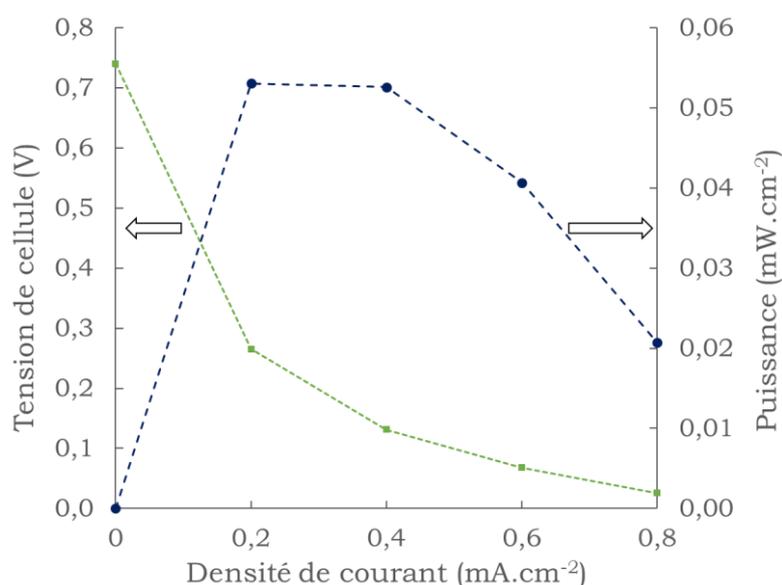


Figure V-13 : Evolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant pour l'échantillon Gr/E-P850

La densité de puissance maximale observée est de l'ordre de 0,05 mW.cm<sup>-2</sup>, entre 10 à 60 fois inférieure à ce qui est mesuré pour les matériaux graphéniques dopés. Si la tension de cellule à l'équilibre ( $i = 0$ ) est assez élevée, environ 0,74 V, celle-ci diminue très rapidement et descend en dessous de 0,03 V à  $i = 0,8$  mA.cm<sup>-2</sup>.

Cet échantillon de référence permet de montrer l'impact positif de l'insertion d'atomes d'azote dans le réseau graphénique. Il est ainsi probable que ceux-ci participent bien à l'apparition des sites actifs pour l'ORR.

## III.2. Influence des conditions de pyrolyse

Les performances catalytiques des matériaux ont été étudiées en fonction de la température de pyrolyse. Deux séries d'échantillons ont été testées, la première est issue du précurseur cyclohexanol/éthanolamine, la seconde du précurseur HEP. L'influence du changement de précurseur pourra également être observée.

### III.2.1. Caractérisation des matériaux issus du précurseur cyclohexanol/éthanolamine

Quatre températures de pyrolyse ont été étudiées pour cette série d'échantillons, notée N-Gr/CE, allant de 750 °C jusqu'à 900 °C. Les paramètres caractéristiques des propriétés électrocatalytiques de ces échantillons sont regroupés dans le tableau V-5. Les tensions de cellule et les densités de puissance électrique sont quant à elles présentées figure V-14. On remarque que les tensions de cellule sont généralement inférieures à 500 mV, sauf à densité de courant nulle. Par ailleurs, dans la plupart des cas, le terme prépondérant dans l'écart entre tension à vide et tension à densité de courant  $i$  est la valeur absolue de la surtension cathodique : cette surtension est ainsi très élevée, systématiquement comprise entre 0,5 V et 1 V dans les essais réalisés dans ce travail.

Tableau V-9 : Quantités de matière déposée et paramètres caractéristiques issus de la modélisation des mesures GEIS réalisées sur les échantillons N-Gr/CE-P750 – N-Gr/CE-P900

| Nom échantillon | Température de pyrolyse (°C) | Quantité déposée (mg.cm <sup>-2</sup> ) | $i_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $i_{FCO}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Paramètre b (V <sup>-1</sup> ) | Pente de Tafel m (mV/décade) |
|-----------------|------------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| N-Gr/CE-P750    | 750                          | 1,8                                     | 2E-03                        | 7E-02                            | 8,3                            | 278                          |
| N-Gr/CE-P800    | 800                          | 1,8                                     | 6E-04                        | 9E-01                            | 9,1                            | 252                          |
| N-Gr/CE-P850    | 850                          | 1,8                                     | 1E-04                        | 1E-02                            | 10,4                           | 221                          |
| N-Gr/CE-P900    | 900                          | 1,8                                     | 4E-05                        | 1E-02                            | 10,9                           | 212                          |

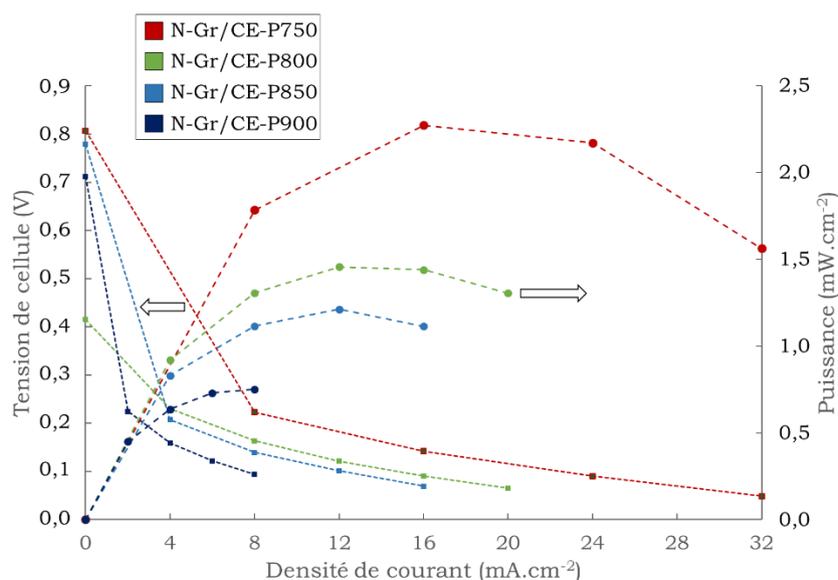


Figure V-14 : Evolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant pour la série d'échantillons N-Gr/CE-P750 – N-Gr/CE-P900

La densité de courant d'échange diminue rapidement avec l'augmentation de la température de pyrolyse, passant de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mA.cm}^{-2}$  pour N-Gr/CE-P750, à  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$  pour N-Gr/CE-P900 (cf. figure V-15 (a)). Cette diminution exprime une forte baisse de réactivité des matériaux avec l'élévation de la température de pyrolyse. Plusieurs propriétés pourraient être à l'origine de cette évolution, comme la quantité d'oxygène dans les matériaux ou la surface spécifique. Ces hypothèses feront l'objet de la partie IV.

La densité de courant de fuite se situe autour de quelques  $10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ , en accord avec ce qui est généralement observé pour ce montage. Seul N-Gr/CE-P800 présente une densité de courant de fuite élevée, environ  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , peut-être due à un défaut dans la membrane polymère. Cela se traduit par un fort impact sur la tension d'équilibre, bien inférieure à celle des autres échantillons (cf. équation (V-34)), avec une valeur autour de 0,42 V. Le paramètre  $b$  tend à augmenter avec la température de pyrolyse (cf. figure V-15 (b)).

D'une manière générale, il est souvent délicat de comparer des matériaux d'électrodes par la comparaison directe des paramètres de Tafel  $i_0$  et  $b$ , tous deux étant dans une loi exponentielle croissante : ainsi, une valeur sous-estimée de  $i_0$  peut être compensée par une valeur légèrement surestimée de  $b$ . En revanche, il est possible de comparer la densité de courant à une certaine valeur de surtension cathodique, prise par exemple égale à 800 mV dans le tableau V-10. Ainsi, si la densité de courant d'échange de N-Gr/CE-P750 est 55 fois plus forte que celle de N-Gr/CE-P900, la densité de courant calculée pour une surtension cathodique de 800 mV n'est plus qu'environ 7 fois plus élevée, en raison d'une valeur de  $b$  pour N-Gr/CE-P900 environ 30% supérieure à celle de N-Gr/CE-P750.

Tableau V-10 : Calculs des rapports  $i_0/i_{0(N-Gr/CE-P900)}$  et  $i/i_{(N-Gr/CE-P900)}$  pour une surtension cathodique de 800 mV

| Nom échantillon | $i_0$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | Paramètre $b$<br>(V <sup>-1</sup> ) | $i$ à $ \eta_c  = 800$<br>mV (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Rapport<br>$i_0/i_{0(N-Gr/CE-P900)}$ | Rapport<br>$i/i_{(N-Gr/CE-P900)}$ |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|
| N-Gr/CE-P750    | 2E-03                           | 8,3                                 | 1,5   | 55                                   | 7                                 |
| N-Gr/CE-P800    | 6E-04                           | 9,1                                 | 0,8   | 15                                   | 4                                 |
| N-Gr/CE-P850    | 1E-04                           | 10,4                                | 0,4   | 3                                    | 2                                 |
| N-Gr/CE-P900    | 4E-05                           | 10,9                                | 0,2   | 1                                    | 1                                 |

La densité de puissance électrique générée par la PEMFC augmente avec la diminution de la température de pyrolyse (cf. figure V-15 (c)). Cette observation est en accord avec le comportement de la densité de courant d'échange, celle-ci montrant une amélioration de la réactivité des catalyseurs selon la même tendance.

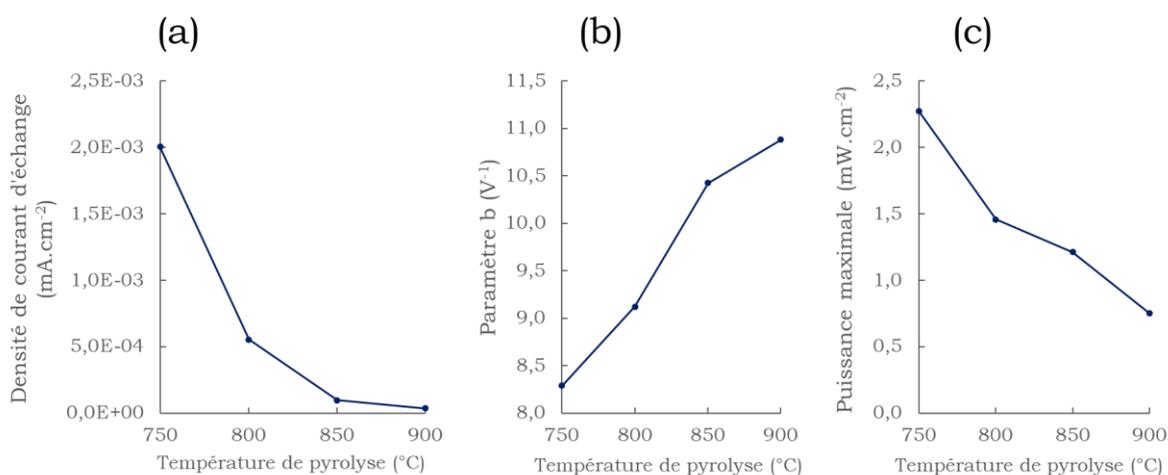


Figure V-15 : Evolution de la densité de courant d'échange (a), du paramètre b (b) et de la densité de puissance maximale (c) avec la température de pyrolyse

### III.2.2. Caractérisation des matériaux issus du précurseur HEP

Pour cette seconde série d'échantillons, notée N-Gr/HEP, trois températures de pyrolyse ont été étudiées, de 800 °C à 900 °C. Le tableau V-7 regroupe l'ensemble des paramètres caractéristiques des propriétés électrocatalytiques des matériaux d'intérêt. Les tensions de cellule et les densités de puissance électrique sont présentées figure V-16 pour les densités de courant étudiées.

Tableau V-11 : Quantités de matière déposée et paramètres caractéristiques issus de la modélisation des mesures GEIS réalisées sur les échantillons N-Gr/HEP-P800 – N-Gr/HEP-P900

| Nom échantillon | Température de pyrolyse (°C) | Quantité déposée (mg.cm <sup>-2</sup> ) | $i_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $i_{FCO}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Paramètre b (V <sup>-1</sup> ) | Pente de Tafel m (mV/décade) |
|-----------------|------------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| N-Gr/HEP-P800   | 800                          | 1,8                                     | 2E-04                        | 2E-02                            | 9,6                            | 239                          |
| N-Gr/HEP-P850   | 850                          | 1,8                                     | 3E-05                        | 6E-03                            | 10,7                           | 215                          |
| N-Gr/HEP-P900   | 900                          | 1,8                                     | 1E-05                        | 1E-02                            | 10,9                           | 212                          |

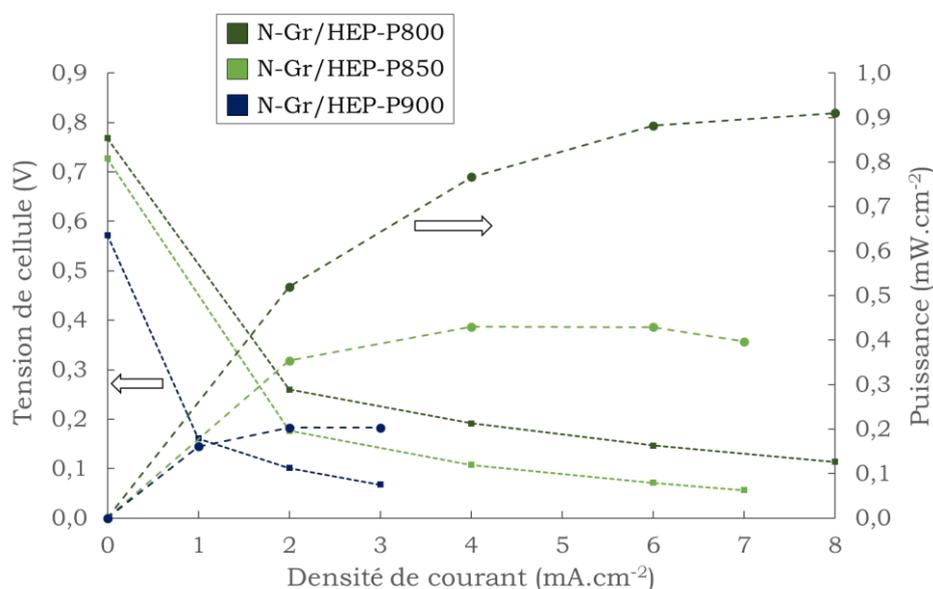


Figure V-16 : Evolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant pour la série d'échantillons N-Gr/HEP-P800 – N-Gr/HEP-P900

La série d'échantillons N-Gr/HEP présente un comportement électrochimique similaire à celui observé dans la partie précédente pour la série N-Gr/CE. La densité de courant d'échange diminue lorsque la température de pyrolyse augmente, impliquant une diminution de la densité de puissance maximale mesurée (cf. figure V-17 (a) et (c)).

En parallèle, le paramètre  $b$  augmente avec la température de pyrolyse (cf. figure V-17 (b)). Ces résultats tendent à montrer que les matériaux élaborés présentent des sites actifs similaires et qui évoluent de la même façon lors du traitement de pyrolyse. La série N-Gr/HEP montre néanmoins une activité catalytique nettement inférieure à celle des matériaux issus de la série N-Gr/CE à température de pyrolyse égale.

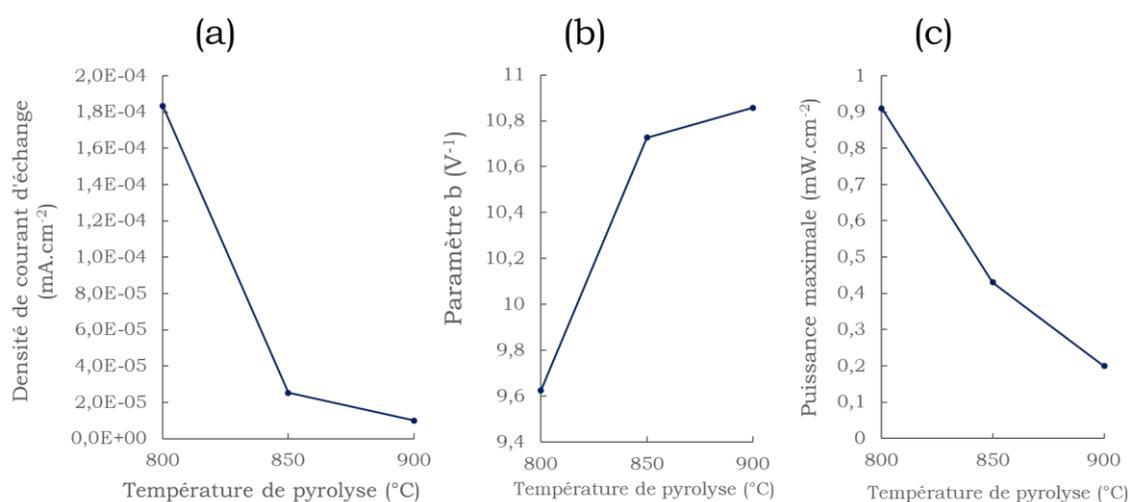


Figure V-17 : Evolution de la densité de courant d'échange (a), du paramètre  $b$  (b) et de la densité de puissance maximale (c) avec la température de pyrolyse

De plus, l'élévation de la température de pyrolyse semble influencer plus fortement les échantillons de la série N-Gr/HEP. A titre de comparaison, entre les températures de pyrolyse de 800 °C et 850 °C, les matériaux de la série N-Gr/HEP perdent environ 53 % de densité de puissance, contre 17 % pour la série N-Gr/CE. Au total, entre 800 °C et 900 °C, les matériaux de la série N-Gr/HEP perdent 78 % de densité de puissance, contre seulement 49 % pour la série N-Gr/CE. Cette observation montre que le choix des précurseurs initiaux peut avoir un impact sur les performances catalytiques du matériau final. Pour déterminer si ces variations pourraient provenir de la modification des conditions de réaction solvothermale, la partie suivante s'attachera à étudier l'influence de la pression et de la température de cette réaction.

### III.3. Influence des conditions de réaction solvothermale

#### III.3.1. Impact de la température de réaction solvothermale

La température de réaction solvothermale a montré avoir un impact important sur les propriétés des matériaux post-pyrolyse, que ce soit en termes de propriétés texturales, de cristallinité, de pureté ou encore d'homogénéité. Dans ce paragraphe, deux températures ont été étudiées, 350 °C et 380 °C, pour des matériaux issus de la réaction entre HEP et du sodium (rapport HEP/Na = 1,5), tous deux pyrolysés à 850 °C. Les paramètres caractéristiques des propriétés électrocatalytiques de ces deux matériaux sont rassemblés dans le tableau V-8. Les tensions de cellule et les densités de puissance électrique aux densités de courant étudiées sont présentées figure V-18.

Tableau V-12 : Quantités de matière déposée et paramètres caractéristiques issus de la modélisation des mesures GEIS réalisées sur les échantillons N-Gr/HEP-S350 et N-Gr/HEP-S380 ; pyrolyse 850 °C, 4 h

| Nom échantillon | Température de réaction solvothermale (°C) | Quantité déposée (mg.cm <sup>-2</sup> ) | $i_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $i_{FCO}$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Paramètre b (V <sup>-1</sup> ) | Pente de Tafel m (mV/décade) |
|-----------------|--|---|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| N-Gr/HEP-S350   | 350  | 3,5                                     | 3E-05                        | 6E-03                            | 10,9                           | 211                          |
| N-Gr/HEP-S380   | 380  | 3,5                                     | 6E-05                        | 2E-01                            | 10,0                           | 230                          |

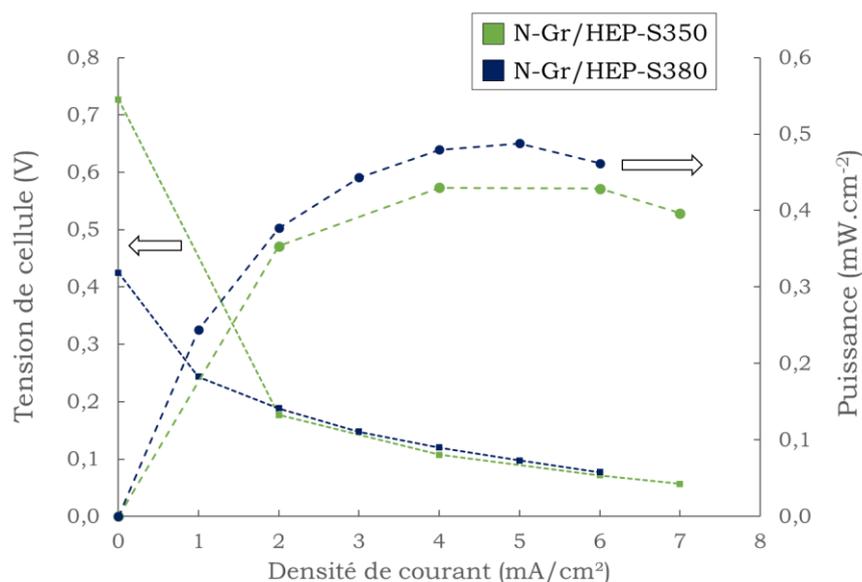


Figure V-18 : Evolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant pour la série d'échantillons N-Gr/HEP-S350 et N-Gr/HEP-S380

Les deux échantillons présentent des caractéristiques électrochimiques relativement similaires, les paramètres  $i_0$  et  $b$  étant du même ordre de grandeur. La densité de courant de fuite est nettement supérieure pour N-Gr/HEP-S380, ce qui impacte fortement la tension d'équilibre ( $i = 0$ ). Cette observation est cependant caractéristique du montage de l'AME, qui pourrait ici présenter un petit défaut, et pas du matériau testé.

Les deux échantillons possèdent des propriétés catalytiques assez faibles, la densité de puissance maximale obtenue ne dépassant pas les 0,5 mW.cm<sup>-2</sup>. Par comparaison, l'échantillon

N-Gr/CE-P750, présenté dans la partie III.2.1, présentait une performance plus de six fois supérieure (environ  $3,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Ainsi, la température de réaction solvothermale, dans l'intervalle étudié, ne semble pas avoir d'influence majeure sur les performances électrocatalytiques des matériaux.

### III.3.2. Impact de la pression de réaction solvothermale

La pression de réaction solvothermale a montré avoir un impact non négligeable sur le matériau post-pyrolyse, notamment au niveau des surfaces spécifiques et des volumes poreux. Deux pressions ont été ici étudiées, 100 bar et 200 bar, pour des matériaux issus de la réaction entre HEP et du sodium (rapport HEP/Na = 1,5) à  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis pyrolysés à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les paramètres caractéristiques des propriétés électrocatalytiques de ces deux matériaux ont été reportés dans le tableau V-9. Les tensions de cellule et les densités de puissance électrique sont présentées en fonction de la densité de courant figure V-19.

Tableau V-13 : Quantités de matière déposée et paramètres caractéristiques issus de la modélisation des mesures GEIS réalisées sur les échantillons N-Gr/HEP-Pr100 et N-Gr/HEP-Pr200 ; pyrolyse  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h

| Nom échantillon | Pression de réaction solvothermale (bar) | Quantité déposée ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) | $i_0$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | $i_{\text{FCO}}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) | Paramètre b ( $\text{V}^{-1}$ ) | Pente de Tafel m (mV/décade) |
|-----------------|--|--|-------------------------------|--|---------------------------------|------------------------------|
| N-Gr/HEP-Pr100  | 100                                      | 3,5                                      | 4E-04                         | 3E+00                                    | 8,7                             | 264                          |
| N-Gr/HEP-Pr200  | 200                                      | 3,5                                      | 6E-05                         | 2E-01                                    | 10,0                            | 230                          |

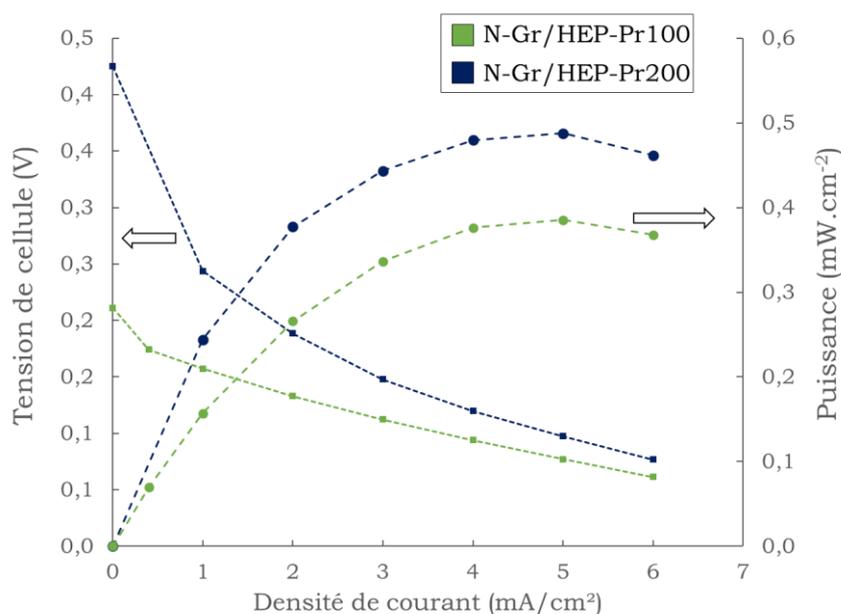


Figure V-19 : Evolution de la tension de cellule et de la densité de puissance électrique avec la densité de courant pour la série d'échantillons N-Gr/HEP-Pr100 et N-Gr/HEP-Pr200

La densité de courant d'échange est environ dix fois supérieure pour N-Gr/HEP-Pr100 par rapport à N-Gr/HEP-Pr200. La réaction de réduction de l'oxygène serait ainsi plus facile à initier à la surface de l'échantillon issu de la réaction menée à la pression la plus basse. Cependant, le paramètre  $b$ , directement lié aux surtensions, est plus élevé pour N-Gr/HEP-Pr200, traduisant de plus faibles surtensions d'activation. Néanmoins, la densité de courant de fuite pour l'échantillon N-Gr/HEP-Pr100 est très élevée, ce qui rend la comparaison des paramètres  $i_0$  et  $b$  plus difficile, ceux-ci pouvant

être affectés numériquement par la valeur de  $i_{FCO}$ . Au vu des densités de puissance obtenues, il est toutefois probable que le matériau préparé sous une pression de 200 bar soit plus actif que celui préparé sous seulement 100 bar.

## IV. Corrélations avec d'autres grandeurs physiques

Il a été montré dans les paragraphes précédents que les performances catalytiques des matériaux élaborés variaient fortement avec leurs conditions de préparation. Cette partie s'intéresse à tenter d'établir des liens entre les propriétés électrochimiques des matériaux graphéniques et d'autres de leurs propriétés, que ce soit en termes de texture, de cristallinité ou de composition chimique. Seuls les échantillons N-Gr/CE-P750, N-Gr/CE-P800, N-Gr/CE-P850 et N-Gr/CE-P900 issus de la partie III.2.1 seront ici étudiés, ces matériaux ayant été complètement caractérisés précédemment. De plus, la comparaison de ces quatre échantillons permettra de tirer des conclusions moins ambiguës que dans le cas de matériaux comparables moins nombreux.

### IV.1. Corrélation avec les propriétés texturales

Les densités de puissance maximales des échantillons N-Gr/CE-P750 – N-Gr/CE-P900 ont été tracées en fonction de leurs surfaces spécifiques (2D-NLDFT), mesurées par adsorption de  $N_2$ . Les résultats apparaissent dans la figure V-20.

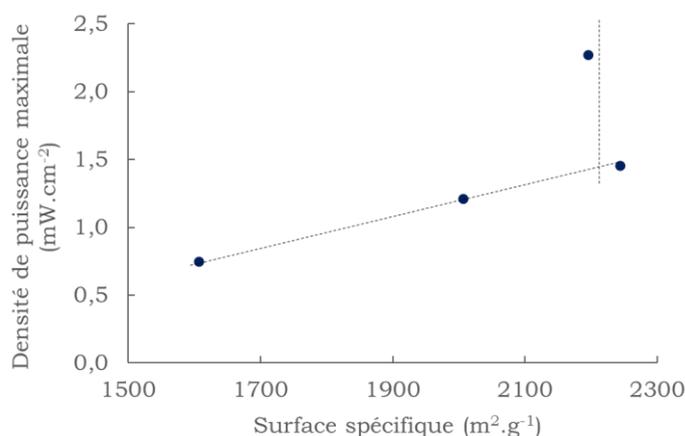


Figure V-20 : Evolution de la densité de puissance en fonction de la surface spécifique (2D-NLDFT) des échantillons N-Gr/CE-P750 – N-Gr/CE-P900

Si l'évolution de la densité de puissance semble corrélée à la surface spécifique des échantillons, un point cependant diverge. Dans leurs travaux, Byambasuren *et al.* [9] ont montré que dans le cas de matériaux carbonés mésoporeux adjoints de 1,5 wt.% de fer, la surface spécifique et le diamètre des pores jouent un rôle sur le transfert de matière. Dans leur étude, tous les pores sont assez larges pour permettre un transfert de matière (entre 4,13 nm et 4,55 nm), mais les plus petits pores, possédant une surface spécifique plus grande, sont plus efficaces que les pores de plus grande taille.

Une hypothèse peut être avancée pour expliquer les résultats obtenus : en dessous d'une certaine surface spécifique, entre  $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , l'augmentation de la surface spécifique s'accompagne d'un accroissement du nombre de sites actifs disponibles pour l'ORR. En revanche, au-delà de  $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , les performances catalytiques sont plus faiblement impactées par l'évolution de la surface spécifique car les surfaces nouvellement formées ne sont pas, ou difficilement, accessible aux réactifs, par exemple par l'ajout de pores de trop petite taille. Cette hypothèse reste toutefois à confirmer, notamment par l'étude d'une plus grande population de matériaux.

## IV.2. Corrélation avec la cristallinité

La cristallinité des matériaux graphéniques dopés est un paramètre difficilement quantifiable. Les analyses par spectroscopie Raman permettent néanmoins de tirer quelques tendances générales. L'évolution de la densité de puissance électrique avec l'intensité des bandes de défauts D', T et F est tracée figure V-21. Des droites de tendance ont été insérées par souci de clarté.

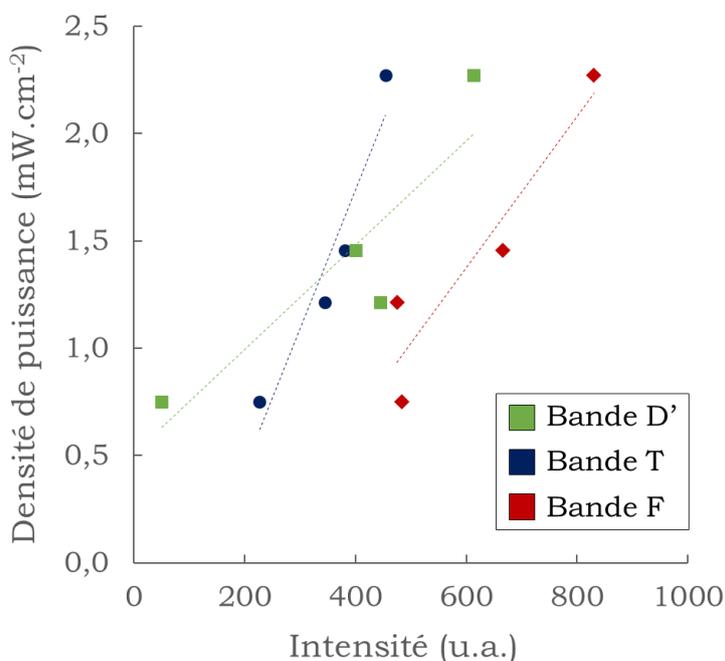


Figure V-21 : Evolution de la densité de puissance maximale avec l'intensité mesurée des bandes de défauts D' (en vert), T (en bleu) et F (en rouge)

L'augmentation des bandes de défauts s'accompagne d'une élévation des performances catalytiques des matériaux préparés. Cette tendance pourrait s'expliquer par une augmentation de la tortuosité des matériaux, les atomes de carbone d'hybridation  $\text{sp}^3$  brisant la linéarité des feuillets de carbone  $\text{sp}^2$  du fait de l'angle de  $109,5^\circ$  entre les atomes, ou par une plus grande réactivité des zones amorphes. Ce résultat était inattendu, notamment du fait de la conductivité électrique très inférieure des phases carbonées amorphes par rapport à celle des phases cristallisées.

Ces observations tendent à se confirmer par l'étude de l'évolution de la densité de puissance débitée par la PEMFC avec l'intensité des bandes G et G', liées à la présence d'atomes de carbone  $\text{sp}^2$  et

d'ordre dans le réseau du graphène. Ces résultats, ainsi que l'évolution de la bande D, sont regroupés figure V-22.

Les densités de puissance maximales sont obtenues pour des intensités de bande G et G' minimales, ce qui tend à confirmer la nécessité d'avoir des zones carbonées défectueuses pour obtenir de bons résultats catalytiques. Cependant, la bande D suit également une évolution descendante, même si celle-ci est attribuée à la présence de défauts dans la structure du graphène, comme des joints de grains ou des liaisons C-H. Il est ainsi possible qu'un certain type de défaut soit favorable à l'ORR, ce qui expliquerait les évolutions opposées entre l'intensité de la bande D et celles des autres bandes de défauts. Jiang *et al.* [10] ont notamment montré dans leurs travaux que les cycles pentagonaux ainsi que les bords de feuillet de type zigzag, du fait de leurs structures électroniques particulières, étaient de bons candidats pour l'ORR.

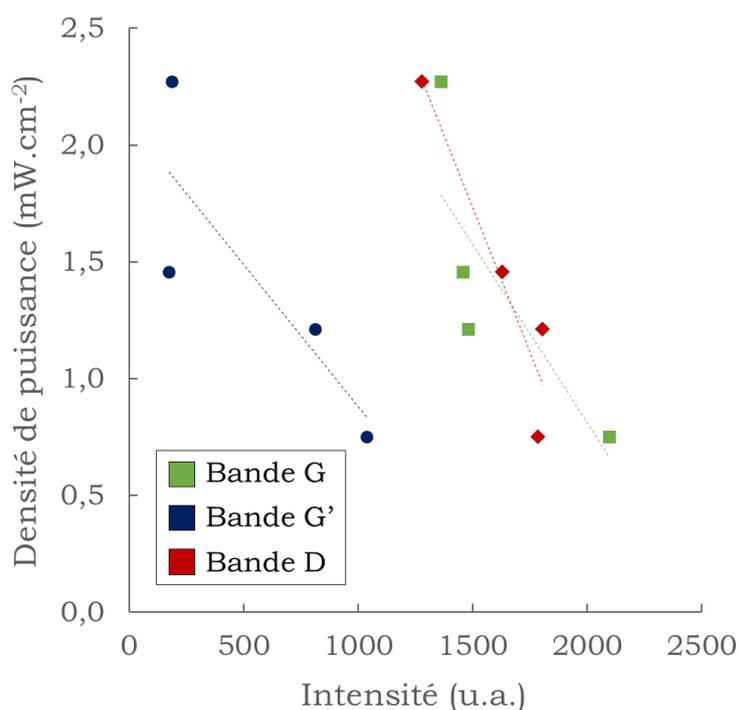


Figure V-22 : Evolution de la densité de puissance avec l'intensité mesurée des bandes de G (en vert), G' (en bleu) et D (en rouge)

Toutes les observations relatées dans cette partie sont à tempérer du fait du caractère peu quantitatif des analyses par spectroscopie Raman réalisées mais donnent néanmoins des résultats intéressants. Ces derniers nécessiteraient une étude approfondie pour être confirmée, notamment par l'utilisation de la spectroscopie Raman sur plusieurs dizaines ou centaines de particules afin de mener une étude statistique.

### IV.3. Corrélation avec la composition chimique

La composition chimique des matériaux élaborés est un élément important à prendre en considération pour les performances électrocatalytiques car elle régit en grande partie la réactivité vis à vis de l'ORR. Afin de lever une possible ambiguïté, le taux d'impuretés, déterminé par ATG, a été tracé en fonction de la densité de puissance afin de s'assurer que les particules métalliques ou les composés du sodium n'intervenaient pas ou très peu dans la réaction de réduction de l'oxygène. Les points tracés sur la figure V-23 ne montrent pas de corrélation entre ces deux grandeurs, confirmant que l'activité catalytique des matériaux élaborés ne provient pas des impuretés.

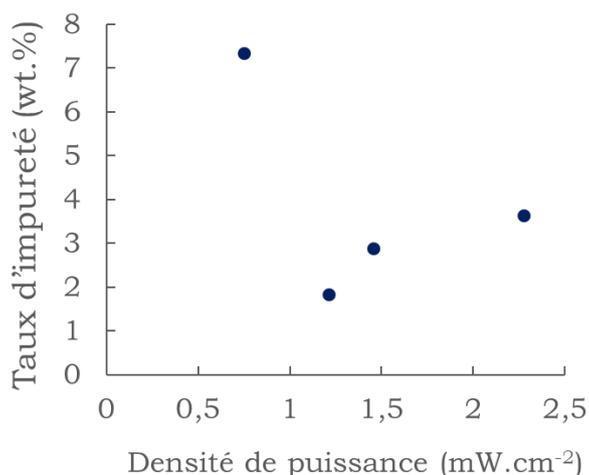


Figure V-23 : Evolution du taux d'impureté déterminé par ATG en fonction de la densité de puissance pour les échantillons N-Gr/CE-P750 – N-Gr/CE-P900

Dans un second temps, les quantités atomiques de carbone, azote et oxygène, mesurées par XPS, ont été tracées en fonction de la densité de puissance figure V-24.

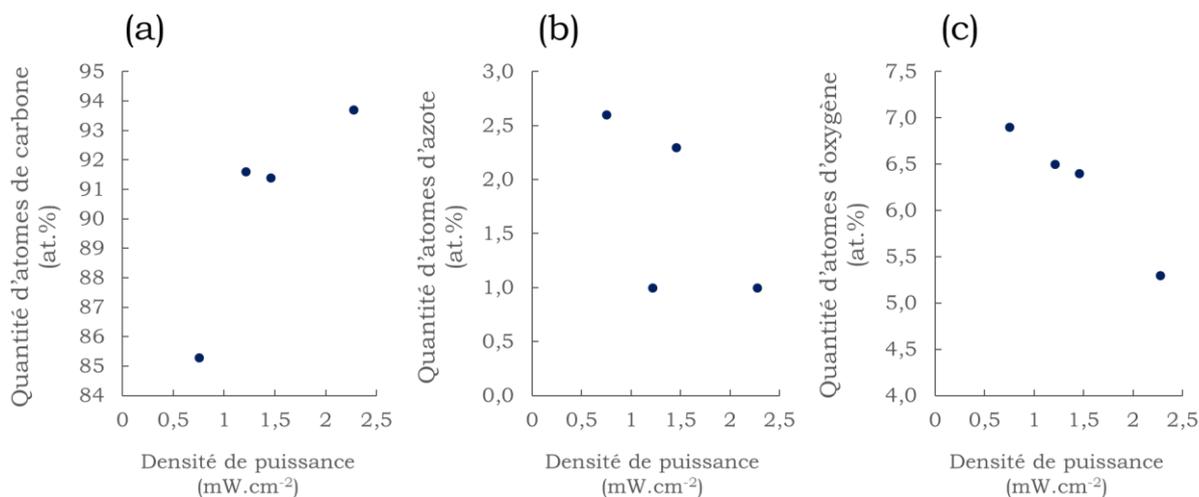


Figure V-24 : Evolution des quantités atomiques de carbone (a), azote (b) et oxygène (c) mesurées par XPS en fonction de la densité de puissance pour les échantillons N-Gr/CE-P750 – N-Gr/CE-P900

La densité de puissance est fortement corrélée à la teneur en atomes d'oxygène dans les échantillons (cf. figure V-24 (c)). Cette observation montre que la présence de groupements oxygénés dans les matériaux élaborés est néfaste à la réaction de réduction de l'oxygène.

La densité de puissance semble également être corrélée à la teneur en atomes de carbone (cf. figure V-24 (a)). Plus la quantité d'atome de carbone augmente plus la puissance débitée par la pile est importante. Ce résultat paraît assez logique comme la quantité d'atomes de carbone est directement liée à la quantité de sites actifs potentiels. De plus, l'oxygène étant le deuxième élément le plus abondant dans les matériaux, les teneurs en atomes de carbone faibles correspondent à des teneurs en atomes d'oxygène élevées.

La quantité d'atomes d'azote ne semble pas avoir d'influence forte sur la densité de puissance débitée (cf. figure V-24 (b)). Dans l'intervalle étudié, il n'apparaît ainsi pas nécessaire d'avoir un taux de dopage élevé pour obtenir de bonnes performances catalytiques. Il est toutefois à noter que la présence d'atomes d'azote est nécessaire à l'apparition des propriétés catalytiques puisque l'échantillon Gr/E-P850 ne contenant pas d'atomes d'azote, présenté dans la partie III.1, ne possédait que de très faibles propriétés de réduction de l'oxygène.

Le suivi des quantités des différentes fonctions azotées présentes dans les échantillons dopés en fonction de la densité de puissance ne révèle pas de corrélation (cf. figure V-25).

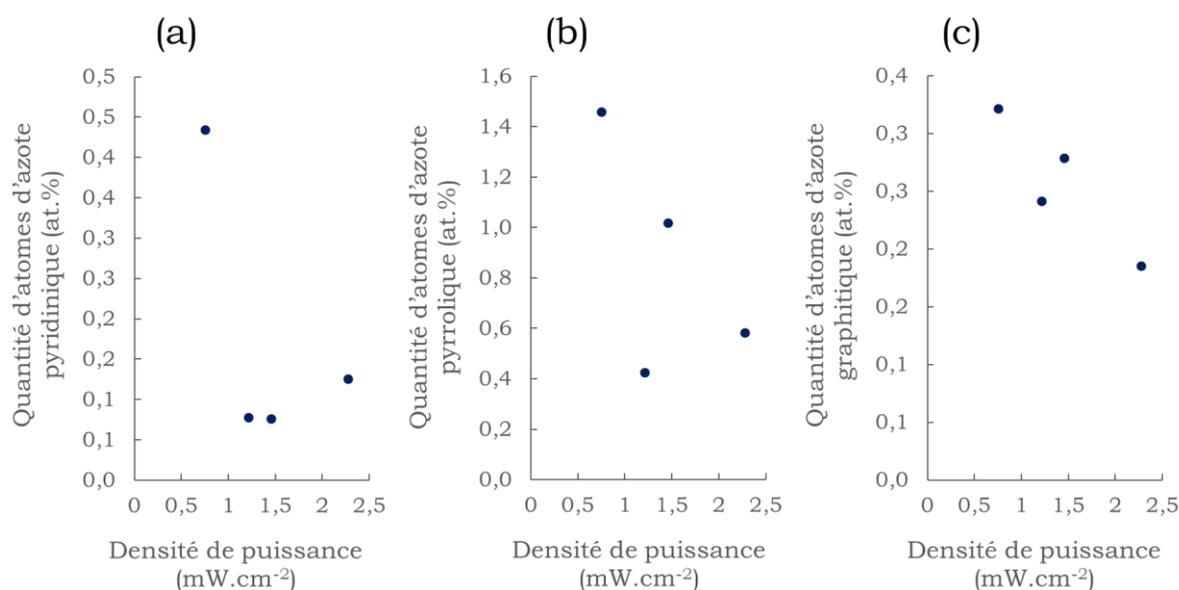


Figure V-25 : Evolution des quantités atomiques de N-Pyridinique (a), N-Pyrrolique (b) et N-Graphitique (c) mesurées par XPS en fonction de la densité de puissance pour les échantillons N-Gr/CE-P750 – N-Gr/CE-P900

## V. Conclusions sur l'activité catalytique des matériaux graphéniques dopés à l'azote

L'étude des propriétés catalytiques des matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote vis-à-vis de l'ORR en milieu acide, a permis de mieux cerner le potentiel de ce type de matériaux. En

l'absence de particules métalliques telles que du fer, du nickel ou encore du platine, les propriétés de catalyse restent assez faibles, de l'ordre de quelques milliwatts par centimètre carré d'électrode. Ces performances restent pour le moment éloignées de celles de catalyseurs commerciaux, ceux-ci étant par ailleurs bien mieux optimisés, les mécanismes de réaction étant mieux compris et le platine restant le catalyseur de référence pour l'ORR. Ces travaux ont néanmoins montré la pertinence d'envisager des catalyseurs sans métaux, capables de catalyser l'ORR par des mécanismes différents.

L'analyse des nombreux échantillons a montré que la modification des conditions de synthèse permettait d'aboutir à l'élaboration de matériaux possédant une large gamme de réactivité pour l'ORR, allant de quelques dixièmes de  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $3,2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Si ces propriétés catalytiques restent pour le moment assez faibles, de nombreuses pistes d'amélioration ont vu le jour. Il a été mis en évidence que la réactivité des échantillons dépendait de plusieurs propriétés telles que leur surface spécifique, leur cristallinité ou encore leur composition chimique.

Certains paramètres semblent se dégager pour fournir des catalyseurs possédant une bonne activité catalytique, comme une surface spécifique élevée, proche de  $2000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , de faibles quantités d'atomes d'oxygène ou encore la présence de défauts dans le réseau graphénique. En s'appuyant sur ces observations, les conditions expérimentales pourraient être adaptées pour optimiser ces paramètres. Certains compromis doivent être trouvés, notamment en termes de conductivité électrique et de cristallinité. Le dopage à l'azote, s'il apparaît comme une condition nécessaire à l'émergence des propriétés catalytiques vis à vis de l'ORR, ne semble pas modifier fondamentalement l'activité des matériaux en fonction de sa quantité. Il n'est cependant pas exclu qu'une quantité nettement plus importante d'atomes d'azote intégrés dans le réseau graphénique pourrait avoir un impact bénéfique sur les propriétés des matériaux.

## Références bibliographiques du chapitre V

- [1] Boudellal, M. *La pile à combustible*. (Dunod, 2012).
- [2] Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B. & Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **56**, 9–35 (2005).
- [3] Barbir, F. *PEM fuel cells: theory and practice*. (Elsevier/Academic Press, 2013).
- [4] Xia, Y. Carbone fonctionnalisé pour une meilleure performance des piles à combustible. (Université de Lorraine, 2014).
- [5] Antoine, O., Bultel, Y. & Durand, R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *J. Electroanal. Chem.* **499**, 85–94 (2001).
- [6] Gloaguen, F., Andolfatto, F., Durand, R. & Ozil, P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. *J. Appl. Electrochem.* **24**, 863–869 (1994).
- [7] Mani, P., Srivastava, R. & Strasser, P. Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. *J. Phys. Chem. C* **112**, 2770–2778 (2008).
- [8] Chatillon, Y. Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustibles de type PEM en empilement. (Université de Lorraine, 2013).
- [9] Byambasuren, U., Jeon, Y., Altansukh, D., Ji, Y. & Shul, Y.-G. The particle size effect of N-doped mesoporous carbons as oxygen reduction reaction catalysts for PEMFC. *Korean J. Chem. Eng.* **33**, 1831–1836 (2016).
- [10] Jiang, Y. *et al.* Significant Contribution of Intrinsic Carbon Defects to Oxygen Reduction Activity. *ACS Catal.* **5**, 6707–6712 (2015).



# Conclusion générale

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de la recherche d'un matériau alternatif au platine, employé en tant que catalyseur dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). L'étude concerne la préparation de matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote, ceux-ci montrant une activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) du fait de leur structure électronique particulière. Ces matériaux ont été élaborés par une méthode peu étudiée dans la littérature, débutant par une réaction solvothermale entre un ou plusieurs solvants organiques et du sodium métallique, suivie d'un traitement thermique de pyrolyse sous flux d'azote à haute température. Les propriétés des matériaux obtenus ainsi que leurs performances électrochimiques ont fait l'objet d'une étude approfondie.

Les mécanismes prenant place lors de la réaction solvothermale entre un ou plusieurs solvants organiques et du sodium, sont généralement peu étudiés dans la littérature. Une description du déroulement de la réaction a pu être proposée, en se focalisant sur la composition de l'atmosphère du réacteur solvothermal pendant la réaction, et sur la caractérisation du composé solvothermal solide.

La composition de l'atmosphère du réacteur solvothermal, étudiée par spectrométrie de masse *in situ*, a permis de suivre les évolutions temporelles des concentrations de différentes molécules. Dans les premiers instants, une forte augmentation de la quantité de dihydrogène trahit le déroulement rapide de la réaction entre la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine (HEP) et le sodium, se terminant en quelques heures. Une élévation des concentrations en méthane, en ammoniac et en dioxyde de carbone a été observée durant les premières heures, attribuée à la dégradation thermique du composé solvothermal, à des réactions de méthanation ou à des réactions entre différentes molécules gazeuses.

L'analyse du produit solide de la réaction solvothermale par diffraction des rayons X a mis en évidence la formation de nombreux composés du sodium, responsables de la conversion de la phase liquide et d'une partie de la phase gazeuse en particules solides récupérables. En parallèle, les caractérisations par spectroscopie Raman ont montré la formation de molécules aromatiques de masses moléculaires élevées avec un nombre important de liaisons conjuguées  $\pi$ , ainsi que d'un réseau carboné  $sp^2$ .

Un mécanisme réactionnel et une description de la structure de l'intermédiaire solvothermal ont ainsi pu être proposés, permettant d'expliquer les différentes observations réalisées et de fournir quelques pistes d'amélioration pour la synthèse.

Le produit solvothermal issu de la réaction entre du cyclohexanol, de l'éthanolamine et du sodium, subit de lourdes modifications lors du traitement thermique de pyrolyse sous flux d'azote, menant à la formation des matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote. L'influence sur ces matériaux des paramètres expérimentaux de cette étape déterminante a été étudiée en détail, menant à une meilleure compréhension des phénomènes en jeu, essentielle pour optimiser la structure du matériau final.

La température de pyrolyse joue un rôle majeur dans le procédé. Sa valeur maximale a été bornée à 900 °C, température à laquelle le rendement final en matériau descend en deçà de 1 wt.%. Les matériaux graphéniques ont été analysés par de nombreuses techniques complémentaires et multi-échelles, permettant d'obtenir une vision globale de leurs propriétés. Plusieurs caractéristiques des échantillons atteignent un optimal pour une température de pyrolyse d'environ 850 °C. C'est notamment le cas de la pureté et de l'homogénéité des matériaux, déterminées par analyse thermogravimétrique, ainsi que de la cristallinité qui, malgré son augmentation jusqu'à 900 °C, se retrouve en compétition avec des phénomènes de dégradations oxydatives aux plus hautes températures étudiées. La structure poreuse s'est révélée être plus développée à l'issue des basses températures de pyrolyse, entre 750 °C et 800 °C, la surface spécifique pouvant atteindre des valeurs de plus de 2200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, bien au-delà de celles généralement reportées dans la littérature. La conductivité électrique des matériaux, étroitement liée à leur cristallinité, est 40 fois plus élevée après une pyrolyse à 875 °C qu'à 800 °C, montrant que des compromis entre les différentes propriétés des matériaux graphéniques doivent être trouvés. Si la quantité d'atomes d'azote insérés dans le réseau graphénique ne semble pas dépendre de la température de pyrolyse, la répartition des atomes au sein des différentes fonctions azotées varie. Il a ainsi été montré qu'un certain contrôle de la quantité de chacune des fonctions azotées d'intérêt pouvait être atteint par une modification de la température de pyrolyse.

L'influence des conditions de la réaction solvothermale, entre HEP et du sodium, sur les matériaux post-pyrolyse a également fait l'objet d'une investigation. Une température de réaction solvothermale élevée apparaît comme ayant un impact bénéfique tant sur le rendement de matière que sur la cristallinité des matériaux graphéniques. Ce résultat pourrait s'expliquer par une modification de l'environnement à l'intérieur du réacteur à la température de 380 °C, par rapport aux températures plus basses : en effet, celle-ci pourrait résulter du passage entre un état sous-critique à supercritique avec l'élévation de la température de réaction, la température critique de HEP ayant été estimée autour de 385 °C.

La pression de réaction solvothermale a montré avoir un impact principalement sur la surface spécifique et la porosité, certaines structures poreuses n'apparaissant qu'à la pression de 100 bar. Les analyses par spectroscopie Raman tendent cependant à montrer qu'une pression plus élevée, de

200 bar, est préférable pour l'obtention de structures carbonées ordonnées, même si son impact reste assez faible.

L'augmentation de la quantité de sodium introduite dans le réacteur solvothérmal par rapport à celle de HEP, passant d'un rapport de 1 à 2, a permis une amélioration des rendements de matière et de la cristallinité des matériaux post-pyrolyse. L'origine sous-jacente de ces observations reste pour le moment mal comprise. De plus, le nombre de phases carbonées constitutives des matériaux graphéniques augmente au fur et à mesure de l'ajout de sodium dans la réaction, donnant lieu à des matériaux plus hétérogènes. Encore une fois, des compromis doivent être trouvés lors de la synthèse des matériaux graphéniques tridimensionnels dopés à l'azote.

L'ensemble des analyses réalisées sur les matériaux post-pyrolyse, ont permis de mettre en évidence certaines évolutions dans leurs propriétés, généralement transférable d'un précurseur solvothérmal à l'autre. Le contrôle de la répartition des fonctions azotées au sein des réseaux graphéniques apparaît possible dans une large gamme, par un choix pertinent des conditions de préparation. La comparaison des observations faites sur les matériaux issus des différents précurseurs solvothermaux, a permis de donner quelques préconisations pour le choix du solvant utilisé conjointement au sodium métallique.

L'activité catalytique des matériaux graphéniques dopés à l'azote vis-à-vis de l'ORR, bien que souvent documentée, fait très rarement l'objet de tests en conditions réelles en PEMFC. Dans ces travaux de thèse, les matériaux élaborés ont été mis sous la forme d'encre, insérés au cœur d'un assemblage membrane électrode puis employés en tant que couche catalytique cathodique, afin de tester leurs performances. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été simulés suivant un modèle de Randles modifié, pour permettre de les exploiter au mieux.

La comparaison entre un matériau graphénique dopé à l'azote et un matériau graphénique non-dopé a mis en évidence le bénéfice apporté par cette modification chimique sur l'activité catalytique pour l'ORR. Des performances catalytiques jusqu'à 60 fois meilleures ont ainsi pu être observées, jusqu'à  $3,2 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Indépendamment du précurseur solvothérmal, les performances électrochimiques sont étroitement liées à la température de pyrolyse. Les températures de pyrolyse faibles, de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , produisent des matériaux aux propriétés bien supérieures à celles des matériaux obtenus à des températures plus élevées. De la même manière, les matériaux issus des réactions solvothermales employant une pression de 100 bar ont montré des résultats supérieurs à ceux issus d'une réaction à plus haute pression.

Des corrélations entre les activités catalytiques des matériaux et d'autres de leurs propriétés ont été proposées. Tout d'abord, les performances électrochimiques pourraient ainsi être liées à la porosité des matériaux, ceux présentant les surfaces spécifiques les plus élevées offrant davantage de sites actifs pour l'ORR. La présence de défauts dans la structure graphénique semble également être un

critère important pour l'amélioration des propriétés catalytiques, leur nature exacte restant indéterminée pour le moment. Enfin, la composition chimique des échantillons joue également un rôle important. En effet, la densité de puissance est fortement corrélée à la teneur en atomes d'oxygène dans les échantillons, ceux-ci ayant un impact négatif sur les réactions de réduction comme l'ORR. Bien que le dopage à l'azote soit nécessaire pour faire émerger les propriétés catalytiques vis-à-vis de l'ORR, sa quantité ne semble pas modifier l'activité des matériaux dans la gamme étudiée.

Plusieurs perspectives peuvent-être dégagées de ces travaux.

Certains paramètres expérimentaux ont montré avoir un impact déterminant sur les propriétés des matériaux graphéniques, sans qu'une raison précise ne soit établie. C'est notamment le cas de la température de réaction solvothermale et, dans une moindre mesure, de la pression de cette même réaction. De plus amples investigations seraient nécessaires pour déterminer si une transition à un état supercritique apparaît bel et bien à haute température, et quelles seraient les implications d'une telle transition. La modification de la structure poreuse avec l'évolution de la pression de réaction solvothermale mériterait également une étude approfondie.

Les propriétés catalytiques vis-à-vis de l'ORR étant très dépendantes de la teneur en atomes d'oxygène dans les matériaux, la mise au point d'un procédé permettant sa diminution pourrait mener à une amélioration significative des performances électrochimiques. L'utilisation d'un post-traitement de recuit à 1000 °C sous-vide a été testée. Cependant, bien que la quantité d'atomes d'oxygène ait été fortement réduite, il en a été de même pour la quantité d'atomes d'azote. Des traitements chimiques de réduction des fonctions oxygénées, utilisant par exemple un procédé de réduction par l'ammoniaque à basse température – similaire dans son principe à la réduction de l'oxyde de graphène par l'hydrazine – pourraient donner de meilleurs résultats.

Une étude quantitative de la cristallinité des matériaux graphéniques serait un réel atout pour mieux comprendre son impact sur les propriétés catalytiques. L'analyse automatisée de plusieurs centaines de particules graphéniques par spectroscopie Raman serait un pas décisif dans cette direction.

La nature des réactifs initiaux a joué un rôle important sur les propriétés des matériaux graphéniques finaux, notamment sur la répartition des fonctions azotées. De nouvelles synthèses, employant des molécules différentes, ont été envisagées pour étudier l'impact de celles-ci sur la quantité d'atomes d'azote insérés et sur la nature des fonctions azotées. Deux molécules présentent un intérêt particulier : (i) la 1-(2-hydroxyéthyl)pipérazine, possédant une structure similaire à HEP mais comportant un atome d'azote supplémentaire ; (ii) la sérine, un acide aminé comportant une fonction alcool ainsi qu'une amine. Bien que la structure de cette dernière soit très différente de celles des autres réactifs employés jusqu'à présent, la sérine pourrait permettre de faire un premier pas vers l'utilisation de réactifs biosourcés.

Les résultats en pile, bien que prometteurs, ont été obtenus avec une technique de préparation des assemblages membrane électrodes découlant de l'expérience encore modeste du LRGP en la matière. Ainsi, la préparation des assemblages constitue un point important d'optimisation sur plusieurs aspects : (i) amélioration du procédé de dépôt de l'encre afin de rendre la couche catalytique la plus homogène possible, (ii) optimisation de la quantité de solution de Nafion lors de la préparation de l'assemblage, (iii) conditions de température et de pression pour la réalisation des AME. De telles optimisations pourraient permettre une forte amélioration des performances et de la stabilité des AME.

Les matériaux carbonés sont souvent décrits comme pouvant réduire le dioxygène en un intermédiaire, le peroxyde d'hydrogène (avec 2 électrons), nettement plus stable qu'au voisinage d'une surface de platine, et dont la réduction en eau - au prix de 2 autres électrons - peut être assez lente. La production de ce peroxyde soulève d'importants problèmes de dégradation de la membrane et du catalyseur de la pile : en vue d'un possible développement de notre catalyseur, il convient de vérifier, au moyen par exemple d'une électrode à disque tournant (RDE), ou mieux, d'une électrode à disque et anneau (RRDE), que la réduction du dioxygène implique 4 électrons et non 2. Une étude de la réduction d'oxygène dissous en milieu acide devrait être menée avec de telles électrodes.



# Annexes

## Annexe 1 : méthode de déconvolution des spectres Raman et XPS

La déconvolution des spectres Raman et XPS est réalisée sur Excel, chaque contribution prenant la forme d'une gaussienne à laquelle peut être ajouté un caractère lorentzien, plus ou moins marqué, selon l'équation suivante :

$$y = \varepsilon \times \left[ \frac{-I_L}{\left(1 + \frac{x-P}{L_L/2}\right)^2} \right] + (1 - \varepsilon) \times \left[ -I_G \times \exp\left(\left[\frac{-1}{L_G}\right](x-P)^2\right) \right]$$

Avec :

$\varepsilon$  la proportion de caractère lorentzien

$I_L$  et  $I_G$  les intensités des contributions lorentzienne et gaussienne respectivement

$L_L$  et  $L_G$  les largeurs des contributions lorentzienne et gaussienne respectivement

$P$  la position du centre du pic déconvolué sur l'axe des abscisses

Une fois le nombre de contribution choisi et les paramètres de l'équation grossièrement ajustés aux mesures expérimentales, la fonction solver d'Excel est lancée, en plusieurs étapes décrites ci-après, en tâchant de minimiser la somme des écarts absolus entre les intensités des points expérimentaux et calculés. A chaque étape, le résultat des optimisations est vérifié avant de poursuivre. La procédure d'optimisation suit l'ordre suivant :

1. Optimisation des pics principaux : pour la spectroscopie Raman, il s'agit généralement des bandes D, G et G' ; pour les mesures XPS sur le pic de l'azote il s'agit généralement de la fonction N-pyrrolique.
2. Optimisation des pics de plus faibles intensités, directement adjacents au(x) pic(s) principal(aux). Les paramètres du(des) pic(s) principal(aux) sont conservés et ne sont pas modifiés lors de cette étape.
3. Poursuite de l'étape 2. en prenant les pics encore non traités.
4. Optimisation des intensités et des largeurs de tous les pics en même temps, permettant un dernier ajustement. La position des pics n'est pas modifiée lors de cette étape.

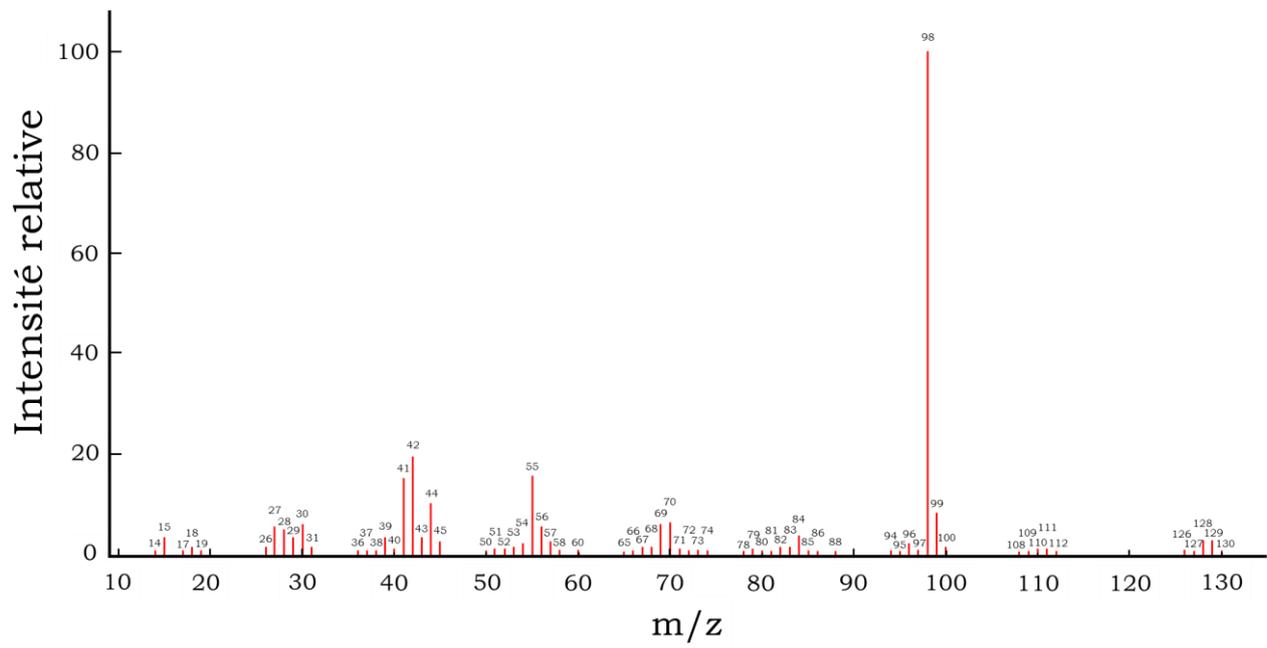
Note : le paramètre  $\varepsilon$  n'est pas optimisé, il est choisi manuellement et reste le même pour toutes les déconvolutions provenant d'une technique de caractérisation, cela afin d'assurer des déconvolutions comparables.

Des exemples de tableaux utilisés pour la procédure de déconvolution sont présentés ci-après :

|              |                | N-Pyridinique | N-Aminique | N-Pyrrolique | N-Graphitique | N-Oxyde | Résidu total |
|--------------|----------------|---------------|------------|--------------|---------------|---------|--------------|
| Lorentzienne | I <sub>L</sub> | 0,00          | 0,00       | 0,00         | 0,00          | 0,00    | 1173,10      |
|              | L <sub>L</sub> | 1,00          | 1,00       | 1,00         | 1,00          | 1,00    |              |
| Gaussienne   | I <sub>G</sub> | 36,46         | 70,73      | 153,14       | 40,53         | 14,24   |              |
|              | L <sub>G</sub> | 0,22          | 0,30       | 0,36         | 1,29          | 0,11    |              |
|              | P              | 398,0         | 399,2      | 400,1        | 401,4         | 402,7   |              |
|              | $\varepsilon$  | 0,00          | 0,00       | 0,00         | 0,00          | 0,00    |              |

|              |                | Bande T | Bande D | Bande F | Bande G | Bande D' | Bande G* | Bande G' 3DA | Bande G' 2D | Bande G' 3DB | Bande D+G | Bande G* | Résidu total |
|--------------|----------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|--------------|-------------|--------------|-----------|----------|--------------|
| Lorentzienne | I <sub>L</sub> | 0,00    | 1236,68 | 0,00    | 794,09  | 0,00     | 0,00     | 0,00         | 0,00        | 0,00         | 0,00      | 0,00     | 96038,02     |
|              | L <sub>L</sub> | 1       | 120     | 1       | 38      | 1        | 1        | 1            | 1           | 1            | 1         | 1        |              |
| Gaussienne   | I <sub>G</sub> | 232,06  | 2258,29 | 552,41  | 2582,06 | 337,60   | 62,79    | 0,00         | 243,88      | 0,00         | 205,08    | 88,34    |              |
|              | L <sub>G</sub> | 15989   | 13411   | 3351    | 3849    | 419      | 30000    | 1            | 19349       | 1            | 11405     | 25000    |              |
|              | P              | 1164,8  | 1355,0  | 1500,6  | 1594,5  | 1619,5   | 2498,2   | 2626,9       | 2714,6      | 2703,2       | 2923,8    | 3106,5   |              |
|              | $\varepsilon$  | 0,00    | 0,50    | 0,00    | 0,50    | 0,00     | 0,00     | 0,00         | 0,00        | 0,00         | 0,00      | 0,00     |              |

## Annexe 2 : spectre de masse de référence pour la molécule HEP











## Résumé

Le stockage de l'énergie sous la forme de dihydrogène suscite un intérêt grandissant dans la communauté scientifique et les industries du secteur de l'énergie et du transport. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent de convertir ce gaz en électricité sans rejets nocifs, à des températures peu élevées. Les catalyseurs actuels sont majoritairement constitués de nanoparticules de platine, déposées sur un matériau carboné microporeux. Or, ce métal noble est source de problèmes environnementaux et sociétaux, et son approvisionnement est soumis à des tensions et aléas géopolitiques. Ces travaux de thèse explorent la possibilité d'utiliser des matériaux alternatifs sans métaux.

Largement étudiés dans la littérature, les matériaux carbonés dopés à l'azote possèdent une activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR), celle-ci étant la plus limitante dans les PEMFC. Une méthode d'élaboration s'appuyant sur une réaction solvothermale entre un alcool et du sodium, suivie d'un traitement de pyrolyse, a été mise au point, permettant l'obtention de matériaux graphéniques dopés, présentant un fort caractère tridimensionnel et une porosité très développée.

L'étude de la réaction solvothermale entre la 1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine et le sodium a permis de donner une description du déroulement de la réaction, en se focalisant sur la composition de l'atmosphère du réacteur solvothermal pendant la réaction, et sur la caractérisation du composé solvothermal solide. De plus, l'influence des conditions de pyrolyse sur le matériau final a été suivie à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires et multi-échelles, permettant d'élaborer des matériaux de bonne qualité structurale et de surface spécifique élevée. L'activité catalytique des matériaux graphéniques dopés a été prouvée dans une PEMFC. Des densités de puissance électrique supérieures à  $3 \text{ mW.cm}^{-2}$  ont ainsi été atteintes. Plusieurs paramètres contribuant à l'amélioration de l'activité catalytique vis-à-vis de l'ORR ont été identifiés, permettant de mieux cibler les aspects futurs sur lesquels progresser.

**Mots-clés** : pile à combustible, matériaux graphéniques, dopage à l'azote, réaction solvothermale, pyrolyse, électroréduction de l'oxygène

## Abstract

The storage of energy in the form of dihydrogen is attracting growing interest in the scientific community as well as in the energy and transport industries. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) convert this gas into electricity without harmful emission, at relatively low temperatures. Nowadays, catalysts are mainly made up of platinum nanoparticles, deposited on a microporous carbon material. However, this noble metal is a source of environmental and societal problems, and its supply is subject to geopolitical tensions and vagaries. This thesis work explores the possibility of using alternative materials without metals.

Widely studied in the literature, carbon materials doped with nitrogen atoms have a catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR), this reaction being the most limiting in PEMFCs. An elaboration method based on a solvothermal reaction between an alcohol and sodium, followed by a pyrolysis treatment, has been developed, yielding N-doped graphenic materials with a pronounced three-dimensional aspect and a very developed porosity.

The study of the solvothermal reaction between 1-(2-hydroxyethyl)piperidine and sodium allowed to give a description of the reaction mechanism, by focusing on the analysis of the atmosphere composition within the solvothermal reactor during the reaction, and on the characterization of the solid solvothermal product. In addition, the influence of the pyrolysis conditions on the final material was studied using complementary and multi-scale characterization techniques, permitting to elaborate materials with good structural qualities and high specific surfaces. The catalytic activity of doped graphenic materials has been proven inside a PEMFC. Electrical power densities greater than  $3 \text{ mW.cm}^{-2}$  have been reached. Several parameters contributing to the improvement of the catalytic activity towards the ORR were identified, allowing to better target the future aspects on which to progress.

**Keywords**: fuel cell, graphenic materials, nitrogen doping, solvothermal reaction, pyrolysis, electroreduction of oxygen