

L'électrocatalyse au cœur des piles à combustible

L'électrocatalyse se retrouve au centre de l'actualité puisque largement impliquée dans les dispositifs de stockage et de conversion de l'énergie via le vecteur hydrogène (H₂) notamment. Faisant suite aux accords de Paris sur le climat (COP 21) et aux rapports alarmants du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) [1] (entre autres) rendant compte de l'urgence d'abandonner les énergies fossiles, le gouvernement a proposé en 2020 un vaste plan de relance pour le développement du dihydrogène décarboné en France. Idéalement, le dihydrogène devrait être produit par électrolyse de l'eau au moyen de sources d'énergie renouvelables (solaire ou éolien) au sein d'un électrolyseur, puis stocké pour pouvoir être restitué et converti en électricité en fonction de la demande dans une pile à combustible. Dans ces deux dispositifs, le platine est l'électrocatalyseur de choix. Mais qu'est-ce qu'un électrocatalyseur ?

L'électrocatalyse : principes généraux

Un catalyseur est défini comme une substance permettant d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique et éventuellement d'orienter sa sélectivité sans être consommé. Thermodynamiquement, cela revient à diminuer l'énergie d'activation requise pour qu'une réaction donnée puisse se faire. Cette définition peut être extrapolée à l'électrocatalyse en considérant qu'un électrocatalyseur est un matériau qui va influencer la cinétique d'une réaction électrochimique sans être altéré. Une cinétique plus rapide se traduit par un courant faradique plus élevé. L'effet électrocatalytique se manifeste par une diminution de la surtension, qui est définie par la différence de potentiel par rapport à un état de référence pour atteindre une densité de courant donnée. En d'autres termes, on peut dire que faible surtension est synonyme de forte activité et réciproquement, forte surtension de faible activité. L'énergie d'activation d'une réaction électrochimique est relative au potentiel auquel cette réaction se produit et l'électrocatalyseur pourra donc modifier le potentiel auquel les réactions d'oxydation ou de réduction ont lieu. Par analogie avec la catalyse homogène, l'électrocatalyse homogène fait intervenir un électrocatalyseur dans la même phase que les réactifs. Par exemple, des complexes solubles dans l'eau peuvent catalyser des réactions électrochimiques mais l'essentiel des applications en électrocatalyse concerne l'électrocatalyse hétérogène. Dans ce cas, la surface du matériau d'électrode interagit avec certaines espèces via des étapes d'adsorption/désorption pour faciliter le transfert électronique. L'électrode elle-même peut être un catalyseur pour la réaction électrochimique en se définissant comme une source d'électrons (cas des réactions de réduction) ou un accepteur d'électrons (cas des réactions d'oxydation). Il convient de noter que l'électrode peut également être composée d'un matériau conducteur électronique qui va servir de support d'un électrocatalyseur déposé sous forme d'encre formulée à partir de poudre.

La compréhension de la réactivité des surfaces métalliques a connu de grands progrès au cours des trois dernières décennies. Un exemple frappant est la théorie de la bande *d* développée par Hammer et Nørskov [2], qui repose sur le fait que les états électroniques de l'ensemble de la bande de valence sont responsables de la réactivité de la surface. Pour les métaux de transition et les métaux nobles, la contribution des états *sp* est prédominante mais, leur importance étant relativement constante, la variation de l'énergie d'interaction entre la surface et un adsorbat dépend alors principalement du centre de la bande *d* (ϵ_d) et de son taux de remplissage. Un corollaire important de cette théorie est que, pour un métal et un adsorbat donné, la position du centre de la bande *d* va déterminer l'énergie de liaison de l'adsorbat. L'activité catalytique adopte un

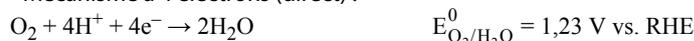
profil en forme de volcan sur différents métaux lorsque la réaction considérée suit le même chemin réactionnel et elle est maximale pour l'un d'entre eux [3]. C'est l'illustration du principe de Sabatier [4], prix Nobel de chimie en 1912, qui postule que les interactions entre la meilleure surface catalytique et l'adsorbat considéré sont équilibrées, c'est-à-dire ni trop faibles ni trop fortes. Ces nouvelles connaissances théoriques, associées à des techniques expérimentales en progrès constant, ont permis l'émergence d'une catalyse hétérogène où la conception des électrocatalyseurs se fait en fonction des propriétés souhaitées (activité, sélectivité ou stabilité du catalyseur en conditions réactionnelles). Ce propos sera illustré au travers de l'exemple de réaction de réduction du dioxygène.

L'électrocatalyse illustrée par la réaction de réduction du dioxygène sur platine dans une pile à combustible

La réaction de réduction de O₂, cinétiquement lente, est la pierre angulaire de nombreux dispositifs de stockage et conversion de l'énergie comme les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, les batteries lithium-air ou sodium-air [5]. Les interactions métal | oxygène sont également à l'origine de la forte surtension de dégagement de dioxygène rencontrée dans les électrolyseurs de l'eau.

Il est couramment admis que deux mécanismes de réduction de l'O₂ existent en milieu acide :

- Mécanisme à 4 électrons (direct) :



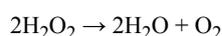
- Mécanisme à 2 électrons (indirect) conduisant à la formation de peroxyde H₂O₂ :



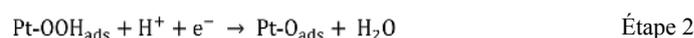
Suivi de :



Ou



Il est toutefois reporté que le chemin direct à 4 électrons est privilégié sur le platine compte tenu des très faibles quantités de H₂O₂ détectées. Il se décompose en 4 étapes, chacune faisant intervenir 1 électron :



Les étapes 1 et 4 sont des étapes décisives car elles sont caractérisées par des variations d'énergie libre positive (même si au global l'énergie libre de la réaction diminue). Beaucoup d'efforts ont donc été déployés pour abaisser l'énergie d'adsorption des intermédiaires réactionnels OOH_{ads} et OH_{ads}.

Les travaux de Stamenkovic et Markovic sont pionniers dans le domaine. Ces auteurs ont montré en effet qu'il est possible d'augmenter la vitesse de réduction de O₂ d'un facteur 2 à 3 en abaissant, de 0,2 à 0,3 eV, l'énergie d'adsorption des intermédiaires réactionnels (OOH_{ads}, O_{ads} et OH_{ads}) sur Pt [4]. La modulation des propriétés de chimisorption du Pt telle qu'illustrée sur la courbe en

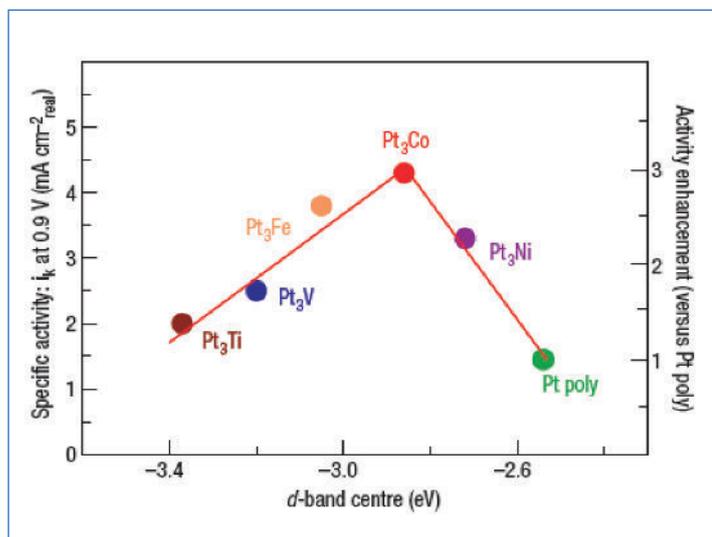


Figure 1 - Courbe en forme de volcan montrant l'activité spécifique (normalisée par rapport à la surface électrochimiquement active) du Pt et d'alliages bimétalliques à base de Pt pour la réaction de réduction du dioxygène en fonction de la position du centre de la bande d du Pt. (Figure extraite de [5d]).

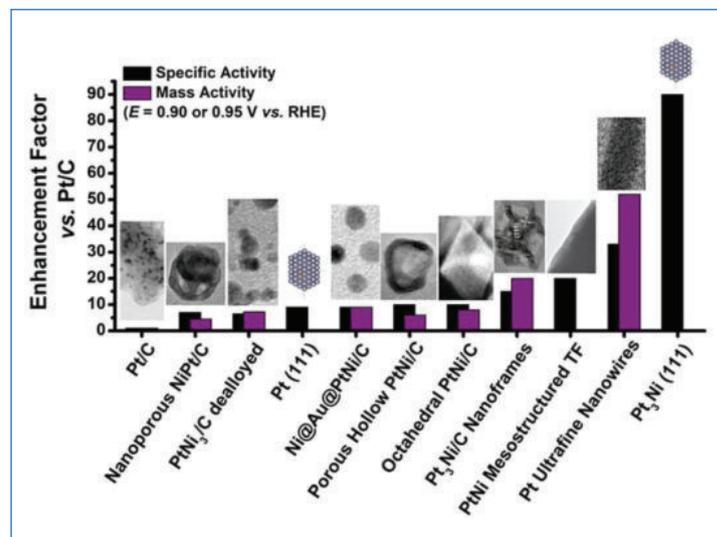


Figure 2 - Comparaison des activités spécifiques et massiques de différents électrocatalyseurs nanostructurés à base de platine (alliages, nanoparticules cœur/coquille, creuses, à formes contrôlées...) pour la réaction de réduction du dioxygène, réaction cathodique dans une pile à combustible. (Figure extraite de [7]).

forme de volcan présentée en figure 1 est possible grâce à des alliages Pt-M (M = Fe, Co, Ni, Cu). La présence d'un métal de transition 3d induit un double effet : un effet « ligand » et un effet géométrique, qui rendent tous deux défavorable l'adsorption d'espèces oxygénées de type O_{ads}/OH_{ads} et permettent d'augmenter le nombre de sites catalytiques disponibles pour l'adsorption des molécules de dioxygène [6]. De plus, les alliages à base de Pt sont également intéressants si l'on considère le problème de la ressource en platine, une partie des atomes de Pt étant remplacée par un élément abondant sur la croûte terrestre.

Ces dernières années, les recherches se sont focalisées sur une utilisation optimale du Pt ou des alliages à base de Pt en architecturant la matière à l'échelle nanométrique. Ainsi, des structures cœurs/coquilles (coquilles à base de Pt entourant un cœur métallique non noble), des nanoparticules de Pt creuses, des nanoparticules en forme d'octaèdres exposant des facettes (111) se révèlent extrêmement prometteuses à la fois en termes d'activité massique (normalisée par rapport à la masse de Pt) et d'activité spécifique (normalisée par rapport à la surface électrochimiquement active) [7]. La figure 2 propose un état de l'art des électrocatalyseurs à base de PtNi les plus prometteurs dans la littérature. Les mesures de l'activité pour la réaction de réduction de l'O₂ ont été réalisées sur électrode à disque tournant en milieu électrolytique liquide. Concrètement, une encre est formulée à partir d'électrocatalyseurs sous forme de poudre mélangée à de l'eau et un conducteur protonique. Une quantité d'encre contrôlée est déposée sur un embout en carbone vitreux pour les mesures électrochimiques. Des méthodes électrochimiques telles que l'adsorption d'une monocouche de CO suivie de son oxydation en CO₂ permettent de quantifier la surface électrochimiquement active et ainsi de normaliser les courants pour une comparaison fiable de l'activité des différents matériaux.

De la figure 2 se dégagent deux familles d'électrocatalyseurs actifs pour la réaction de réduction de O₂, la famille des matériaux structurellement ordonnés dans laquelle on retrouve les octaèdres, les « nanoframes » (des octaèdres creux pour optimiser la quantité de Pt) qui exhibent des facettes (111). Ultérieurement, la surface modèle, un

monocristal Pt₃Ni (111) présente une activité spécifique très élevée liée à l'absence d'atomes de faible coordination (inhérents à l'échelle nano et contribuant à diminuer l'activité car adsorbant fortement les intermédiaires réactionnels). La seconde famille est caractérisée par des matériaux présentant des défauts structuraux qui se sont révélés fortement réactifs en électrocatalyse [8]. Ainsi, des particules poreuses, ou désallées (ayant subi un lavage acide pour dissoudre une partie du nickel) ou des architectures type « nanowires » sont très actives car riches en défauts structuraux type joints de grain, lacunes, sites concaves, etc. Ces électrocatalyseurs ont également démontré leur intérêt pour des réactions d'oxydation d'alcool qui peuvent être impliquées à l'anode des piles à oxydation directe d'éthanol ou de méthanol [9]. Reste maintenant à relever le défi de la stabilité dans les conditions agressives d'une pile à combustible (milieu fortement acide et oxydant)...

[1] Sixième rapport d'évaluation du GIEC (AR6), 2021-2022.

[2] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Nature*, **1995**, 376, p. 238-240; B. Hammer, J.K. Nørskov, *Surf. Sci.*, **1995**, 343, p. 211-220.

[3] J.K. Nørskov et al., *J. Catal.*, **2002**, 209, p. 275-278.

[4] P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, C. Béranger, Paris, **1920**.

[5] a) V. Stamenkovic et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 2897-2901; b) V.R. Stamenkovic et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 8813-19; c) V.R. Stamenkovic et al., *Science*, **2007**, 315, p. 493-497; d) V.R. Stamenkovic et al., *Nature Mater.*, **2007**, 6, p. 241-247.

[6] M. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, p. 2819-22; J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, 156801/156801, 156801/156804; T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 5512-16.

[7] T. Asset et al., *ChemPhysChem*, **2018**, 19, p. 1552-67.

[8] R. Chattot et al., *Nat. Mater.*, **2018**, 17, p. 827-833.

[9] O. Le Bacq et al., *ChemCatChem*, **2017**, 9, p. 2324-38.

Pour aller plus loin :

- B. Méténier, *Demain l'énergie*, Paroles de chercheurs, Arc Energies, PUG, **2015**.

- *Handbook of Fuel Cells*, Wiley Online Library, DOI: 10.1002/9780470974001.

Cette fiche a été réalisée par **Laetitia DUBAU**, directrice de recherche au CNRS, LEPMI, Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Université Savoie Mont Blanc (laetitia.dubau@grenoble-inp.fr).

Les fiches « Catalyse » sont coordonnées par Franck LAUNAY (franck.launay@sorbonne-universite.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimie.org.