

## Non-PGM electrocatalysts for PEM fuel cells: Effect of fluorination on the activity and the stability of a highly active NC\_Ar+NH3 catalyst

Gaixia Zhang,<sup>a</sup> Xiaohua Yang,<sup>a</sup> Marc Dubois,<sup>\*b</sup> Michael Herraiz,<sup>b</sup> Régis Chenitz,<sup>a</sup> Michel Lefèvre,<sup>a</sup> Mohamed Cherif,<sup>a</sup> François Vidal,<sup>a</sup> Vassili P. Glibin,<sup>c</sup> Shuhui Sun<sup>\*a</sup> and Jean-Pol Dodelet<sup>\*a</sup>

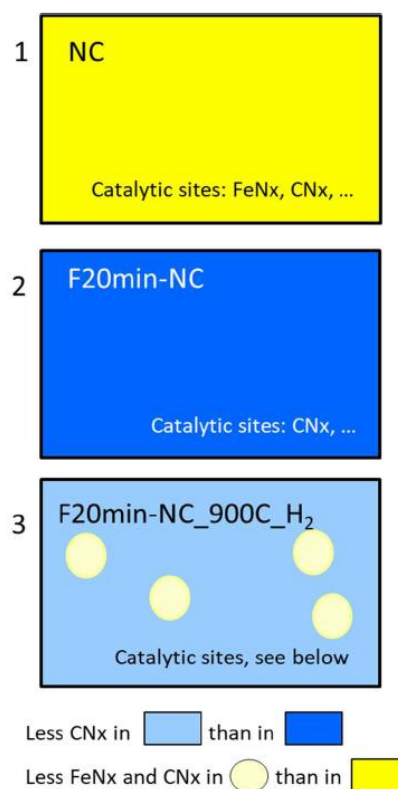
a. INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

b. Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-6300 Clermont-Ferrand, France

c. Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London, N6A 5B9, Canada †

\*Correspondence authors: marc.dubois@uca.fr; shuhui@emt.inrs.ca; dodelet@emt.inrs.ca

In the midst of growing concern over global climate change and urban air pollution, H<sub>2</sub>/Air polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) are seen as clean and efficient alternative to the more polluting internal combustion engine. However, a key contributor to their high cost remains the use of Platinum Group Metals (PGM) as catalyst, especially at the cathode where the Oxygen Reduction Reaction (ORR) is notoriously known as a sluggish electrochemical reaction. The replacement of PGM catalyst by PGM-free catalyst at the cathode has so far been mainly hampered by the poor stability of the most active and performing PGM-free catalysts that would otherwise become serious contenders to the noble metal catalysts. It is therefore important to determine the origin of the instability plaguing PGM-free catalysts. In this work, we explore the behavior of our highly active cathode catalyst NC\_Ar+NH<sub>3</sub> (here labeled NC) before and after fluorination by F<sub>2</sub> at room temperature, in order to deepen our understanding of the activity and stability of this highly active catalyst for oxygen electroreduction in H<sub>2</sub>/Air and H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cells. It is shown that fluorination of these highly active Fe/N/C catalysts is unable to stabilize them in PEM fuel cells because it poisons all metal-based catalytic sites, but not their ORR active CN<sub>x</sub> sites located at the surface of the catalyst carbonaceous support. However, the F<sub>2</sub>-poisoned NC catalysts may be partially (~70%) reactivated by a heattreatment at 900 °C in Ar, a temperature at which all Fe-Fm bonds of the catalytic sites and all the C-Fp bonds of the NC carbon support are broken. Comparison of electrochemical behavior of poisoned and reactivated electrode it reveals the complexity of the instability problem plaguing these highly active Fe/N/C catalysts and demonstrates that the root-causes of instability of their FeN<sub>4</sub> and CN<sub>x</sub> catalytic sites do not have the same origin.



## Non-PGM electrocatalysts for PEM fuel cells: Effect of fluorination on the activity and the stability of a highly active NC\_Ar+NH3 catalyst

Gaixia Zhang,<sup>a</sup> Xiaohua Yang,<sup>a</sup> Marc Dubois,<sup>\*b</sup> Michael Herraiz,<sup>b</sup> Régis Chenitz,<sup>a</sup> Michel Lefèvre,<sup>a</sup> Mohamed Cherif,<sup>a</sup> François Vidal,<sup>a</sup> Vassili P. Glibin,<sup>c</sup> Shuhui Sun<sup>\*a</sup> and Jean-Pol Dodelet<sup>\*a</sup>

a. INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

b. Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-6300 Clermont-Ferrand, France

c. Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London, N6A 5B9, Canada †

\*Correspondence authors: marc.dubois@uca.fr; shuhui@emt.inrs.ca; dodelet@emt.inrs.ca

Dans le contexte des changements climatiques mondiaux et de la pollution atmosphérique urbaine, les piles à combustible H<sub>2</sub>/Air à membrane polymérique (PEMFC) sont considérées comme une solution alternative propre et efficace au moteur à combustion interne plus polluant. Toutefois, l'utilisation de métaux du groupe du Platine (MGP) comme catalyseur demeure un frein de par leur coût élevé, surtout à la cathode où la réaction de réduction de l'oxygène (ORR pour Oxygen Reduction Reaction) est connue comme électrochimiquement lente.

Le remplacement du catalyseur MGP à la cathode a été jusqu'à présent entravé principalement par la mauvaise stabilité du catalyseur sans MGP le plus actif et le plus performant. Il est donc primordial de déterminer l'origine de l'instabilité des catalyseurs exempts de MGP. Dans ce travail, nous avons exploré le comportement du catalyseur cathodique très actif NC\_Ar+NH<sub>3</sub> (noté ici NC) avant et après fluoration par du fluor moléculaire F<sub>2</sub> à température ambiante, afin de mieux comprendre l'activité et la stabilité de ce catalyseur très actif pour l'électroréduction de l'oxygène dans les piles à combustible H<sub>2</sub>/Air et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEMFC. Il est démontré que la fluoration de ces catalyseurs Fe/N/C est incapable de les stabiliser dans les piles à combustible PEM car elle empoisonne tous les sites catalytiques à base de métaux, mais pas leurs sites CN<sub>x</sub> actifs en ORR situés à la surface du support carboné du catalyseur. Toutefois, les catalyseurs NC empoisonnés au F<sub>2</sub> peuvent être partiellement (70 %) réactivés par un traitement thermique à 900 °C sous argon, température à laquelle sont rompues toutes les liaisons Fe-F<sub>m</sub> des sites catalytiques et C-F<sub>p</sub> du support carbone NC. La comparaison du comportement électrochimique des électrodes empoisonnées et réactivées révèle la complexité du problème d'instabilité qui affecte ces catalyseurs Fe/N/C très actifs et démontre que les instabilités de leurs sites catalytiques FeN<sub>4</sub> et CN<sub>x</sub> n'ont pas la même origine.

