



Ircelyon

INSTITUT DE RECHERCHES
SUR LA CATALYSE
ET L'ENVIRONNEMENT

oxydation
de
hydrocarbures

Jesús González-Cobos, Antoinette Boreave, Rohib
Rohib, Anthony Vivien, Chloé Thieuleux, Laurent
Veyre, Essyllt Louarn, Valérie Meille, Mathieu
Prévot, Philippe Vernoux

PLAN de l'exposé

- Introduction
- Etats de l'art : électro-oxidation de l'isopropanol (IPA)
- Objectifs
- Montage expérimental
- Résultats PtRu/C, Etat de l'Art
- Synthèse de catalyseurs à base de Pt/C
- Résultats électrocatalytiques
 - PtC et PtRu commerciaux
 - Mesure de la sélectivité
- Conclusions et Perspectives

INTRODUCTION

H₂ , vecteur d'énergie:

- Alternative aux énergies fossiles
- Densité énergétique gravimétrique élevée (33,3 kWh/kg), inversement **basse densité d'énergie volumique**
- Respectueux de l'environnement (sources renouvelables)
- **Stockage, manipulation et transport, compliqué**



Une solution Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)

- Liquide stable à haute température
- Sûr
- Propre
- non-toxique
- Recyclable
- **Haute densité d'énergie volumique**
- **Stockage et transport facilité (utilisation des infrastructures existantes)**
- Valorisation des produits possible



E.g., Dibenzyltoluene (H0-DBT) / Perhydro dibenzyltoluene (H18-DBT)*



INTRODUCTION

LOHC : H0-DBT / H18-DBT

- Capable de transférer l'Hydrogène*
- 6,2% en poids de H₂ stocké *
- Produit en grande quantité (liquide de refroidissement)
- Facilité de stockage de H₂ et de transport
- Stable à haute température (max 390°C)
- Valorisation des produits possible



Couplage⁺ de la réaction de transfert de l'hydrogène (THR) avec une pile à combustible à isopropanol direct (DIFC)

- Augmenter l'efficacité énergétique (enthalpies contre balancées)⁺
- **Eviter le stockage de l'hydrogène⁺ moléculaire**



Restitution de H₂ pour la production d'énergie.



ANR SAFHYR

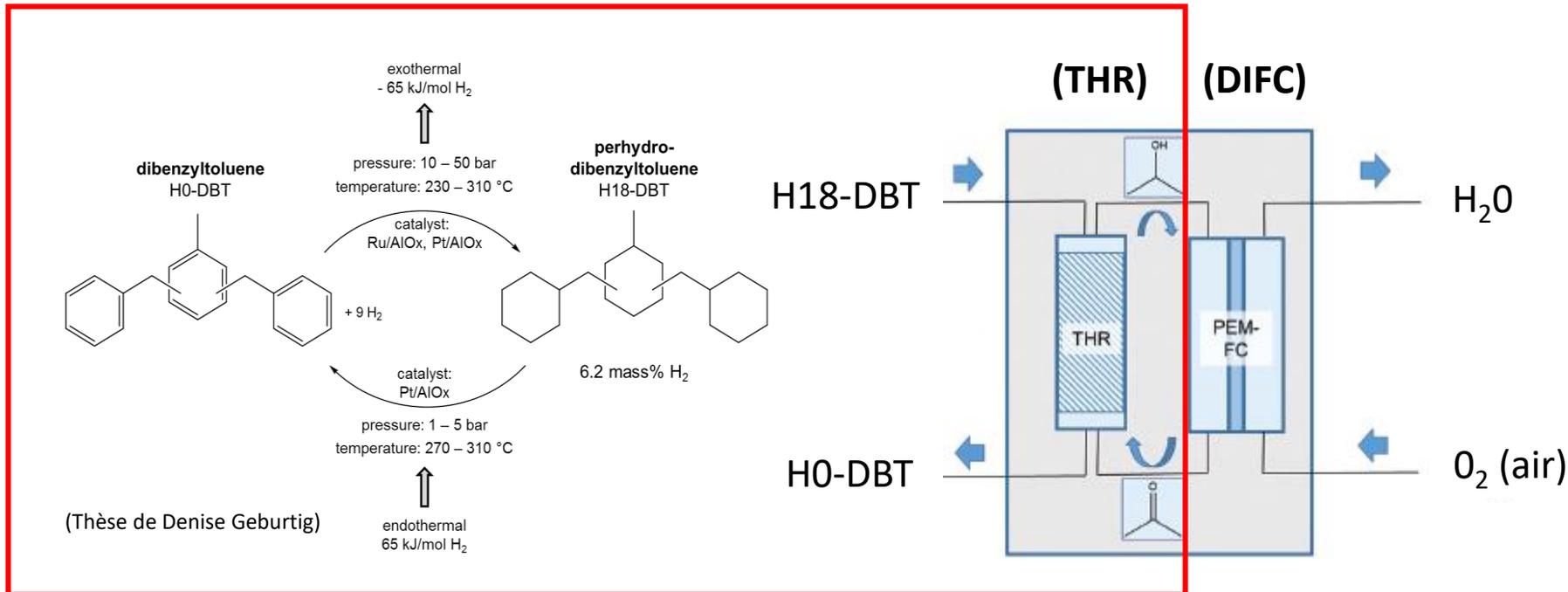
*D. Geburtig et Al, IJHE, Volume 41, Issue 2, 12 January 2016, Pages 1010-1017

⁺Sievi, G. et al., Energy Environ. Sci., 2019, 12, 2305

INTRODUCTION

Utilisation d'un liquide organique pour transporter l'H₂ → restitution de l'H₂ pour produire de l'énergie

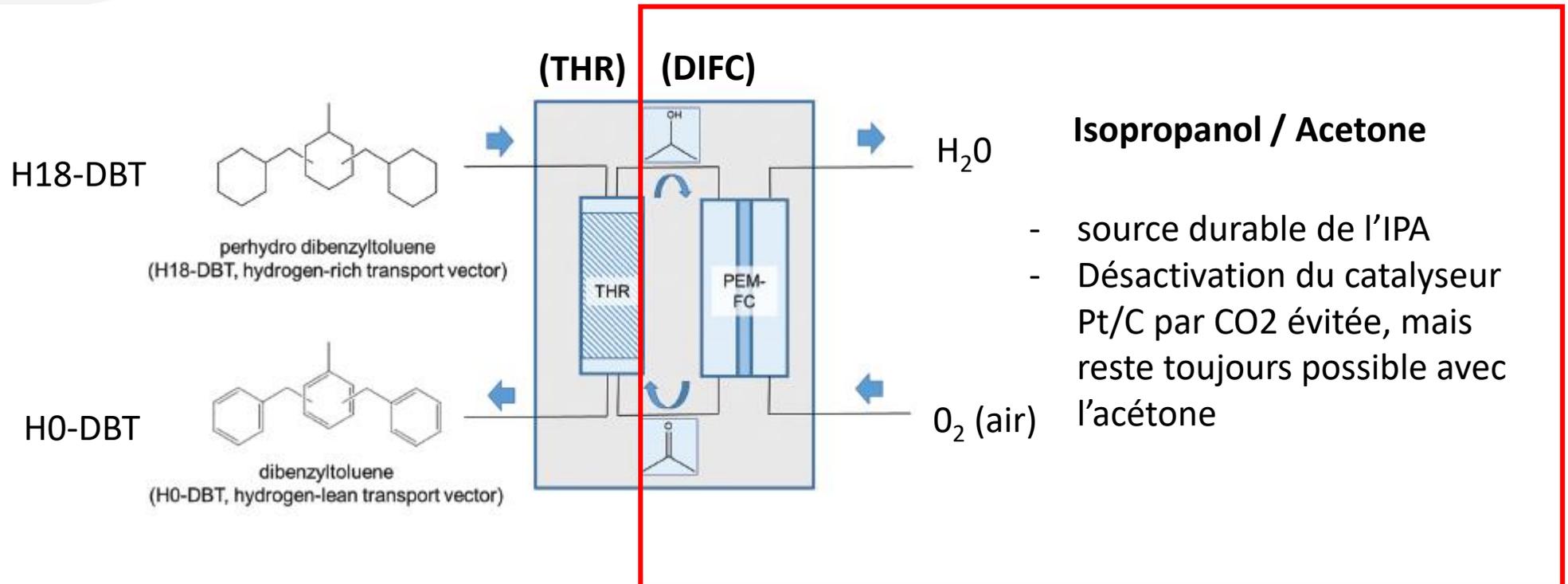
Couplage de la réaction de transfert de l'hydrogène (THR) avec une pile à combustible à isopropanol direct (DIFC)



INTRODUCTION

Utilisation d'un liquide organique pour transporter l'H₂ → restitution de l'H₂ pour produire de l'énergie

Couplage de la réaction de transfert de l'hydrogène (THR) avec une pile à combustible à isopropanol direct (DIFC)



INTRODUCTION

Isopropanol (IPA) vs. autres fuels organiques

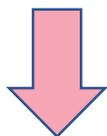
Pile à Combustible	Potentiel standard de la pile (V) / SCE	Réaction à l'anode
Hydrogène	1,23	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Isopropanol direct	1,07	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Ethanol direct	1,15	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$
Méthanol direct	1,21	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$
Acide formique direct	1,45	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

(Réaction à la cathode: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$)

INTRODUCTION

Isopropanol (IPA) vs. autres fuels organiques

Pile à Combustible	Potentiel standard de la pile (V) / SCE	Réaction à l'anode
Hydrogène	1,23	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Isopropanol direct	1,07	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Ethanol direct	1,15	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$
Méthanol direct	1,21	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$
Acide formique direct	1,45	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$



Son potentiel standard plus bas ne l'avantage pas

(Réaction à la cathode: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$)

INTRODUCTION

Isopropanol (IPA) vs. autres fuels organiques

Pile à Combustible	Potentiel standard de la pile (V) / SCE	Réaction à l'anode
Hydrogène	1,23	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Isopropanol direct	1,07	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Ethanol direct	1,15	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$
Méthanol direct	1,21	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$
Acide formique direct	1,45	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Son potentiel standard plus bas ne l'avantage pas

Production d'acétone à la place de CO_2 à l'anode

pas de CO adsorbé sur le catalyseur

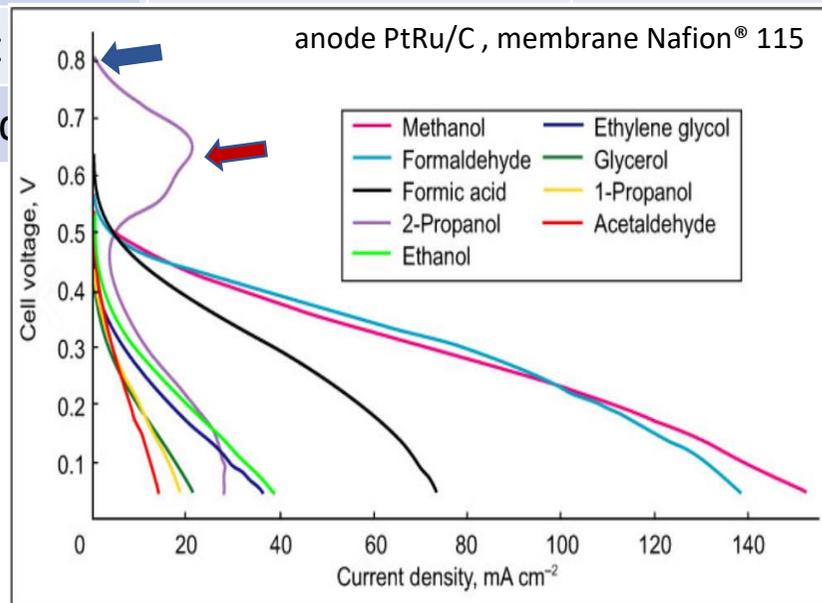
(Réaction à la cathode: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$)

INTRODUCTION

OCV* (50°C)

Isopropanol (IPA) vs. autres fuels organiques

Pile à Combustible	Potentiel standard de la pile (V) / SCE	Réaction à l'anode	OCV (à 50°C) (V)
Hydrogène	1,23	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	-
Isopropanol direct	1,07	$C_3H_8O \rightarrow C_3H_6O + 2 H^+ + 2 e^-$	0,81
Ethanol direct	1,15	$C_2H_6O + H_2O \rightarrow CO_2 + 8 H^+ + 8 e^-$	0,53
Méthanol direct		$CH_3OH \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$	0,58
Acide formique direct		$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	0,64



OCV le plus haut à 50°C

- Instabilité en dessous de 0,6 V.
- Reste le moins performant

INTRODUCTION

Isopropanol (IPA) vs. autres fuels organiques

Pile à Combustible	Potentiel standard de la pile (V) / SCE	Réaction à l'anode	OCV* (50°C) (V)
Hydrogène	1,23	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	-
Isopropanol direct	1,07	$C_3H_8O \rightarrow C_3H_6O + 2 H^+ + 2 e^-$	0,81
Ethanol direct	1,15	$C_2H_6O + H_2O \rightarrow CO_2 + 8 H^+ + 8 e^-$	0,53
Méthanol direct	1,21	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$	0,58
Acide formique direct	1,45	$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	0,64

En conclusion :

Points positifs

- ➔ Il peut facilement être couplé avec des LOHC grâce à la réaction réversible Acétone/IPA. (acétone non dégradé peut être recyclé)
- ➔ Acétone à la place de CO_2 donc pas de CO adsorbé sur le catalyseur

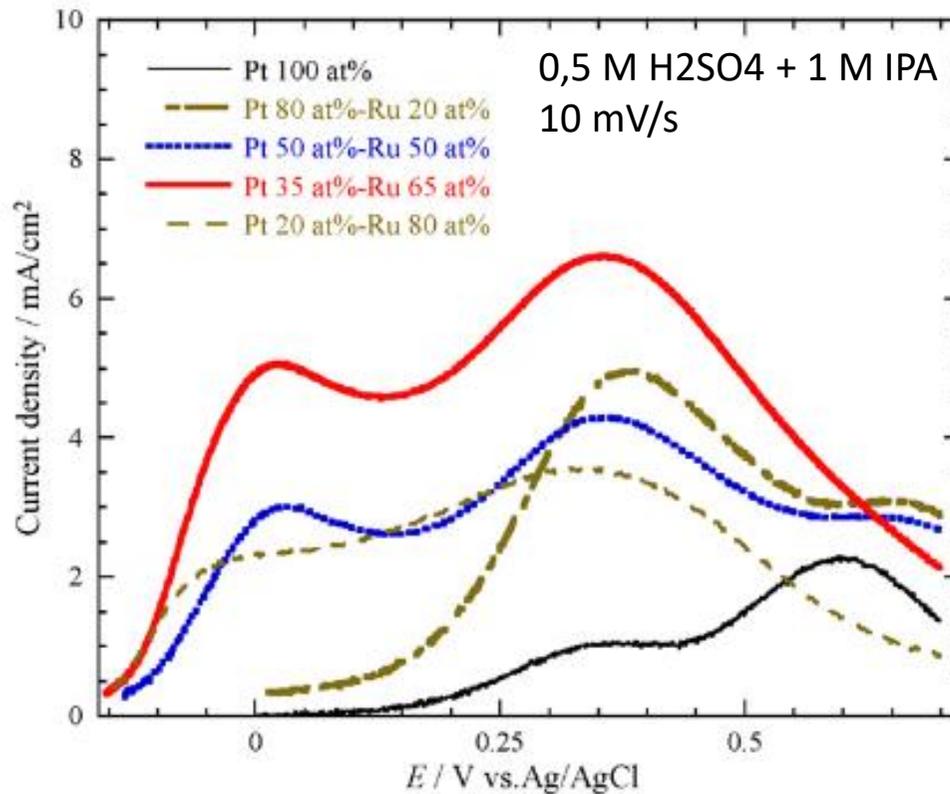
Points négatifs

- ➔ La pile à combustible à IPA Direct est moins performante
- ➔ Empoisonnement par l'acétone
- ➔ Instabilité en dessous de 0.6 V

ETAT de l'Art

Etude de l'électro-oxidation de l'IPA en milieu acide, dans la littérature

Catalyseur : Pt-Ru



Pt-Ru vs. Pt

- Potentiels de démarrage plus faibles
- Courants maximal plus élevés
- Empoisonnement moindre par l'adsorption d'acétone

Pt-Ru (différents rapports)



Ici, la meilleure composition est Pt₃₅Ru₆₅

ETAT de l'Art

Etude de l'électro-oxidation de l'IPA en milieu acide, dans la littérature

Publications	Catalyseurs
Lee, C.-G. et al, J. Power Sources, 2006, 106, 78	Pt/C (45.0 wt.% Pt), Pt ₂ Ru ₃ /C (29.8 wt.% Pt, 23.1 wt.% Ru)
Kormányos, A. et al, ACS Catal., 2020, 10, 10858	Pt ₅₀ Ru ₅₀ /C
Santasalo-Aarnio, A. et al., Electrochimica Acta, 2013, 87, 730	Pt/C (60 wt.% Pt), PtRu/C (40 wt.% Pt, 20 wt.% Ru)
Khanipour, P. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 30, 33679	Pt/C, PtRu/C (different rapports de Pt/Ru)
Figueiredo, M.C. et al., J. Power Sources, 2015, 275, 341	Pt/C (2.3 mg Pt cm ⁻²), Pt-Bi/C (2 mg Pt cm ⁻² , 0.7 mg Bi cm ⁻²), Pt/C (2 mg Pt cm ⁻² , 0.7 mg Sb cm ⁻²)
Chelaghmia, M.L. et al., RSC Adv., 2020, 10, 36941.	Pt/graphite et Pt-Ni/graphite par un procédé d'électrodéposition
Chu, Y.-H. et al., Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35, 11261	Pt-Ru-Sn/C
onzález-Cobos, J. et al., J. Phys. Chem. C., 2016, 120, 7155 (alkaline media)	Pt/C, Pt ₉ Bi ₁ /C, déposé par une méthode de microémulsion

OBJECTIFS

Comprendre pour améliorer l'efficacité de la réaction d'électro-oxydation de l'isopropanol en milieu acide (H^+)

1. Etude de Pt et PtRu (commercial)

- Potentiels de démarrage plus faibles
- Courants maximum plus élevés
- Empoisonnement moindre par l'adsorption d'acétone

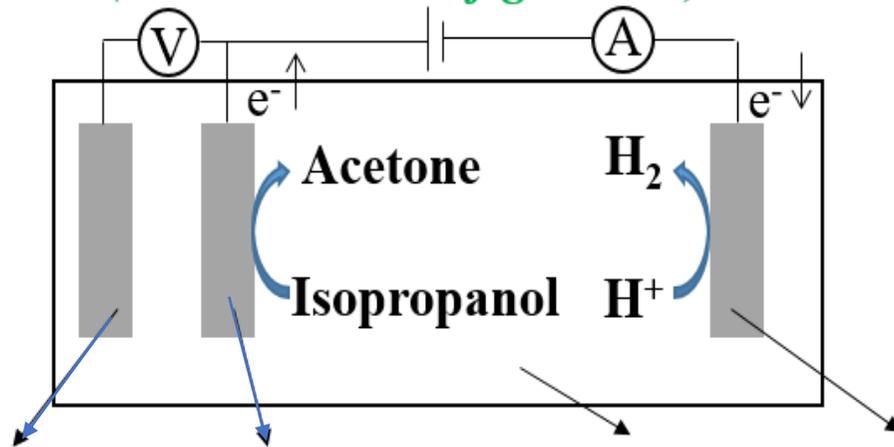
- Différentes conditions expérimentales:
 - variation de la concentration en IPA,
 - variation de la température
- Reproductibilité

2. Comparaison entre différents catalyseurs Pt/C

- Optimization de la synthèse

Montage expérimental

*Un seul compartiment
(3-electrodes configuration)*



Electrode
de
référence
ECS

Electrode de Travail
(anode)
PtRu/Carbon cloth
2 mg cm⁻²

Electrolyte
liquide
1 M H₂SO₄
(pH≈0)

Contre
électrode
(cathode)
Pt mesh
(Grande surface)

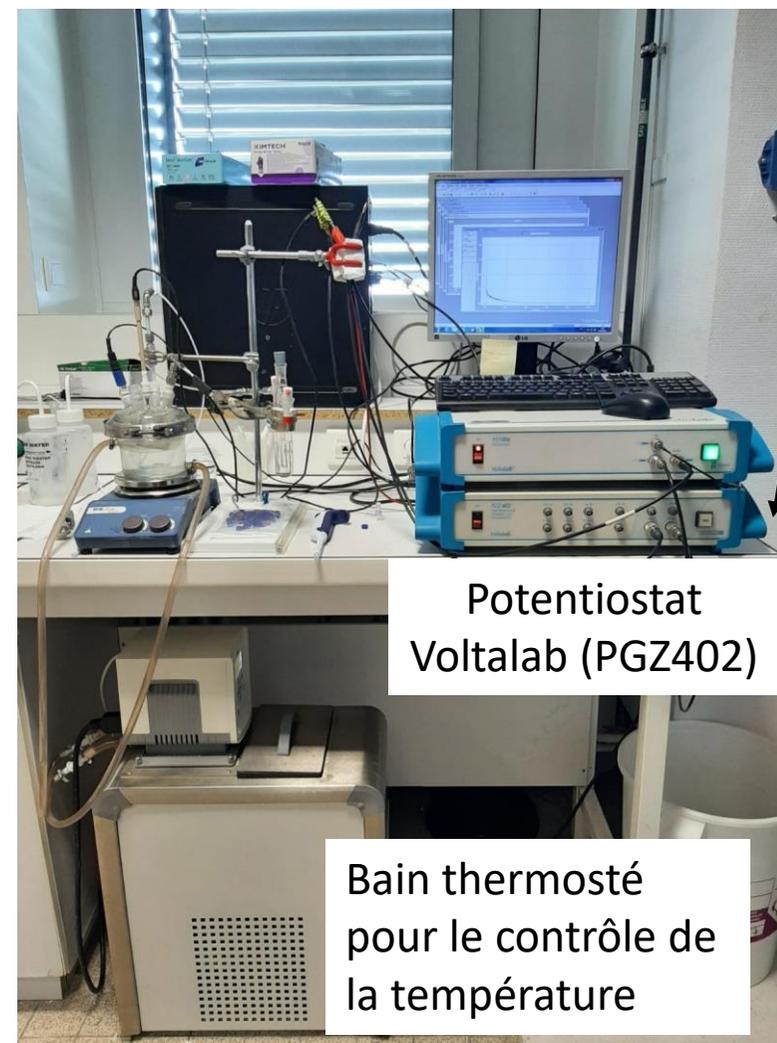
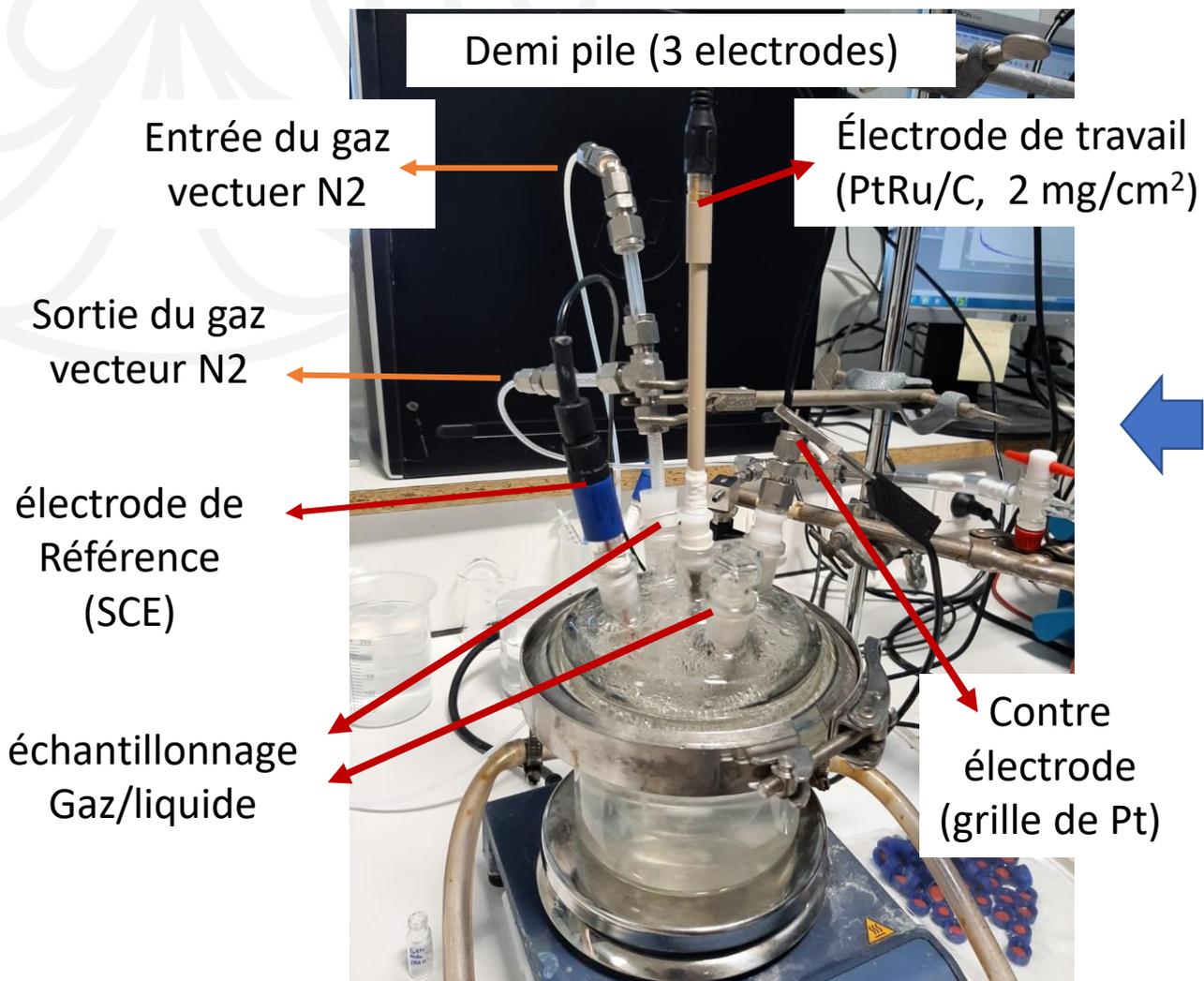
Réaction à l'anode:



Réaction à la cathode:



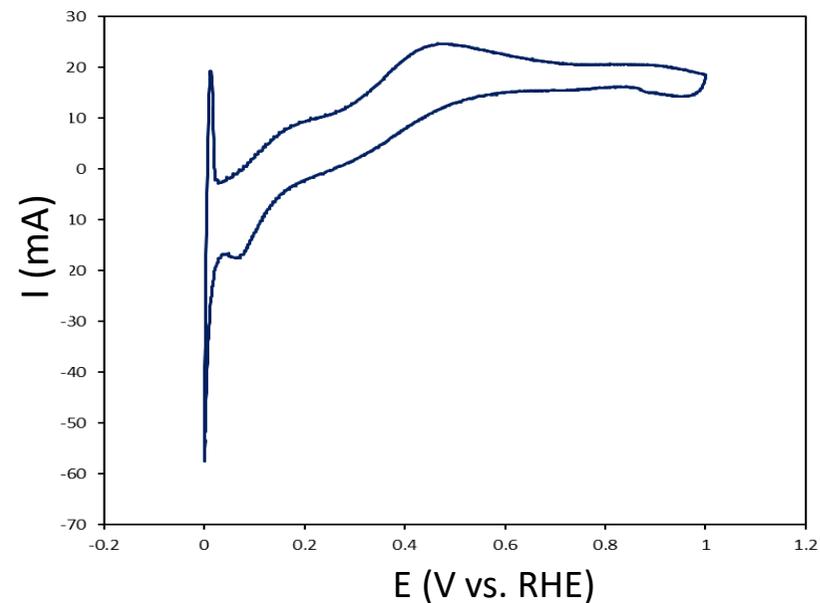
Montage expérimental



Montage expérimental

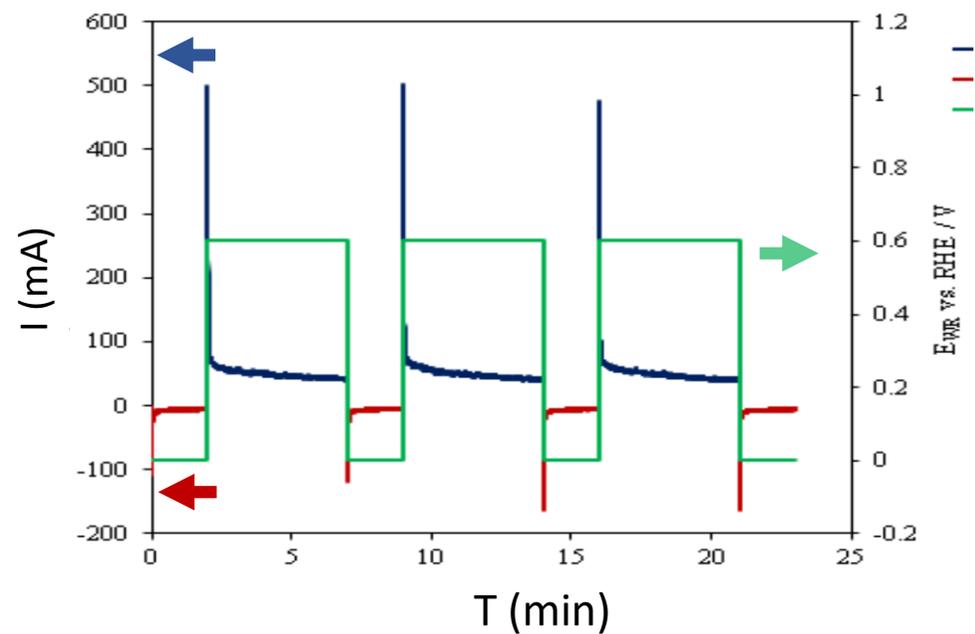
Voltammétrie Cyclique (CV)

- Variation du potentiel
- Choix de la vitesse



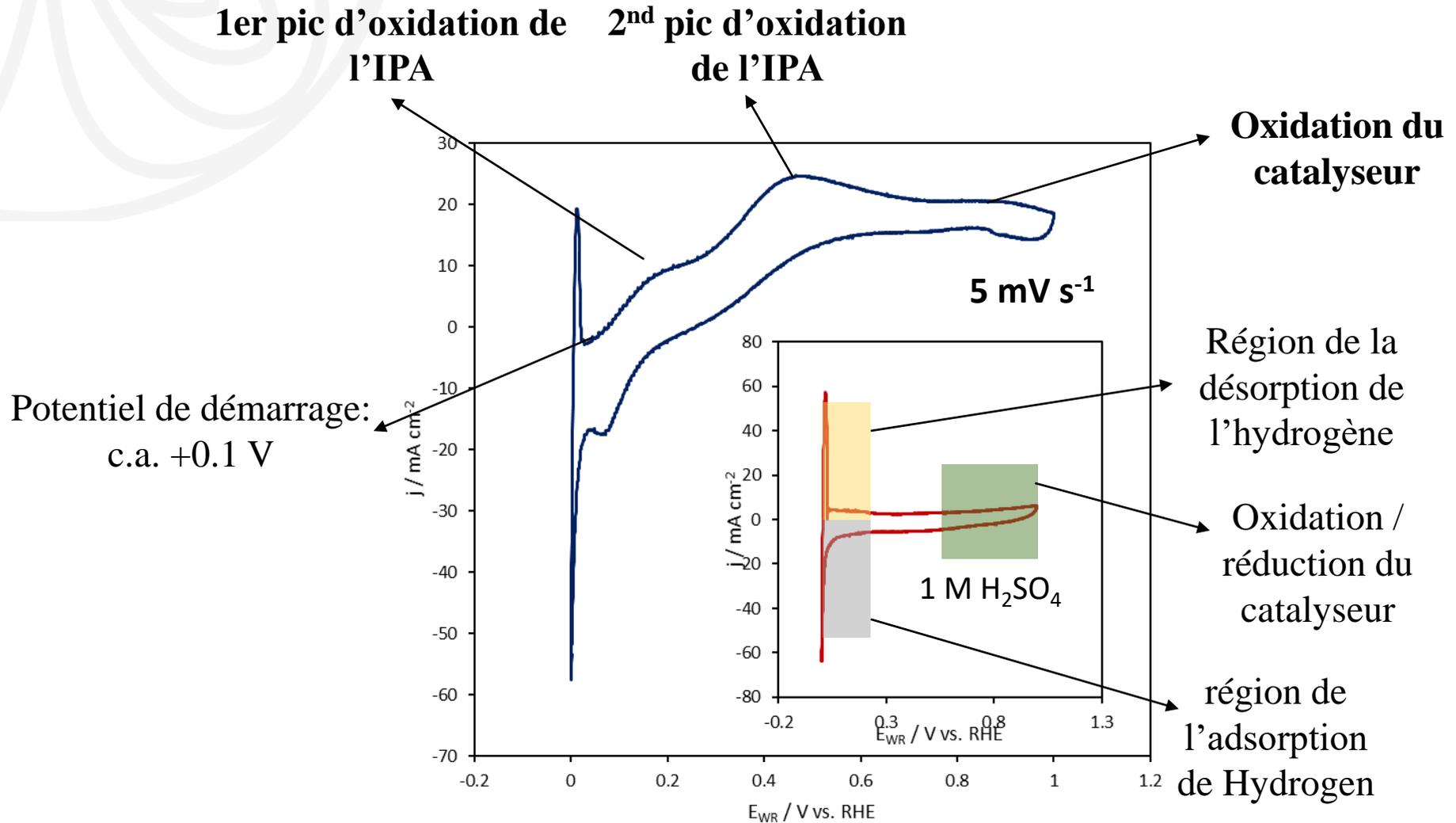
Chrono Amperometrie (CA)

- Potentiel stable
- Choix du temps
- Avec régénération vs sans régénération



Montage expérimental

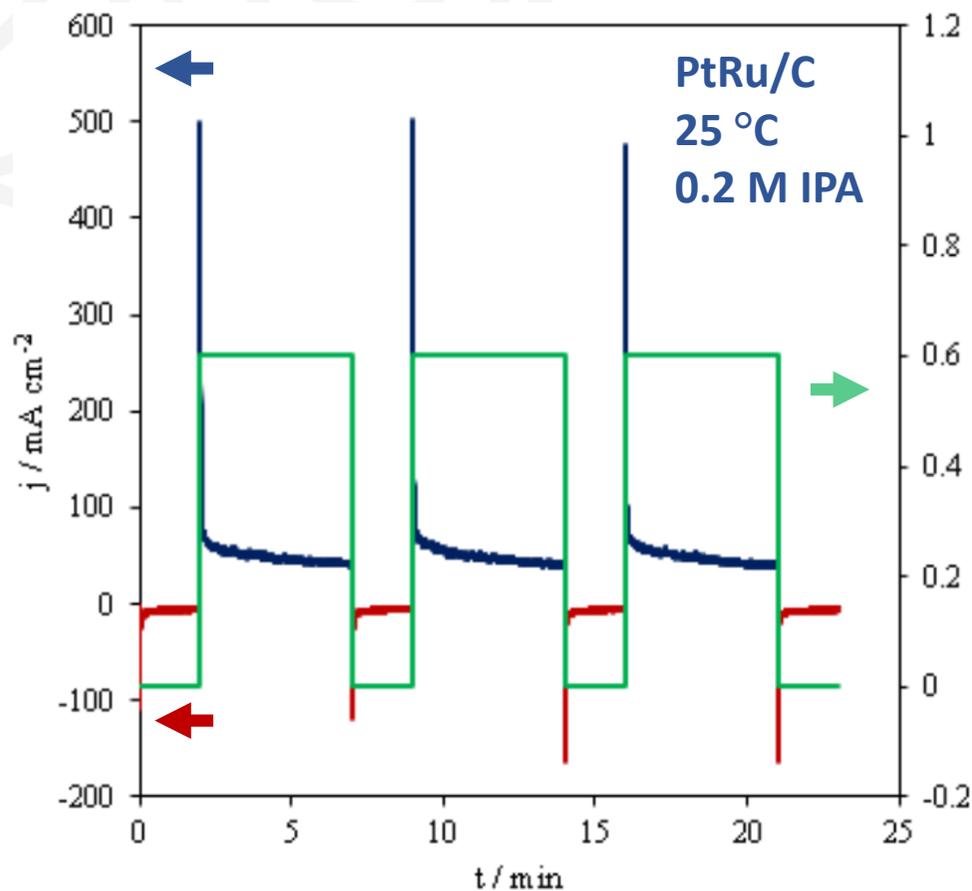
Voltamétrie cyclique : exemple du PtRu/C, 25 °C, 0,2 M IPA



Montage expérimental

Chrono-ampérométrie

Protocole de Régénération:

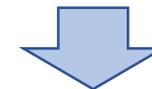


A l'anode l'IPA se désactive:

- Empoisonnement dû à l'adsorption de l'acetone
- Lente désorption de l'acetone



Régénération à 0 V vs RHE (en rouge), pendant 2 min, entre chaque chronoampérométrie successives.

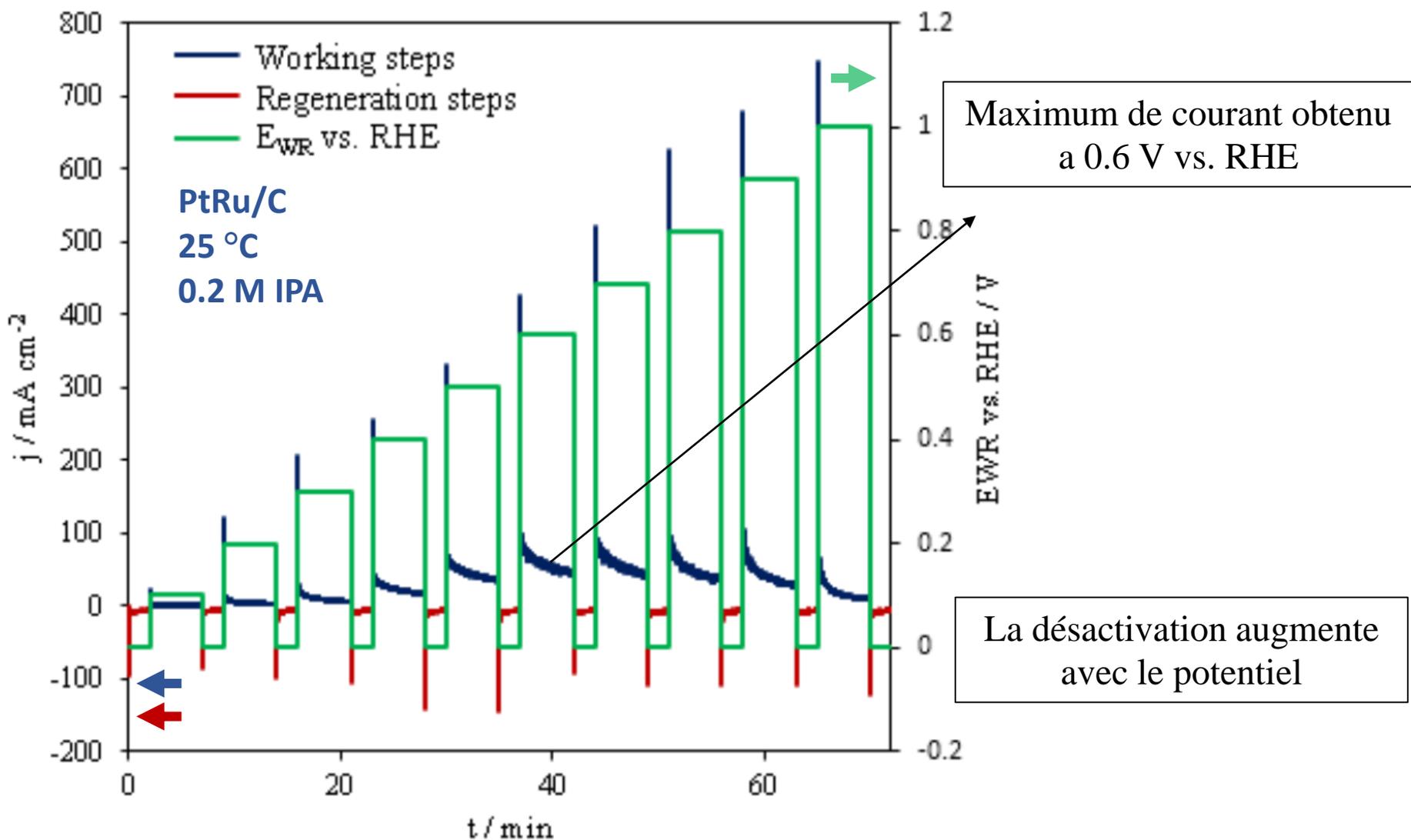


Régénération effective

la régénération permet de retrouver l'état initial et donc de permettre l'application de différents potentiels.

Résultats – PtRu/C, étude de la régénération

Chrono-ampérométrie à différent potentiels espacés par des étapes de régénération

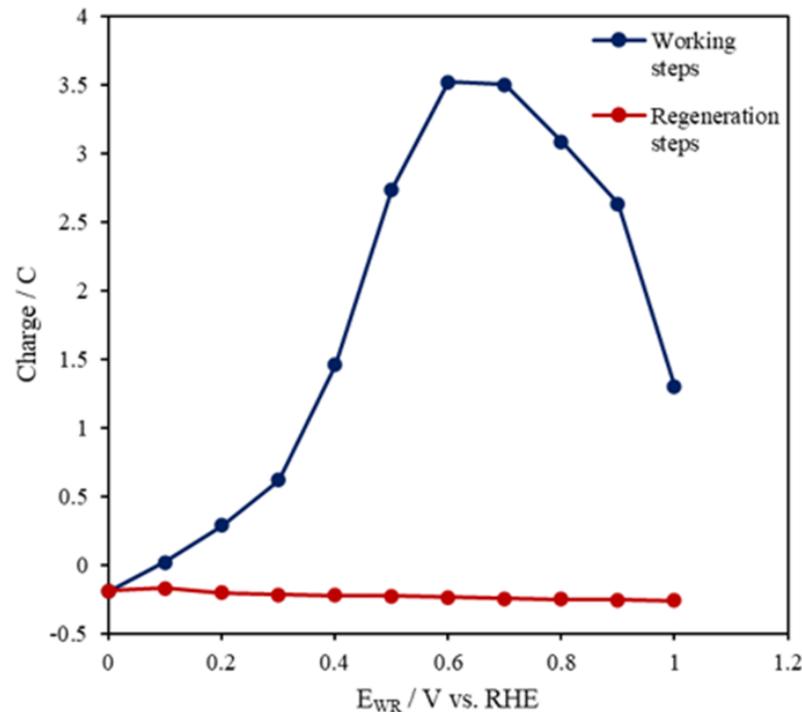
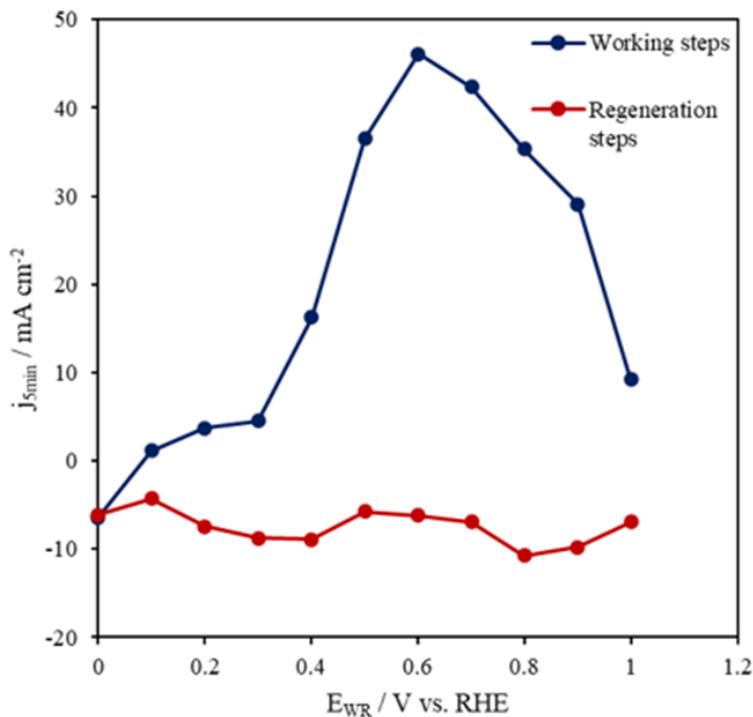


Résultats – PtRu/C , Etat de l'art

1. Résultats précédents

Chronoampérométrie à différents potentiels espacé par des étapes de régénération
 (la régénération permet de retrouver l'état initial avant application d'un nouveau potentiel)

Catalyseur PtRu/C
25 °C
0.2 M IPA



Maximum de courant à
 0.6 V vs. RHE

La désactivation augmente
 avec le potentiel

ICP	Pt	Ru
Potentiel (V vs. RHE)	mg/l	mg/L
0	<0.05	<0.05
0,2	<0.05	0,1
0,6	<0.05	0,1
1	<0.05	0,13

Pt et Ru présents en solution en quantité négligeable, voire en dessous de la limite de détection pour le Pt.

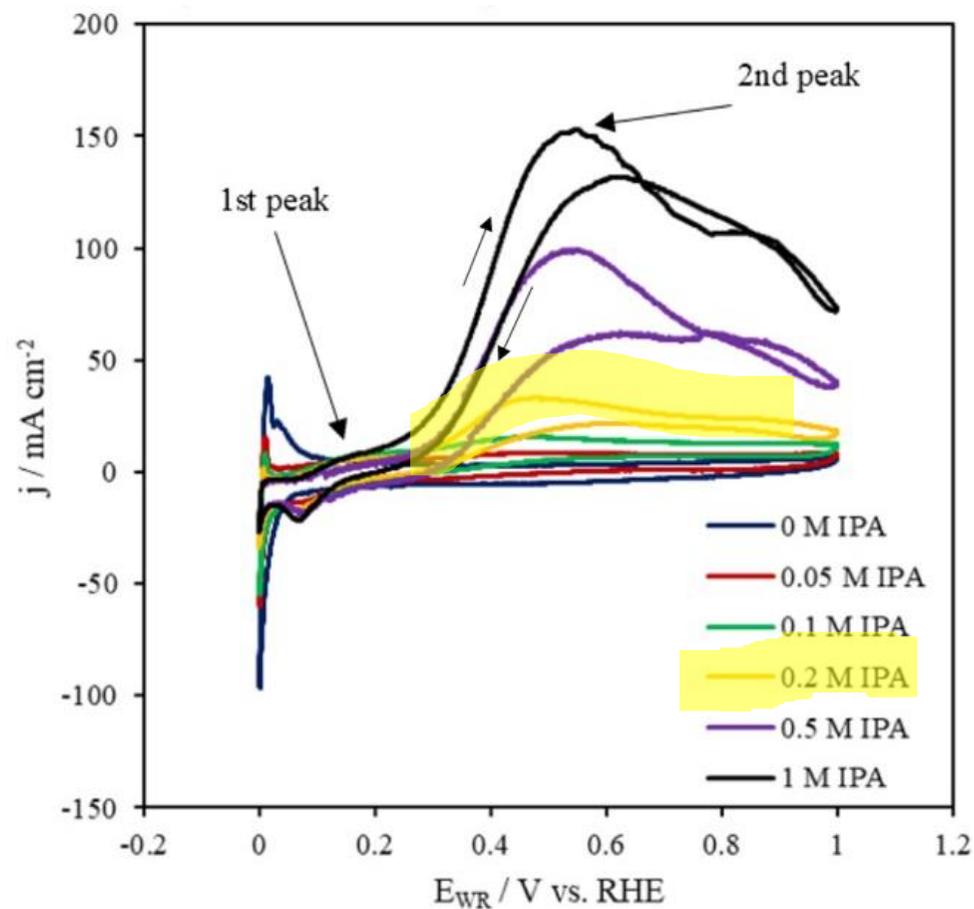
Résultats – PtRu/C, Influence de la concentration

1. Résultats précédents

Voltammétrie cyclique, 5 mV/s, 25°C

PtRu/C commercial

0.2 M IPA : **suffisant pour**
étudier les tendances

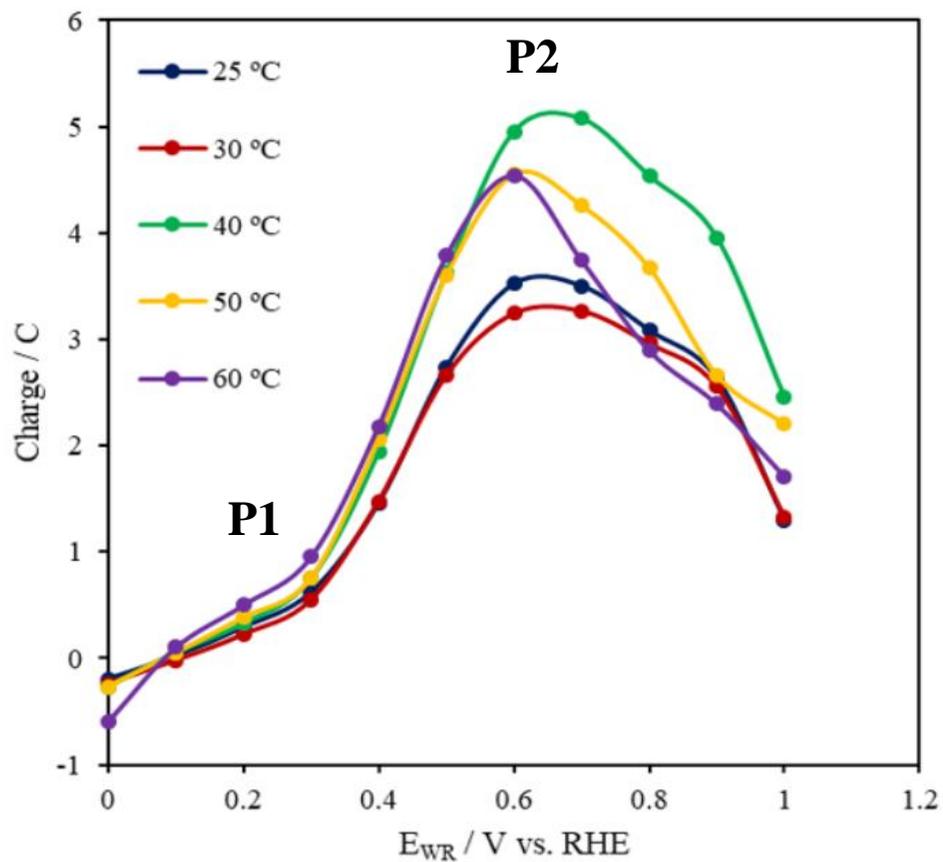


Résultats – PtRu/C, Influence de la température

1. Résultats précédents

**Optimum température:
60°C (P1) or 40°C (P2)**

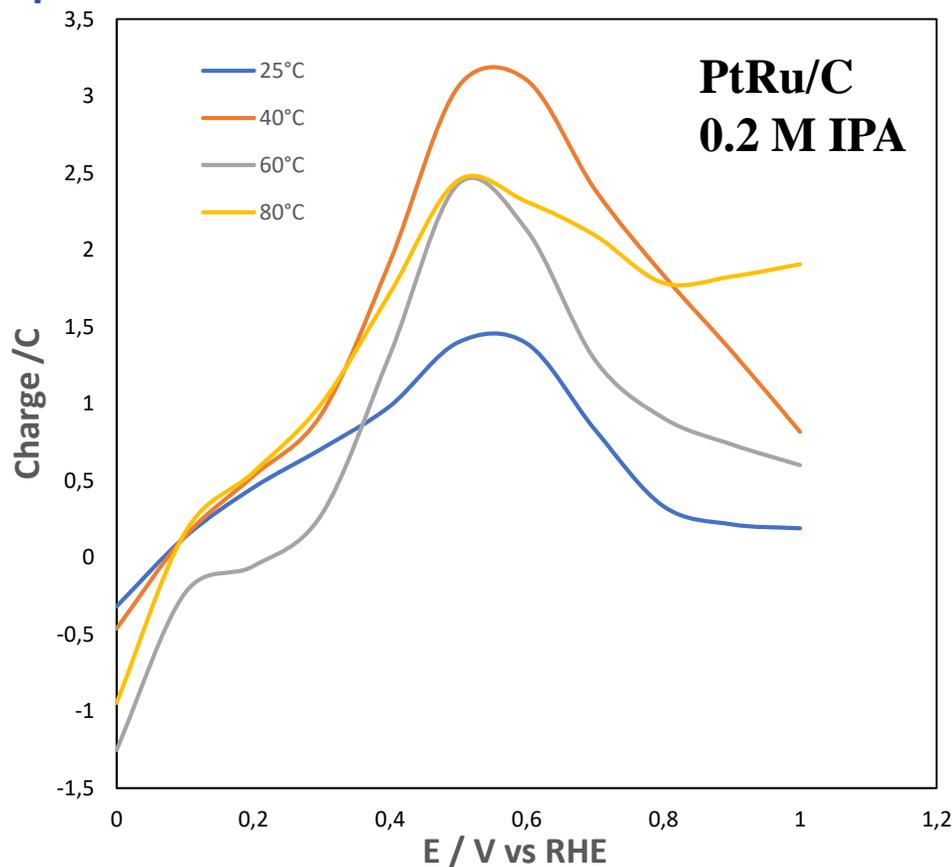
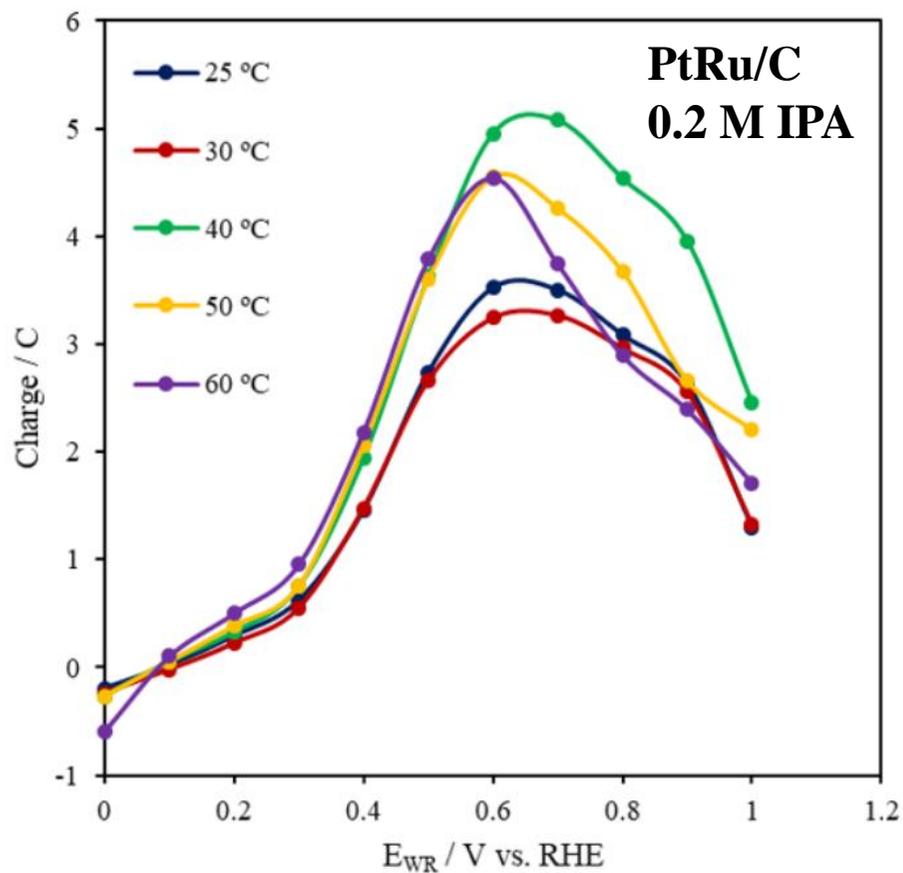
Chrono-ampérométrie



Résultats – PtRu/C

2. Etude de la reproductibilité

Chrono-ampérométrie

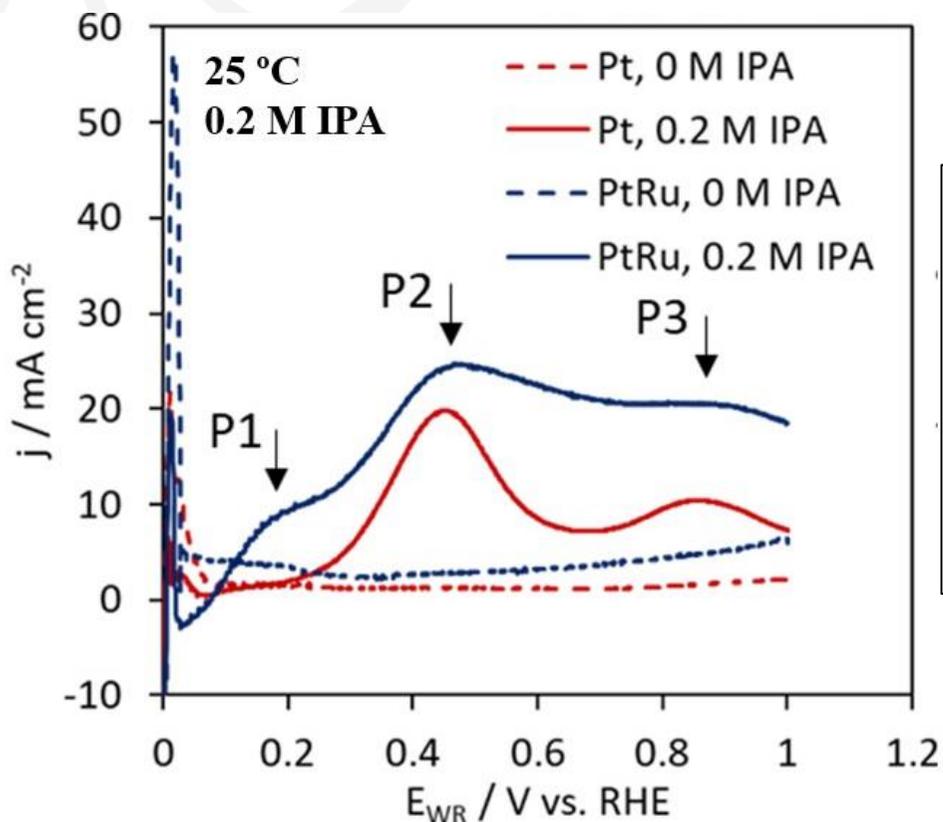


➔ **Courant plus faible ce n'est pas homogène, mais même comportement des courbes**

Résultats – PtRu/C vs Pt/C

3. Comparaison entre PtRu/C vs. Pt/C (catalyseurs commerciaux)

Voltammétrie cyclique 5 mV/s



PtRu vs. Pt:

→ Potentiel de démarrage plus bas (0.1 V vs. RHE)

→ Empoisonnement plus faible à 0.5 V vs. RHE

→ P1 Synergie entre Pt et Ru

Résultats – PtRu/C

4. Conclusions relative à l'état de l'art sur les catalyseurs

- **PtRu/C montre de meilleures performance en terme de stabilité à bas potentiel (Pic P1)**
- **Les conditions opératoires optimales pour obtenir un maximum de densité de courant**
 - **Température pour favoriser P1 de 60°C**
 - **Température pour favoriser P2 de 40°C**
 - **Concentration en IPA entre 0-1M**
- **Les tests de reproductibilité : différences observées peuvent être attribuées à la non homogénéité des catalyseurs Pt et PtRu déposés sur le tissu de carbone ou à la dégradation de ce dernier dans le temps.**

Synthèse des catalyseurs – PtC/C

Synthèse de nanoparticules de Pt en solution

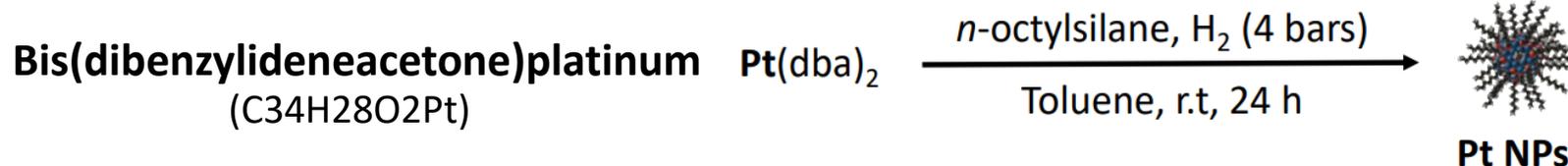
Imprégnation sur le C des nanoparticules de Pt

Calcination

Pulvérisation sur tissu de Carbone

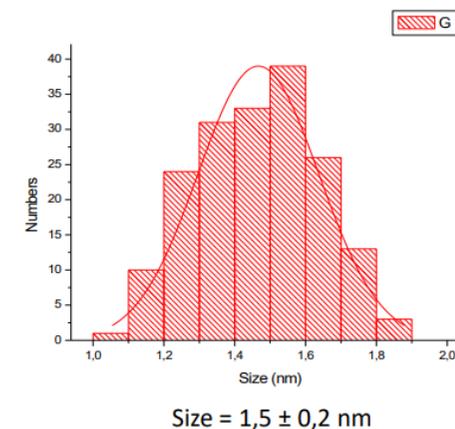
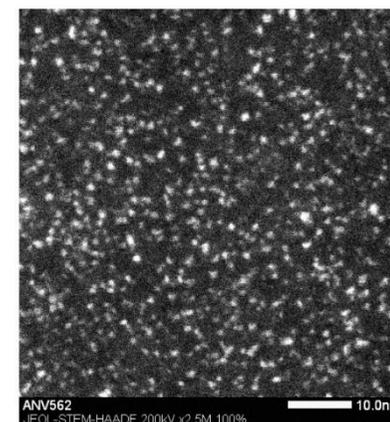
Objectif : préparer des Nano-particules de Pt

Synthèse de la nanoparticules de Platine
(VIVIEN Anthony, CPE)



For 3000 ppm :

- $\text{Pt}(\text{dba})_2$: 883 mg (1,33 mmoles, 1 equiv.)
- *n*-octylsilane : 386 μL (1,995 mmoles, 1,5 equiv.)
- Toluene : 100 mL
- 3000 ppm = 3g/kg (here 259 mg (for 883 mg of $\text{Pt}(\text{dba})_2$) of Pt in 86,7 g (for 100 mL) of Toluene)



Synthèse des catalyseurs – PtC/C

Synthèse de nanoparticules de Pt en solution



Imprégnation du C par le Pt



Calcination



Spray sur tissu de Carbone

Objectif: déposer du Pt sur le C

- 0.3 g de Carbon vulcan, 1h au rotavapor à l'ambiante
- 3 préparations, on ajoute respectivement:
 - 5%** : 5.26 g de solution de Pt
 - 10%** : 11.1 g de solution de Pt
 - 20%** : 25 g de solution de Pt
- 1h sous vide partiel à 90°C
- 80°C durant la nuit pour éliminer le toluène



Rotavapor

Synthèse des catalyseurs – PtC/C

Synthèse de nanoparticules de Pt en solution



Impregnation of Pt on C



Calcination



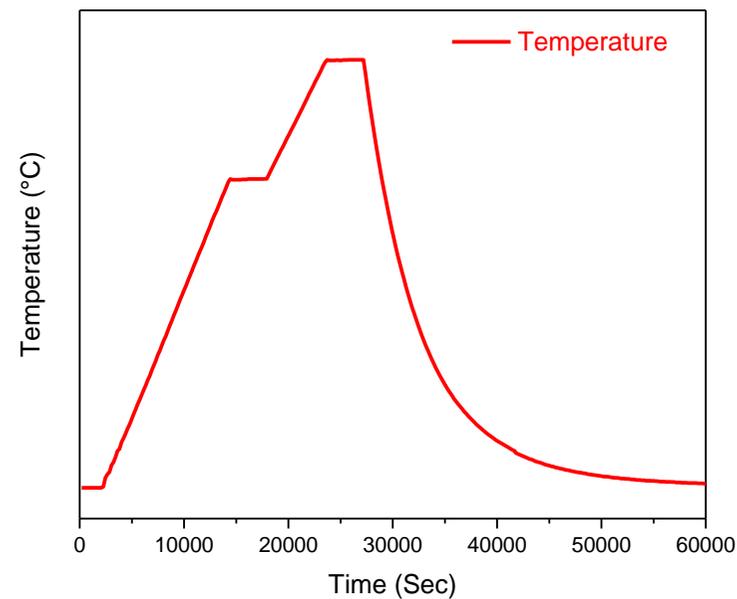
Spray on Carbon cloth

Objectif : éliminer les composés organiques encore présents



~ 0.1 g de Pt/C après imprégnation utilisé pour la calcination

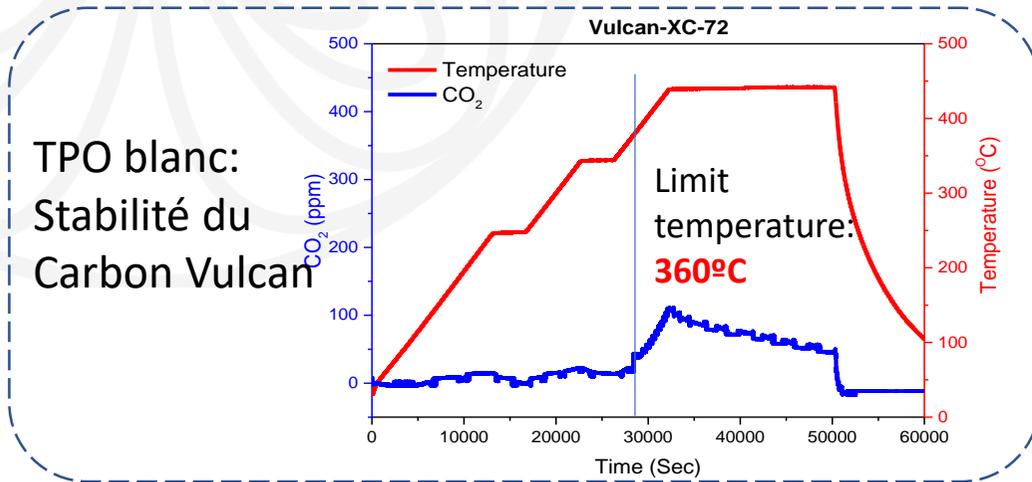
Condition de chauffage :
1°C/min, 1% O₂
250 °C for 1h,
350 °C for 1h,



Synthèse des catalyseurs – PtC/C - Prétraitement

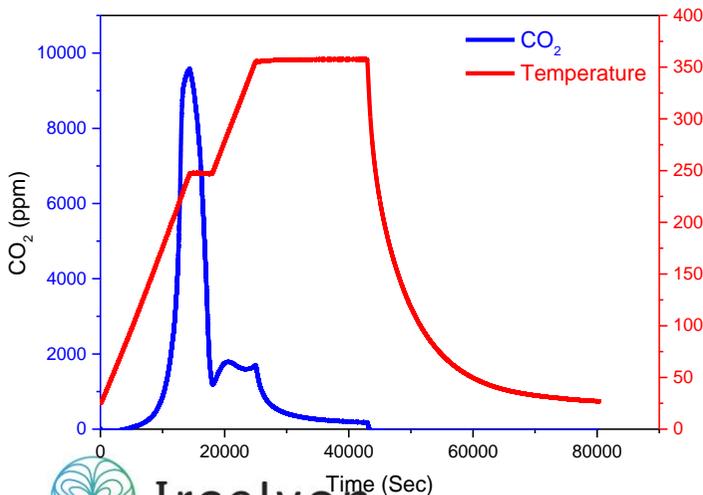
TPO 1%O₂/He 30cm³.min⁻¹:

Mesure de la quantité de CO₂ produite pendant l'oxydation de ~ 0.1 g d'échantillon

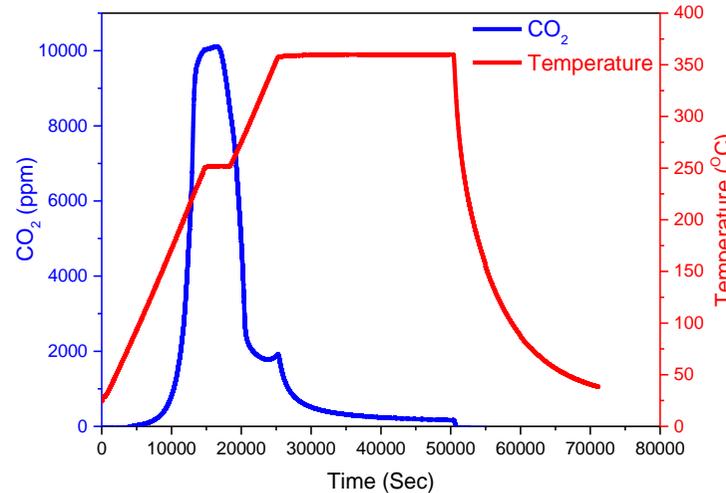


Sample	Theoritique (mg)	mesuré (mg)	Error
Pt/C_5wt	1.30	1.28	0.8 %
Pt/C_10wt%	1.93	1.92	0.5 %
Pt/C_20wt%	3.05	2.63	14 %

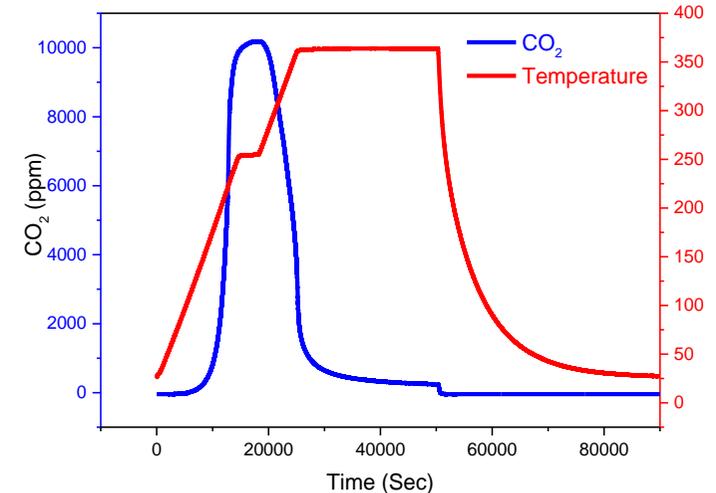
Pt/C_5wt



Pt/C_10wt



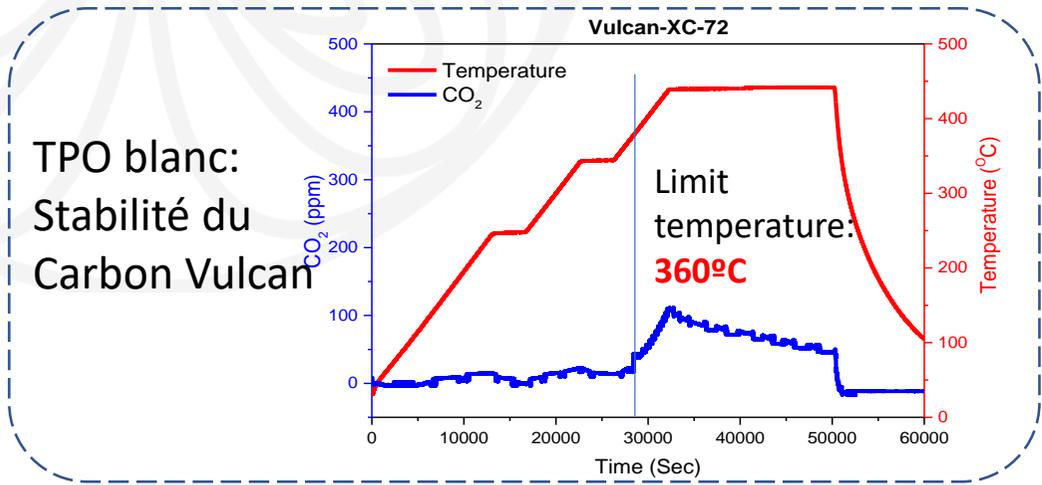
Pt/C_20wt



Synthèse des catalyseurs – PtC/C - Prétraitement

TPO 1%O₂/He 30cm³.min⁻¹:

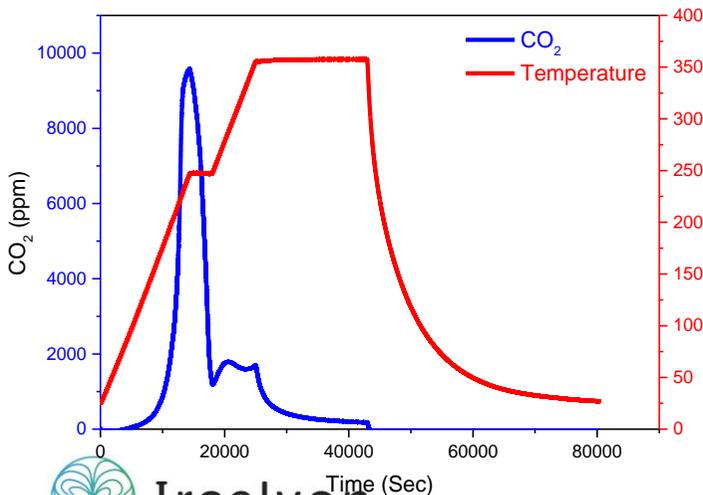
Mesure de la quantité de CO₂ produite pendant l'oxydation de ~ 0.1 g d'échantillon



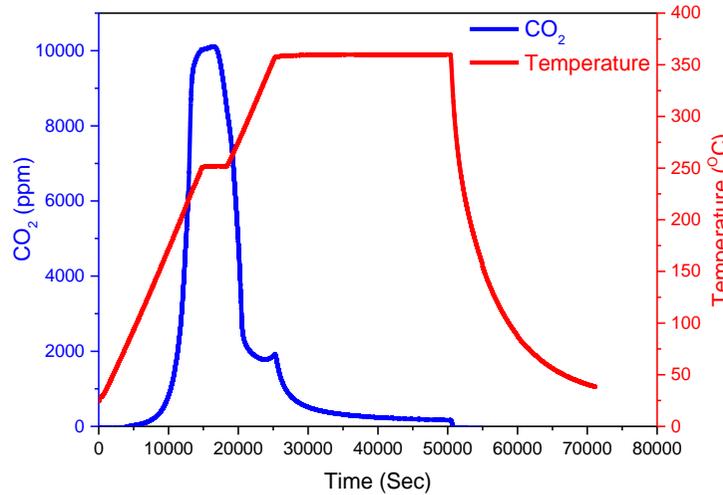
Sample	Theoritique (mg)	mesuré (mg)	Error
Pt/C_5wt	1.30	1.28	0.8 %
Pt/C_10wt%	1.93	1.92	0.5 %
Pt/C_20wt%	3.05	2.63	14 %

Conditions Insuffisantes pour Pt/C_20wt%

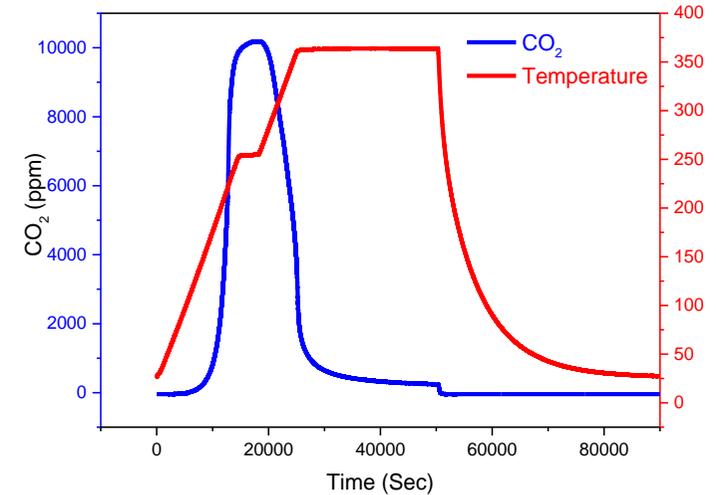
Pt/C_5wt



Pt/C_10wt



Pt/C_20wt



Perspectives en synthèse des catalyseurs – PtC/C

Synthesis of the Platinum solution



Impregnation of Pt on C



Calcination



Pulvérisation sur Carbon Vulcan XC-72

Dernière étape: déposer PtC sur le tissu de carbone (Carbon Vulcan XC-72)

- Encre : Catalyseur + Nafion solution (0.1 g Nafion/1 g Catalyseur) dans de l'IPA
- 2h aux ultrasons
- 2 mg/cm² de catalyseurs
- N₂ comme agent dispersant
- Sous l'extracteur
- Pour finir 1h at 80°C

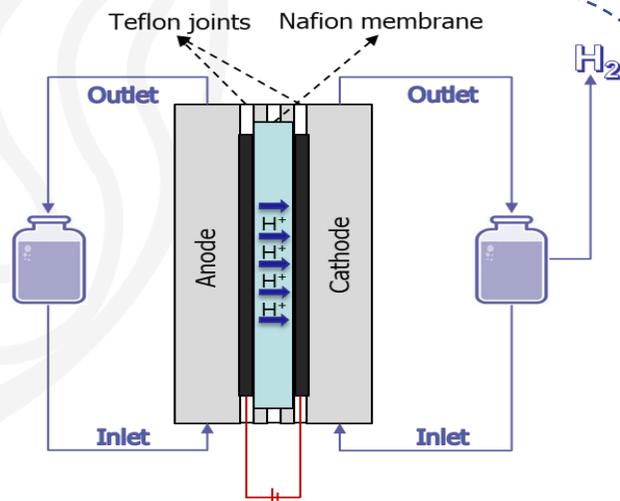


Résultats – PtRu/C – Mesure de la sélectivité

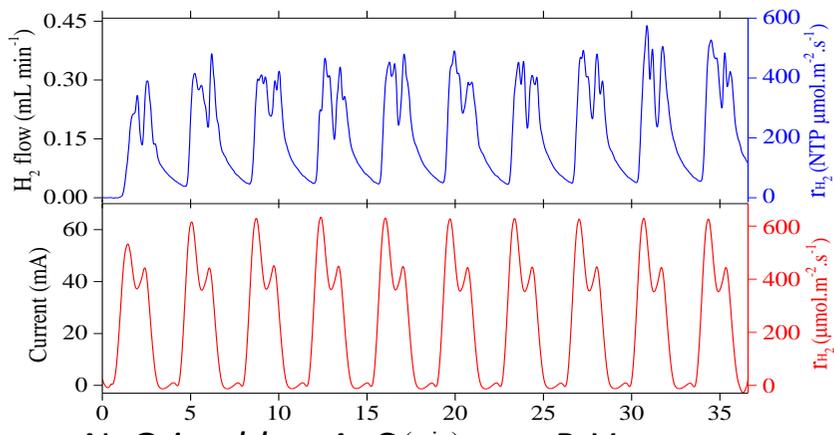
Catalyseur Pt/C

Preparation Solution:

- Solvant: H₂O
- polyethylene glycol (M_w : 200-4000 g/mol)

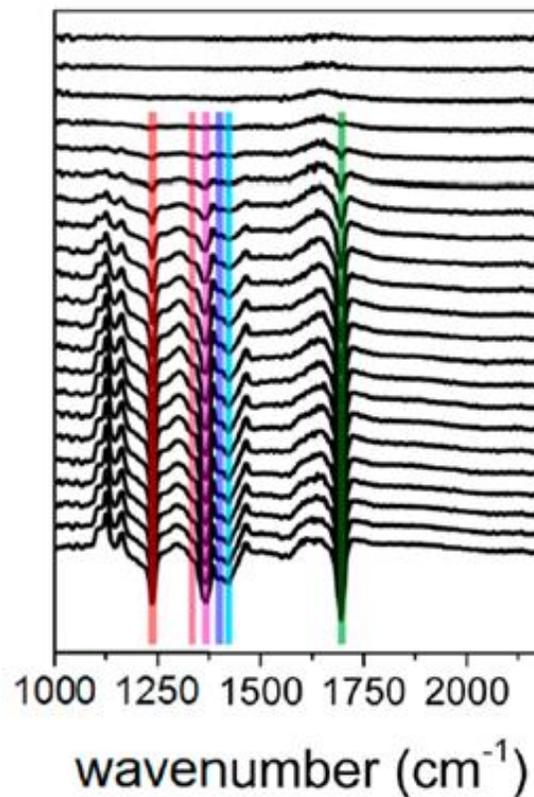


Analyse de H₂ produit par QMS => fonction du potentiel appliqué



N. Grimaldos, A. Carrova, P. Vernoux
PhD defense of N. Grimaldos: 21/07/22

In-situ Reflectance-FTIR dans la cellule électrochimique

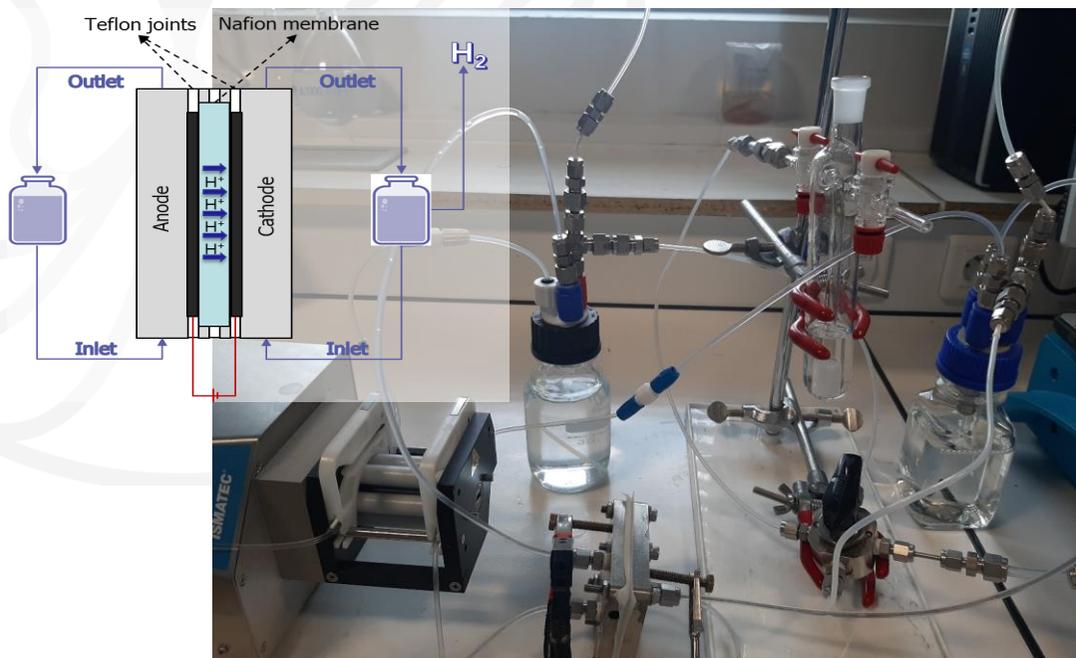


Anode: Pt/C
0.1 M Isopropanol
1 M NaOH
20°C

Production sélective de l'acétone

González-Cobos, J., Baranton, S. Coutanceau, C. J.
Phys. Chem. C 2016, 120, 7155

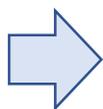
Résultats – PtC/C – Mesure de la sélectivité



Configuration de la pile	
Electrode area / cm ²	6,25
Anode	PtRu/Carbon cloth (commercial)
Cathode	PtRu/Carbon cloth (commercial)
Anode catalyst loading / mg cm ⁻²	2
Membrane	Nafion
Temperature / °C	25
Anolyte	1 M H ₂ SO ₄ + 0.2 M IPA
Catholyte	1 M H ₂ SO ₄
N ₂ flow (each) / mL min ⁻¹	30

Choix de la Pile à combustible à membrane échangeuse de protons :

- Electrodes plus grandes : 6,25 cm² au lieu de 1 cm²
- Le débit est plus important et favorise la collecte.



- On ne mesure que du H₂ à la cathode par QMS en ligne : on observe un dégagement gazeux.
- On ne mesure seulement de l'acétone à l'anode par HPLC et on n'observe pas de dégagement gazeux

Conclusion et Perspectives

- Améliorer les conditions de prétraitement du Pt/C_20wt%
- Tester les catalyseurs synthétisés au laboratoire dans la réaction d'électro-oxidation de l'IPA
- Réaliser sur notre catalyseur Pt/C l'addition d'un 2^{ème} métal (Ru, Sn, par exemple)
- Etudier en détail le phénomène de désactivation
- Etude de la pile à combustible à IPA direct couplée à LOHC

Jesús González-Cobos,
Rohib Rohib,
Anthony Vivien,
Chloé Thieuleux,
Laurent Veyre,
Essyllt Louarn,
Valérie Meille,
Mathieu Prévot,
Philippe Vernoux



ANR SAFHYR

Merci pour votre attention