



Élaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques cathodiques de piles à combustible PEM à partir d'aérogels de carbone

Mathilde Brigaudet

► To cite this version:

Mathilde Brigaudet. Élaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques cathodiques de piles à combustible PEM à partir d'aérogels de carbone. Autre. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP0033 . pastel-00564103

HAL Id: pastel-00564103

<https://pastel.hal.science/pastel-00564103>

Submitted on 8 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Énergétique "

présentée et soutenue publiquement par

Mathilde BRIGAUDET

le 28 octobre 2010

**Elaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques
cathodiques de piles à combustible PEM à partir d'aérogels de carbone**

Directeurs de thèse : **Patrick ACHARD et Sandrine BERTHON-FABRY**

Co-encadrement de la thèse : **Christian BEAUGER**

Jury

M. François BEGUIN	Professeur des universités	Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Université d'Orléans	Président, Rapporteur
M. Christophe COUTANCEAU	Professeur des universités	Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Marian CHATENET	Maître de conférences	Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, Phelma, Saint Martin d'Hères	Examineur
M. Patrick ACHARD	Directeur de Recherches ENSMP	Centre Énergétique et Procédés, MINES ParisTech	Examineur
Mme Sandrine BERTHON-FABRY	Docteur, HDR	Centre Énergétique et Procédés, MINES ParisTech	Examineur
M. Christian BEAUGER	Docteur	Centre Énergétique et Procédés, MINES ParisTech	Examineur
M. Renaut MOSDALE	Docteur	PaxiTech, Echirolles	Invité

Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Énergétique "

présentée et soutenue publiquement par

Mathilde BRIGAUDET

le 28 octobre 2010

**Elaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques
cathodiques de piles à combustible PEM à partir d'aérogels de carbone**

Directeurs de thèse : **Patrick ACHARD et Sandrine BERTHON-FABRY**

Co-encadrement de la thèse : **Christian BEAUGER**

Jury

M. François BEGUIN	Professeur des universités	Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Université d'Orléans	Président, Rapporteur
M. Christophe COUTANCEAU	Professeur des universités	Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Marian CHATENET	Maître de conférences	Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, Phelma, Saint Martin d'Hères	Examineur
M. Patrick ACHARD	Directeur de Recherches ENSMP	Centre Énergétique et Procédés, MINES ParisTech	Examineur
Mme Sandrine BERTHON-FABRY	Docteur, HDR	Centre Énergétique et Procédés, MINES ParisTech	Examineur
M. Christian BEAUGER	Docteur	Centre Énergétique et Procédés, MINES ParisTech	Examineur
M. Renaut MOSDALE	Docteur	PaxiTech, Echirolles	Invité

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	11
I. CADRE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. LES PILES A COMBUSTIBLE.....	21
I.1.1. Principe de fonctionnement	22
I.1.2. Les différents types de pile à combustible.....	22
I.1.3. Applications des PEMFC.....	23
I.1.4. Intérêt des PEMFC.....	24
I.1.5. Obstacles au développement des piles à combustible	26
I.1.6. La filière hydrogène.....	27
I.1.7. Situation actuelle des PEMFC et objectifs de développement.....	29
I.2. LE CŒUR DE PILE DES PEMFC.....	33
I.2.1. Les électrodes.....	34
I.2.2. La membrane	43
I.2.3. Les plaques bipolaires	44
I.2.4. Les joints.....	45
I.3. AEROGELS DE CARBONE ET NOIRS DE CARBONE COMME SUPPORT DE CATALYSEUR	46
I.3.1. Synthèse des aérogels de carbone	46
I.3.2. Propriétés des aérogels de carbone	50
I.3.3. Synthèse des noirs de carbone	52
I.3.4. Propriétés des noirs de carbone	52
I.3.5. Intérêt des aérogels de carbone en tant que support de catalyseur.....	53
I.4. PERFORMANCES DE L'ASSEMBLAGE MEMBRANE ELECTRODES (AME)	55
I.4.1. Méthodologie.....	57
I.4.2. La résistance de l'AME	63
I.4.3. Comportement de Tafel	64
I.4.4. Paramètres influençant la surtension de diffusion.....	68
I.5. VIEILLISSEMENT DES PILES PEM	72
I.5.1. Définitions	72
I.5.2. Conditions opératoires accélérant le vieillissement	73
I.5.3. Mécanismes de dégradation des différents éléments de cellule.....	76

II.	CADRE EXPERIMENTAL, CARACTERISATIONS TEXTURALES ET ELECTROCHIMIQUES	89
II.1.	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	89
II.1.1.	<i>Synthèse du support de catalyseur</i>	<i>89</i>
II.1.2.	<i>Synthèse des électrocatalyseurs.....</i>	<i>94</i>
II.1.3.	<i>Préparation des Assemblages Membrane Electrodes (AME).....</i>	<i>97</i>
II.2.	CARACTERISATIONS TEXTURALES	104
II.2.1.	<i>Adsorption d'azote.....</i>	<i>104</i>
II.2.2.	<i>Porosimétrie mercure.....</i>	<i>104</i>
II.2.3.	<i>Microscopie électronique en transmission.....</i>	<i>105</i>
II.2.4.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	<i>106</i>
II.2.5.	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>107</i>
II.3.	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	108
II.3.1.	<i>Tests sur électrode à disque tournant.....</i>	<i>108</i>
II.3.2.	<i>Tests sur le banc monocellule.....</i>	<i>122</i>
II.3.3.	<i>Analyse des eaux de pile</i>	<i>130</i>
II.4.	REPRODUCTIBILITE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET DES PERFORMANCES DES AME.....	130
II.4.1.	<i>Reproductibilité du protocole de synthèse des aérogels de carbone</i>	<i>131</i>
II.4.2.	<i>Reproductibilité du protocole de synthèse des électrocatalyseurs</i>	<i>132</i>
II.4.3.	<i>Préparation de la couche catalytique et mise en œuvre en AME.....</i>	<i>133</i>
II.4.4.	<i>Caractérisation des performances sur le banc monocellule.....</i>	<i>133</i>
II.5.	CONCLUSION	135
III.	IMPACT DE LA TEXTURE D'AEROGELS DE CARBONE SUR LEUR UTILISATION COMME SUPPORT DE CATALYSEUR EN COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE DE PILE PEM.....	139
III.1.	INFLUENCE DES PARAMETRES DE SYNTHESE DU GEL SUR LA TEXTURE DES AEROGELS DE CARBONE	140
III.1.1.	<i>Influence du pourcentage de solide en solution (%sol)</i>	<i>140</i>
III.1.2.	<i>Influence du ratio résorcinol/catalyseur (R/C)</i>	<i>141</i>
III.2.	CARACTERISATION DES AEROGELS DE CARBONE	141
III.3.	CARACTERISATION DES ELECTROCATALYSEURS.....	147
III.3.1.	<i>Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)</i>	<i>147</i>
III.3.2.	<i>Activité catalytique des électrocatalyseurs.....</i>	<i>149</i>
III.4.	CARACTERISATION DES COUCHES CATALYTIQUES RESULTANTES.....	152
III.4.1.	<i>Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB).....</i>	<i>153</i>
III.4.2.	<i>Caractéristiques texturales des couches catalytiques.....</i>	<i>155</i>
III.5.	TESTS EN PILE.....	157
III.5.1.	<i>Préparation des Assemblages Membrane Electrodes (AME).....</i>	<i>157</i>
III.5.2.	<i>Caractérisation des AME</i>	<i>158</i>

III.5.3.	<i>Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME</i>	167
III.6.	CONCLUSION	172
IV. AMELIORATION DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES : IMPACT DE LA COMPOSITION DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE		177
IV.1.	IMPACT DU TAUX DE NAFION®	177
IV.1.1.	<i>Détermination des taux de nafion® testés</i>	177
IV.1.2.	<i>Tests en pile</i>	179
IV.1.3.	<i>Détermination du meilleur taux de nafion®</i>	187
IV.1.4.	<i>Conclusion</i>	188
IV.2.	IMPACT DU TAUX DE PTFE	189
IV.2.1.	<i>Détermination des taux de PTFE testés</i>	189
IV.2.2.	<i>Préparation des AME</i>	191
IV.2.3.	<i>Caractérisation des AME</i>	192
IV.2.4.	<i>Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME</i>	198
IV.2.5.	<i>Détermination du meilleur taux de PTFE</i>	200
IV.2.6.	<i>Comparaison des performances avec un électrocatalyseur commercial</i>	201
IV.2.7.	<i>Conclusion</i>	204
IV.3.	CONCLUSION DU CHAPITRE	206
V. AMELIORATION DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES: IMPACT DE LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE		211
V.1.	ACTIVITE CATALYTIQUE ET PREPARATION DES ELECTROCATALYSEURS	211
V.2.	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	213
V.2.1.	<i>Méthode de réduction chimique forcée (méthode de référence)</i>	213
V.2.2.	<i>Méthode de réduction chimique contrôlée</i>	213
V.2.3.	<i>Méthode « SEA » (Strong Electrostatic Adsorption)</i>	214
V.2.4.	<i>Méthode de réduction UV</i>	216
V.3.	CARACTERISATION DES ELECTROCATALYSEURS	219
V.3.1.	<i>Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)</i>	219
V.3.2.	<i>Diffraction des rayons X</i>	224
V.3.3.	<i>Caractérisation des électrocatalyseurs sur électrode à disque tournant</i>	225
V.4.	TESTS EN PILE	234
V.4.1.	<i>Préparation des AME</i>	234
V.4.2.	<i>Caractérisation des AME</i>	235
V.5.	CONCLUSION	241

VI. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES MEMBRANE ELECTRODES ETUDIES	247
VI.1. METHODES DE VIEILLISSEMENT	247
VI.2. DETERMINATION DU PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT	248
VI.2.1. <i>Choix de la méthode</i>	248
VI.2.2. <i>Conditions opératoires du protocole de vieillissement</i>	248
VI.2.3. <i>Critères d'arrêt des tests de vieillissement</i>	251
VI.3. RESULTATS	252
VI.3.1. <i>Analyse électrochimique du vieillissement d'un électrocatalyseur commercial</i>	252
VI.3.2. <i>Analyse électrochimique du vieillissement des aérogels de carbone</i>	262
VI.4. ANALYSES POST-MORTEM.....	271
VI.4.1. <i>Analyse des eaux de pile</i>	271
VI.4.2. <i>Observations au Microscope Electronique en Transmission (MET)</i>	272
VI.4.3. <i>Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)</i>	277
VI.5. CONCLUSION	284
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	287
 INDEX DES FIGURES	295
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	305

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche globale de recherche de nouveaux convertisseurs d'énergie. Les motivations de ces recherches sont à la fois économiques et environnementales. En effet, nous sommes actuellement extrêmement dépendants des énergies fossiles et ce dans tous les domaines, notamment le transport : l'essence et le gazole couvrent 98 % de l'énergie utilisée dans le transport routier à l'échelle mondiale [1]. De plus, la consommation énergétique du secteur des transports augmente quasiment de 2 % chaque année. Cette importante dépendance peut s'avérer très problématique à moyen et long terme. D'un point de vue économique, cette dépendance induit une forte vulnérabilité énergétique. En effet, les énergies fossiles constituent une ressource non renouvelable (et donc amenée à se raréfier) avec une forte volatilité des prix. Ensuite, l'utilisation de ce type de combustible a un impact important sur l'environnement : cela provoque l'émission de gaz à effet de serre et détériore la qualité de l'air (NO_x, particules...).

Ces différentes considérations ont conduit à développer l'utilisation du dihydrogène. Il s'agit d'un vecteur d'énergie propre (en fonction de son mode de production), stockable et transportable dont les utilisations sont multiples. Par exemple, l'hydrogène peut être utilisé en remplacement des carburants dans les moteurs à combustion interne mais il est plus efficacement utilisé dans des piles à combustible pour générer de l'électricité notamment pour des applications nomades (en complément ou en substitution de batteries), stationnaires (avec valorisation possible de la chaleur dégagée) ou encore pour les transports. Ainsi, les piles à combustible convertissent l'énergie chimique contenue dans le dihydrogène en énergie électrique et thermique. Parmi les différents types de piles existants, dans de nombreux secteurs (automobile, applications nomades...) le choix s'est porté sur les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) en raison de leurs nombreuses qualités. Ces piles à combustible présentent notamment une basse température de fonctionnement permettant un démarrage rapide, un large domaine de puissance ainsi qu'une insensibilité au CO₂ qui permet de les alimenter avec l'air ambiant (et pas nécessairement de l'oxygène pur).

Sans parler d'une infrastructure de distribution de l'hydrogène qui n'existe pas encore, pour que les PEMFC puissent se développer à grande échelle, différents verrous technologiques et économiques doivent encore être levés.

Tout d'abord, les performances de ces piles peuvent encore être améliorées et leur coût diminué.

Il s'agit notamment d'augmenter la densité de puissance des piles à combustible PEM (évaluée pour le système à 500 W/L et 470 W/kg en 2005 [2]) afin de diminuer leur encombrement. Elever leur température de fonctionnement permettrait de valoriser plus facilement la chaleur produite, de diminuer la taille des échangeurs de refroidissement et d'avoir une plus grande tolérance aux polluants.

Concernant le coût de tels systèmes, un système de 80 kW alimenté directement en hydrogène était estimé par le DOE en 2009 à 61 \$US/kW sur la base d'une production annuelle de 500 000 systèmes [3]. Or, pour être compétitif face aux moteurs à combustion interne conventionnels utilisés pour la traction automobile, ce prix ne devrait pas excéder 30 \$US/kW. Ce coût important est essentiellement dû au platine nécessaire à la catalyse des réactions, notamment la réaction de réduction de l'oxygène. Actuellement, la charge totale en platine sur les électrodes est de 1.1 g/kW [2], ce qui correspond au cours actuel (53 \$US/g en juillet 2010) à un coût de 58 \$US/kW.

Enfin un troisième défi important à relever est d'accroître la durée de vie des piles de type PEM. L'objectif affiché est une durée de fonctionnement de plus de 40 000 heures pour la cogénération domestique et de 5000 heures pour les applications automobiles, ce qui correspond à environ 240000 km. A l'heure actuelle, en fonctionnement cyclique, la durabilité n'excède pas 1000 à 2000 heures [2],[4]. Ces différentes considérations (performances, coût, durabilité...) font qu'aucune production en série de piles à combustible pour l'automobile n'est prévue avant l'horizon 2020 [5] voire 2030 [6].

Depuis plusieurs années, le groupe EM&P du Centre Energétique et Procédés travaille sur les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, appelées PEMFC par la suite. Au cours d'une thèse précédente [7], il a été montré qu'il était possible d'utiliser des aérogels de carbone comme support de catalyseur dans une pile PEM. Ma thèse s'inscrit dans la continuité de ce travail. L'objectif est double. Il s'agit :

1. d'améliorer notre compréhension des phénomènes qui ont lieu dans la couche catalytique cathodique en montrant l'impact de l'architecture du support de catalyseur cathodique sur les performances. Pour cela, nous utilisons les aérogels de carbone. Ces matériaux, contrairement aux noirs de carbone de type Vulcan,

possèdent une grande surface spécifique susceptible de conduire à une plus large dispersion des nanoparticules du catalyseur et donc à une meilleure utilisation de celui-ci. De plus, ils conduisent à une architecture mieux maîtrisée des couches catalytiques car l'architecture ordonnée des aérogels de carbone est conservée lors de la mise en œuvre. Ils constituent, grâce à leur texture contrôlable, des matériaux modèles permettant d'adapter l'architecture aux nécessités de fonctionnement de la pile ;

2. ensuite, en utilisant cette meilleure compréhension, d'apporter une solution aux problèmes qui empêchent encore la commercialisation des PEMFC: c'est à dire d'améliorer leurs performances en termes de taux d'utilisation du platine, de densité de puissance et de durabilité tout en diminuant leur coût.

La démarche générale de la thèse est de tester en monocellule différentes configurations de couches catalytiques cathodiques à base d'aérogels de carbone en faisant varier un ou plusieurs paramètres liés aux matériaux ou aux procédés pour ensuite déterminer leur influence. Ce travail concerne toute la chaîne d'élaboration, depuis la synthèse de l'aérogel de carbone, la réalisation d'Assemblages Membrane Electrodes (AME) et leur caractérisation sur le banc monocellule jusqu'à une première évaluation de la tenue au vieillissement in situ de ces matériaux carbonés par rapport à l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E produit par la société Tanaka Kikinzoku Group.

La première partie de la thèse a concerné l'approfondissement de la compréhension des mécanismes en jouant sur la texture des aérogels de carbone. Pour ce faire, différentes textures d'aérogel de carbone ont été synthétisées et testées comme support de catalyseur (en AME) afin d'évaluer leur impact sur les performances électrochimiques et ainsi déterminer la meilleure texture en fonction des conditions de fonctionnement.

Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons cherché à améliorer les performances électrochimiques en AME. A partir de la meilleure texture retenue pour le support carboné, nous avons travaillé sur différentes parties du procédé d'élaboration des couches catalytiques cathodiques. L'objectif était de modifier un élément du procédé pour diminuer un ou plusieurs types de pertes (activation, ohmique et/ou diffusive) limitant les performances électrochimiques.

Enfin, à partir des paramètres retenus lors des deux premières parties, des tests de vieillissement ont été réalisés pour confronter la durabilité de nos matériaux à celle de matériaux commerciaux.

Ce document est constitué de six chapitres organisés de la manière suivante.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique des piles à combustible. Tout d'abord, les différentes piles à combustible sont présentées. Ensuite, un état de l'art sur l'avancement technologique des piles à combustible de type PEM et sur les matériaux d'électrode est dressé. Par ailleurs, les performances de la pile PEM ainsi que les mécanismes de vieillissement sont présentés.

Le second chapitre concerne les différents moyens expérimentaux utilisés au cours de la thèse. Après la description du protocole expérimental d'élaboration des AME, les différentes méthodes de caractérisation texturales et électrochimiques sont présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'impact de la texture des aérogels de carbone sur les performances électrochimiques en AME. Cette première étude a permis de déterminer la meilleure texture d'aérogel de carbone (parmi celles testées dans nos conditions de fonctionnement) qui sera ensuite utilisée dans le reste de la thèse.

Le quatrième chapitre et le cinquième chapitre concernent l'amélioration des performances électrochimiques en AME.

Dans le quatrième chapitre nous avons cherché à améliorer les performances électrochimiques en jouant sur la composition de la couche catalytique cathodique. L'objectif était notamment d'améliorer la gestion de l'eau afin de diminuer les pertes diffusives liées à l'engorgement de la couche catalytique se produisant en cours de fonctionnement, particulièrement aux fortes densités de courant.

Dans le cinquième chapitre nous avons cherché à améliorer l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone. Pour ce faire, différentes méthodes de dépôt de platine ont été testées et comparées.

Enfin, le sixième et dernier chapitre est consacré à une étude du vieillissement de nos couches catalytiques cathodiques réalisées avec les meilleurs paramètres déterminés lors des précédentes études. Ces résultats sont comparés aux comportements observés sur des couches catalytiques mises en œuvre avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. Ce travail est

basé sur des tests de vieillissement accéléré qui ciblent plus particulièrement la dégradation du support carboné.

Finalement nous définirons les meilleurs protocoles de mise en œuvre tout au long de la chaîne d'élaboration des AME et nous conclurons sur l'intérêt de ce nouveau support de catalyseur en termes de performances électrochimiques et de durabilité par rapport aux matériaux commerciaux.

Chapitre I – Cadre bibliographique

I. Cadre bibliographique

Ce chapitre a pour objet d'expliquer le contexte de la thèse. Il s'agit donc de présenter l'état de l'art à travers une étude bibliographique sur les piles à combustible. Tout d'abord, le contexte lié au domaine des piles à combustible est présenté : leur principe de fonctionnement, leur intérêt ainsi que les obstacles à leur développement. Ensuite, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux piles à combustible de type Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Nous présenterons dans un premier temps les différents éléments du cœur de la pile. Ensuite, nous nous intéresserons aux aérogels de carbone et à leur intérêt en tant que support de catalyseur. Puis, nous verrons comment les Assemblages Membrane Electrodes (AME) sont caractérisés en général et nous présenterons les différentes mesures réalisées sur le banc de test. Enfin nous étudierons les mécanismes de vieillissement dans les piles PEM.

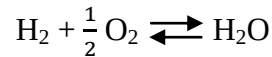
I.1. Les piles à combustible

Le principe des piles à combustible a été découvert par C.F. Schönbein en 1838 : grâce à un courant électrique il réalisa l'électrolyse de l'eau et obtint de l'hydrogène et de l'oxygène, mais il s'aperçut qu'en coupant le courant ces gaz donnaient lieu à un courant électrique inverse au premier. La première pile à combustible fut réalisée en 1839 par Sir W. Grove : il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène réalisée avec des électrodes de platine poreux utilisant l'acide sulfurique dilué comme électrolyte.

Après ces premières découvertes, les piles à combustible sont un peu tombées dans l'oubli en raison du développement de l'utilisation du charbon notamment. C'est grâce aux travaux de F.T. Bacon et à la réalisation en 1953 d'un premier prototype de puissance notable (quelques kilowatts pour des densités de courant de 1 A/cm² à 0.8 V) qu'un regain d'intérêt pour cette technologie est apparu. Ces recherches ont servi dans le cadre de programmes spatiaux dans les années 60 et se sont ensuite accélérées dans les années 70 aux Etats-Unis, en Europe et au Japon à la suite du premier choc pétrolier de 1973. Cependant cet élan a été freiné dès les années 80 en raison du coût important de ces technologies. Ce n'est qu'au début des années 90 que l'on s'est de nouveau intéressé aux piles à combustible pour diverses raisons : aggravation des problèmes environnementaux, avancées technologiques...

I.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de la pile à combustible repose sur la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique et thermique. Dans le cas d'une pile fonctionnant avec de l'hydrogène et de l'oxygène, la réaction chimique globale est la suivante :



Équation 1: Réaction chimique globale se déroulant dans une pile hydrogène/oxygène

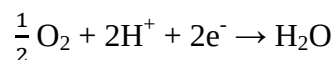
Cette réaction se déroule dans une structure composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un conducteur ionique, l'électrolyte. Le rôle de l'électrolyte est de séparer les réactifs tout en permettant un transfert de charge entre les deux électrodes. La réaction chimique globale (Équation 1) est le résultat de deux réactions électrochimiques (Équation 2, Équation 3) qui se déroulent à chaque interface électrode/électrolyte.

L'hydrogène (combustible) est oxydé à l'anode qui constitue le pôle négatif de la pile :



Équation 2: Oxydation électrochimique de l'hydrogène dans le cas d'un électrolyte acide

L'oxygène (comburant) est réduit à la cathode qui constitue le pôle positif de la pile :



Équation 3: Réduction électrochimique de l'oxygène dans le cas d'un électrolyte acide

I.1.2. Les différents types de pile à combustible

Il existe différentes familles de pile à combustible se distinguant par la nature de leur électrolyte et donc par leur température de fonctionnement (Tableau 1).

On peut distinguer les piles à combustible fonctionnant à haute température (SOFC et MCFC) de celles fonctionnant à basse température (PAFC, PEMFC et AFC). Les premières

ont l'avantage de ne pas nécessiter de catalyseur coûteux pour fonctionner contrairement aux piles basses températures. De plus, elles peuvent accepter d'autres combustibles que l'hydrogène (gaz naturel par exemple). Par ailleurs, contrairement aux piles basses températures, la présence de polluants dans le combustible tels que le CO est tolérée. L'intérêt des piles à combustible basses températures réside, entre autres, dans leur capacité à démarrer rapidement, qualité indispensable dans des applications portables ou automobiles.

Sigle	Appellation	Electrolyte	Température de fonctionnement (°C)
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)	$ZrO_2-Y_2O_3$	700 à 1000
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)	Li_2CO_3/K_2CO_3	650
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)	H_3PO_4	200
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)	Polymère conducteur protonique	90
DMFC	Pile à combustible au méthanol direct (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)	Polymère conducteur protonique	60-90
AFC	Pile à combustible alcaline (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)	KOH	80

Tableau 1: Les différents types de piles à combustible et leurs principales caractéristiques [8]

Ce travail portant sur les piles à combustible PEM, nous nous concentrerons par la suite sur ce type de pile.

I.1.3. Applications des PEMFC

Les PEMFC présentent un large spectre de puissance, ce qui leur permet d'être utilisées dans les trois grands types d'applications des piles à combustible : embarquée (transport), stationnaire ou portable. Cette caractéristique devrait permettre de leur ouvrir un marché très important.

Parmi les différents types de piles à combustible, seule la pile de type PEMFC est capable de satisfaire aux exigences des applications automobiles (démarrages rapides et fréquents) sans compromettre sa longévité ou ses performances. Elle peut fournir une puissance importante dès son démarrage à température ambiante, c'est à dire bien en dessous de sa température de fonctionnement.

Les PEMFC peuvent également être utilisées pour un usage stationnaire pour fournir à la fois de l'électricité et de la chaleur dans des installations de cogénération. Lors de son fonctionnement la pile génère en effet de la chaleur qui peut être valorisée dans le secteur du bâtiment. Elles peuvent également être utilisées comme générateurs de secours.

I.1.4. Intérêt des PEMFC

L'intérêt des PEMFC est multiple. D'un point de vue énergétique, ces piles à combustible permettraient de s'affranchir partiellement du pétrole (en fonction du mode de production de l'hydrogène, cf. I.1.6) notamment dans le domaine des transports. L'économie mondiale en est en effet de plus en plus dépendante : entre 1998 et 2008 la consommation annuelle de pétrole a augmenté de près de 13 % [9]. Cette hausse de la consommation entraîne une élévation importante de son prix, comme en 2008 où le prix du pétrole a atteint en juillet 133 \$US/baril [10] et n'a chuté qu'en raison de la crise économique ayant entraîné une baisse de la demande.

D'un point de vue environnemental, les piles à combustible PEM représentent une opportunité pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, notamment dans le domaine des transports car elles n'émettent pas de CO₂ au niveau local. Alors que les émissions de CO₂ ne cessent d'augmenter dans tous les secteurs (Figure 1), de plus en plus d'experts s'accordent à dire que les émissions mondiales de CO₂ doivent être réduites. En effet, d'après le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), il est nécessaire de limiter la hausse des températures à moins de 2°C par rapport aux niveaux de l'ère préindustrielle pour que les changements climatiques soient maitrisables. Selon les différents scénarii établis par le GIEC [11], pour que le seuil de 2°C ne soit pas dépassé, la croissance des émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) doit être arrêtée avant 2020, puis ces émissions doivent être réduites de plus de la moitié par rapport aux niveaux de 1990 d'ici 2050.

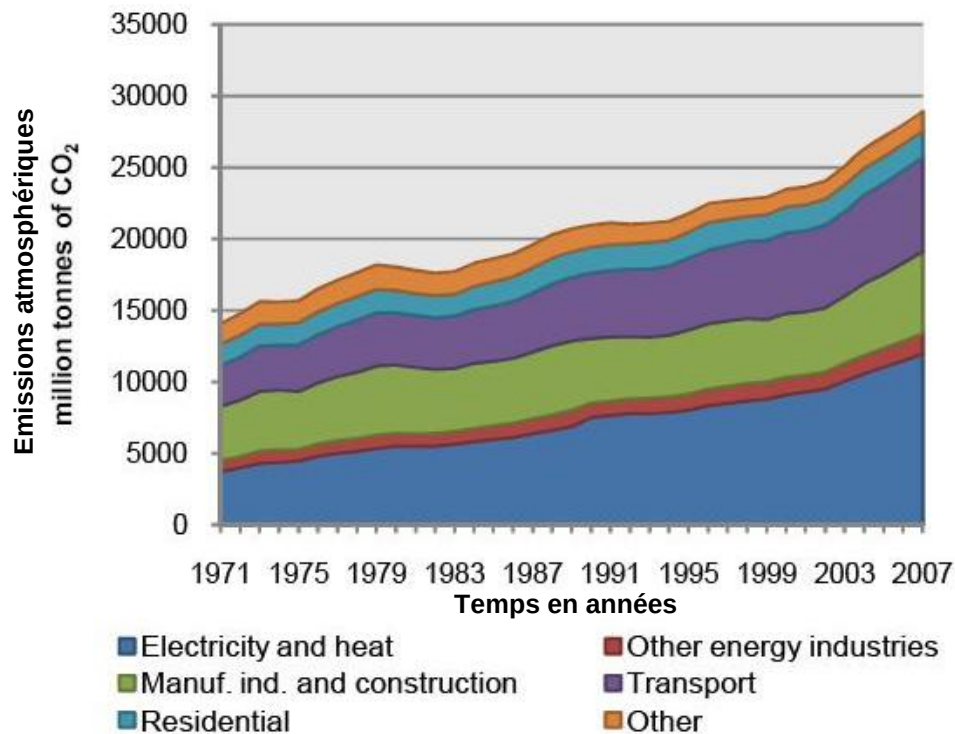


Figure 1: Evolution cumulée des émissions mondiales de CO₂ entre 1971 et 2007 en fonction du secteur [12]

Le secteur des transports représente 28 % des émissions de CO₂ en Europe [6] et 34 % aux Etats-Unis [13]. L'utilisation de piles à combustible dans ce secteur pourrait donc permettre (toujours en fonction du mode de production de l'hydrogène) de réduire considérablement les émissions de CO₂ (Figure 2).

Les piles à combustible dans le domaine des transports permettraient également de réduire la pollution atmosphérique urbaine (NO_x, CO, particules fines...) qui a un impact important sur la santé [14] (système respiratoire et cardiovasculaire notamment).

Par ailleurs, dans le domaine des transports, les piles à combustible sont souvent comparées aux batteries pour être utilisées dans des véhicules dits à zéro émission (ZEV). Même si les piles à combustible possèdent un avantage sur de tels systèmes (elles permettent a priori de s'affranchir de temps de ravitaillement longs et leur autonomie ne dépend que de la quantité de combustible embarquée à partir du moment où son stockage sera maîtrisé), il y a de fortes chances qu'à terme les systèmes mis sur le marché soient des systèmes hybrides dont l'apport énergétique principal viendrait des piles à combustible.

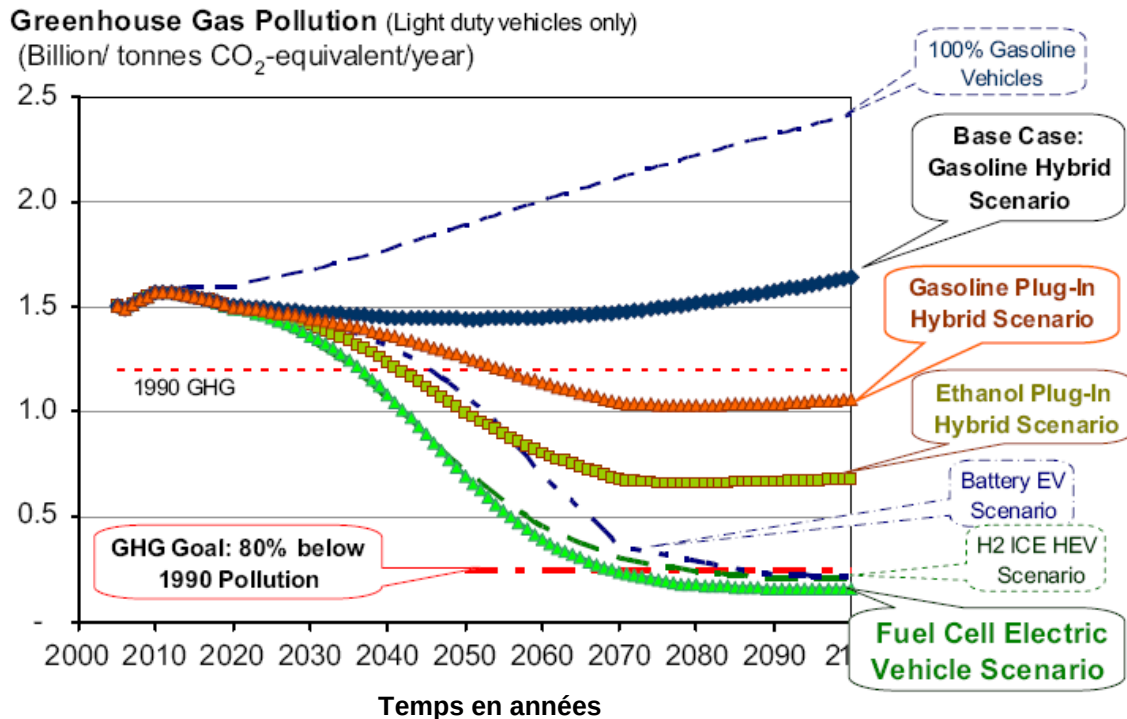


Figure 2: Projection des émissions de gaz à effet de serre au cours du temps en fonction de différents scénarii de développement de véhicules [13]

Enfin, les piles à combustible PEM présentent un avantage dans le domaine des applications portables. En effet, elles permettent d'accéder à une plus grande densité énergétique (à partir du moment où le stockage de l'hydrogène sera maîtrisé) que les batteries actuellement utilisées, ce qui permet une plus grande autonomie à volume ou poids constant. De plus, celles-ci ne sont limitées que par la quantité de combustible embarquée. Il n'y a pas de long temps de chargement. Les PEMFC sont les plus adaptées à ce type d'applications en raison de leur faible température de fonctionnement et de leur compacité.

I.1.5. Obstacles au développement des piles à combustible

Il existe plusieurs obstacles empêchant le développement à grande échelle des piles à combustible. Tout d'abord le coût de ces systèmes est encore trop élevé (en raison notamment de l'utilisation de platine et de membranes très coûteux) pour pouvoir concurrencer les moteurs à combustion internes traditionnels : 30 \$US/kW pour ces derniers contre 61 \$US/kW en 2009 pour un système de pile à combustible de type PEM de 80 kW_e [3]

(projection réalisée sur la base d'une production de 500 000 *stacks*¹ par an). Le Ministère de l'Energie des Etats-Unis (Department Of Energy, appelé par la suite DOE) n'a pour objectif d'égaliser le coût des moteurs à combustion interne qu'à partir de 2015. Ce problème du coût est très sensible dans le cas d'applications automobiles où il est également nécessaire d'améliorer les performances, la compacité et la durabilité des piles à combustible PEM.

Dans le cas des applications portables (électronique), le coût des piles est moins sensible car l'énergie y est généralement plus chère. Sur de telles applications la compacité du système est primordiale (densité d'énergie stockée et densité de puissance produite).

En ce qui concerne les applications stationnaires, la priorité est d'améliorer la durabilité de tels systèmes qui doit atteindre plusieurs dizaines de milliers d'heures.

En dehors des problèmes technologiques spécifiques à la pile, une importante difficulté subsiste notamment pour l'introduction de véhicules munis de piles à combustible : le développement d'une infrastructure hydrogène suffisante. Une telle infrastructure nécessite d'importants investissements, ce qui n'est pas impossible puisqu'il existe déjà plus d'une centaine de stations dans le monde (principalement aux Etats-Unis, au Japon et maintenant de plus en plus en Allemagne) [15]. La difficulté sera donc de faire concorder à l'échelle spatiale et temporelle la demande et l'investissement. Dans le même temps, il sera nécessaire de faire accepter la présence de l'hydrogène à bord par le grand public.

I.1.6. La filière hydrogène

Si nous nous intéressons à l'impact environnemental d'un système pile à combustible en prenant en compte les procédés de production actuellement majoritaires de l'hydrogène, l'intérêt des piles décroît, ce qui pourrait être un frein à leur développement. En effet si l'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers, le gaz dihydrogène (généralement appelé hydrogène) n'est pas directement accessible sur Terre, contrairement au pétrole. Il faut donc le synthétiser à partir d'une énergie primaire. Or, l'hydrogène est actuellement produit à près de 96 % à partir de matière première d'origine fossile (Figure 3). Ces modes de production peuvent être envisagés dans un premier temps mais ils ne pourront être utilisés sur le long terme à moins d'avoir recours à la capture et à la séquestration du CO₂ qui restent

¹ Terme anglais usuellement employé pour désigner la pile elle-même (empilement de cellules)

encore incertaines [16]. Par ailleurs les énergies fossiles sont limitées car non renouvelables, ce qui aura tendance à augmenter le prix de l'hydrogène issu de telles sources d'énergie.

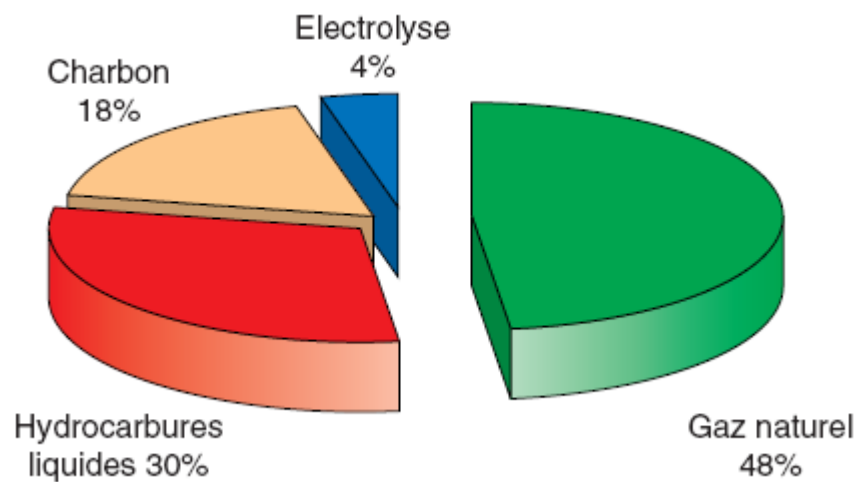


Figure 3: Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde [17]

Il est donc nécessaire d'envisager d'autres sources d'énergie et ressources d'hydrogène pour la production d'hydrogène. Des études ont été menées [18] sur le rendement énergétique, le coût et l'impact environnemental de différentes filières pour juger de leur intérêt. Pour cela il est nécessaire de réaliser un bilan global c'est à dire « du puits à la roue » (« well-to-wheel » en anglais) : de la production du gaz jusqu'à son utilisation finale sans oublier son transport et son stockage. La Figure 4 présente les performances des différentes filières de production et d'utilisation d'hydrogène du « puits à la roue », pour effectuer 100 km en termes de consommation d'énergie et d'émissions de gaz à effet de serre (exprimées en équivalent CO₂). Les meilleures performances d'un point de vue à la fois énergétique et environnemental sont obtenues pour un véhicule Pile A Combustible (PAC) alimenté par de l'hydrogène comprimé ex-éolien (électrolyse de l'eau avec de l'électricité d'origine éolienne) ou ex-bois (hydrogène produit par gazéification du bois). Cependant, les bénéfices sont faibles au niveau de la consommation énergétique par rapport à un véhicule hybride (MCI hybride+gazole) et beaucoup d'efforts restent à fournir pour produire de l'hydrogène par ces deux voies de manière économique et massive.

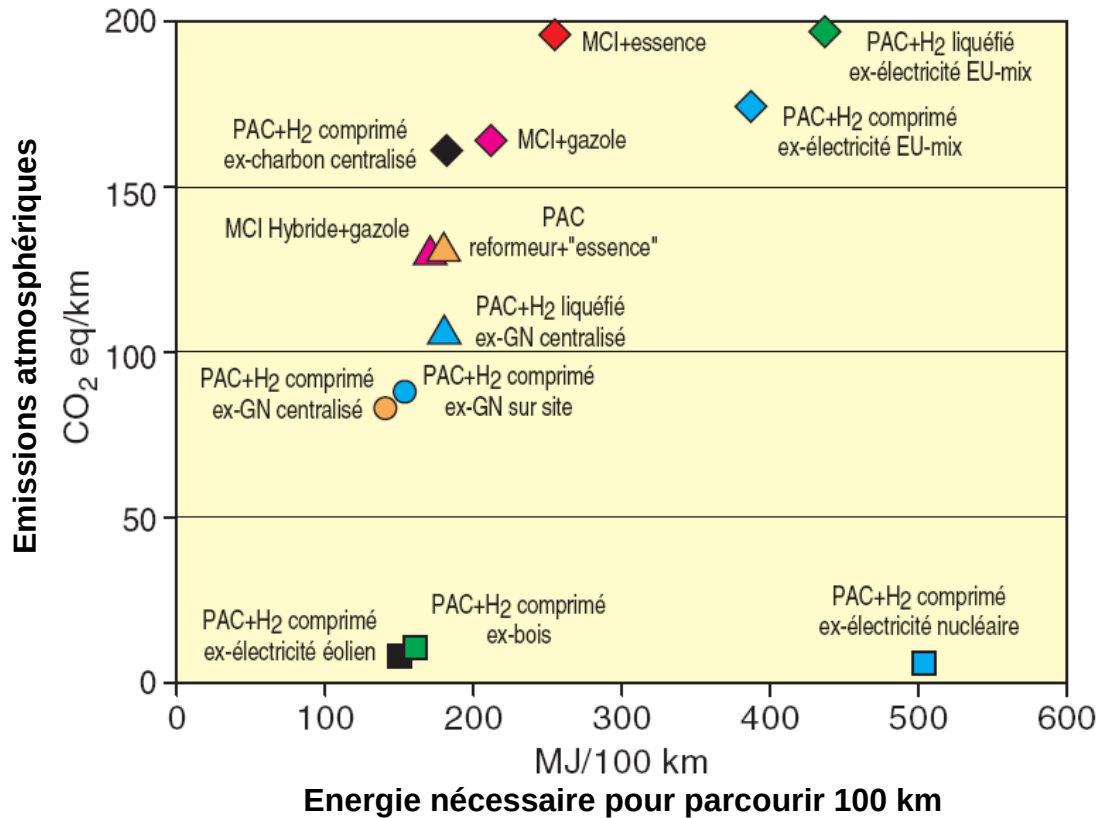


Figure 4: Performances "du puits à la roue" des principales filières hydrogène. MCI : moteur à combustion interne, PAC : pile à combustible, GN : gaz naturel [17]

Pour les filières dont l'hydrogène ex-électricité (via l'électrolyse de l'eau) alimente des véhicules PAC, les résultats sont contrastés en fonction du mode de production de l'électricité. Du point de vue des émissions atmosphériques, les résultats sont excellents pour la filière ex-électricité nucléaire mais très mauvais en terme de consommation énergétique globale. Les performances peuvent même s'avérer pires que celles des véhicules actuels (MCI+essence ou MCI+gazole) si on considère que l'hydrogène est produit à partir d'électricité issue du mix électrique européen (PAC+H₂ liquéfié ex-électricité EU-mix ou PAC+H₂ comprimé ex-électricité EU-mix).

I.1.7. Situation actuelle des PEMFC et objectifs de développement

La commercialisation des PEMFC en est encore à ses balbutiements. Le marché semble pour l'instant ouvert principalement pour les applications portables et stationnaires (Figure 5). Les marchés des bus, des véhicules légers et de niche dans le transport ne représentent à eux trois que 15 % du nombre total d'installations. Par ailleurs, ces unités ont

essentiellement été installées dans le cadre de projets expérimentaux. Aujourd’hui, très peu de systèmes sont effectivement commercialisés.

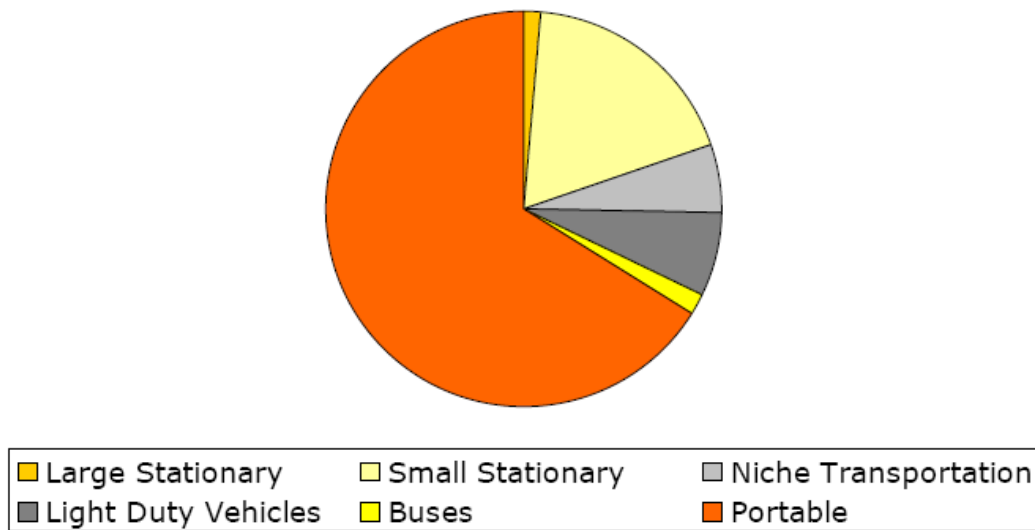


Figure 5: Répartition des unités PEM installées dans le monde en fonction de leur application [19]

Cette faible percée des PEMFC sur le marché de l’automobile est due à la stratégie des constructeurs automobiles : les nouveaux modèles sortis servent pour réaliser des tests et avoir un retour d’expérience pour la génération suivante, ce qui prend entre 3 et 4 ans. Cependant le développement des véhicules munis de piles à combustible devrait s’accélérer puisque General Motors et Honda ont mis en circulation, dans le cadre de projets de démonstration, environ 100 véhicules chacun. Les caractéristiques techniques comparées des deux véhicules (Chevy Equinox FC pour General motors et FCX Clarity pour Honda) sont données dans le Tableau 2. Le prix des modèles mis en circulation par General Motors et Honda n’est pas connu mais puisqu’il s’agit de prototypes, il est raisonnable de supposer que leur coût est encore prohibitif.

General Motors, Toyota, Honda, Daimler et Hyundai prévoient une commercialisation à l’horizon 2015 [20]. Toyota cible un prix de vente d’environ 50000 US\$ en 2015 grâce à la réduction de la quantité de platine utilisée (le véhicule a été décrit comme similaire à un véhicule essence de modèle « sedan » avec des coûts supplémentaires). Ce prix de vente devrait permettre de couvrir le coût de production [20]. Ce début de commercialisation devrait représenter une toute petite partie de la production automobile mondiale puisqu’on évalue à 10000 véhicules la production annuelle mondiale de véhicules légers munis de piles à

combustible en 2014 [21] sur une production mondiale de 78 millions de véhicules légers par an. La commercialisation de ces véhicules devrait ensuite monter en puissance à partir de 2015 [22].

		Chevy Equinox FC (General Motors)	FCX Clarity (Honda)
Caractéristiques techniques du véhicule	Classe de véhicule	SUV (Sport Utility Vehicle)	familial
	Combustible	H ₂ (gaz comprimé)	H ₂ (gaz comprimé)
	Puissance moteur (kW)	73	100
	Type de pile à combustible	PEM (93 kW)	PEM (100 kW)
	Batterie	250 V Ni-MH (35 kW)	288 V Lithium Ion
Consommation	En ville (km/kg H ₂)	69	97
	Sur autoroute (km/kg H ₂)	77	97
	Autonomie (km)	306	386

Tableau 2: Caractéristiques techniques comparées des deux véhicules équipés de piles à combustible et testés par General Motors et Honda, d'après [23]

Pour répondre aux différents enjeux de développement (coût, densité de puissance, durabilité), le DOE publie des objectifs chiffrés pour une pile de 80 kW_e alimentée en hydrogène et destinée à une application transport (Tableau 3). Ces données regroupent des objectifs pour toutes les échelles de développement, depuis les électrodes jusqu'au système. On y retrouve des objectifs pour 2010 et 2015 (date prévue pour un début de commercialisation) et un état de l'art des performances pour l'année 2005.

La réduction du coût doit s'opérer via une forte réduction de la quantité de catalyseur (d'un facteur 5) qui représentera toujours une proportion importante du coût de l'AME (3 \$/kW_e de catalyseur pour un AME coûtant 5 \$/kW_e en 2015), et/ou via une plus grande durabilité du système. Il s'agit de réduire la quantité de platine utilisée pour réduire le coût des piles mais aussi pour éviter de remplacer notre dépendance au pétrole par une dépendance au platine dont les ressources finies sont concentrées pour l'essentiel en Afrique du Sud même si le recyclage du platine est envisageable [24].

		Statut	Objectifs	
		2005	2010	2015
SYSTEME	Coût (\$/kW _e) ^a	110	45	30
	Efficacité à 25 % de la puissance (%)	59	60	60
	Efficacité à pleine puissance (%)	50	50	50
	Densité de puissance (W/L)	500	650	650
	Durabilité (heures)	≈ 1000	5000	5000
STACK	Coût (\$/kW _e) ^a	70	25	15
	Efficacité à 25 % de la puissance (%)	65	65	65
	Efficacité à pleine puissance (%)	55	55	55
	Densité de puissance (W/L)	1500	2000	2000
	Durabilité (heures)	2000	5000	5000
AME	Température de fonctionnement (°C)	< 80	< 120	< 120
	Coût (\$/kW _e)	60	10	5
	Performance à pleine puissance (mW/cm ²)	600	1000	1000
	Durabilité (heures) pour une température de fonctionnement < 80°C	≈ 2000	5000	5000
	Durabilité (heures) pour une température de fonctionnement > 80°C	-	2000	5000
ELECTRODES	Coût du catalyseur ^b (\$/kW _e)	55	5	3
	Quantité de catalyseur ^b (g/kW _e)	1.1	0.3	0.2
	Charge en catalyseur ^b (mg/cm ²)	0.8	0.3	0.2
	Activité massique ^c (A/mg _{Pt} @0.9 V ^d)	0.11	0.44	0.44
	Activité spécifique ^c (μA/cm ² @0.9 V ^d)	180	720	720

(a) Projection des coûts sur la base d'une production annuelle de 500000 systèmes par an ; (b) le catalyseur peut contenir du platine, du palladium ou du ruthénium ;(c) Tests pratiqués à 80°C et 120°C sur un AME alimenté par H₂ et O₂; humidité relative=100 % ; P=1.5 bar ; stœchiométrie H₂/O₂=2/9.5 ; (d) tension corrigée de la résistance

Tableau 3: Statut 2005, objectifs 2010 et 2015 pour un système pile à combustible PEM de 80 kW pour l'application transport, alimenté en dihydrogène. D'après [25]

I.2. Le cœur de pile des PEMFC

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. I.1.1), une pile à combustible est constituée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte. Dans le cas de la pile à combustible PEM, l'électrolyte est une membrane polymérique échangeuse de protons. Chaque électrode est constituée généralement de deux couches : la couche catalytique et la couche de diffusion (Gas Diffusion Layer ou GDL). L'assemblage de ces éléments (Figure 6) constitue le cœur de pile et est appelé Assemblage Membrane Electrodes (ou AME).

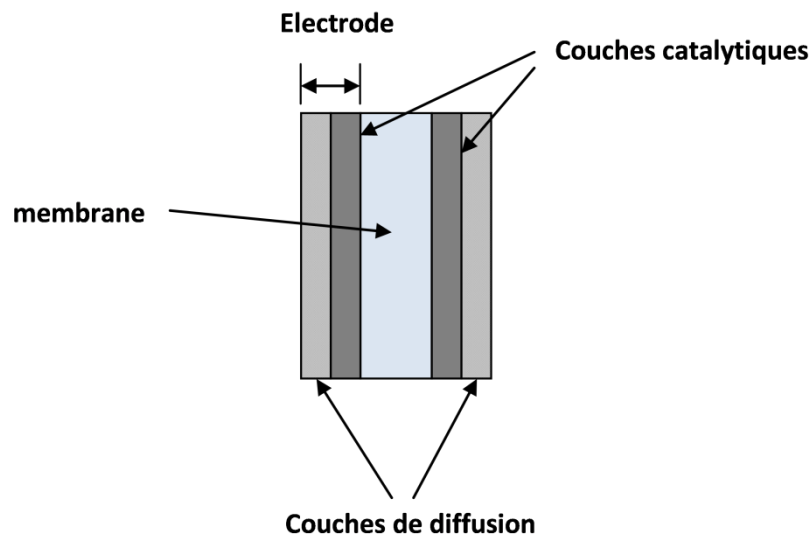


Figure 6: Schéma d'un AME

Une pile à combustible de type PEM (ou stack) est un système complexe (Figure 7) qui nécessite l'assemblage de plusieurs éléments pour pouvoir fournir des tensions supérieures à 1 V : des AME (Membrane Electrode Assembly), des joints (seal), des plaques bipolaires (flow field plate) qui permettent entre autres (cf. I.2.3) la circulation des gaz, deux plaques terminales (end-plate) aux extrémités du stack et éventuellement des plaques de refroidissement (cooling plate) si cette fonction n'est pas assurée par les plaques bipolaires. Le nombre et la surface des cellules électrochimiques déterminent la puissance de la pile.

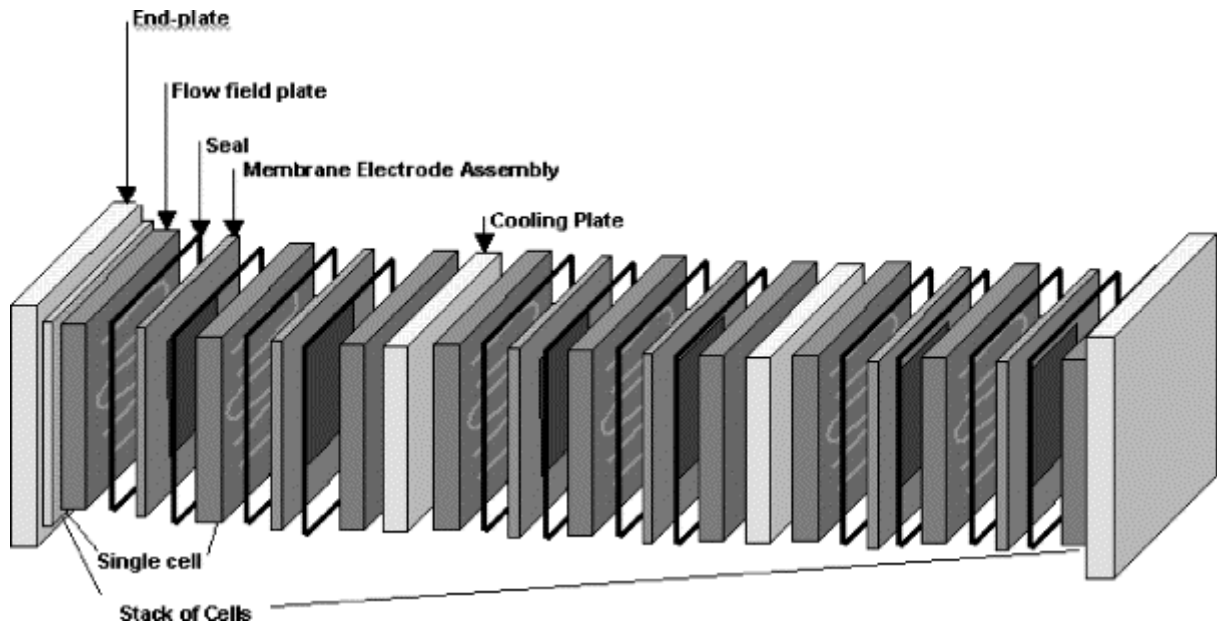


Figure 7: Schéma d'un stack [26]

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons particulièrement à la couche catalytique cathodique car elle représente une part importante du coût de la pile (du fait de la charge en platine plus importante qu'à l'anode) et constitue donc l'élément nécessitant le plus d'améliorations. Néanmoins, étant donné que les performances de ces couches catalytiques cathodiques seront évaluées en monocellule, nous allons présenter les différents éléments d'une monocellule : les électrodes, la membrane, les plaques qui acheminent les gaz (unipolaire dans le cas d'une monocellule) et les joints.

1.2.1. Les électrodes

Les électrodes de pile PEM sont constituées d'une couche catalytique et d'une couche de diffusion. La couche catalytique est le lieu des réactions électrochimiques et contient un catalyseur (généralement du platine) responsable pour une large part du coût global de la pile. La couche de diffusion permet quant à elle (entre autres rôles) la diffusion des gaz à la surface de l'électrode.

Bien que le même type de matériaux soit utilisé à l'anode et à la cathode, il est nécessaire de distinguer ces deux électrodes. En effet, la réaction d'oxydation de l'hydrogène est beaucoup plus rapide que la réaction de réduction de l'oxygène. Par conséquent, une plus grande quantité de catalyseur est nécessaire à la cathode. D'après Gasteiger et al. [27], il est

possible de diminuer la charge en platine à l'anode jusqu'à 0.05 mg/cm^2 sans affecter les performances alors qu'il n'est pas possible à l'heure actuelle d'abaisser la charge en platine à la cathode en dessous de 0.4 mg/cm^2 sans affecter les performances. Par conséquent, les efforts de recherche se concentrent sur la couche catalytique cathodique afin de diminuer la charge nécessaire en platine. Ainsi les couches catalytiques que nous réaliserons à partir d'aérogels de carbone seront utilisées à la cathode d'AME.

La cathode doit permettre le transport de différents éléments lors du fonctionnement de la pile (Figure 8). Ainsi, elle doit assurer le transport :

- des protons depuis la membrane jusqu'au catalyseur
- des électrons depuis les collecteurs de courant jusqu'au catalyseur en passant par la couche de diffusion
- des gaz humidifiés jusqu'au catalyseur en passant par la couche de diffusion
- de l'eau produite depuis la couche catalytique jusqu'à son évacuation à travers la couche de diffusion

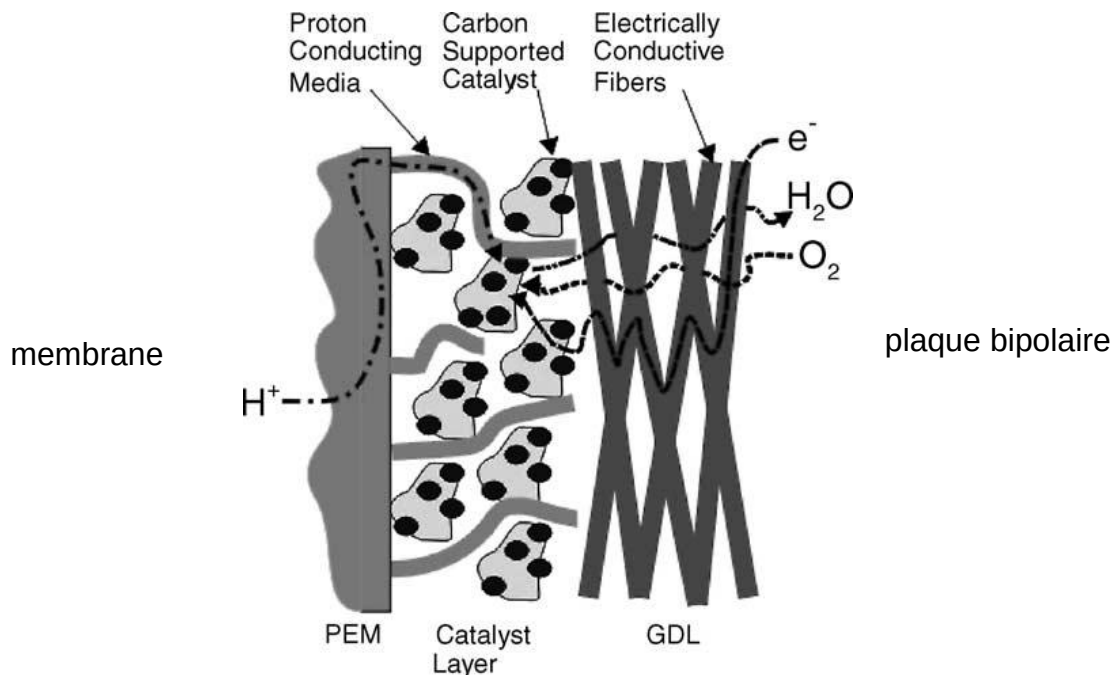


Figure 8: Schématisation des différents processus de transport à la cathode [28]

Une « bonne » électrode doit également maximiser la surface active de l'électrocatalyseur par unité de masse de platine et présenter une performance stable dans le temps [29].

1.2.1.1. La couche catalytique

La couche catalytique est constituée de trois composants principaux : un support de catalyseur conducteur électronique (généralement du carbone), des particules de catalyseur (généralement du platine) et un conducteur protonique (généralement du nafion®). Les particules de catalyseur sont déposées sur le support et l'ensemble forme ce qu'on appelle un électrocatalyseur. Pour réaliser une couche catalytique cathodique optimale, plusieurs conditions doivent être réunies :

- les particules de catalyseur, de taille nanométrique (3-4 nm pour une efficacité optimale [30]), doivent être bien réparties sur la surface du support pour un meilleur taux d'utilisation.
- les réactifs doivent pouvoir accéder à chaque particule de catalyseur donc il faut conserver une porosité suffisante dans la couche catalytique.
- la conduction ionique et électronique doit être suffisante pour permettre un transport optimal des ions et des électrons
- le nombre de triples contacts support/catalyseur/conducteur protonique (Figure 9) doit être maximal pour permettre au maximum de platine de catalyser la réaction. On dit alors qu'il est actif. Le platine inactif constitue un coût inutile.
- le niveau d'hydrophobie doit être suffisant pour éviter l'engorgement de la couche

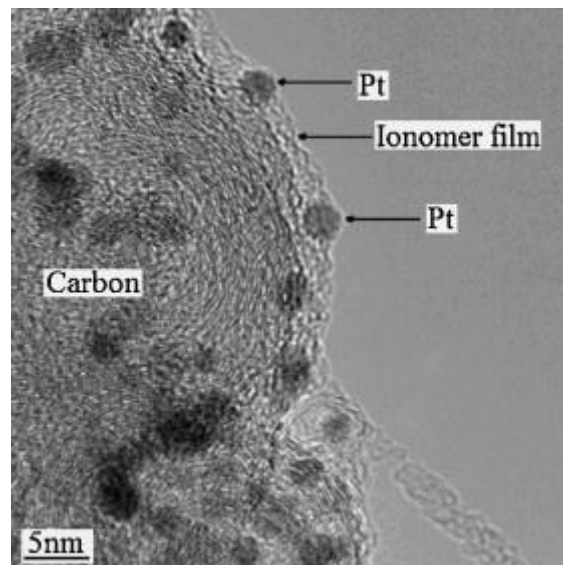


Figure 9: Cliché, obtenu par microscopie électronique en transmission, montrant le triple contact carbone/platine/nafion® [31]

I.2.1.1.1. Choix du support de catalyseur

Le support de catalyseur doit présenter une surface spécifique élevée (pour permettre une bonne répartition des particules de catalyseur), une bonne conductivité électrique, une porosité suffisante pour permettre l'accès des gaz et une stabilité suffisante dans les conditions de fonctionnement de la pile.

Les noirs de carbone sont actuellement les supports de catalyseur les plus utilisés (cf. I.3.3). Ils sont constitués de particules élémentaires de carbone groupées en amas d'une centaine de nanomètres [32]. Les amas de particules ont tendance à s'agréger pour former des agrégats tenus par des liaisons faibles de type Van der Waals et dont la taille peut aller jusqu'à quelques microns (Figure 10).

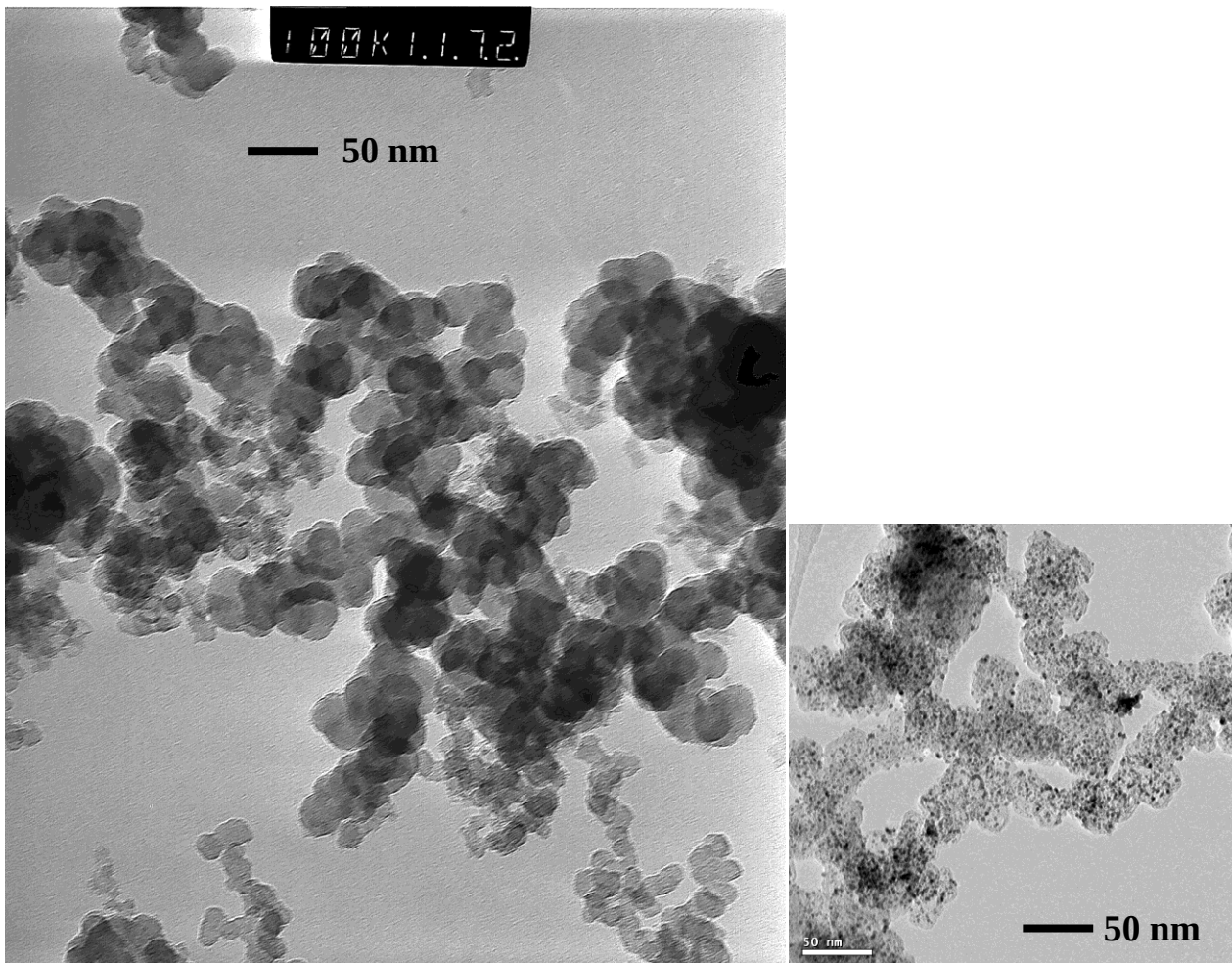


Figure 10: Clichés, obtenus par microscopie électronique en transmission, du noir de carbone Vulcan XC-72 (gauche) et du noir de carbone TEC10E40E (droite, contient du platine)

Les noirs de carbone sont largement utilisés en raison de leur disponibilité aisée (car issus de résidus pétroliers) et de leurs propriétés intéressantes. Ils présentent en effet une bonne conductivité électrique et thermique, une faible expansion thermique, une large gamme de surface spécifique (de 70 m²/g brut de synthèse jusqu'à 1500 m²/g s'il subit une activation) qui dépend du procédé de synthèse du noir de carbone [29] et une structure poreuse/perméable constituée d'amas permettant le transport des gaz et de l'eau [29]. Cependant ce type de matériau présente quelques inconvénients. Tout d'abord, lorsqu'il est utilisé comme support de catalyseur dans une électrode, les réactifs et les produits de la réaction circulent entre les agglomérats, ce qui augmente les pertes diffusives. Par ailleurs, les noirs de carbone contiennent une proportion importante de micropores (diamètre inférieur à 2 nm), ce qui peut également gêner la diffusion des gaz. Pour éviter ce problème de diffusion, des électrocatalyseurs avec une charge importante en platine sont utilisés. Les couches catalytiques résultantes sont ainsi plus fines (puisque la proportion de carbone est plus faible) et les pertes diffusives limitées. Enfin, les noirs de carbone contiennent, entre autres, du soufre (qui peut être partiellement éliminé par un traitement thermique [33]) qui provoque l'empoisonnement et l'agglomération d'une partie des particules de platine.

Par conséquent, des supports de catalyseurs alternatifs sont étudiés. Le carbone est thermodynamiquement instable à l'oxydation sous la plupart des régimes de fonctionnement de la pile (tension supérieure à 0.4 V). Même si les cinétiques de réactions sont lentes aux températures et tensions modérées de fonctionnement de la pile, à long terme cela peut provoquer la corrosion du carbone, ce qui est dommageable pour la durabilité de la pile. Pour cette raison, certains travaux portent sur des supports à base de polymères conducteurs (polyaniline, polypyrrole, polythiophène...) [34] en raison de leur surface spécifique importante, de leur faible résistance et de leur bonne stabilité. De plus ce type de polymère conduit les protons, ce qui leur permettrait de remplacer le nafion[®] [35]. Cependant peu de travaux sur ces matériaux ont été rapportés à ce jour. De plus, ces matériaux s'oxydent à l'air et ne pourraient être utilisés qu'à l'anode. D'autres travaux concernent l'utilisation de matériaux céramiques (carbures et oxydes tels que le carbure de tungstène ou les oxydes de tungstène par exemple) étudiés pour leur résistance à l'oxydation [36]. Néanmoins des tests en monocellule doivent être réalisés pour confirmer les résultats obtenus en solution acide. La société 3M travaille sur d'autres matériaux non conventionnels appelés « nano whiskers » ou NSTF pour NanoStructured Thin Film catalysts (Figure 11). Il s'agit d'un support organique nanostructuré inerte thermiquement, chimiquement et électrochimiquement. La conduction

électronique se fait par le « film » continu de platine à la surface du NSTF. Les électrocatalyseurs résultants auraient une activité catalytique 5 fois supérieure à des électrocatalyseurs à base de carbones de grande surface spécifique [37],[38]. Par ailleurs, ils présentent une meilleure stabilité que des matériaux classiques lors de tests de vieillissement accélérés, ce qui leur conférerait une plus grande robustesse lors des phases critiques de démarrage/arrêt notamment [38],[39].

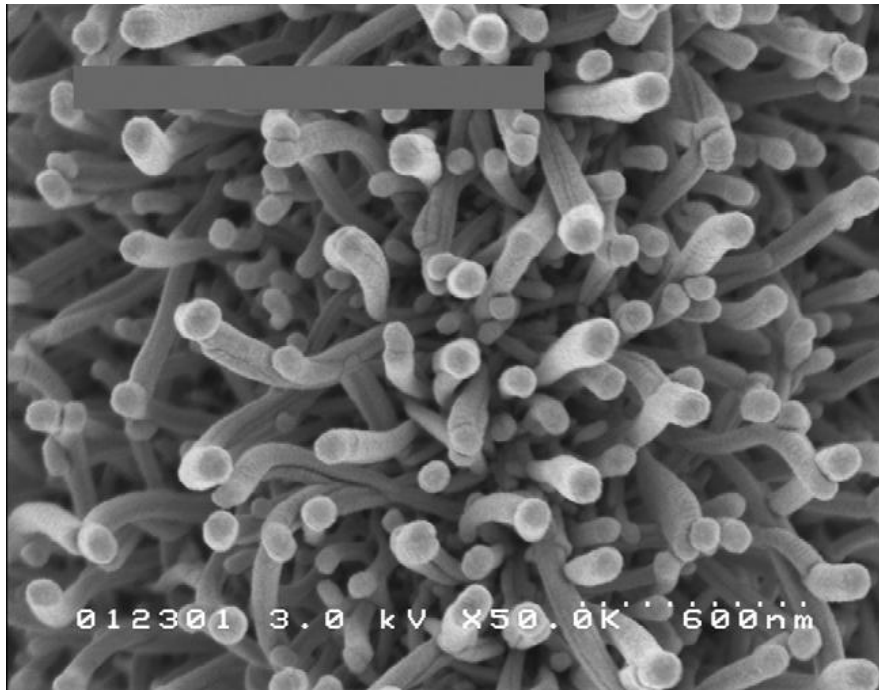


Figure 11: Cliché, obtenu par microscopie électronique à balayage, de supports de catalyseur développés par la société 3M [38]

Malgré les bonnes performances affichées par les supports de catalyseur développés par la société 3M, ils font encore l'objet de recherches. Par conséquent, les travaux sur de nouveaux supports carbonés continuent [40]. Mis à part l'influence du support sur la dispersion du catalyseur, il semble que les interactions entre le support et le catalyseur influencent l'activité catalytique de l'électrocatalyseur [40]. L'objectif avec ces nouveaux supports est donc d'améliorer l'activité des électrocatalyseurs et éventuellement la résistance à la corrosion. Parmi les différents supports carbonés étudiés nous pouvons citer les aérogels de carbone [41],[42], les xérogels de carbone [43],[44], les nanotubes de carbone [45],[46] ou les nanofibres de carbone [47-49].

Les aérogels de carbone étudiés dans cette thèse présentent des propriétés intéressantes pour une utilisation comme support de catalyseur dans une électrode de pile PEM (cf. I.3.5). Ces matériaux carbonés ne contiennent pas d'impuretés (pas de résidus de cendres). Ils ont

une morphologie monolithique constituée de nanoparticules de carbone liées par des liaisons covalentes formant un réseau tridimensionnel (Figure 12). Cela leur confère une surface spécifique élevée ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$, cf. chapitre III), qui favorise la dispersion du catalyseur, ainsi qu'une texture poreuse importante. De plus, les aérogels de carbone peuvent être considérés comme des matériaux modèles car leur texture est intrinsèquement définie par leurs paramètres de synthèse et donc parfaitement maîtrisable. De plus, contrairement aux noirs de carbone, la morphologie particulière des aérogels de carbone est conservée lors de leur mise en œuvre dans la couche catalytique [7]. Les aérogels de carbone constituent donc une bonne alternative pour résoudre le problème des pertes diffusives via le contrôle de l'architecture de la couche catalytique.

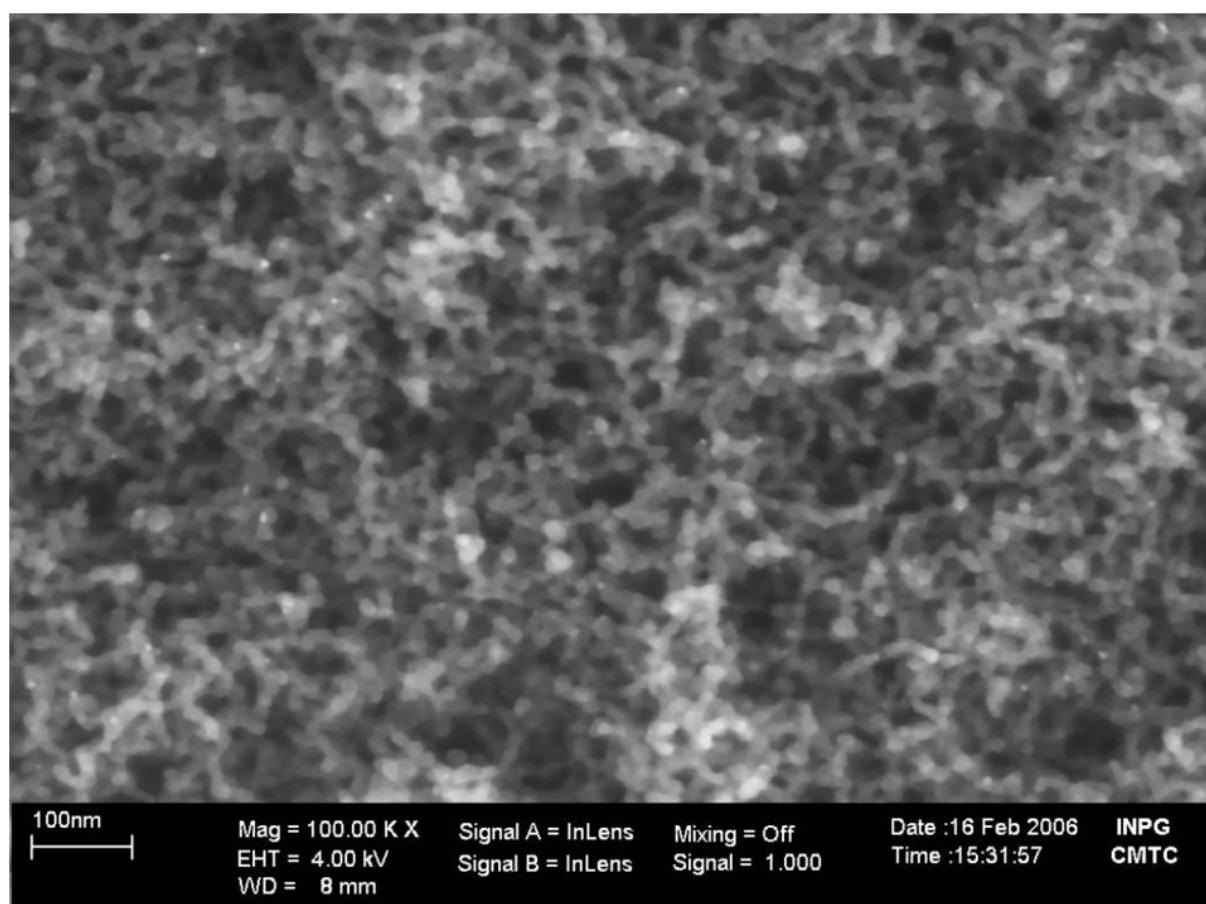


Figure 12: Cliché, obtenu par microscopie électronique à balayage, d'un aérogel de carbone [7]

I.2.1.1.2. Préparation de l'électrocatalyseur

L'électrocatalyseur est formé par le support sur lequel sont déposées des particules de catalyseur, généralement du platine à l'anode et à la cathode. Cependant, si l'hydrogène utilisé contient du monoxyde de carbone (ce qui peut survenir lorsque l'hydrogène est issu

d'un reformeur), il est préférable d'utiliser un alliage de platine et de ruthénium à l'anode pour réduire l'empoisonnement du catalyseur et maintenir les performances électrochimiques.

La méthode la plus communément utilisée pour la préparation de l'électrocatalyseur consiste en une imprégnation du support par une solution de précurseur platinique suivie d'une réduction du sel de platine en phase aqueuse ou gazeuse [28],[45]. Cette méthode a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et reproductible. C'est donc celle qui sera utilisée dans cette thèse. Il existe d'autres méthodes que nous ne détaillerons pas telles que le dépôt de platine par plasma [50], l'adsorption d'oxydes de platine colloïdaux [51], le dépôt de platine par électrochimie [52]...

I.2.1.1.3. Composition et mise en œuvre de la couche catalytique

Le nombre de triples contacts dans la couche catalytique est un paramètre primordial pour permettre au platine d'être actif (cf. I.2.1.1). Il est assuré par la présence d'un électrolyte conducteur protonique, le nafion[®]. La quantité de nafion[®] introduite dans la couche catalytique est donc un point crucial à maîtriser [53]. Si la quantité de nafion[®] introduite est trop faible, certaines particules de platine ne sont pas actives. Au contraire, si la quantité de nafion[®] introduite est trop importante, certaines particules de platine sont isolées de la phase gazeuse d'une part et la porosité de la couche catalytique diminue d'autre part, ce qui peut affecter l'accès des gaz aux sites catalytiques (en particulier la diffusion de l'oxygène) et contribuer à l'engorgement de l'électrode par de l'eau. En effet, l'oxygène peut diffuser dans le nafion[®] (et dans l'eau) jusqu'au site catalytique (cf. I.4.4.2) mais l'épaisseur de nafion[®] (et de liquide) à traverser doit être limitée car cela entraîne une chute du potentiel de la cathode et donc de la tension de la cellule. Un modèle de couche catalytique a montré que la présence d'un film de nafion[®] d'une épaisseur de 80 nm (ce qui est relativement épais) à la cathode autour d'agrégats carbone/platine provoquait une chute de potentiel cathodique (≈ 200 mV à 0.9 A/cm^2) par rapport au cas de référence (sans limitation) du modèle et ce, dès les plus faibles densités de courant ($> 0.2 \text{ A/cm}^2$) [54]. Cette chute de potentiel est due à la limitation de la diffusion de l'oxygène. Ce paramètre important a fait l'objet de nombreuses études [53],[55-57]. Nous l'étudierons dans le chapitre IV.

Plusieurs techniques de préparation de la couche catalytique existent. Avant le développement de la méthode dite « thin-film » [58], la méthode donnant des couches de type

« PTFE-bound » était largement utilisée [28],[59]. Dans ces couches, les particules d'électrocatalyseur étaient liées entre elle par du PTFE (polytétrafluoroéthylène communément appelé Téflon, marque déposée par la société Du Pont de Nemours) et distribuées sur la couche de diffusion puis imprégnées de nafion[®]. Ce type de méthode a permis de réduire la charge en platine d'un facteur 10 [60] mais le taux d'utilisation du platine était trop faible.

Pour cette raison, la méthode « thin-film » a été développée par le Los Alamos National Laboratory (LANL) en 1992 [61]. Cette méthode n'utilise pas de PTFE mais uniquement du nafion[®]. La couche catalytique est réalisée à partir d'une encre catalytique qui est déposée soit directement sur la membrane [58] soit par transfert sur la membrane [62]. Cette deuxième méthode, que nous utiliserons dans ce travail, est appelée méthode de la réplique (« decal process ») : la couche catalytique est déposée sur un support (par différentes méthodes : spray, plasma, électrodéposition... [28]) puis transférée sur la membrane par pressage à chaud. Cette technique permet d'obtenir des couches catalytiques très fines ce qui diminue leur résistance. Contrairement aux techniques passées, cette méthode ne nécessite pas l'emploi de PTFE qui permettait d'évacuer l'eau produite. Désormais, l'eau est évacuée par diffusion dans la fine couche catalytique vers la couche de diffusion qui contient du PTFE permettant ainsi d'évacuer l'eau vers les plaques bipolaires. Toutefois, nous verrons dans le chapitre IV qu'il peut être intéressant d'utiliser du PTFE dans la couche catalytique cathodique tout en conservant la technique de la réplique.

1.2.1.2. La couche de diffusion

Les couches de diffusion anodiques et cathodiques doivent jouer plusieurs rôles lors du fonctionnement de la pile. Tout d'abord, elles doivent permettre le passage des réactifs et des produits ainsi que la répartition des gaz sur toute la surface de l'électrode. Par ailleurs, elles doivent conduire les électrons entre la couche catalytique et les plaques bipolaires. Pour ces raisons, les couches de diffusion sont des matériaux poreux ayant une grande conductivité électronique. Elles sont généralement constituées de feutres de carbone ou de fibres de carbone qui possèdent ces propriétés.

Les couches de diffusion jouent également un rôle important dans la gestion de l'eau : elles doivent permettre à une quantité appropriée de vapeur d'eau d'atteindre la membrane tout en éliminant l'eau produite à la cathode (pour la couche de diffusion cathodique) afin

d'éviter un engorgement de la couche catalytique et donc des pertes diffusives. Dans cette optique, les couches de diffusion sont généralement imprégnées de PTFE qui est hydrophobe [63],[64]. La quantité de PTFE ajoutée est contrôlée afin de ne pas diminuer la porosité de la couche de manière trop importante. Dans certains cas une couche hydrophobe (Microporous Layer ou MPL) est également ajoutée entre la couche de diffusion et la couche catalytique afin d'éviter le blocage des zones réactionnelles par de l'eau [65].

1.2.2. La membrane

Dans les piles à combustible de type PEMFC, l'électrolyte (également isolant électrique) est une membrane polymère ionique de type acide. En général, des membranes perfluorosulfonées acides (perfluorosulfonic acid ou PFSA) sont utilisées [66]. Il s'agit de membranes perfluorées sur lesquelles sont greffées des groupements sulfonates SO_3^- . Le produit le plus utilisé est le nafion[®] commercialisé par la société DuPont de Nemours. Les membranes de type PFSA sont constituées de 3 régions (Figure 13) : une chaîne principale (considérée comme la colonne vertébrale) dont la composition est proche de celle du PTFE sur laquelle est greffée une chaîne latérale de type $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ qui relie la « colonne vertébrale » à la troisième région constituée de terminaisons sulfoniques. Dans ce type d'électrolyte, les ions négatifs restent immobiles dans la structure de la membrane. Quand la membrane est hydratée, les ions H^+ se lient aux molécules d'eau et se déplacent entre les groupes sulfonés. Ils sont ainsi mobiles et libres de traverser la membrane de l'anode vers la cathode. Ce mouvement de protons associés à la circulation des électrons dans les électrodes est à l'origine du courant produit. La membrane doit donc être suffisamment hydratée pour maintenir sa conductivité protonique et éviter une dégradation prématurée [67].

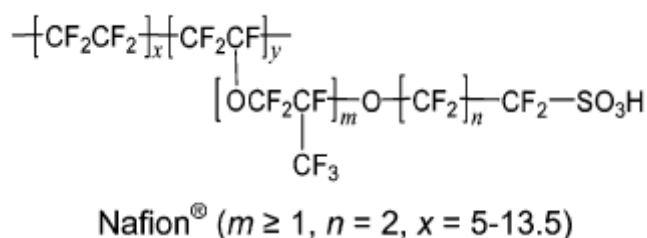


Figure 13: Structure chimique du nafion[®] [4]

Les membranes PFSA possèdent deux avantages principaux. Tout d'abord la présence d'une chaîne ayant une structure proche de celle du PTFE leur confère une bonne stabilité dans des environnements oxydants ou réducteurs [26]. Par ailleurs, elles présentent une conductivité protonique élevée (pouvant atteindre 0.2 S/cm aux températures de fonctionnement de la pile, soit à environ 70 °C [26]) et une faible résistance. Les inconvénients majeurs de ce type de matériau sont le coût et la limitation de sa température de fonctionnement. En effet, les performances de ce type de membrane diminuent lorsque la température de fonctionnement de la pile augmente. Leur conductivité diminue par exemple d'un facteur 10 lorsque la température est augmentée de 60°C à 80°C (si l'hydratation n'est pas conservée) [68] alors qu'on souhaite augmenter la température de fonctionnement des piles afin notamment de limiter les problèmes liés à l'empoisonnement du catalyseur par du monoxyde de carbone et aux phénomènes d'engorgement de l'électrode par l'eau. Des alternatives sont donc à l'étude mais elles n'ont pas encore dépassé les performances des membranes existantes.

Il existe différents modèles de membranes sur le marché qui se distinguent par leurs caractéristiques telles que l'épaisseur, la capacité d'échange ionique, la conductivité, leur perméabilité à l'hydrogène et à l'oxygène, leur résistance à la traction...

I.2.3. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires d'un stack remplissent plusieurs fonctions :

- acheminement des gaz humidifiés jusqu'aux électrodes via des canaux de distribution
- connexion électrique de l'anode d'un AME à la cathode de l'AME suivant
- transport du courant produit
- évacuation de l'eau
- refroidissement des cellules et distribution uniforme de la température dans le stack

Pour cela elles doivent présenter certaines qualités : bonne conductivité électrique et thermique, imperméabilité aux gaz, compatibilité chimique, résistance à la corrosion, résistance mécanique, faible encombrement, faible masse et faible coût.

Les plaques bipolaires sont généralement réalisées avec du graphite haute densité, des métaux (revêtus ou non) ou encore des matériaux composites [26],[45]. Elles sont parcourues de micro-canaux qui acheminent les gaz et dont la fabrication (qui influence les performances [69]), très complexe, augmente le coût de manière significative. Les recherches sur ce composant portent sur le développement de matériaux plus légers que le graphite ainsi que la mise en place de procédés de fabrication plus simples. En particulier, de nombreuses études sont menées afin d'employer des aciers, facilement emboutissables et très fins, en utilisant des nuances spéciales ou des revêtements permettant d'atteindre les impératifs de fonctionnement en pile.

I.2.4. Les joints

Les joints sont placés entre l'AME et les plaques bipolaires pour assurer l'étanchéité du stack (Figure 7). Ils évitent notamment les fuites de gaz aux électrodes en assurant leur confinement. Les matériaux généralement utilisés pour ce composant sont des caoutchoucs fluorés, des élastomères spéciaux type EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) ou des silicones [70].

I.3. Aérogels de carbone et noirs de carbone comme support de catalyseur

Ce travail de thèse est consacré à l'utilisation d'aérogels de carbone comme support de catalyseur. Nous allons donc présenter plus précisément les aérogels de carbone et l'intérêt qu'ils peuvent présenter en tant que support de catalyseur par rapport aux noirs de carbone utilisés dans l'état de l'art.

I.3.1. Synthèse des aérogels de carbone

C'est Kistler qui, le premier, a étudié les aérogels et en a élaboré en 1931 [71]. Il existe de nombreux types d'aérogels : aérogels de silice, aérogels organiques, aérogels à base d'oxyde métallique...

Leur synthèse s'effectue par voie sol-gel qui est un procédé de chimie douce. Le gel est un système constitué de deux réseaux tridimensionnels enchevêtrés : l'un solide et l'autre liquide. Il est obtenu par la réaction de réactifs en phase liquide avec l'aide d'un catalyseur et qui peut être activée par la température [72]. Cette réaction est appelée gélification. Les aérogels organiques sont issus de tels gels : le liquide (ou solvant) contenu dans le gel est extrait et remplacé par du gaz sans modification de la « structure » solide. Le réseau liquide est donc remplacé par un réseau de pores interpénétré au sein de cette structure solide. Les matériaux ainsi obtenus présentent une porosité ouverte très importante ($> 90\%$), de grandes surfaces spécifiques (plusieurs centaines de m^2/g) et de faibles densités. Afin d'éviter un effondrement de la structure solide du gel lors du séchage (dû aux tensions capillaires s'appliquant sur les parois des pores au niveau du ménisque gaz-liquide), l'extraction du solvant est le plus souvent réalisée grâce à un séchage supercritique. Les aérogels de carbone sont issus de la pyrolyse des aérogels organiques sous atmosphère inerte. Cette opération permet d'obtenir des aérogels de carbone conducteurs électriques [73]. La texture du matériau résultant dépend des paramètres opératoires (réactifs de départ [72], quantités respectives [74],[75], nature et quantité du catalyseur [74],[76]) ainsi que des procédés de séchage et de pyrolyse.

La synthèse des aérogels de carbone se déroule donc en trois grandes étapes que nous allons détailler: la synthèse du gel, le séchage et enfin la pyrolyse.

1.3.1.1. Synthèse du gel

Dans notre étude, nous avons travaillé uniquement avec des aérogels de carbone à base de résorcinol et formaldéhyde. Ils ont été élaborés en suivant le procédé décrit par Pekala [77].

La synthèse du gel consiste à mélanger en milieu aqueux du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) avec du formaldéhyde (méthanal) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3) qui catalyse la réaction. Ce mélange est ensuite placé à l'étuve à 85°C . Les conditions expérimentales complètes sont décrites dans le chapitre II (II.1.1).

La gélification se produit grâce à un mécanisme réactionnel en deux étapes, activé par la température (Figure 14). Tout d'abord, des groupements hydroxyméthyl (CH_2OH) se forment par addition du groupement formaldéhyde sur le cycle aromatique du résorcinol [72],[77]. Cette étape est catalysée en milieu basique. Ensuite, la condensation de ces groupements hydroxyméthyl donne des groupes méthylène (CH_2) et méthylène éther ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) entre les différents cycles aromatiques.

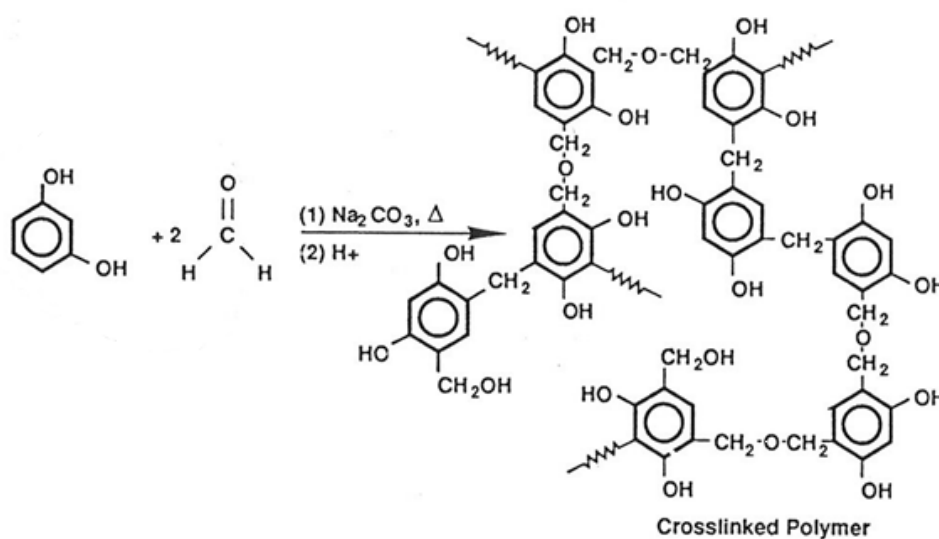


Figure 14: Illustration de la réaction entre le résorcinol et le formaldéhyde [77]

Finalement, ces espèces forment des amas qui se lient entre eux pour former un gel (Figure 15).

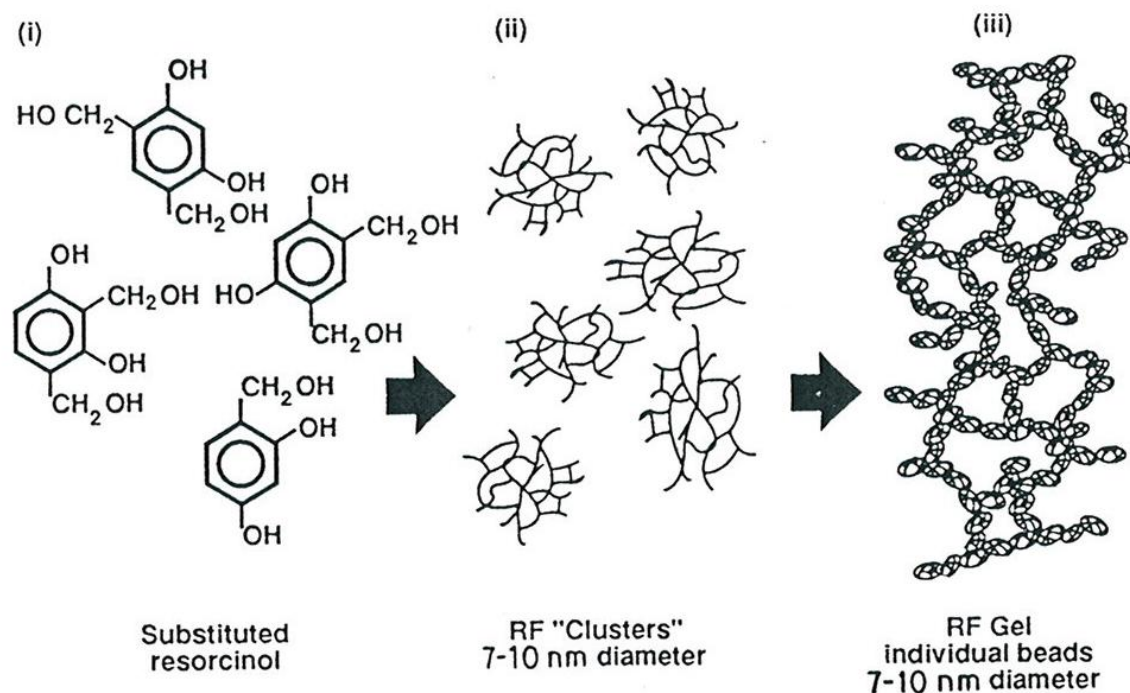


Figure 15: Illustration du mécanisme de gélification [77]

Dans ce travail de thèse, nous avons fait varier deux paramètres lors de la synthèse des gels pour obtenir des aérogels de carbone avec des textures différentes (cf. chapitre III):

- Le pourcentage de solide en solution (**%sol**) défini par le ratio massique de matière (résorcinol, formaldéhyde, Na₂CO₃)/solvant. Le solvant est composé principalement d'eau mais également de méthanol contenu dans la solution de formaldéhyde pour le stabiliser. Ce paramètre influence essentiellement la densité des gels [78].
- Le ratio molaire résorcinol/catalyseur (**R/C**) qui influence la taille des particules et par conséquent aussi la densité des aérogels [79].

Il est également possible de faire varier d'autres paramètres tels que le pH [80], la température de gélification [81], la nature du catalyseur [82] ou du solvant [83] pour obtenir d'autres textures mais cela n'a pas été réalisé dans le cadre de ce travail.

1.3.1.2. Séchage du gel

Afin de conserver au mieux l'architecture du squelette du gel synthétisé et d'avoir la possibilité d'atteindre une large gamme de textures (telle que celle étudiée dans le chapitre III), un séchage supercritique est nécessaire. D'autres méthodes de séchages alternatives existent mais possèdent divers inconvénients. Un séchage évaporatif provoquerait l'effondrement de la structure en raison des forces capillaires exercées sur les pores de la structure par les interfaces liquide-vapeur du solvant lors de son évaporation. Un séchage convectif [84] conduit à des matériaux monolithiques mais les textures atteignables sont plus limitées. D'autres méthodes sont aussi employées dans la littérature (cryogénie [85], micro-ondes [86],...).

Il s'agirait donc d'amener le solvant contenu dans le gel (dans notre cas l'eau) à ses conditions supercritiques de température et de pression afin de l'extraire par diffusion sans créer de ménisques bi-phasiques liquide-vapeur. Dans le cas de l'eau, ces conditions sont difficiles voire dangereuses à atteindre en laboratoire ($T=357\text{ °C}$, $P=218\text{ bar}$). C'est pour cette raison que nous avons décidé de travailler avec du CO_2 supercritique dont les conditions supercritiques sont beaucoup plus faciles à atteindre ($P=73.8\text{ bar}$, $T=31\text{ °C}$, Figure 16).

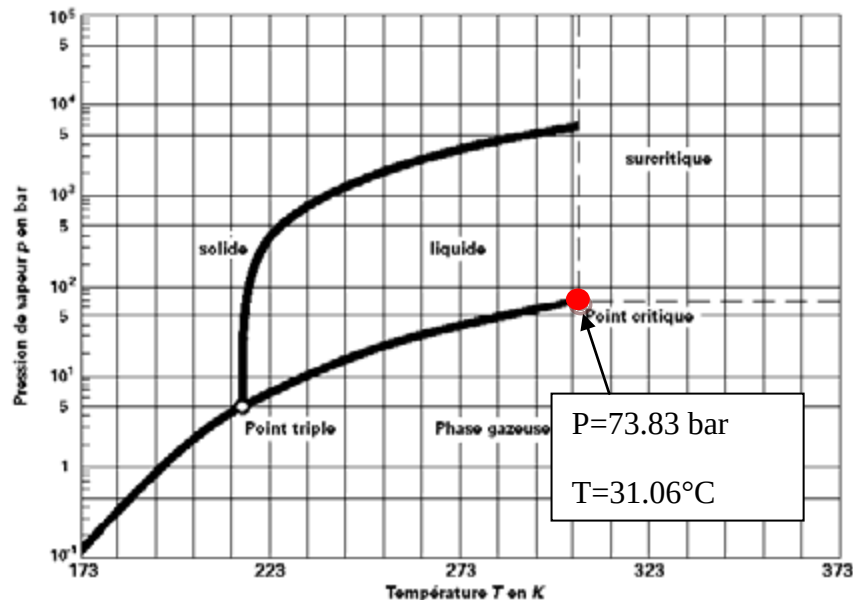


Figure 16: Diagramme de phase du CO_2

De ce fait, avant de procéder au séchage supercritique, il est nécessaire de remplacer le solvant contenu dans le gel (eau, non soluble dans le CO_2 supercritique) par de l'acétone qui

est complètement miscible dans le CO₂ supercritique. Par plusieurs bains successifs dans des solutions d'acétone, l'eau est échangée par diffusion et remplacée par l'acétone. Le séchage supercritique se déroule ensuite sur un banc développé au CEP et utilisé depuis plusieurs années (cf. chapitre II). Les conditions opératoires du processus de séchage sont décrites dans le chapitre II (II.1.1.2). La phase de séchage conduit à un matériau sec monolithique appelé aérogel organique.

1.3.1.3. Pyrolyse de l'aérogel organique

Les aérogels de carbone sont obtenus grâce à la pyrolyse sous atmosphère inerte des aérogels organiques. Le processus de pyrolyse correspond à une libération de l'eau adsorbée puis à une rupture des liaisons entre les groupes OH et les structures aromatiques [87]. Par ailleurs, les groupes -CH₂-O-CH₂- reliant les cycles aromatiques disparaissent [87]. La pyrolyse permet également d'augmenter la conductivité électrique des matériaux [87].

Sous l'effet de la pyrolyse, les aérogels organiques se densifient et perdent environ 50 % de leur masse (pour T>800 °C). Toutefois, la nanostructure de l'aérogel organique est conservée : malgré une légère diminution de la taille des pores, la forme de la distribution de taille de pores est conservée [74]. Sous l'effet de la température de pyrolyse, l'aérogel de carbone est modifié : la taille des microcristallites constituant les particules élémentaires augmente [79],[88] (de 2.4 nm pour un aérogel pyrolysé à 1050°C à 4.5 nm pour un aérogel pyrolysé à 1800°C), la microporosité diminue lorsque la température de pyrolyse augmente et disparaît au-delà de 2000°C [89], 50 % du volume mésoporeux est perdu lorsque la température de pyrolyse augmente de 1000°C à 2800°C [89]. Dans cette étude, la température de pyrolyse est fixée à 1050°C, température classiquement utilisée dans la littérature et qui permet d'obtenir de nombreuses informations sur les caractéristiques des aérogels de carbone.

1.3.2. Propriétés des aérogels de carbone

Les aérogels de carbone sont donc constitués de nanoparticules de carbone reliées par des liaisons covalentes et formant un réseau tridimensionnel (Figure 12, Figure 47). Ils sont constitués d'un volume de vide important (>90 %). Cette porosité est ouverte et ajustable via les paramètres de synthèse du gel (cf. I.3.1.1) de même que la taille des particules carbonées élémentaires.

Il est important que les supports de catalyseur aient une surface spécifique élevée pour favoriser la dispersion du catalyseur. En fonction des paramètres de synthèse des aérogels de carbone, il est possible d'obtenir des matériaux avec des surfaces spécifiques de 850 m²/g et plus [74]. La surface spécifique des aérogels de carbone est principalement déterminée par la taille des particules (plus les particules sont petites et plus la surface développée est élevée) et par le volume de micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm). Pour une application dans une pile à combustible, il n'est pas intéressant d'accroître la surface développée par les micropores car d'une part ceux-ci sont trop petits pour que le nafion[®] puisse y pénétrer et d'autre part, ils peuvent gêner la diffusion des gaz.

Peu d'études existent sur la chimie de surface des aérogels de carbone. Smirnova et al. ont trouvé des groupements carboxyle et ester sur un aérogel de carbone [90]. Nous nous référons donc à la littérature sur les noirs de carbone pour avoir une idée des groupements chimiques de surface possibles et sur leur impact éventuel. Les groupements de surface sont principalement des groupements oxygénés de type phénol, carbonyle, carboxyle, quinone et lactone [91]. Ces groupements de surface modifient le caractère hydrophile du carbone. Ils sont également responsables des propriétés acido-basiques du support carboné et affectent le chargement et la dispersion du catalyseur sur leur surface ainsi que les performances des électrocatalyseurs résultants [92-94]. La nature des groupements de surface peut être modifiée via des traitements thermiques [95] et/ou chimiques [96]. Dans ce travail, nous avons travaillé avec des aérogels de carbone bruts uniquement (i.e. non traités après pyrolyse).

Il est important de contrôler la pureté des supports de catalyseur utilisés afin d'éviter une pollution de l'électrocatalyseur. Ceci est particulièrement vrai pour une application en pile à combustible PEM qui est très sensible aux impuretés (cf. I.5.2.1). L'avantage des aérogels de carbone est qu'ils sont issus d'un procédé sol-gel, leur pureté est donc assurée par le contrôle de la pureté des produits utilisés pour la synthèse du gel. Une analyse élémentaire des aérogels de carbone préparés dans notre laboratoire a déjà été réalisée au CNRS de Vernaison (erreur sur la mesure ± 0.2 %m) : ils sont composés de 96.8 %m de carbone, de 1.9 %m d'oxygène, de 0.8 %m d'hydrogène, de 0.3 %m de soufre et de 0.2 %m d'azote [7]. Nous supposons que le soufre et l'azote détectés (en très faibles quantités) sont respectivement issus de la solution de formaldéhyde (10 mg/kg) et de l'azote utilisé pour la pyrolyse. La quantité de soufre pourrait être diminuée en utilisant une solution plus pure.

L'étape de pyrolyse permet d'obtenir des aérogels de carbone conducteurs électriques. La conductivité σ serait majoritairement influencée par la taille des particules et la densité de l'aérogel de carbone ρ [79], ce qui a pu être vérifié expérimentalement [97]:

$$\sigma \propto \rho^{1.5}$$

Équation 4 : Relation entre la conductivité et la densité du carbone

I.3.3. Synthèse des noirs de carbone

Le terme noir de carbone désigne une large gamme de produits carbonés issus de différents procédés, les trois plus importants étant le procédé « furnace » (au four), le procédé « channel » (de contact) et le procédé noir d'acétylène [32]. Le noir de carbone habituellement utilisé comme support carboné dans des piles à combustible est issu du procédé « furnace » : il est produit à partir de la décomposition thermique à 1400°C d'huiles aromatiques issues de raffineries de pétrole. Dans ce procédé, les précurseurs sont préchauffés à 300°C puis atomisés avant d'être envoyés dans le réacteur. Sous l'effet de la réaction, les atomes de carbone formés commencent à se lier à leurs voisins pour produire des gouttelettes qui sont à l'origine des particules élémentaires du noir de carbone. Contrairement au procédé de synthèse des aérogels de carbone, le procédé « furnace » émet une quantité importante de gaz à effet de serre.

I.3.4. Propriétés des noirs de carbone

Les noirs de carbone sont constitués de particules sphériques (Figure 10). Ces particules sont formées par l'assemblage de petits cristallites de graphite dont la taille caractéristique dépend de la méthode de synthèse et peut atteindre environ 2 nm [98]. Dans le domaine des piles à combustible PEM, le noir de carbone Vulcan XC-72 commercialisé par la société Cabot est classiquement utilisé et étudié. La taille des particules de ce noir de carbone est de 30 nm en moyenne (il existe également de petites particules de moins de 10 nm, cf. Figure 10).

Les particules de noirs de carbone se regroupent en agrégats d'une centaine de nanomètres, formés de quelques centaines de particules. Ces agrégats s'agglomèrent à leur tour en agglomérats plus gros (jusqu'à plusieurs centaines de microns) liés entre eux par des liaisons de type Van der Waals (Figure 10).

Les noirs de carbone de type « furnace » sont composés d'agrégats de particules de carbone ayant une structure non compacte et formant de nombreuses ramifications [98], ce qui permet de développer des porosités importantes. Il existe une relation de proportionnalité entre le diamètre des pores et le diamètre des particules de noirs de carbone. Cette relation varie en fonction du modèle utilisé [99],[100]. Une part importante de la porosité des noirs de carbone est due à la présence de macropores provenant de la porosité entre les agrégats.

La surface spécifique des noirs de carbone est déterminée par la taille de leurs particules élémentaires et par la quantité de micropores. La surface spécifique varie énormément en fonction du procédé de synthèse et des post traitements : de 30 m²/g à 250 m²/g pour le Vulcan XC-72 et jusqu'à 1500 m²/g pour le noir de carbone Black Pearl 2000 (BP2000) également commercialisé par la société Cabot. Cet écart s'explique par la contribution plus ou moins importante des micropores.

Comme nous l'avons vu (cf. I.3.2), la chimie de surface des noirs de carbone et sa modification ont été largement étudiées. Elle influence la dispersion et la stabilité du catalyseur sur le support carboné [101].

En raison de leur procédé de synthèse, les noirs de carbone contiennent des impuretés (résidus de cendres, soufre...) [92] qui peuvent s'avérer dommageables lors de leur utilisation dans une pile à combustible PEM (cf. I.5.2.1). Par exemple, le noir de carbone BP2000 contient 1.3 %m de soufre [33] contre 0.3 %m dans nos aérogels de carbone (cf. I.3.2).

La conductivité électrique des noirs de carbone varie en fonction de nombreux paramètres tels que la morphologie [102], la chimie de surface [98] ou la compaction de l'empilement [103]. Ainsi, la conductivité électrique des noirs de carbone augmente lorsque l'empilement est compacté, ce qui n'est pas sans conséquence sur la porosité. Il est donc raisonnable de penser que la résistance électrique des noirs de carbone dépend de la méthode de mise en œuvre utilisée.

I.3.5. Intérêt des aérogels de carbone en tant que support de catalyseur

L'intérêt des aérogels de carbone en tant que support de catalyseur par rapport aux noirs de carbone réside essentiellement dans leur structure monolithique et très poreuse. Les

conditions de synthèse des aérogels de carbone permettent d'obtenir des matériaux avec une surface spécifique élevée et une porosité ouverte importante.

La forte sensibilité des gels aux paramètres de synthèse permet de leur donner une texture modulable et prévisible [104]. Ainsi, il est possible d'adapter la texture de l'aérogel de carbone aux conditions de son utilisation. De plus, cette propriété permet de considérer les aérogels de carbone comme un matériau modèle. Par conséquent, outre leur intérêt comme nouveau support de catalyseur, il s'agit de matériaux d'étude qui permettent d'améliorer la compréhension des phénomènes lors du fonctionnement des piles à combustible PEM.

Contrairement aux aérogels de carbone, les noirs de carbone n'ont pas une porosité aussi bien définie. En effet, leur porosité dans une couche catalytique de pile à combustible PEM dépend de ses conditions de mise en œuvre. De plus, la large gamme de porosités présente dans ces matériaux rend leur caractérisation plus difficile.

Enfin, le procédé de synthèse des aérogels de carbone issu de la chimie douce s'avère beaucoup moins polluant que le procédé de synthèse des noirs de carbone qui génère l'émission de gaz à effet de serre.

I.4. Performances de l'Assemblage Membrane Electrodes (AME)

Les performances d'un AME peuvent être évaluées à l'aide de la courbe de polarisation, i.e. la courbe reliant la tension de cellule U à la densité de courant j . Nous l'utiliserons pour évaluer les performances de nos AME montés sur le banc monocellule du laboratoire (cf. II.3.2).

La tension de cellule U est égale à la différence des potentiels d'électrode cathodique E^c et anodique E^a . Cette tension de cellule U est limitée par l'existence de différentes surtensions à chaque électrode (pertes) dues à différents phénomènes. Les deux réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode sont très différentes. A un courant donné, la surtension due à l'oxydation de l'hydrogène est négligeable devant celle de la réduction de l'oxygène (Figure 17).

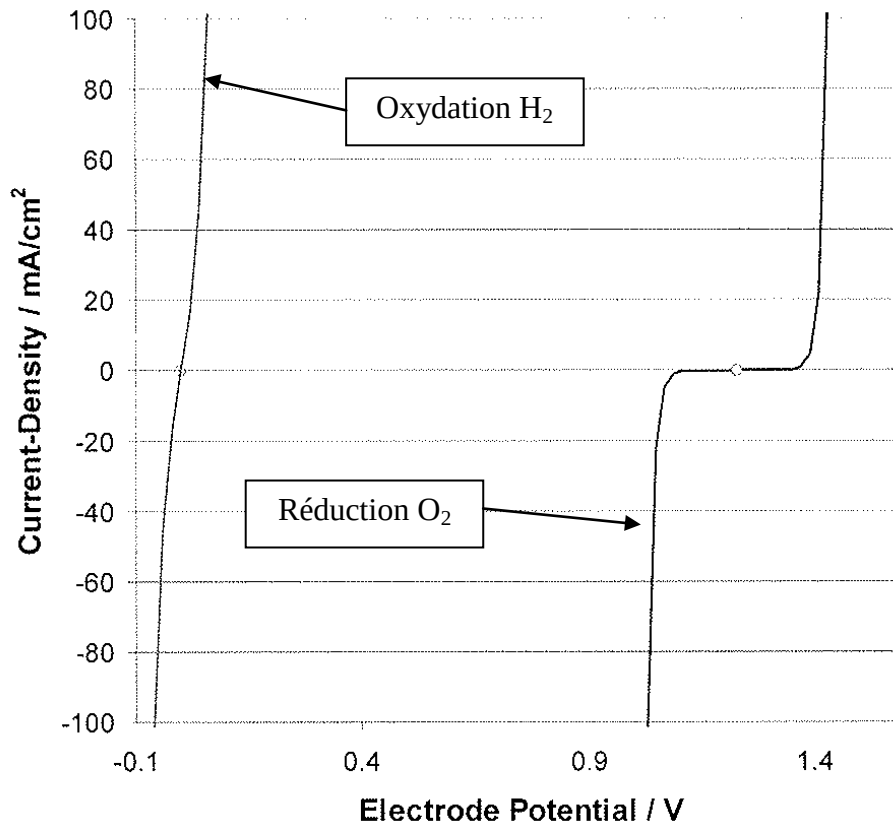


Figure 17: Courbes courant-potential des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O [105]

En fonction du point de fonctionnement de la pile, il est possible de distinguer trois régimes au cours desquels un type de perte domine (Figure 18).

Pour les faibles densités de courant, les pertes cinétiques sont responsables de la surtension d'activation notée η_{ORR} . La cinétique lente de la réaction de réduction de l'oxygène contribue majoritairement à ce terme. Cette surtension est donc appelée η_{ORR} pour faire référence à cette réaction (Oxygen Reaction Reduction). La surtension liée à la cinétique de réaction d'oxydation de l'hydrogène est généralement négligée car elle est très faible devant celle de la réaction de réduction de l'oxygène [27].

Pour les densités de courant moyennes, les pertes observées sont majoritairement dues à une surtension ohmique, η_{Ohm} , regroupant les différentes pertes résistives liées au passage des charges (électrons et ions) dans le dispositif.

Pour les densités de courant élevées, la cinétique de réaction devient contrôlée par le transport de matière par diffusion engendrant une surtension de diffusion η_{diff} . Cette surtension est considérée comme essentiellement liée aux difficultés de diffusion de l'oxygène à la cathode puisque les pertes liées à la diffusion de l'hydrogène sont considérées comme négligeables [27]. Elle peut également être liée à la diffusion du proton dans l'ionomère de la cathode qui peut être limitante.

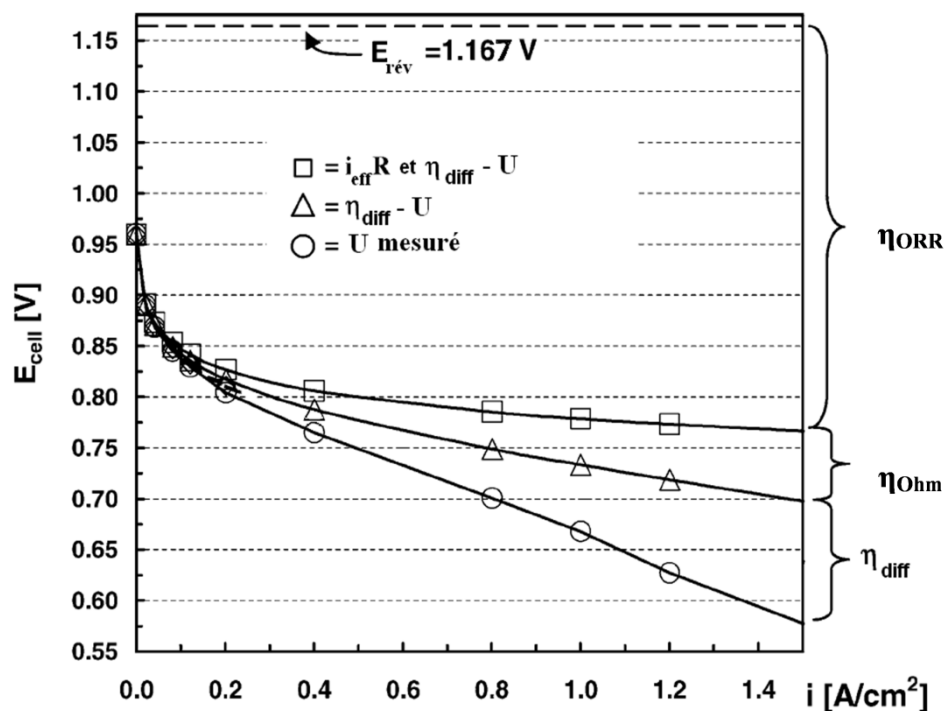


Figure 18: Illustration des différentes contributions aux pertes de tension sur une cellule PEM de 50 cm² sous H₂/Air en fonction de la densité de courant. (O) tension de la cellule mesurée, (Δ) tension de cellule sans limitation diffusive, (□) tension de cellule sans limitation diffusive ni ohmique i.e. limitation cinétique pure. P=1.5/1.5 bar, T=80 °C, Humidité relative=100 % [27].

Ces considérations ont permis à Gasteiger et al. de décomposer la tension de cellule [27], comme nous le ferons sur nos résultats expérimentaux. L'identification des différentes contributions aux pertes permet d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes en jeu lors du fonctionnement de la pile. Ainsi on considère que la tension de cellule est le résultat de la diminution, par les surtensions présentées plus haut, de la tension thermodynamique réversible de la cellule (à $j=0$) $E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T)$ suivant l'Équation 5 :

$$U = E^c - E^a = E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) - \eta_{\text{ORR}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{diff}}$$

Équation 5 : Equation décrivant le fonctionnement de la cellule

où p_{H_2} et p_{O_2} sont les pressions partielles en hydrogène et oxygène et T est la température (en kelvin).

Nous allons voir comment sont calculés les différents termes de cette équation et dans quelles proportions ces surtensions affectent les performances de la cellule. Dans un premier temps nous allons expliquer la méthodologie suivie pour les calculs puis nous présenterons les bases théoriques expliquant les différents termes.

I.4.1. Méthodologie

I.4.1.1. La tension thermodynamique réversible

La tension thermodynamique réversible de la cellule peut être calculée à partir des théories thermodynamiques. La méthode permettant d'accéder à cette expression sera explicitée dans la suite. Ce terme dépend des pressions partielles des gaz et de la température. L'expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule est la suivante (Équation 6):

$$E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) = 1.23 - 0.9 \cdot 10^{-3}(T - 298) + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2\right)$$

Équation 6 : Expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule

1.4.1.2. Calcul de la tension thermodynamique réversible

Le principe de la pile à combustible repose sur la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (l'enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon l'équation suivante [8]:

$$\Delta G + nF.E_{\text{rev}}=0 \quad \text{où } \Delta G < 0$$

avec E_{rev} la force électromotrice de la pile à l'équilibre (i.e. à $j=0$)

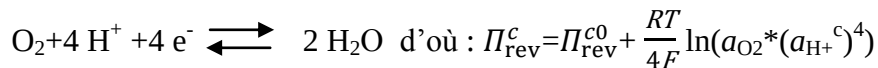
n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réactions de demi-pile)

F la constante de Faraday (96485 C/mol)

Dans le cas de la pile PEM, la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$ conduit à une variation d'enthalpie libre standard de la réaction ΔG^0 de -237 kJ/mol_{H₂} (dans les conditions standards de température et de pression : 1.013*10⁵ Pa, 298 K). On en déduit donc une tension standard réversible E_{rev}^0 dans les conditions standards de température et de pression de 1.23 V. En fait E_{rev}^0 dépend de la température T suivant la relation suivante [106]:

$$E_{\text{rev}}^0 = 1.23 - 0.9 \cdot 10^{-3} (T - 298)$$

Pour chaque réaction de demi-pile, la loi de Nernst permet de calculer le potentiel thermodynamique réversible de chaque électrode. Pour éviter toute confusion, le potentiel est noté Π . Pour la réaction cathodique, en considérant que l'activité de l'eau est égale à 1:



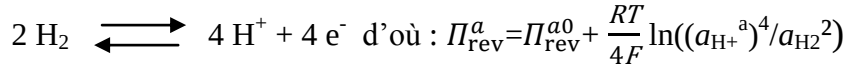
avec R la constante molaire des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T la température exprimée en Kelvin

a_{O_2} l'activité de l'oxygène

$a_{\text{H}^+}^c$ l'activité des protons à la cathode

De la même manière, pour la réaction anodique, nous avons :



Avec a_{H_2} l'activité de l'hydrogène

$a_{\text{H}^+}^a$ l'activité des protons à l'anode

En supposant les activités des protons H^+ (a_{H^+}) égales à l'anode et à la cathode, on obtient l'expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule:

$$E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) = \Pi_{\text{rev}}^c - \Pi_{\text{rev}}^a = \Pi_{\text{rev}}^{c0} - \Pi_{\text{rev}}^{a0} + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{O}_2} * a_{\text{H}_2}^2) = E_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{O}_2} * a_{\text{H}_2}^2)$$

Finalement, on retrouve l'expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule (Équation 6) en considérant que les gaz sont parfaits et que leur activité est assimilable à leur pression partielle :

$$E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) = 1.23 - 0.9 * 10^{-3}(T - 298) + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} * \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2\right)$$

Dans nos conditions de fonctionnement habituelles, la pression totale P à l'anode et à la cathode (qui sont égales pour limiter les contraintes sur la membrane) est réglée à une valeur de 1.3 bar (valeur absolue). Par ailleurs, on utilise des gaz humidifiés dont l'humidité relative HR est définie par la relation suivante :

$$HR = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

avec $p_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression partielle de vapeur

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}$ la pression de vapeur saturante

On en déduit ainsi p_{H_2} et p_{O_2} :

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{air}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}}(T) = P - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}(T) * HR$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.21 * p_{\text{air}}$$

Il est donc nécessaire de connaître l'expression de la pression de vapeur saturante qui dépend de la température. L'équation a été déterminée de manière empirique par Goff et Gratch [107],[108] :

$$\log(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}) = -7.90298 * \left(\frac{373.16}{T} - 1\right) + 5.02808 * \log\left(\frac{373.16}{T}\right) - 1.3816 * 10^{-7} * \left(10^{11.344 * \left(1 - \frac{T}{373.16}\right)} - 1\right) + 8.1328 * 10^{-3} * \left(10^{-3.49149 * (373.16/T - 1)} - 1\right) + \log(1013.246)$$

Équation 7: Expression de la pression de vapeur saturante en fonction de la température

La valeur de la tension thermodynamique réversible de la cellule, pour nos conditions de fonctionnement habituelles vaut donc environ :

$$E_{\text{rev}} \approx 1.17 \text{ V} \quad (P=1.3 \text{ bar}, T=70^\circ\text{C}, HR_{\text{anode}}=HR_{\text{cathode}}=100 \%)$$

I.4.1.3. La surtension ohmique

La surtension ohmique η_{Ohm} suit une loi classique où la chute ohmique est proportionnelle en première approximation à l'intensité débitée, le coefficient de proportionnalité étant la résistance R de l'AME :

$$\eta_{\text{Ohm}}(I) = R.I$$

Équation 8: Expression de la surtension ohmique

Cette surtension peut donc être simplement calculée grâce à la détermination de la résistance totale de l'AME (cf. I.4.2).

I.4.1.4. Courant de crossover

Pour calculer la surtension d'activation, il est nécessaire d'introduire la notion de courant de crossover.

La membrane nafion[®] n'est pas totalement imperméable aux gaz. Par conséquent, lorsque la pile fonctionne, une fraction d'hydrogène traverse la membrane et est oxydé à la cathode. Il en résulte un courant d'oxydation parasite généralement appelé courant de

crossover. L'existence de ce courant abaisse la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule en circuit ouvert par rapport à la tension réversible ; la valeur mesurée varie en fonction de la valeur du courant de crossover.

La méthode permettant de déterminer ce courant de crossover est présentée dans le chapitre II (II.3.2.2.5). La densité de courant ainsi déterminé $j_{\text{crossover}}$ est de l'ordre de 2 à 5 mA/cm² [27]. Pour calculer la pente de Tafel (cf. I.4.1.5) et obtenir les valeurs d'activités catalytiques, $i_{\text{crossover}}$ doit être ajouté (en valeur absolue) au courant mesuré i lorsque la pile fonctionne. On obtient ainsi un courant dit effectif i_{eff} tel que :

$$i_{\text{eff}} = i + i_{\text{crossover}}$$

Équation 9: Expression du courant effectif

I.4.1.5. Détermination de la surtension d'activation

Lorsque la pile débite un courant, le potentiel de chaque électrode s'écarte de sa valeur d'équilibre (E_{rev}) d'une valeur appelée surtension η telle que $\eta = E - E_{\text{rev}}$. La surtension est positive en oxydation et négative en réduction. Aux faibles densités de courant la surtension d'activation η_{ORR} liée à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène domine (η_{HOR} est considérée comme négligeable) (Figure 17).

En 1905 Tafel a mis en évidence une relation linéaire entre le logarithme du courant de réduction de l'oxygène et la surtension. La représentation de la tension en fonction du logarithme de l'intensité ($E = f(\ln|i|)$) est appelée représentation de Tafel et la pente de la droite est appelée pente de Tafel. La valeur de la pente de Tafel permet d'avoir accès aux caractéristiques intrinsèques d'un électrocatalyseur à une température donnée ($T = 70^\circ\text{C}$ dans le cas de l'AME).

En pratique la surtension d'activation est déterminée à partir de la courbe de Tafel en se référant à l'interprétation de Gasteiger [27] (Équation 5). La pente de Tafel peut être déterminée aux faibles densités de courant dans le cas d'une cinétique contrôlée par le transfert de charge (Figure 19), i.e en l'absence de pertes diffusives et de pertes ohmiques d'où $\eta_{\text{diff}} = \eta_{\text{Ohm}} = 0$. Pour cela, le potentiel corrigé des pertes ohmiques $E_{\text{mesuré}} + R \cdot i$ (i étant le courant expérimentalement mesuré) est tracé en fonction du logarithme du courant effectif i_{eff} (Équation 9).

La partie linéaire du tracé correspond à la courbe de Tafel avec a et b les coefficients de la courbe de Tafel :

$$E_{\text{mesuré}} + R.i = a - b.\log(i_{\text{eff}})$$

Équation 10: Expression permettant de déterminer la courbe de Tafel

On en déduit la surtension d'activation η_{ORR} :

$$\eta_{\text{ORR}}(i) = E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) - (a - b.\log(i_{\text{eff}}))$$

Équation 11: Expression de la surtension d'activation

Une théorie, que nous présenterons dans la suite de ce document (cf. I.4.3), a été construite pour expliquer ce comportement observé pour de nombreuses réactions et établir l'expression de la pente de Tafel.

I.4.1.6. Détermination de la surtension de diffusion

L'existence du terme de surtension de diffusion provient de gradients de concentration d'hydrogène et d'oxygène provoqués par la résistance au transport des gaz. Le terme de surtension de diffusion η_{diff} est le moins bien connu puisque contrairement aux autres, il n'est pour l'instant pas issu d'un calcul mais déduit des autres surtensions :

$$\eta_{\text{diff}}(i) = E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) - E_{\text{mesuré}} - \eta_{\text{ORR}} - \eta_{\text{Ohm}}$$

Équation 12: Expression de la surtension de diffusion

Par conséquent ce terme peut être mal défini si les autres surtensions ne sont pas bien calculées, par exemple si la détermination de la pente de Tafel ne peut être faite en l'absence de pertes diffusives.

I.4.2. La résistance de l'AME

La résistance de l'AME est la somme des résistances électroniques dans les différents éléments de l'AME et aux interfaces, et de la résistance ionique (conduction des protons dans le nafion®) [109].

La valeur de cette résistance est déterminée par spectroscopie d'impédance, détaillée dans le chapitre II (II.3.2.2.3). Ce type de caractérisation permet également d'accéder à la résistance de polarisation pour les faibles surtensions (cf. chapitre II). Malheureusement elle ne permet pas d'accéder à toutes les valeurs de résistance de la cellule telles que la résistance des plaques bipolaires ou les résistances de contact entre la membrane et les couches catalytiques.

Le principal contributeur à la résistance totale de l'AME est la membrane [110] composée d'un polymère conducteur protonique que l'on retrouve généralement dans la couche catalytique. La résistance d'une membrane nafion® de type N112 (utilisée dans ce travail de thèse) à 80°C et humidifiée à 100 % est estimée à 28 mΩ.cm² [109] (sur la base d'une conductivité de 0.18 (Ω.cm)⁻¹). Lorsque la résistance ohmique R est mesurée avec une humidification inférieure à 100 %, elle augmente avec la densité de courant en raison d'un assèchement de la membrane sous l'effet d'un courant électro-osmotique d'eau de l'anode vers la cathode [109].

La structure de la couche catalytique influence la valeur de sa résistance ionique. D'après Perry et al. [111], la conductivité effective de l'électrode $\sigma_{\text{électrode}}$ peut être calculée à partir de la conductivité des protons dans le nafion® en contact avec l'eau liquide σ_{H^+} ($\sigma_{\text{H}^+}=0.18 \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$), de la tortuosité τ de la couche catalytique et de la fraction volumique en nafion® $\varepsilon_{\text{nafion}}$:

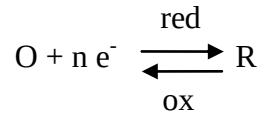
$$\sigma_{\text{électrode}} = \frac{\varepsilon_{\text{nafion}} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{\tau}$$

En prenant une valeur de tortuosité égale à 1 (les résultats expérimentaux sont en accord avec cette valeur adoptée pour modéliser les électrodes [112] mais son sens « physique » n'est pas encore bien compris [109]), une conductivité de l'électrode de 0.027 (Ω.cm)⁻¹ est obtenue, ce qui donne une résistance à la conduction protonique de 48 mΩ.cm² [109] pour une couche de 13 μm d'épaisseur. A titre de comparaison, nos couches catalytiques ont une épaisseur d'environ 30 μm.

I.4.3. Comportement de Tafel

Pour expliquer le comportement de Tafel, il est nécessaire de revenir à des considérations de base.

Pour cela, considérons une réaction d'oxydo-réduction à une électrode où l'espèce O est l'oxydant et R est le réducteur. La réaction d'oxydation est appelée « ox » et la réaction de réduction est appelée « red ». La réaction peut s'écrire de la manière suivante avec n le nombre d'électrons échangés.



I.4.3.1. Cinétiques réactionnelles

La vitesse de réaction globale v de la réaction précédente s'écrit

$$v = \frac{j}{nF} = v_{\text{red}} - v_{\text{ox}}$$

avec j la densité de courant qui traverse une surface S

v_{red} la vitesse de réaction de réduction

v_{ox} la vitesse de réaction d'oxydation

La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en réactif (oxydant O ou réducteur R) à l'interface électrode/électrolyte $[O]_i$ ou $[R]_i$. Par définition de la loi d'Arrhenius, les relations suivantes sont obtenues:

$$v_{\text{red}} = k_{\text{red}} [O]_i \quad \text{avec } k_{\text{red}} \text{ la constante de vitesse de la réaction de réduction :}$$

$$k_{\text{red}} = k_{\text{red}}^0 \cdot e^{-\alpha_c n f \Pi}$$

$$v_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} [R]_i \quad \text{avec } k_{\text{ox}} \text{ la constante de vitesse de la réaction d'oxydation :}$$

$$k_{\text{ox}} = k_{\text{ox}}^0 \cdot e^{(1-\alpha_c) n f \Pi}$$

avec α_c le coefficient de transfert de charge à la cathode ($0 \leq \alpha_c \leq 1$) qui définit la fraction d'énergie électrique $\alpha_c \cdot n \cdot f \cdot \Pi$ qui active la réaction électrochimique de réduction (avec $f = F/RT$ et Π le potentiel de l'électrode où la réaction a lieu)

Dans les conditions d'équilibre standard, les vitesses de réaction d'oxydation et de réduction sont égales ainsi que les concentrations aux interfaces. On en déduit l'expression de la constante de vitesse standard k^0 et les constantes de vitesse k_{ox} et k_{red} :

$$k_{ox}^0 \cdot e^{(1-\alpha_c)nf\Pi_{rev}^0} = k_{red}^0 \cdot e^{-\alpha_cnf\Pi_{rev}^0} = k^0$$

d'où $k_{ox} = k^0 \cdot e^{(1-\alpha_c)nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)}$

$$k_{red} = k^0 \cdot e^{-\alpha_cnf(\Pi - \Pi_{rev}^0)}$$

A partir des relations précédentes, on en déduit l'expression de la vitesse de réaction v :

$$v = v_{red} - v_{ox} = k^0 ([O]_i \cdot e^{-\alpha_cnf(\Pi - \Pi_{rev}^0)} - [R]_i \cdot e^{(1-\alpha_c)nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)})$$

On en déduit l'expression de la densité de courant de la réaction hors équilibre :

$$j = j_{red} - j_{ox} = n.F.k^0 ([O]_i \cdot e^{-\alpha_cnf(\Pi - \Pi_{rev}^0)} - [R]_i \cdot e^{(1-\alpha_c)nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)})$$

Dans le cas d'une cinétique contrôlée par le transfert de charge, les concentrations aux interfaces sont supposées très peu différentes des concentrations au cœur de l'électrolyte $[O^*]$ et $[R^*]$.

A l'équilibre, on a $E=E_{rev}$ et $j=0$, ce qui entraîne $j_{ox}(eq) = -j_{red}(eq) = j_0$ avec j_0 la densité de courant d'échange proportionnelle à la constante de vitesse standard k^0 et défini par la relation suivante (à l'équilibre les concentrations à l'interface $[c]_i$ et dans l'électrolyte $[c^*]$ sont égales et on a $[O]_i/[R]_i = [O^*]/[R^*] = e^{nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)}$) :

$$j_0 = nFk^0 [O^*]^{(1-\alpha_c)} [R^*]^{\alpha_c}$$

Équation 13: Expression de la densité de courant d'échange

L'expression de la densité de courant d'échange j_0 (Équation 13) et de la surtension η ($\eta = \Pi - \Pi_{\text{rev}}$) permettent de réécrire l'expression de la densité de courant j de la réaction hors équilibre :

$$j = j_0 \left[\frac{[O]_i}{[O^*]} \cdot e^{-\alpha_c n f \eta} - \frac{[R]_i}{[R^*]} \cdot e^{(1-\alpha_c) n f \eta} \right]$$

Équation 14: Expression de la densité de courant j de la réaction hors équilibre

1.4.3.2. Relation de Butler-Volmer

Si le transport de masse n'est pas limitant i.e. que l'approvisionnement en réactif à la surface de l'électrode n'est pas limité, alors les concentrations aux interfaces $[c]_i$ et dans l'électrolyte $[c^*]$ sont égales. Nous pouvons donc simplifier l'expression de la densité de courant j de la réaction hors équilibre (Équation 14), ce qui donne accès à la relation dite de Butler-Volmer :

$$j = j_0 (e^{-\alpha_c n f \eta} - e^{(1-\alpha_c) n f \eta})$$

soit encore:

$$j = j_0 \left(e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha_c) n F \eta}{RT}} \right)$$

Équation 15: Relation de Butler-Volmer

1.4.3.3. Courbe de Tafel

A partir de la relation de Butler-Volmer (Équation 15), on peut mettre en évidence la relation de Tafel valable en l'absence de pertes diffusives. Lorsque la surtension est suffisamment élevée (en valeur absolue), il est possible de négliger un des termes de la relation de Butler-Volmer. Par exemple, en considérant une surtension de réduction élevée, le terme $e^{\frac{(1-\alpha_c) n F \eta}{RT}}$ devient négligeable devant l'autre terme. On peut alors écrire la relation suivante :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \ln(j_0) - \frac{RT}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \ln(j)$$

Cette équation correspond au comportement mis en évidence par Tafel : il existe une relation de linéarité entre la surtension d'activation et le logarithme de la densité de courant (ou de l'intensité). Dans la représentation de Tafel (potentiel en fonction du logarithme de l'intensité, Figure 19), une droite de pente b (dite droite de Tafel) est obtenue:

$$b = - \frac{RT}{\alpha_c \cdot n \cdot F}$$

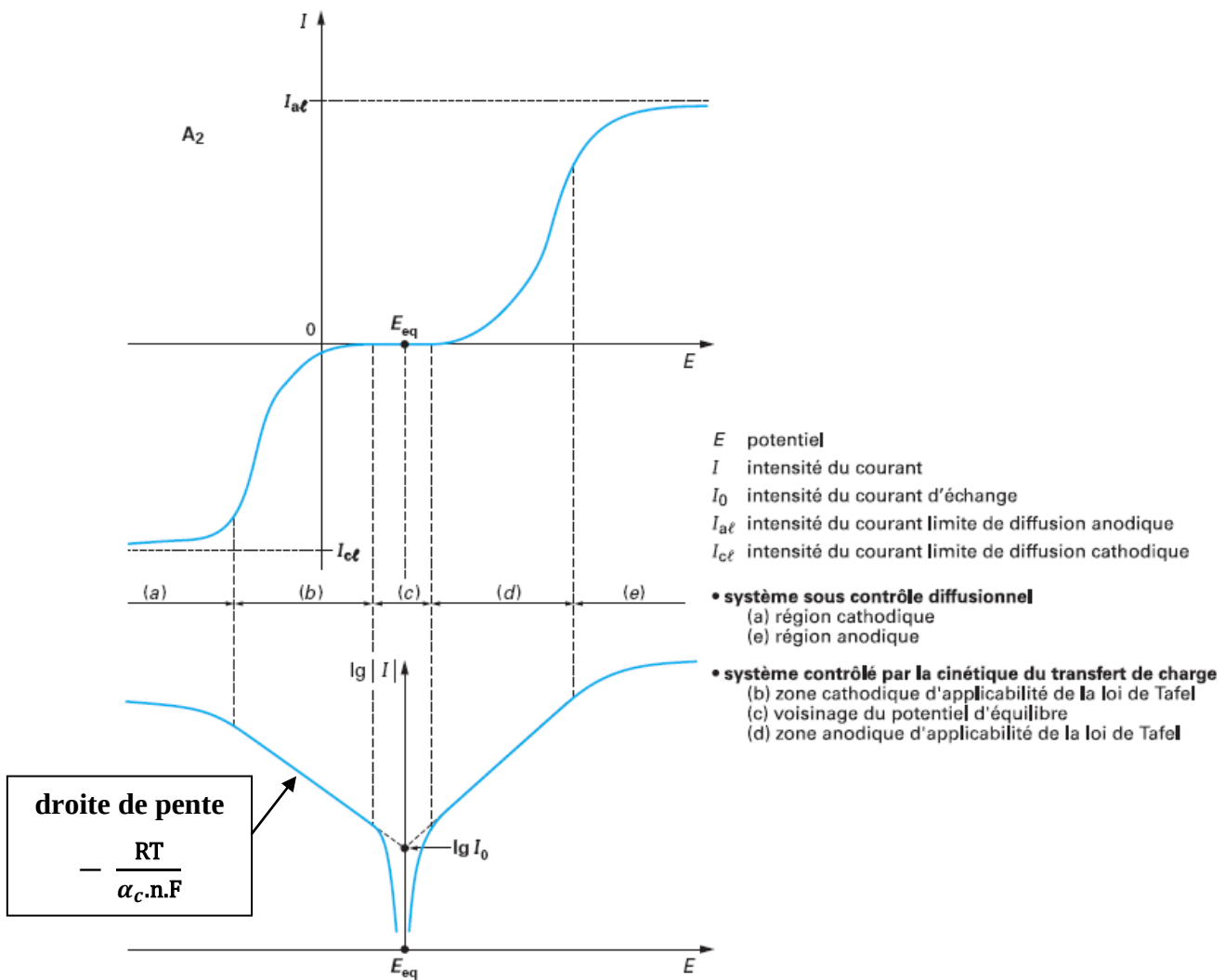


Figure 19: Courbe intensité-potentiel (haut) et représentation de Tafel correspondante (bas) [113]

Généralement, on travaille avec le logarithme en base 10, on obtient ainsi la valeur de pente de Tafel suivante (exprimée en V/dec ou mV/dec) :

$$b = - \frac{2.303 RT}{\alpha_c . n . F}$$

Équation 16: Expression de la pente de Tafel

Damjanovic et al. ont déterminé une pente de Tafel de $-2.3RT/F$ pour la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine massif [114]. Ils ont ainsi mis en évidence un chemin réactionnel de réduction de l'oxygène sur le platine massif à 4 électrons i.e. $\alpha = 0.25$. Cela donne accès à une valeur théorique de pente de Tafel de -68 mV/dec à 70°C .

En pratique, les valeurs de pente de Tafel sont mesurées autour du potentiel de 0.9 V vs. NHE (Normal Hydrogen Electrode). En ce qui concerne l'absence de pertes diffusives, dans certains cas extrêmes cette condition n'est pas satisfaite même aux faibles densités de courant, comme nous le verrons au chapitre III. Par ailleurs, la pente de Tafel n'est pas nécessairement constante sur toute la gamme de densité de courant comme cela est supposé par l'interprétation de Gasteiger [27].

I.4.4. Paramètres influençant la surtension de diffusion

Le transport des réactifs depuis les plaques bipolaires jusqu'à la couche catalytique en passant par la couche de diffusion est assuré par diffusion en majorité et également par convection. Il existe différents régimes de diffusion que nous allons présenter.

I.4.4.1. Les différents régimes de diffusion dans les pores

Dans une pile à combustible, il existe trois régimes de diffusion : la diffusion moléculaire (« bulk diffusion »), la diffusion de Knudsen et la diffusion surfacique [115]. La diffusion surfacique que nous ne détaillerons pas ici peut jouer un rôle important dans les réactions interfaciales.

La distinction entre les deux premiers régimes de diffusion se fait en fonction de la taille des pores. Quand la taille des pores diminue, les molécules entrent plus souvent en

collision avec les parois des pores qu'entre elles. Dans ce cas, il s'agit de diffusion de Knudsen. Elle apparaît quand le libre parcours moyen du gaz est du même ordre de grandeur que le diamètre du pore. Pour avoir un ordre d'idée, on considère que lorsque le libre parcours moyen du gaz vaut moins de 1 % du diamètre du pore, la diffusion de type « bulk » domine. Lorsque le libre parcours moyen du gaz vaut 10 fois le diamètre du pore, on considère que la diffusion de Knudsen domine [115]. Dans les conditions standards de pression et de température ($1.013 \cdot 10^5$ Pa, 298 K), le libre parcours moyen de l'oxygène est d'environ 71 nm, donc pour des pores de moins de 7 μ m la diffusion de Knudsen domine et pour des pores de plus de 7 μ m la diffusion de type « bulk » domine. Pour les tailles de pores intermédiaires, une combinaison des deux types de régimes assure la diffusion. A titre indicatif, la couche de diffusion contient des pores allant de 100 nm à 20 μ m de diamètre [116] et la couche catalytique contient des pores de l'ordre de 50 nm de diamètre [117].

Le coefficient de diffusion de l'oxygène en phase gaz $D_{O_2}^{eff}$ est affecté par la structure du milieu poreux dans le cas de larges pores (il n'y a pas de modèle lorsque les deux régimes de diffusion coexistent) :

$$D_{O_2}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{O_2}^0$$

avec $D_{O_2}^0$ le coefficient de diffusion libre de l'oxygène

ε la fraction de vide dans la couche

τ la tortuosité

Généralement, l'expression de Bruggeman est utilisée pour estimer la tortuosité [118],[119] (à l'origine cette expression a été établie pour des lits de particules sphériques de tailles différentes):

$$\tau = \varepsilon^{-0.5}$$

$$\text{soit finalement : } D_{O_2}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{O_2}^0$$

Ce type de correction donne un ordre d'idée du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans la couche catalytique mais sous-estime la tortuosité réelle de la couche : la mesure est au moins inférieure d'un facteur 10 par rapport à la valeur calculée (respectivement 0.024 cm²/s et 0.155 cm²/s à 80°C et 1 bar) [120].

1.4.4.2. La diffusion dans le nafion® et dans l'eau

En réalité la diffusion ne s'opère pas uniquement en phase gaz : elle s'effectue également dans le nafion® qui recouvre le catalyseur (« thin film diffusion ») et éventuellement dans l'eau (issue de la réaction de réduction de l'oxygène), de manière d'autant plus importante si celle-ci remplit les pores. On s'intéresse ici aux valeurs de coefficient de diffusion de l'oxygène puisque c'est à la cathode que les problèmes de diffusion sont les plus sensibles. Il n'existe pas de relation explicite entre la valeur de ces coefficients et la surtension de diffusion mais ils constituent une valeur indicative.

Ogumi et al. ont déterminé une expression du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nafion® $D_{O_2\text{-nafion}^\circledast}$ [121]:

$$D_{O_2\text{-nafion}^\circledast} = 3.1 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \text{ cm}^2/\text{s} = 7.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ à } 60^\circ\text{C}$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau $D_{O_2\text{-H}_2\text{O}}$ est estimé à partir de la corrélation développée par Wilke et Chang [122], ce qui donne la valeur suivante [123]:

$$D_{O_2\text{-H}_2\text{O}} = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ à } 60^\circ\text{C}$$

La diffusion de l'oxygène dans l'eau est donc favorisée de deux ordres de grandeur par rapport au nafion®.

A titre de comparaison, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air avec une concentration en oxygène à 15 % est estimé à $0.27 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 60°C [124].

La perméabilité P de la couche aux gaz est un paramètre important pour la diffusion dans le nafion® et l'eau. Elle est le produit de la solubilité S et du coefficient de diffusion. Les valeurs de solubilité de l'oxygène à 65°C dans le nafion [125] et dans l'eau sont les suivantes [126]:

$$S_{O_2\text{-nafion}^\circledast} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$$

$$S_{O_2\text{-H}_2\text{O}} = 8.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$$

Les valeurs de perméabilité dans le nafion[®] $P_{O_2\text{-nafion}^{\text{®}}}$ et dans l'eau $P_{O_2\text{-H}_2O}$ à 65 °C et 1 bar sont ainsi obtenues:

$$P_{O_2\text{-nafion}^{\text{®}}} = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$P_{O_2\text{-H}_2O} = 4.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

La perméabilité de l'oxygène dans le nafion[®] ou dans l'eau est du même ordre de grandeur. La différence observée au niveau du coefficient de diffusion est compensée par les valeurs de solubilité.

Dans le cas où la diffusion dans le nafion[®] est limitante, il existe un courant limite de réaction (en A/cm^2_{Pt}) dont l'expression est la suivante [29]:

$$i_L = \frac{nFDC_0}{\delta}$$

- avec n le nombre d'électrons échangés (4 pour la réaction de réduction de l'oxygène directe, i.e. sans intermédiaire réactionnel tel que H_2O_2)
- F la constante de Faraday
- D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nafion[®]
- C_0 la concentration en oxygène à la surface du film de nafion[®]
- δ l'épaisseur du film de nafion[®]

A l'approche de ce courant limite, le potentiel de la cellule chute rapidement. Cette zone de la courbe de polarisation est parfois appelée « zone de diffusion ». Toutefois, il faut distinguer ce courant limite qui intervient à fort courant du terme de surtension diffusive qui fait chuter le potentiel de la cellule quelle que soit la densité de courant.

Finalement, le fonctionnement de la cathode est limité par des mécanismes de diffusion de l'oxygène dans les pores, dans le nafion[®] et dans l'eau qui peut partiellement remplir les pores. Il peut également être limité par le transport des protons dans le nafion[®].

I.5. Vieillessement des piles PEM

Un des obstacles forts qui empêche le développement des piles à combustible de type PEM est la durabilité de ces systèmes pour une large gamme de conditions opératoires [110]. En fonction de l'application souhaitée, les exigences de durabilité varient de 5000 heures (automobile) à 40000 heures (stationnaire) [127]. Bien que l'objectif de durabilité pour une utilisation dans une voiture soit plus faible que pour une application stationnaire, cela constitue un vrai défi en raison des cycles de puissance, démarrages et arrêts fréquents, températures extrêmes. Une analyse des mécanismes de dégradation des différents éléments et des conditions accélérant le vieillissement permet de minimiser la vitesse de dégradation des performances. Pour la plupart des applications, une perte de 10 % d'efficacité du système à la fin de sa vie et une vitesse de dégradation de 2 à 10 $\mu\text{V/h}$ sont acceptables [128].

I.5.1. Définitions

Afin de qualifier le vieillissement d'une pile, trois termes souvent utilisés sont définis [129]:

- **Fiabilité** : ce terme caractérise la capacité du système à assurer la performance demandée pour des conditions données pendant une période de temps. Par exemple, cela correspond au temps pendant lequel le système parvient à maintenir la puissance demandée. Les problèmes de fiabilité sont associés à des dégradations dites catastrophiques (par exemple rupture de la membrane). Pour éviter des problèmes de fiabilité, on s'intéresse à la qualité de fabrication des AME, à la conception de la pile...
- **Durabilité** : ce terme qualifie la durée de vie de la pile. Lorsque la pile fonctionne, elle se dégrade progressivement de manière irréversible en raison de la dégradation des matériaux (perte de surface active du catalyseur, corrosion du carbone...). Cette dégradation peut se mesurer en comparant les tensions de cellule à densité de courant fixée. C'est ce paramètre que nous étudierons plus particulièrement dans le chapitre VI.
- **Stabilité** : ce terme caractérise la capacité de la pile à recouvrer la puissance perdue lors d'un fonctionnement continu, i.e. les pertes de performances

réversibles. La stabilité est influencée par les conditions opératoires (gestion de l'eau par exemple) et les modifications de matériaux réversibles. Un système est qualifié comme stable lorsque la performance perdue dans le temps est retrouvée après redémarrage.

La plupart des études de vieillissement concerne la dégradation des matériaux dans le temps et font donc référence à la notion de durabilité. Nous déterminerons quelles conditions peuvent favoriser cette dégradation et de quelles manières les différents matériaux de cellule se dégradent.

I.5.2. Conditions opératoires accélérant le vieillissement

La plupart des études de vieillissement des AME sont réalisées sur des monocellules de faible surface. Cela est suffisant pour avoir une idée des mécanismes de dégradation qui seront présentés ici. Cependant, cela ne permet pas d'étudier les problèmes liés à l'utilisation de stacks tels que la présence d'hétérogénéité (tension, température, humidité relative...) entre les différentes cellules du stack. Les conditions opératoires qui peuvent affecter le vieillissement de la pile qui sont généralement étudiées, concernent la plupart du temps l'utilisation de la pile PEMFC pour une application automobile (impuretés dans l'air, températures négatives, cycles de puissance...). Les conditions opératoires décrites ici affectent les différents composants de la cellule de manière différente.

I.5.2.1. Présence d'impuretés

La présence d'impuretés dans les gaz entrant dans la pile peut affecter la durabilité de la pile de manière temporaire ou irréversible. Dans certains cas, le simple fait d'éliminer les impuretés dans les gaz ou de procéder à une procédure de récupération des performances permet d'annuler les pertes de performances.

Les impuretés affectent les performances via plusieurs mécanismes. Elles peuvent s'adsorber sur l'électrocatalyseur (anodique ou cathodique) et ainsi limiter les processus de transferts de charge dans l'électrode. L'insertion de cations par exemple (issus de produits de corrosion) peut provoquer des échanges d'ions avec les protons dans l'ionomère, ce qui

diminue la conduction protonique. Les impuretés peuvent aussi affecter le transport de l'eau et/ou des gaz dans la couche de diffusion, ce qui augmente les pertes diffusives [4].

L'hydrogène produit par reformage ou gazéification par exemple peut contenir des impuretés (NH_3 , H_2S , CO) dont l'impact peut être désastreux sur les performances des piles à combustible PEM. L'hydrogène obtenu par électrolyse de l'eau peut également contenir des cations qui sont dommageables pour les performances à long terme. L'impact du CO sur les performances est le plus étudié [130-132]. Le monoxyde de carbone s'adsorbe sur les particules de platine, empêchant ainsi l'adsorption de l'hydrogène et donc son oxydation. La présence d'ammoniaque à faible concentration (quelques ppm) dans l'hydrogène peut affecter significativement les performances de manière réversible si le temps d'exposition est inférieur à une heure ou de manière irréversible pour de plus longues expositions [133]. Cette dégradation est attribuée au fait que NH_3 réagit avec les ions H^+ , ce qui produit des ions NH_4^+ et diminue par conséquent l'activité protonique. L'empoisonnement de la pile par H_2S est irréversible et d'autant plus important que le temps d'exposition est long et que la concentration en H_2S est élevée [4]. Il est dû à la forte affinité chimique de H_2S avec le platine, ce qui bloque l'accès des sites catalytiques.

En ce qui concerne les impuretés contenues dans l'air, les recherches sont concentrées sur les polluants de l'air et sur les aérosols : SO_2 , NO_x , NaCl , ozone, particules... Le dioxyde de soufre (SO_2) contenu dans l'air est issu de la combustion de combustibles fossiles. On le retrouve également en fortes concentrations à proximité d'usines chimiques. Le mécanisme d'empoisonnement est similaire à celui observé pour H_2S [134]. Il n'est pas réversible sous des conditions normales de fonctionnement. Les oxydes d'azote (NO_x) contenus dans l'air sont aussi issus de la combustion de combustibles fossiles. L'empoisonnement de la pile par NO_2 est réversible (après une exposition à de l'air « propre » pendant 24 heures) [134]. Son mécanisme est encore inconnu. La contamination par NaCl (atmosphère marine, sel de dégivrage des routes) provoque une diminution de la conductivité protonique due à un échange ionique entre les ions H^+ et les ions Na^+ dans la couche catalytique et la membrane.

Des cations issus des différents composants de la pile peuvent aussi affecter les performances et la durabilité de la pile. Ces polluants peuvent venir des plaques bipolaires métalliques ou des plaques terminales (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}), de la membrane si elle n'a pas été préalablement nettoyée (Na^+ , Ca^{2+}), des joints (Si)... Ces cations peuvent affecter la gestion de l'eau, les propriétés de transport de la membrane et la conductivité ionique du nafion® [135].

1.5.2.2. Températures extrêmes

Les conditions réelles d'utilisation d'une pile à combustible sont loin d'être aussi favorables que les conditions de test utilisées en laboratoire. En particulier, une pile à combustible doit être capable de fonctionner à des températures très basses (hiver). Les objectifs donnés par le DOE pour 2015 sont un démarrage en 30 secondes à -20 °C et une capacité de « survie » du système à -40 °C [136]. Les problèmes liés à ce type de démarrage à très basse température concernent principalement la formation de glace dans la membrane, la couche catalytique ou la couche de diffusion. Une telle formation de glace peut inhiber la réaction électrochimique ou induire des contraintes mécaniques provoquant des fissures dans les différentes couches et une diminution de la surface de platine actif par décollement de la couche catalytique à partir de la membrane et de la couche de diffusion [137].

Il peut être avantageux de faire fonctionner la pile à haute température ($> 100\text{ °C}$) [138]. Cela améliore notamment la cinétique de réaction, la tolérance aux polluants, la gestion de l'eau et le refroidissement de la pile. Cependant, ce type de fonctionnement affecte la durabilité de la pile [139],[138]. Ainsi, outre la dégradation de la membrane, le fonctionnement à haute température favorise l'instabilité du catalyseur et la corrosion du support carboné [140].

1.5.2.3. Autres conditions de fonctionnement

La dégradation de la pile peut également avoir lieu dans des conditions de fonctionnement normales (température et potentiel modérés). Dans certaines conditions transitoires de fonctionnement que nous allons décrire, de nouveaux mécanismes de dégradation surviennent.

1.5.2.3.1. Cycles de charge

La pile à combustible pour une application automobile doit pouvoir supporter des modifications de charge rapides et fréquentes. Lors des cycles de densités de courant, la tension de cellule varie entre 0.6 V et 1 V [4]. Comme la réaction d'oxydation de l'hydrogène est cinétiquement favorable, le potentiel anodique va rester proche de la valeur du potentiel réversible de l'hydrogène. Cela implique de fortes variations de potentiel à la cathode pour permettre de satisfaire la demande de puissance. La variation du potentiel cathodique peut

modifier les propriétés des matériaux d'électrodes, en particulier le catalyseur (cf. I.5.3.1.1) et le support de catalyseur (cf. I.5.3.1.2).

I.5.2.3.2. Démarrages/arrêts

Les démarrages et arrêts de la pile peuvent générer une mauvaise distribution de l'hydrogène et entraîner l'apparition de potentiels locaux élevés, pouvant dégrader les matériaux d'électrode (cf. I.5.3.1.2).

I.5.2.3.3. Cycles de température et d'humidité relative

Les changements de température et d'humidité relative associés aux transitions entre les faibles et les fortes puissances peuvent affecter la dégradation de la pile. La plupart des piles à combustible fonctionnant à stœchiométrie fixée, aux fortes densités de courant, la pile est plus chaude et plus sèche. Les cycles de température et d'humidité relative peuvent modifier l'humidité de la membrane (qui gonfle avec l'humidité) et générer des contraintes mécaniques qui vont participer à la dégradation de cet élément (cf. I.5.3.1.3 et I.5.3.3).

I.5.3. Mécanismes de dégradation des différents éléments de cellule

Le Tableau 4 synthétise les mécanismes de dégradation des différents éléments de cellule qui seront ensuite développés.

Composant	Origine de la dégradation	Conditions favorisant la dégradation
Catalyseur	Agglomération et croissance	Potentiel élevé [141] Cycles de potentiel [141] Température élevée [142],[143] Humidité relative élevée [144],[143]
	Dissolution et migration	Potentiel élevé [145] Perméabilité des gaz dans la membrane [145] Présence de contre ions [145]
	Contamination	Impuretés [4],[130-132]
Support de catalyseur	Corrosion	Appauvrissement en combustible (démarrages/arrêts notamment) [146] Faible humidité relative [143]
Ionomère	Dégradation chimique	Attaque de radicaux [147],[148] Impuretés [135]
	Dégradation thermique	cf. membrane
Interfaces (Couche catalytique/membrane ou Couche catalytique/GDL)	Perte de contact	Températures négatives [137] Cycles de température [145] Cycles d'humidité relative [145]
Couche de diffusion	Corrosion	Potentiel élevé [4]
	Dégradation chimique	Attaque de radicaux [149]
Membrane	Dégradation mécanique	Défauts de fabrication [150] Cycles d'humidité relative [67] Contraintes mécaniques [150]
	Dégradation thermique	Températures extrêmes [137] Cycles de température [151],[152]
	Dégradation chimique	Attaque de radicaux [153],[154] Impuretés [135],[155],[156]
Plaques bipolaires	Dégradation mécanique	Compression du stack [127],[140]
	Corrosion	Conditions de fonctionnement de la pile [127],[140]
Joints	Dissolution	Hydrogène [157] Membrane acide [70] Cycles de température [70]

Tableau 4: Tableau récapitulatif des mécanismes de dégradation et des conditions favorisant la dégradation pour les différents éléments de la cellule

I.5.3.1. La couche catalytique

La dégradation de la couche catalytique est un point critique pour le fonctionnement de la pile mais aussi pour sa durabilité. Elle est constituée d'un support de catalyseur, d'un catalyseur et d'un ionomère. Dans cette revue des mécanismes de dégradation, nous nous limiterons à la dégradation de matériaux ayant des caractéristiques proches de ceux utilisés dans la thèse. Ainsi nous nous intéresserons uniquement à la dégradation des électrocatalyseurs à base de platine et utilisant un support carboné.

I.5.3.1.1. Le catalyseur

Les trois mécanismes principaux de dégradation du platine en tant que catalyseur sont les suivants :

- agglomération et croissance des particules de platine
- perte et redistribution (migration) du platine
- empoisonnement du platine par des polluants

Tous ces mécanismes conduisent aux mêmes effets, i.e. une perte de sites catalytiques actifs ou de contacts électroniques, ce qui conduit à une diminution de l'activité catalytique [158].

L'agglomération et la croissance des particules de platine est le mécanisme dominant de dégradation du catalyseur. Les nanoparticules de platine ont en effet tendance à s'agglomérer en plus grosses particules pour réduire leur énergie de surface [159]. La méthode de préparation peut conduire à la présence d'agglomérats de platine mais de manière moins sévère que lors des tests de vieillissement. Plusieurs mécanismes sont encore discutés pour expliquer ce phénomène d'agglomération et de croissance des particules [160]:

- dissolution et redéposition du platine (à quelques micromètres) aussi appelé maturation d'Ostwald (« Ostwald ripening ») ou maturation d'Ostwald 3D (« 3D Ostwald ripening »)
- coalescence des nanoparticules de platine via la migration des nanocristallites de platine sur le support carboné
- transport des atomes de platine (sur une faible distance, quelques nanomètres) sur le support carboné aussi appelé maturation d'Ostwald 2D (« 2D Ostwald ripening ») par comparaison avec le premier point

La tension de la cellule joue un rôle important dans le processus de dégradation du platine. Wang et al. ont montré que la dissolution du platine augmentait en même temps que le potentiel entre 0.65 V et 1.1 V puis diminuait au-delà de 1.1 V en raison de la formation d'un film d'oxyde protecteur [141]. L'agglomération du platine peut également être affectée par une température [142],[143] et une humidité relative élevées [144],[143].

La perte et la migration du platine est une autre source importante de dégradation de la couche catalytique. Plusieurs groupes de recherche ont montré la migration du platine dans la membrane (néfaste pour celle-ci) ou un enrichissement en platine à l'interface couche catalytique/membrane [161-163],[145]. Ces particules de platine proviennent de la dissolution du platine dans la couche catalytique. Le platine dissous diffuse ensuite via l'ionomère dans l'électrode ou la membrane où il est finalement réduit par le courant d'hydrogène qui a traversé la membrane. Etant donné l'influence du potentiel sur le processus de dissolution du platine, ce phénomène survient principalement à la cathode. Il s'agit d'un phénomène relativement complexe qui implique trois étapes principales : (i) la dissolution du platine, (ii) la formation d'espèces Pt^{z+} et (iii) la réduction de ces espèces par de l'hydrogène. Le transport des espèces Pt^{z+} peut être facilité par la présence d'espèces contenant des contre ions comme F^- ou SO_x^- [145].

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. I.5.2.1), l'empoisonnement du catalyseur est dû à la présence de polluants issus des gaz ou d'autres éléments du système (plaques bipolaires, membrane, joints). Pour la plupart des polluants (excepté NO_2), l'empoisonnement du catalyseur est dû au fait que les polluants s'adsorbent sur le platine et empêchent l'accès de l'hydrogène sur les sites catalytiques.

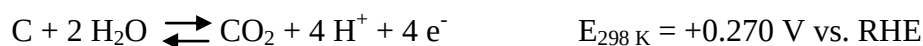
I.5.3.1.2. Le support de catalyseur

La dégradation du support de catalyseur est à la fois physique et chimique. On parle alors de corrosion du carbone. La corrosion du carbone peut être influencée par différents paramètres tels que le potentiel, la température, l'humidité relative... La corrosion du carbone entraîne un affaiblissement des liaisons entre le platine et le support et peut éventuellement mener à un effondrement de la structure et à un détachement des particules de platine. Ces deux phénomènes conduisent à une diminution de la surface de platine actif. Par ailleurs la corrosion électrochimique du carbone provoque un changement de la chimie de surface du carbone et une augmentation de l'hydrophilie du carbone, ce qui peut affecter la gestion de

l'eau dans la pile [160]. Enfin la corrosion du carbone entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche catalytique [162] par un accroissement de la porosité suivie d'un effondrement de la structure.

Les principales causes de corrosion du carbone sont une alimentation insuffisante en hydrogène (les conséquences d'un manque d'alimentation en air sont bien moins importantes que pour l'hydrogène [164]) et une distribution non uniforme de l'hydrogène à l'anode. La corrosion du carbone peut également s'opérer en condition normale de fonctionnement mais elle est faible pour les potentiels inférieurs à 1.1 V vs. RHE (Reversible Hydrogen Electrode) en raison de la faible cinétique de réaction [127]. Cependant, une étude a montré que la présence de platine accélérerait la corrosion du carbone (surtout si le platine n'est pas oxydé en surface) et pouvait abaisser le potentiel d'oxydation du carbone à des valeurs inférieures à 0.55 V vs. RHE [165]. Elle peut également augmenter si le potentiel varie de manière cyclique entre 0.4 V et 0.9 V.

Une alimentation insuffisante en hydrogène (« fuel starvation ») peut survenir pour différentes raisons : mauvaise distribution des gaz, blocage des gaz, changement soudain et important de l'intensité (lors d'une accélération par exemple)... Ce phénomène est surtout sensible dans un stack et peut affecter une cellule en particulier. Dans ce cas, le potentiel anodique augmente, ce qui peut mener dans des cas extrêmes à un fonctionnement de la cellule en mode inverse (potentiel anodique supérieur au potentiel cathodique). Ce fonctionnement en mode inverse entraîne très rapidement des dégradations importantes : Taniguchi et al. ont observé des dégradations après seulement une seconde de fonctionnement en mode inverse. L'électrolyse de l'eau et la corrosion du carbone à l'anode vont se produire (en fonction de la valeur du potentiel) pour fournir les protons et les électrons requis pour la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode [166] :



Une distribution non uniforme de l'hydrogène à l'anode arrive essentiellement lors des démarrages et arrêts de la pile. La corrosion du carbone est donc un mécanisme de dégradation critique pour les applications automobiles en raison des fréquents démarrages et arrêts pour cet usage. La corrosion du carbone est accélérée par la création d'un front

hydrogène/air (Figure 20). En présence d'oxygène à l'anode, la réaction de réduction de l'oxygène se déroule à l'anode et dans la zone de l'électrode positive correspondante se déroule la corrosion du carbone et l'électrolyse de l'eau. La corrosion du carbone est accentuée pour les faibles humidités relatives [143].

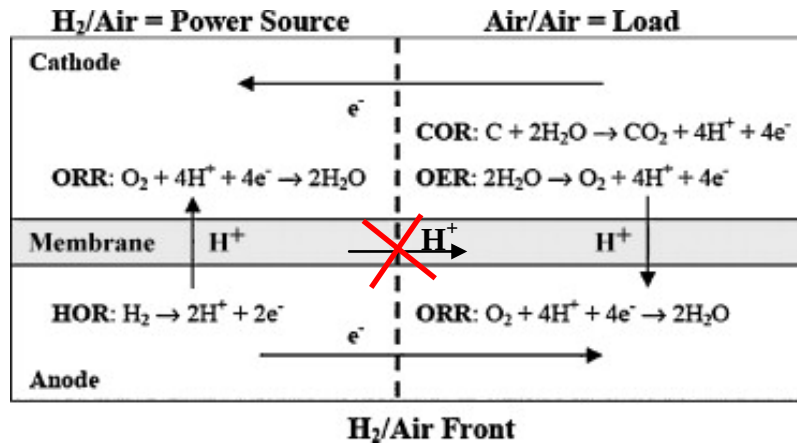


Figure 20: Schématisation du front hydrogène/air et des réactions électrochimiques induites [146]

I.5.3.1.3. L'ionomère et la dégradation des interfaces

Le nafion[®] (ionomère) joue un rôle important dans la couche catalytique puisqu'il assure la présence des triples contacts et permet la conduction des protons dans la couche catalytique. La dégradation du nafion[®] peut donc affecter significativement les performances de la pile. La membrane nafion[®] est affectée par la présence de peroxyde d'hydrogène et de radicaux (cf. I.5.3.3). Il est donc raisonnable de penser que l'ionomère de la couche catalytique est également affecté par ces composés. Il existe tout de même des différences de dégradation entre l'ionomère et la membrane. En effet le platine présent dans la couche catalytique peut décomposer H₂O₂ sans produire de radicaux [147], ce qui permet de ralentir la dégradation. Par contre, le nafion[®] de la couche catalytique est exposé à une plus grande quantité d'eau (issue de l'humidification ou de la réaction de réduction de l'oxygène) et d'intermédiaires de réaction que le nafion[®] de la membrane, ce qui peut aggraver la dissolution et la dégradation chimique du ionomère [148].

Les modifications dans la microstructure de la couche catalytique peuvent donner lieu à une diminution des contacts aux interfaces GDL/couche catalytique ou couche catalytique/membrane (Figure 21), ce qui provoque une augmentation de la résistance, une perte d'activité catalytique et le développement de zones où l'eau s'accumule [167]. Ces décollements sont favorisés par les changements de température et d'humidité relative lors de

cycles de charge [145]. Les dégradations des interfaces les plus critiques surviennent lors des démarrages à température négative (cf. I.5.2.2).

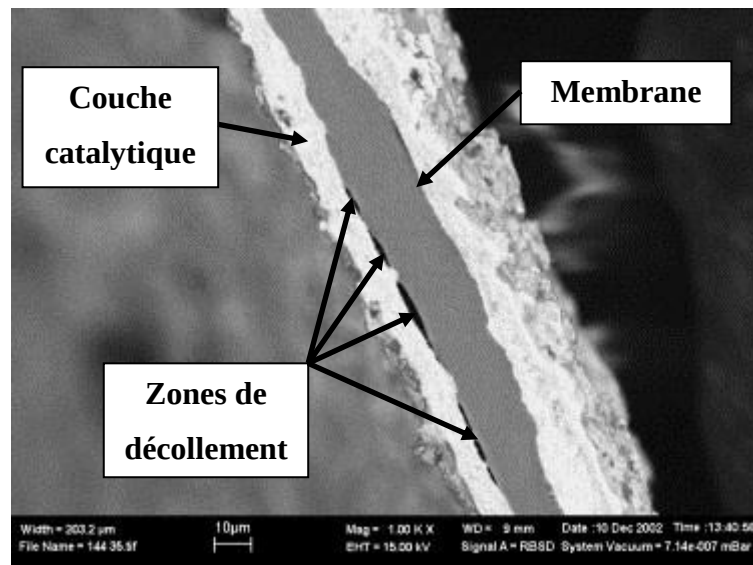


Figure 21: Illustration de la diminution du contact entre la membrane et la couche catalytique [167]

1.5.3.2. La couche de diffusion

Les études sur le vieillissement de la couche de diffusion sont beaucoup moins nombreuses que pour la couche catalytique. Puisque la couche de diffusion contient du carbone, comme pour la couche catalytique, la corrosion du carbone peut se produire à des potentiels élevés. Les atomes de carbone à la surface de la couche de diffusion sont alors oxydés en groupes carboxyles qui sont hydrophiles [4]. Le carbone et le PTFE contenus dans la couche de diffusion peuvent également faire l'objet d'attaques chimiques par les radicaux $\text{OH}^\bullet$. La perte de PTFE participe également à la perte d'hydrophobicité. Schulze et al. ont montré que la décomposition du PTFE dans les électrodes induisait des pertes de performances deux fois plus importantes que les pertes liées à l'agglomération du platine après 1000 heures de fonctionnement [149]. Cela est dû au fait que la décomposition du PTFE entraîne une augmentation des pertes liées au transport de matière qui sont dominantes [129].

1.5.3.3. La membrane

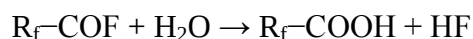
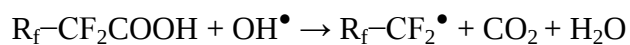
Il existe trois types de dégradation de la membrane : (i) mécanique, (ii) thermique et (iii) chimique/électrochimique [150].

Les dégradations mécaniques (perforation, fissure...) sont partiellement dues à des défauts de fabrication de la membrane ou à des processus de fabrication des AME inappropriés. L'autre cause de dégradation mécanique est due à l'utilisation de membranes trop fines. Des contraintes mécaniques non uniformes ou excessives (au niveau des joints par exemple) peuvent engendrer des perforations. Durant le fonctionnement les changements de dimensions de la membrane peuvent être liés à une faible humidité relative ou à des cycles d'humidité relative [67]. Enfin, la migration de catalyseur issu de la couche catalytique (cf. I.5.3.1.1) et d'impuretés issues des joints (cf. I.5.3.5) dans la membrane peut affecter négativement la conductivité et la tenue mécanique de la membrane [127]. La perméabilité de la membrane peut permettre la réaction directe de l'oxygène sur l'hydrogène, ce qui réduit le potentiel de la cellule, affecte l'efficacité de la PEMFC et dégrade sérieusement la membrane (et potentiellement les autres composants).

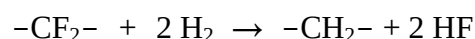
La dégradation thermique de la membrane peut être due au fonctionnement à des températures extrêmes (cf. I.5.2.2), à des cycles de températures importants (- 40 °C à +60 °C par exemple) ou encore à la migration du platine (création de points chauds lorsque l'hydrogène réagit sur le platine qui a migré dans la membrane).

Il existe deux types d'attaques chimiques : les attaques de radicaux et celle induite par la contamination cationique. Les radicaux sont issus du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui peut être produit à l'anode ou à la cathode. A l'anode, H_2O_2 est formé quand l'oxygène à la cathode traverse la membrane et réagit avec l'hydrogène adsorbé sur le platine [168]. A la cathode, H_2O_2 est formé lors de la réaction de réduction de l'oxygène avant la production d'eau (la réaction de réduction de l'oxygène peut être une réaction multi-étapes). Les radicaux peroxyde ($OH^\bullet$) ou hydroperoxyde ($HOO^\bullet$) sont souvent considérés comme responsables des attaques chimiques sur la membrane. La génération de ces radicaux est favorisée quand la cellule est laissée en circuit ouvert et à de faibles humidités relatives [153]. Les radicaux s'attaquent à l'extrémité de la chaîne polymérique et initient sa décomposition.

Curtin et al. ont proposé le mécanisme suivant comme exemple d'attaque d'un groupe de fin de chaîne (CF_2COOH , issu du processus d'élaboration de la membrane et présent en très faible quantité) du polymère de la membrane [154] :



Le polymère de la membrane peut également réagir avec l'hydrogène de la manière suivante [110] :



Les groupes $-\text{CH}_2-$ sont ensuite attaqués par les radicaux. Ces différentes attaques chimiques entraînent un amincissement et des perforations de la membrane. La quantité de fluor perdue (que l'on retrouve dans l'eau de sortie de pile) est considérée comme un bon indicateur de la dégradation de la membrane [154].

La contamination par des cations affecte la membrane car beaucoup de cations ont montré une plus grande affinité que les ions H^+ avec les groupes sulfonés de la membrane [155]. On assiste alors à une occupation des sites actifs de la membrane par ces cations qui viennent remplacer les ions H^+ (cf. I.5.2.1). La présence de cations métalliques comme Fe^{2+} ou Cu^{2+} issus de la corrosion des plaques bipolaires ou des plaques terminales peut en outre accélérer la dégradation de la membrane en catalysant la réaction de formation des radicaux [156].

1.5.3.4. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont sujettes à deux types de dégradation : une dégradation mécanique et une perte de conductivité. L'importance de ces dégradations varie en fonction des matériaux utilisés. Les plaques bipolaires peuvent ainsi se déformer ou se fracturer sous l'action de la pression utilisée pour rendre le stack étanche et assurer une bonne conductivité [140]. Les plaques en graphite sont particulièrement sensibles à cette dégradation mécanique [127].

Pour éviter ce type de dégradation, l'utilisation de plaques bipolaires métalliques s'est développée. La difficulté avec ce type de matériaux concerne la résistance de contact entre la plaque bipolaire et la couche de diffusion due à la formation d'un film d'oxyde sur ces

surfaces, ce qui augmente la résistance de la pile [127],[140]. Enfin les conditions de fonctionnement de la pile provoquent la corrosion des plaques bipolaires (en particulier métalliques) et la libération de cations qui attaquent la membrane (cf. I.5.3.3). Il en résulte une perte de conductivité des plaques bipolaires.

1.5.3.5. Les joints

La dégradation des joints est affectée par le caractère acide de la membrane, la température [70] et l'atmosphère réductrice (hydrogène) [157]. Sous leur action, on assiste à une dissolution de la silicone contenue dans les joints, éventuellement suivie d'une contamination des électrodes et de la membrane. La dégradation des joints entraîne une perte de compression et des fuites de gaz, ce qui peut finalement accélérer la dégradation de la pile.

Dans ce chapitre, nous avons présenté le contexte de développement de la pile à combustible PEM et une bibliographie rapide des différents éléments de la pile afin de comprendre les enjeux de recherche actuels.

Les méthodes de calcul des différentes surtensions que nous avons présentées serviront tout au long de ce manuscrit pour analyser les performances de nos cellules.

Enfin, la bibliographie sur le vieillissement des piles PEM servira de base de travail dans le chapitre VI.

Chapitre II – Cadre expérimental, caractérisations texturales et électrochimiques

II. Cadre expérimental, caractérisations texturales et électrochimiques

Ce chapitre est consacré à la présentation des protocoles et des moyens expérimentaux mis en œuvre lors de la thèse. Dans un premier temps, nous verrons le protocole expérimental utilisé pour réaliser des Assemblages Membrane Electrodes (AME), depuis la synthèse des aérogels de carbone jusqu'à la fabrication des AME. Ce protocole a, pour l'essentiel, été mis au point par Julien Marie au cours de sa thèse [7]. Il a fait l'objet d'un dépôt de brevet commun à ARMINES et RENAULT [169]. Il s'agit du protocole d'élaboration de référence qui sera partiellement modifié dans les chapitres IV, V et VI. Dans un second temps, les techniques de caractérisation texturale et électrochimique seront présentées. Ce chapitre servira de référence pour les questions expérimentales.

II.1. Protocoles expérimentaux

Nous allons décrire les protocoles expérimentaux permettant d'obtenir des Assemblages Membrane Electrodes (AME) à partir d'aérogels de carbone : la synthèse du support de catalyseur (aérogel de carbone), la synthèse des électrocatalyseurs (dépôt de platine sur les aérogels de carbone) et enfin la préparation des AME.

II.1.1. Synthèse du support de catalyseur

Dans ce chapitre, nous présentons les conditions opératoires de synthèse des aérogels de carbone. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont présentés de manière détaillée dans le chapitre I (I.3.1). La synthèse des aérogels de carbone se déroule donc en trois grandes étapes : la synthèse du gel, le séchage et enfin la pyrolyse.

II.1.1.1. Synthèse du gel

Les aérogels de carbone utilisés dans l'étude sont élaborés à partir de résorcinol et formaldéhyde selon le procédé décrit par Pekala [77].

La synthèse du gel consiste à mélanger en milieu aqueux du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) avec du formaldéhyde (méthanal) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3) qui catalyse la réaction. Pour ce travail, nous avons fait varier le pourcentage de solide en

solution (%sol) défini comme le ratio massique (matière/solvant) et le ratio molaire résorcinol/catalyseur (R/C) (cf. chapitre I et chapitre III). Le mélange est ensuite placé à l'étuve à 85°C. Le temps nécessaire à la gélification varie en fonction du ratio molaire résorcinol/catalyseur (R/C) et du rapport résorcinol/formaldéhyde (R/F). Dans notre cas, le rapport R/F est fixé à 1/2. La gélification s'obtient en quelques heures. Cependant, les échantillons sont laissés une semaine dans l'étuve afin de leur permettre d'avoir une tenue mécanique suffisante pour les manipuler. Ceci est particulièrement vrai pour les aérogels les moins denses, c'est à dire ceux qui contiennent le moins de solide (%sol les plus bas). Les gels obtenus sont translucides et de couleur rouge. Ils sont plus ou moins foncés en fonction de leur composition (Figure 22).

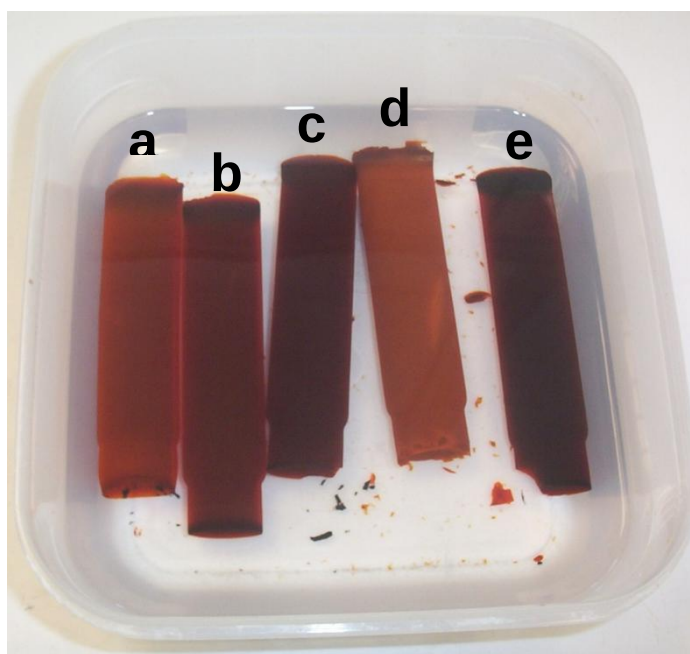


Figure 22: Gels Résorcinol-Formaldéhyde de différentes compositions plongés dans l'acétone après une semaine à l'étuve. (a) %sol=5, R/C=200, (b) %sol=10, R/C=200, (c) %sol=20, R/C=200, (d) %sol=10, R/C=300, (e) %sol=10, R/C=50.

II.1.1.2. Séchage supercritique

Afin de conserver au mieux l'architecture du squelette du gel synthétisé et d'avoir la possibilité d'atteindre une large gamme de textures (telle que celle étudiée dans le chapitre III), un séchage supercritique est nécessaire. Nous avons décidé de travailler avec du CO₂ supercritique dont les conditions supercritiques sont beaucoup plus faciles à atteindre (P=73.8 bar, T=31 °C) en laboratoire que celles de l'eau (T=357 °C, P=218 bar).

De ce fait, avant de procéder au séchage supercritique, il est nécessaire de remplacer le solvant contenu dans le gel (eau, non soluble dans le CO₂ supercritique) par de l'acétone qui est complètement miscible dans le CO₂ supercritique. Par plusieurs bains successifs dans des solutions d'acétone (une fois par jour), l'eau est échangée par diffusion et remplacée par l'acétone. Cette étape est réalisée sur environ une semaine pour s'assurer de l'échange de solvant dans les petits pores du gel.

Le séchage supercritique se déroule ensuite sur un banc développé au CEP et utilisé depuis plusieurs années (Figure 23).

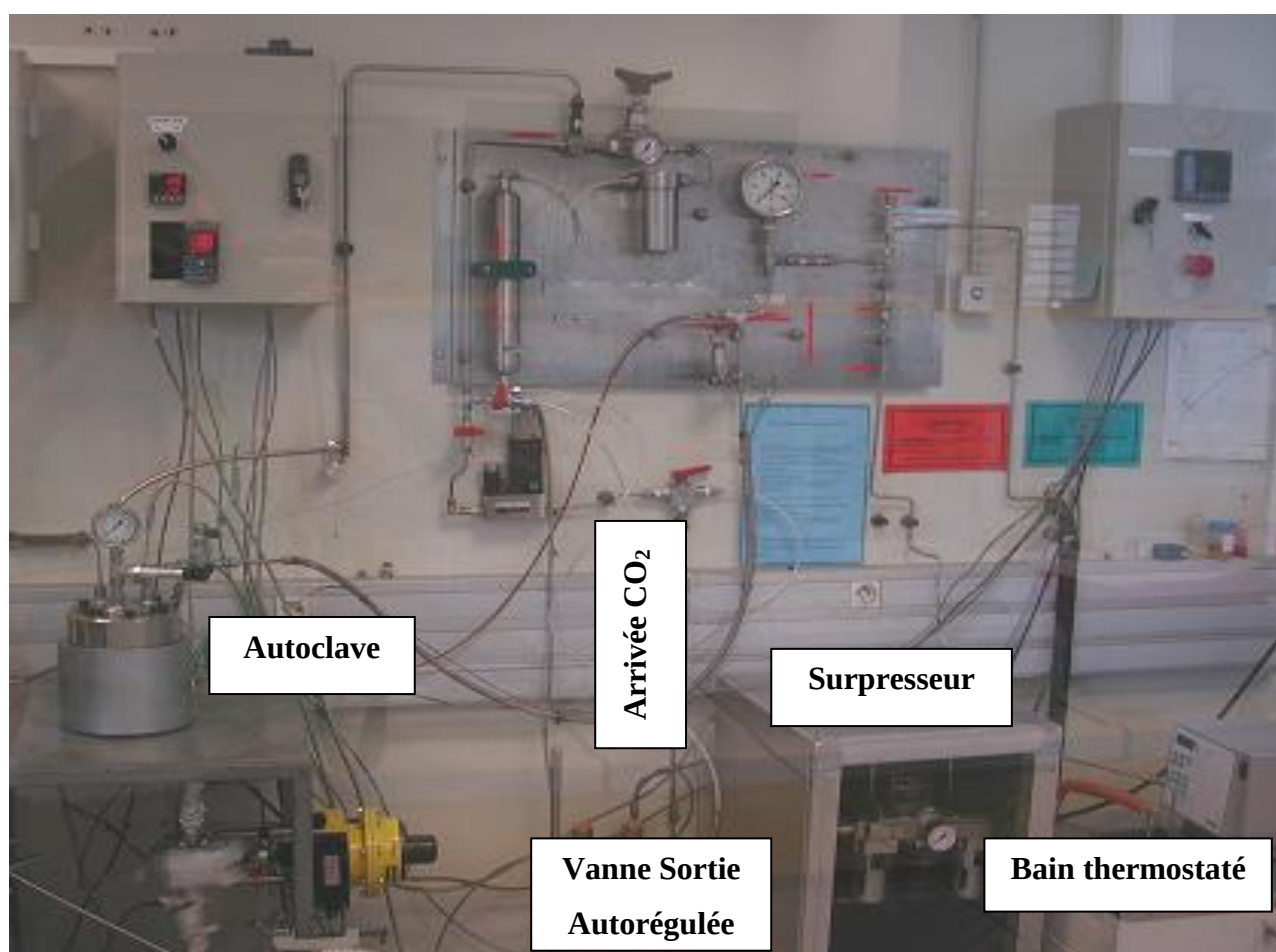


Figure 23: Banc de séchage supercritique [170]

Les gels sont placés dans un panier placé dans l'autoclave. Au cours de la phase de lavage effectuée à 35 °C et 80 bar, l'acétone contenu dans le gel diffuse dans l'autoclave et le CO₂ supercritique diffuse dans le gel. L'absence d'un milieu diphasique permet d'éviter l'apparition de contraintes sur le squelette du gel. Le matériau est ainsi lavé pendant 6 heures

au cours desquelles le CO₂ supercritique circule en continu afin de maintenir une concentration d'acétone basse dans l'autoclave. Pour la même raison, l'acétone extrait du gel est évacué en continu par une vanne de purge. Ainsi, à la fin de la phase de lavage, l'acétone est totalement remplacé par du CO₂ supercritique. Une lente dépressurisation isotherme permet de ramener le CO₂ supercritique en phase gazeuse et ensuite de l'évacuer sans créer de contraintes supplémentaires. L'étape de séchage conduit à un matériau sec monolithique appelé aérogel organique (Figure 24) avec un retrait variable (par rapport au gel) en fonction de la composition de l'aérogel (de l'ordre de 25 % à 50 %).

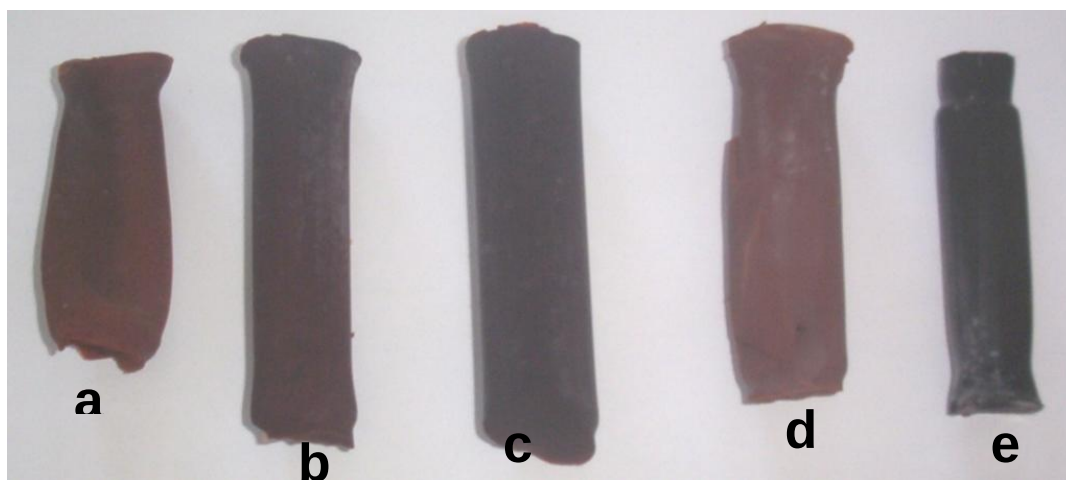


Figure 24: Aérogels organiques Résorcinol-Formaldéhyde obtenus après séchage supercritique de gels de différentes compositions. (a) %sol=5, R/C=200, (b) %sol=10, R/C=200, (c) %sol=20, R/C=200, (d) %sol=10, R/C=300, (e) %sol=10, R/C=50.

II.1.1.3. Pyrolyse

Les aérogels organiques sont ensuite pyrolysés à 1050°C sous azote (avec un débit de 5 L/min), ce qui conduit à des aérogels de carbone (Figure 26). Le protocole de pyrolyse est le suivant (Figure 25):

1. Rampe de 2°C/min jusqu'à 250°C
2. Palier de 2 heures à 250°C
3. Rampe de 4°C/min jusqu'à 1050°C
4. Palier de 30 minutes à 1050°C
5. Refroidissement par inertie thermique sous azote

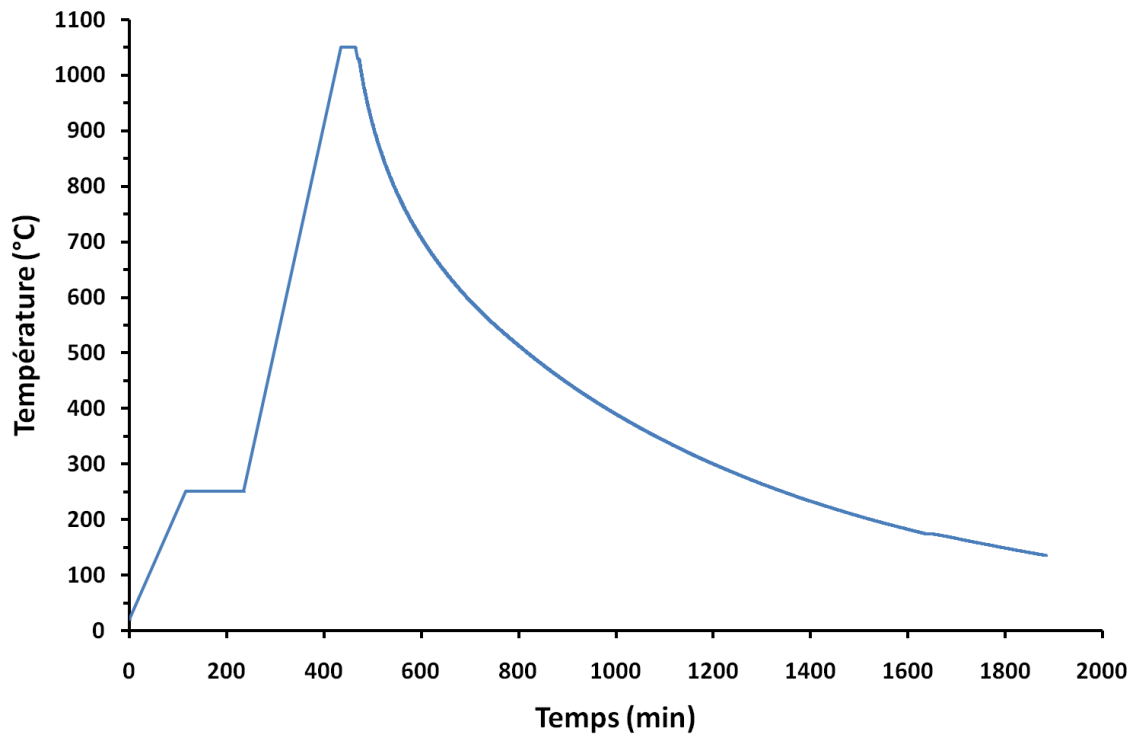


Figure 25: Schéma du programme de pyrolyse des aérogels organiques

Le palier de température est effectué à 250 °C car il s'agit de la température pour laquelle la plus grande perte de masse a lieu. Ainsi, les réactions ont le temps de se produire et les fractures du carbone sont évitées.



Figure 26: Aérogel de carbone obtenu après pyrolyse

II.1.2. Synthèse des électrocatalyseurs

Pour obtenir des électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone, trois grandes étapes que nous allons détailler sont nécessaires : le broyage de l'aérogel de carbone, l'imprégnation du carbone par un sel de platine et enfin la réduction du sel en platine.

II.1.2.1. Broyage de l'aérogel de carbone

Le broyage de l'aérogel de carbone s'effectue en deux temps. Tout d'abord, les monolithes d'aérogel de carbone sont broyés dans un mortier en agate pendant 15 minutes.

Ensuite, pour affiner les grains, une dispersion est effectuée par ultrasons grâce à une sonotrode SONOPULS HD2200 de la marque Bandeli à 10 % de sa pleine puissance, soit 20 W, pendant 15 minutes. Pour cela, la poudre d'aérogel de carbone est mise en suspension avec de l'eau déionisée (200 mg de carbone pour 50 mL d'eau). Les grains obtenus ont un diamètre de l'ordre de 10 microns au maximum.

La poudre d'aérogel de carbone est ensuite récupérée par filtration puis placée à l'étuve à 100 °C pendant une nuit pour éliminer au maximum l'humidité. Le lendemain, elle est placée dans un four tubulaire à 350 °C sous azote pendant 30 minutes pour éliminer d'éventuelles pollutions (organiques par exemple). Après refroidissement, la poudre est prête à être imprégnée de sel de platine.

II.1.2.2. Imprégnation de sel de platine

Le point de charge nulle ou « point of zero charge » (PZC) correspond au pH d'une solution aqueuse où la charge de la surface d'un solide en suspension s'annule. Ce concept est très utile lorsqu'on veut faire interagir des espèces chargées (solutions ioniques) avec la surface de carbone, ce qui est le cas lorsqu'on veut imprégner du carbone avec des sels de platine. La connaissance de la valeur du PZC permet de fixer le pH de la solution d'imprégnation pour favoriser les interactions électrostatiques et donc l'adsorption de l'ion sur la surface du carbone. La valeur du PZC pour un aérogel de carbone brut a été évaluée à 9.6 [7] : à pH inférieur, la surface de l'aérogel de carbone brut est chargée positivement et attire les anions. Pour cette raison l'imprégnation est réalisée avec un précurseur de platine anionique : H_2PtCl_6 .

L'imprégnation de sel de platine s'effectue à l'aide d'une solution mère de sel de platine ayant une concentration (pour des raisons pratiques) de 1.9 g_{Pt}/L. La poudre d'aérogel

de carbone est mise en solution avec la quantité d'eau déionisée adéquate pour respecter les concentrations choisies et dispersée grâce à la sonotrode pendant deux minutes (puissance de 20 W). La solution mère est ensuite ajoutée de manière à avoir une concentration de 0.6 g_{Pt}/L (pH ≈ 2). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures. Le pourcentage de platine visé sur le carbone est de 30 %m (c'est à dire $\frac{m_{Pt}}{m_c + m_{Pt}} = 0.3$). Pour palier à une perte inévitable de sel de platine dans la solution, l'imprégnation est réalisée avec un léger excès de platine (35 %m au lieu de 30 %m).

Pour vérifier que l'imprégnation de sel de platine a bien lieu, un suivi de l'imprégnation est effectué par spectrométrie UV sur des prélèvements de la suspension, l'intensité de la bande d'adsorption à 260 nm étant proportionnelle à la concentration en $PtCl_6^{2-}$ [171]. Dans les premiers instants d'imprégnation, la concentration en $PtCl_6^{2-}$ diminue rapidement probablement en raison d'interactions électrostatiques avec la surface de l'aérogel de carbone. Puis cette concentration diminue plus lentement sans doute en raison de la chimisorption du platine sur le carbone par réduction de son état Pt^{IV} à Pt^{II} [172-174]. Après 24 heures d'imprégnation la concentration n'évolue quasiment plus.

II.1.2.3. Réduction des sels de platine

Afin d'assurer une réduction maximale du sel de platine, deux types de réduction sont effectués : une réduction chimique par $NaBH_4$ puis thermique sous hydrogène.

Après 24 heures d'imprégnation, une solution de $NaBH_4$ (diluée dans l'eau à 0.6 M) est ajoutée en très large excès (55 fois le nombre de moles de platine) à la suspension d'aérogel de carbone imprégnée. L'ajout se fait progressivement à l'aide d'un pompage de la solution et de la suspension vers un troisième bécher pour effectuer le mélange (Figure 27). La vitesse de pompage est déterminée d'une part en fonction du volume respectif de la solution et de la suspension et d'autre part de manière à ce que la durée de pompage n'excède pas 15 minutes afin d'éviter des réactions parasites. Le mélange est finalement laissé sous agitation pendant 24 heures.

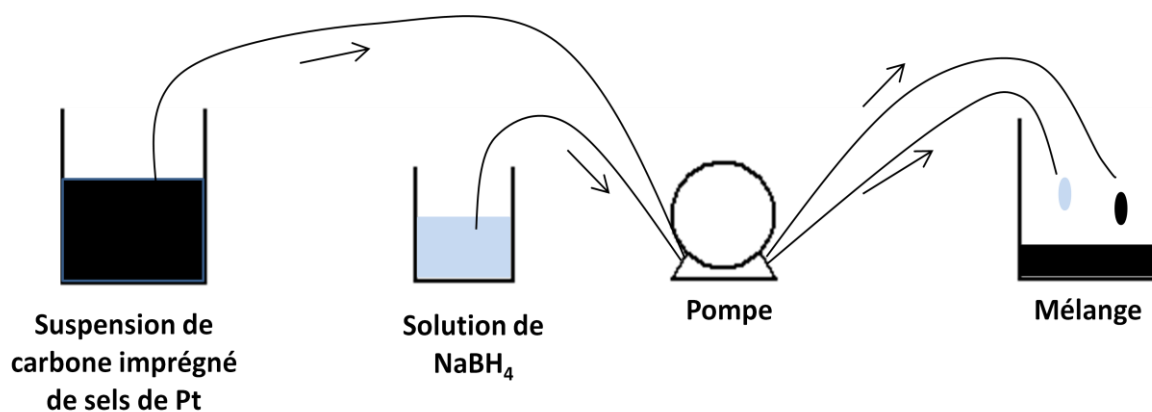
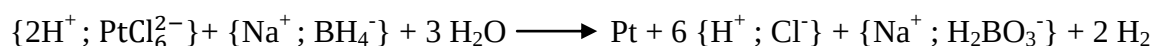
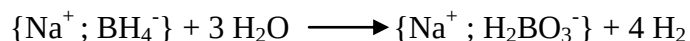


Figure 27: Réduction des sels de platine par NaBH_4

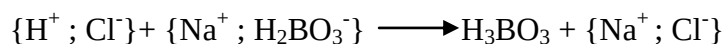
La réaction de réduction du précurseur PtCl_6^{2-} est la suivante (**réaction 1**) :



Cette réaction est accompagnée de la réduction (par NaBH_4) de l'eau, catalysée par le platine déjà formé, ce qui explique pourquoi NaBH_4 est introduit en large excès (**réaction 2**):



La réaction 1 produit une grande quantité d'acide chlorhydrique (acide fort) qui va réagir avec l'ion borate H_2BO_3^- (base faible) produit par les réactions 1 et 2 pour donner de l'acide borique qui va précipiter car il est très peu soluble dans l'eau froide (**réaction 3**):



Après 24 heures de réduction la solution est filtrée pour récupérer la poudre d'aérogel de carbone platiné et l'acide borique. Cette poudre est ensuite lavée avec plusieurs litres d'eau déionisée bouillante pour solubiliser et éliminer l'acide borique. La poudre d'aérogel de carbone platiné est finalement récupérée par filtration puis séchée pendant une nuit dans l'étuve à 100°C .

Ce type de réduction dans un environnement liquide est un bon moyen de réduire une quantité importante de sels de platine, mais il peut provoquer une dissolution et une réduction simultanée du précurseur de platine, ce qui affecte la dispersion du catalyseur [175].

En conséquence, la poudre d'aérogel de carbone platiné est ensuite traitée thermiquement en deux temps, d'abord à 350 °C sous azote (avec montée en température sous azote) pendant 30 minutes pour dégrader les traces de sel puis pendant 30 minutes sous hydrogène (en changeant le gaz d'alimentation) à 350 °C pour réduire les espèces restantes. Ce traitement a pour but de s'assurer de la réduction totale des sels de platine même dans les zones les plus tortueuses du carbone. Le refroidissement a lieu par inertie thermique sous azote. On obtient ainsi un électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone prêt à être utilisé pour préparer une couche catalytique.

II.1.3. Préparation des Assemblages Membrane Electrodes (AME)

Dans ce travail de thèse, nous réalisons et étudions des couches catalytiques cathodiques à base d'aérogels de carbone qui sont ensuite utilisées dans des AME. Ces couches catalytiques cathodiques (surface de 50 cm²) sont préparées à partir d'une encre catalytique déposée par spray sur un support (kapton®). Les différents éléments constitutifs d'un AME sont ensuite assemblés avec notre couche catalytique cathodique pour former un AME.

II.1.3.1. *Elaboration de l'encre catalytique*

L'élaboration de l'encre catalytique consiste en l'imprégnation de notre électrocatalyseur par une solution de nafion® diluée dans de l'eau déionisée. Le choix d'une solution de nafion® commerciale contenant de l'eau comme solvant (DE1020, Ion Power) est fait pour éviter d'amener des espèces polluantes pouvant affecter les performances. Ces espèces polluantes pourraient provenir du solvant lui-même (cas des alcools) ou d'éventuels produits de décomposition du solvant sous l'action catalytique du platine.

La concentration de nafion® dans l'encre catalytique a été fixée à 0.3 %m à partir de la littérature: d'après Lee et al. [176], dans un domaine de concentration en nafion® intermédiaire (entre 0.1 %m et 0.5 %m) les chaînes de polymères sont les plus dispersées (i.e. les moins agglomérées), ce qui permet une meilleure pénétration du nafion® dans la

porosité. La quantité de nafion[®] est fixée en fonction de la quantité de carbone : l'encre catalytique contient un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) égal à 1. L'influence de ce ratio sera étudiée dans ce travail de thèse (cf. chapitre IV).

En pratique, l'électrocatalyseur est mélangé à la quantité adéquate d'eau déionisée. L'électrocatalyseur est ensuite dispersé dans l'eau par des ultrasons pendant deux minutes grâce à une sonotrode réglée à une puissance de 20 W. La solution de nafion[®] est ensuite ajoutée et le mélange est laissé 24 heures sous agitation magnétique. Finalement, l'encre catalytique est passée deux minutes à la sonotrode à une puissance de 20 W afin d'initier l'adhérence du nafion[®] sur le carbone. L'encre est alors prête à être utilisée.

II.1.3.2. Préparation du kapton[®] et de la membrane

La couche catalytique est réalisée grâce à la technique de la réplique, i.e. elle est déposée sur un support (feuille de kapton[®]) puis transférée sur la membrane par un pressage à chaud. Le kapton[®] est un film de polyimide développé par la société DuPont de Nemours qui est stable dans une plage étendue de température (-269°C à +400°C) et ne réagit pas avec les autres matériaux de l'AME.

Afin d'éviter toute pollution, la membrane et le kapton[®] sont préalablement nettoyés dans différentes solutions puis stockés dans de l'eau déionisée. Ce type de nettoyage est préconisé afin de ne pas affecter les performances de l'AME [177].

Pour la membrane, le protocole de nettoyage est le suivant avec un rinçage à l'eau déionisée entre chaque étape :

1. Deux bains successifs d'une heure dans de l'acide nitrique 0.5 M bouillant pour éliminer toute trace de métaux
2. Un bain d'une heure dans de l'eau oxygénée à 5 % bouillante pour éliminer tout produit organique
3. Un bain d'une heure dans de l'acide sulfurique 0.5 M bouillant pour protoner la membrane

Pour le kapton[®], le protocole suivant a été adopté avec un rinçage avec de l'eau déionisée entre chaque étape :

1. Un bain d'une heure dans de l'acide nitrique 0.5 M bouillant
2. Un bain d'une heure dans de l'acide sulfurique 0.5 M bouillant
3. Un bain d'une heure dans de l'eau déionisée bouillante

II.1.3.3. Préparation de la couche catalytique cathodique

La couche catalytique cathodique est réalisée par spray de l'encre catalytique sur une feuille de kapton[®] préalablement nettoyée. Pour cela, un aérographe (Figure 28) alimenté par un flux d'azote à environ 1 bar est utilisé. La feuille de kapton[®] est posée sur une plaque chauffante recouverte d'un masque (Figure 29) définissant la surface de la couche catalytique (l'électrode a une surface de 50 cm²). Cette technique ne permet pas nécessairement d'obtenir une couche d'épaisseur uniforme mais l'étape de pressage ultérieure permet d'y remédier en partie.



Figure 28: Aérographe

La couche catalytique est transférée sur la membrane par décalcomanie (technique de la réplique) car cette technique permet d'améliorer les performances par rapport aux méthodes donnant des couches catalytiques de type « PTFE bound » (cf. chapitre I, I.2.1.1.3). Toutefois, la technique de la réplique présente l'inconvénient d'entraîner des pertes de matière variables lors du décollage du kapton[®] en fonction de la composition de l'encre catalytique. Cela rend difficile l'obtention d'AME ayant la même charge en platine.

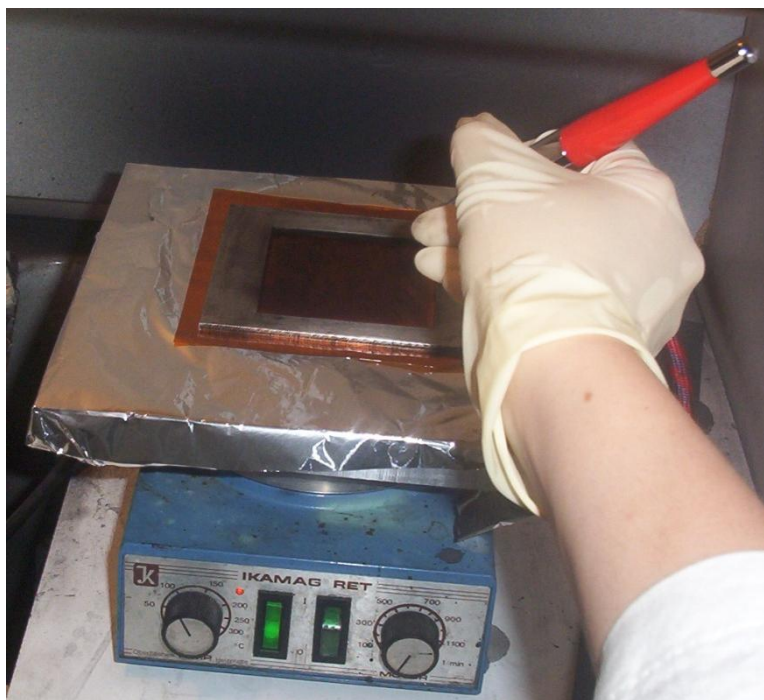


Figure 29: Dépôt par spray de la couche catalytique sur le kapton®

Le dépôt par spray s'effectue lorsque la plaque chauffante atteint 101°C. Il ne faut pas dépasser 110°C afin d'éviter de dégrader le nafion® contenu dans l'encre. L'intérêt de cette technique est de former des micro-gouttes d'encre dont l'eau va s'évaporer au contact de la plaque chauffante. La quantité d'encre préparée est déterminée en fonction de la quantité cible de platine souhaitée dans la couche catalytique cathodique tout en prenant en compte les pertes lors du spray ou lors du décollage du kapton®.

La quantité de platine réellement présente dans la couche catalytique est estimée par pesée avec une précision de 0.1 mg: la feuille de kapton® est pesée avec la couche catalytique puis après transfert de la couche catalytique. La masse de la couche catalytique cathodique de l'AME et donc la charge en platine peuvent ainsi être déduites.

II.1.3.4. Pressage des différents éléments de la cellule

Dans ce travail de thèse, seules les couches catalytiques cathodiques sont préparées au laboratoire. Les autres éléments (membrane, anode, couche de diffusion cathodique, joints) sont des produits commerciaux.

Les anodes sont fournies par la société Paxitech : elles sont basées sur un feutre de carbone chargé à 10 % en PTFE et leur couche active est composée de carbone platiné ($\text{Pt/C}=40\text{ \%m}$ soit un ratio $\frac{m_{Pt}}{m_c+m_{Pt}}$ de 29 %m), de nafion[®] (0.6 mg/cm²) et d'une charge en platine d'environ 1 mg/cm². La couche de diffusion cathodique (GDL) est constituée d'un feutre de carbone chargé à 10 % en PTFE. Les joints assurant l'étanchéité de l'AME sont constitués de silicone tramé.

La membrane échangeuse de protons utilisée dans les AME est une membrane nafion[®] de type N112 de la société DuPont. La masse équivalente de cette membrane vaut 1100 g/eq H⁺ (correspondant à une capacité d'échange ionique de 0.9 meq/g), c'est à dire qu'il faut 1100 g de nafion[®] pour obtenir une mole de site protonique dans la membrane. La membrane a une épaisseur de 2 millièmes de pouce soit 51 µm.

Le pressage des différents éléments de la cellule s'effectue en deux temps. Après avoir déposé l'encre catalytique sur le kapton[®], le transfert de la couche catalytique sur la membrane est réalisé. Pour cela, l'ensemble couche catalytique cathodique/kapton[®] avec la membrane et l'anode protégée elle même des plaques de la presse par une feuille de kapton[®] est pressé à chaud (Figure 30): l'adhérence de la couche catalytique étant meilleure sur la membrane que sur le kapton[®], le transfert se produit. Lors de cette première étape, la couche catalytique cathodique, la membrane et l'anode sont pressées à 100°C avec une force de compression de 2 tonnes (soit une pression de 40 kg/cm²) pendant 15 minutes pour éliminer l'eau tout en évitant les craquelures. Ensuite, la force de compression est augmentée à 10 tonnes (soit une pression de 200 kg/cm²) et la température à 120°C. Lorsque cette température est atteinte, le chauffage est arrêté et l'ensemble est laissé sous pression jusqu'à refroidissement complet.



Figure 30: Assemblage pour la première étape de pressage

Après refroidissement, le kapton[®] est décollé et la couche de diffusion cathodique (GDL) est positionnée sur la couche catalytique cathodique ainsi que les joints d'étanchéité (anodique et cathodique). Lors de cette deuxième étape, l'ensemble est pressé à 70°C avec une force de compression de 2 tonnes (40 kg/cm²) pendant 25 minutes puis laissé sous pression jusqu'à refroidissement complet. L'AME est ainsi prêt à être installé et testé sur le banc monocellule (Figure 31).



Figure 31: AME prêt à être testé

La Figure 32 résume l'ensemble du protocole de préparation des Assemblages Membrane Electrodes depuis la synthèse des aérogels de carbone jusqu'à la mise en œuvre en AME.

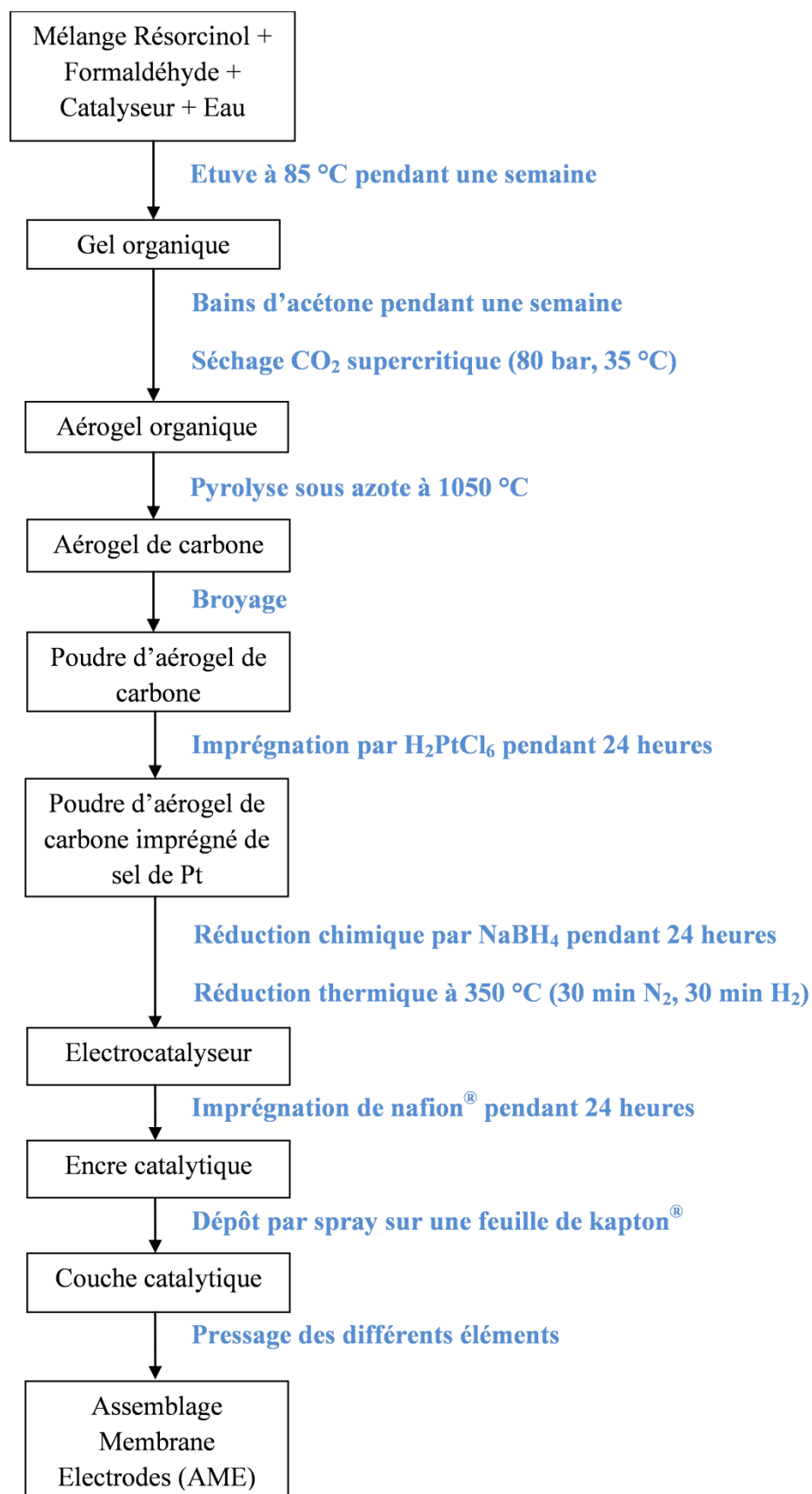


Figure 32: Schéma du protocole de préparation des Assemblages Membrane Electrodes depuis la synthèse de l'aérogel de carbone jusqu'à la mise en œuvre en AME

II.2. Caractérisations texturales

Tout au long du protocole expérimental, nous avons réalisé des caractérisations texturales afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant par la suite lors du fonctionnement des AME.

II.2.1. Adsorption d'azote

Des mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées sur les aérogels de carbone ainsi que sur les couches catalytiques résultantes. Ces caractérisations ont été réalisées à 77 K sur un appareil Carlo Erba Sorptomatic 1900 par N. Job (université de Liège, Belgique).

La technique repose sur le fait que la quantité d'azote qui s'adsorbe à la surface d'un solide dépend de la pression relative d'équilibre p/p_0 à une température donnée. Cette mesure fournit des isothermes d'adsorption caractéristiques du couple adsorbant/adsorbat. L'analyse des isothermes réalisée en suivant la méthode proposée par Lecloux, méthodologie globale qui regroupe l'analyse des micropores et des mésopores par les techniques BET, Dubinin et Broekhoff-de Boer [178]. Elle permet de déterminer la surface spécifique des échantillons S_{BET} , le volume de micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm) V_{Dub} et le volume poreux total V_p . La surface spécifique des échantillons S_{BET} a été calculée en suivant la théorie BET développée par Brunauer, Emmet et Teller [179]. Le volume de micropores V_{Dub} a été calculé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich. Le volume poreux total V_p a été calculé à partir du volume de gaz adsorbé.

Notons que les mesures d'adsorption d'azote sont adaptées à des matériaux contenant des pores de diamètre inférieur à 50 nm (i.e. des échantillons mésoporeux), ce qui n'est pas forcément le cas avec nos échantillons. Le fait d'avoir des échantillons macroporeux (i.e. contenant des pores de diamètre supérieur à 50 nm) peut induire des erreurs sur le calcul de V_p . En effet, avec des échantillons uniquement mésoporeux, l'isotherme présente un plateau à saturation (utilisé pour calculer V_p), ce qui n'est pas le cas avec des échantillons macroporeux. Pour cette raison, des mesures de porosimétrie mercure ont été réalisées.

II.2.2. Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure réalisée sur nos aérogels de carbone par N. Job (université de Liège, Belgique) permet de déterminer le volume poreux pour des pores de diamètre supérieur à 7.5 nm et ce jusque dans le domaine des macropores. Cette méthode de caractérisation est

donc adaptée aux échantillons macroporeux. Les mesures ont été effectuées sur un porosimètre de modèle Carlo Erba Porosimeter 2000, de la pression atmosphérique jusqu'à 200 MPa.

La technique repose sur l'intrusion à haute pression d'un liquide non mouillant (mercure) dans la porosité de l'échantillon. La porosimétrie mercure permet de déduire le volume poreux V_{Hg} correspondant aux pores de diamètre supérieur à 7.5 nm. Lorsque les aérogels de carbone (et plus généralement les matériaux très poreux) sont caractérisés par porosimétrie mercure, un phénomène inhabituel se produit en raison de leur compressibilité. Pour la plupart des matériaux le mercure pénètre dans la porosité par intrusion alors que dans le cas des aérogels de carbone, il se produit une déformation réversible des pores avant l'intrusion du mercure [180]. Dans le cas d'un phénomène classique d'intrusion, les données de porosimétrie mercure sont analysées grâce à l'équation de Washburn [181]. L'utilisation de cette équation alors qu'il n'y a pas de mécanisme d'intrusion peut conduire à de larges erreurs sur la distribution de taille de pores [180]. Par conséquent, les données de porosimétrie mercure obtenues sur nos aérogels de carbone sont analysées avec un modèle spécifique développé par Pirard et al. [182] pour la zone correspondant à la déformation des pores puis avec l'équation de Washburn pour la partie correspondant à l'intrusion du mercure.

En combinant le résultat de la porosimétrie mercure (valable pour les pores de diamètre supérieur à 7.5 nm) avec les résultats d'adsorption d'azote (valable pour des pores de diamètre inférieur à 50 nm), nous avons pu obtenir le volume de vide total V_v :

$$V_v = V_{Dub} + V_{mes(2-7.5\text{ nm})} + V_{Hg}$$

avec $V_{mes(2-7.5\text{ nm})}$ correspondant au volume de pores de diamètre compris entre 2 nm et 7.5 nm déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [183].

Avec des échantillons contenant uniquement des micropores et des mésopores, V_v et V_p (déterminé par adsorption d'azote) sont égaux. Une différence entre ces deux valeurs confirme la présence de macropores.

II.2.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a permis de caractériser la répartition et la taille moyenne des particules de platine contenues dans les électrocatalyseurs.

Les observations ont été faites au Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF) de Mines ParisTech (site de Sophia-Antipolis) sur un microscope CM12 PHILIPS (opérant à une tension pouvant aller jusqu'à 120 kV) avec l'aide de M-Y Perrin et au Centre des Matériaux (CdM) de Mines ParisTech (site d'Evry) par M. Sennour sur un microscope Tecnai F20 ST (200 kV). Les observations faites au CdM ont été réalisées en mode « haute résolution » aux forts grossissements.

Des clichés de la couche catalytique cathodique grattée d'AME ont également été réalisés au CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs) de Grenoble-INP (Institut Polytechnique de Grenoble) sur un microscope JEOL 2010 (tension pouvant aller jusqu'à 200 kV) avec l'aide de M. Chatenet.

Nos électrocatalyseurs sont déposés sur la grille d'observation en posant la grille dans une petite quantité de poudre qui se dépose par simple contact. Pour observer les couches catalytiques grattées, nous avons d'abord dispersé la poudre obtenue dans de l'eau avant de déposer une goutte de la suspension sur la grille d'observation. La grille est ensuite placée à l'étuve à 30 °C pour éliminer l'eau.

L'image fournie par le microscope provient de l'interaction entre l'échantillon et les électrons. Dans notre cas, le contraste de l'image fournie par le microscope provient de la différence de numéro atomique entre le carbone et le platine ($Z(C)=12$ et $Z(Pt)=78$).

II.2.4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour obtenir des clichés de la surface de nos couches catalytiques (III.4.1) et de la tranche de nos AME (vieillis ou non, VI.4.3). Les clichés des couches catalytiques ont été réalisés par N. Job (université de Liège, Belgique) sur un microscope Jeol JSM 840-A. Les échantillons ont été métallisés sous vide avant observation (dépôt d'une couche de 15 nm de Pt).

Les clichés des AME ont été réalisés au CMTC de Grenoble-INP par F. Charlot à l'aide d'un microscope ZEISS Ultra 55 équipé d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun, clichés MEB-FEG). La tranche des AME a pu être obtenue par cryofracture (en l'absence des couches de diffusion) (cf. chapitre VI, VI.4.3).

II.2.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X effectuée sur les électrocatalyseurs étudiés a permis de vérifier la présence de composés platinés et de comparer qualitativement la taille des particules de platine en fonction des méthodes de dépôt de platine utilisées (cf. chapitre V, V.3.2).

Les mesures ont été effectuées par G. Monge du CEMEF (Mines ParisTech, site de Sophia-Antipolis) dans une chambre θ - θ Philips X'Pert munie d'une anticathode au cuivre. Les poudres d'électrocatalyseur sont déposées sur une plaque en verre afin d'être irradiées. Des pics de diffraction résultant de la diffraction des rayons X par les plans cristallographiques sont observés. Les rayons X sont diffractés suivant les directions de Bragg (2θ) définies par la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$ (avec λ la longueur d'onde). La position des pics de diffraction permet de calculer les distances inter-réticulaires qui sont répertoriées pour de nombreux produits dans des fiches ASTM et finalement d'identifier la présence de platine métallique.

II.3. Caractérisations électrochimiques

Afin d'analyser au mieux les performances électrochimiques des électrocatalyseurs, des caractérisations électrochimiques ont été réalisées : sur électrode à disque tournant pour déterminer les caractéristiques intrinsèques de ceux-ci puis sur banc monocellule (après mise en œuvre des électrocatalyseurs en couche catalytique cathodique) pour connaître leur comportement en condition de fonctionnement réel.

La différence principale entre ces deux techniques de caractérisation se situe au niveau du triple contact carbone/catalyseur/électrolyte. L'électrolyte est liquide dans le cas de l'électrode à disque tournant (solution de H_2SO_4 dans notre cas) alors que c'est un polymère (nafion[®]) dans le cas des tests en pile. Le mouillage du catalyseur est plus difficile à réaliser avec un polymère qu'avec un liquide. Les surfaces actives mesurées sur électrode à disque tournant sont donc supérieures à celles mesurées sur une électrode de pile à combustible.

II.3.1. Tests sur électrode à disque tournant

Les tests sur électrode à disque tournant ont l'avantage de nécessiter une faible quantité de catalyseur et d'être plus rapides à mettre en place que des tests en AME. Etant donné que notre laboratoire ne dispose pas de ce type d'équipement, ces tests ont été réalisés au sein du LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces) à Grenoble.

II.3.1.1. Description de la cellule

Les tests sont réalisés sur une cellule électrochimique dont les différents éléments sont présentés sur la Figure 33. L'électrocatalyseur est déposé à l'extrémité de l'électrode de travail (n°8 sur la Figure 33).

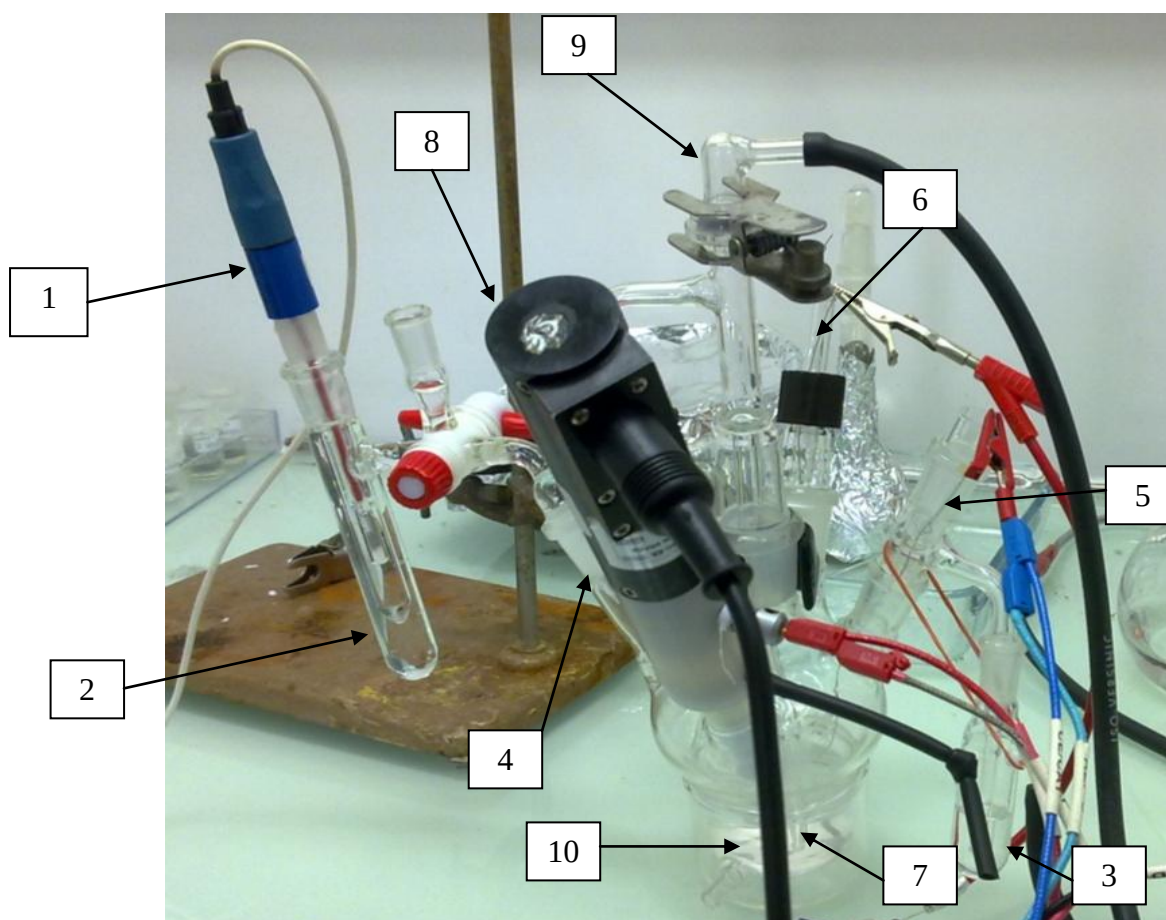


Figure 33: Schéma de la cellule de mesure électrochimique (LEPMI)

1. Electrode de référence (électrode au calomel saturé sur la photo). Dans notre cas, il s'agira une électrode normale à hydrogène (ENH) ou d'une électrode au calomel saturé (ECS). Dans tous les cas, les potentiels seront exprimés par rapport à ENH.
2. Compartiment de la cellule de référence. Il contient la même solution que dans la cellule.
3. Barbotage : sortie des gaz (Ar, O₂ ou CO).
4. Capillaire de Luggin. Il contient la même solution que dans la cellule. Il permet d'assurer (avec un minimum de perte) le contact électrique entre la cellule et l'électrode de référence.
5. Contre électrode de platine.
6. Electrode auxiliaire (sphère de platine). Elle permet d'assurer une mesure dépourvue de bruits électroniques.
7. Bulleur : entrée des gaz (Ar, O₂ ou CO)
8. Electrode de travail à disque tournant
9. Arrivée de gaz
10. Solution électrolytique : H₂SO₄ 1 M dans notre cas.

L'électrode de travail consiste en un embout de PTFE dans lequel est inséré un disque conducteur de carbone vitreux de 5 mm de diamètre. L'embout est relié à un moteur qui contrôle finement la vitesse de rotation de l'électrode. Le contact électrique est assuré par un fil d'or qui permet le contact entre la partie tournante et la partie fixe de l'électrode de travail.

II.3.1.2. Préparation des encres et du dépôt

Pour déposer l'électrocatalyseur sur l'embout de carbone vitreux, il est nécessaire de préparer une encre. Pour cela nous avons mélangé 10 mg d'électrocatalyseur avec 1 mL d'un mélange eau-éthanol (80 % - 20 %) et passé le tout dans un bain d'ultrasons. Au bout d'une heure, 200 mg d'une solution de nafion[®] (5 %m dans un mélange d'alcools et d'eau, 527084 ALDRICH) ont été ajoutés et le mélange a été plongé dans un bain d'ultrasons pendant 5 minutes. Ensuite 10 μ L de cette encre ont été prélevés et déposés sur le carbone vitreux préalablement poli et nettoyé. Puis, l'embout est mis à l'étuve pendant 15 minutes à 150°C pour permettre la réticulation du nafion[®] (sous l'effet de la température) et obtenir une couche stable. Le nafion[®] est utilisé pour servir de liant. La conduction protonique du nafion[®] n'est pas indispensable car c'est la solution électrolytique qui assure le transport des protons jusqu'à la surface du catalyseur. Finalement, l'embout est positionné sur l'électrode de travail et installé dans la cellule qui contient une solution d'acide sulfurique 1 M à température ambiante (25°C).

II.3.1.3. Protocoles de test

Les tests sont réalisés grâce à un potentiostat AUTOLAB relié à une cellule « trois électrodes » (cf. Figure 33). Avant les tests, la cellule est placée 30 minutes sous argon afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Deux types de tests ont été menés :

- voltamétrie cyclique sous CO (« CO stripping ») pour obtenir deux mesures de la surface de platine actif S_{Pt-CO} et S_{Pt-H} ,
- réaction de réduction de l'oxygène (« ORR » pour Oxygen Reduction Reaction) sous O_2 pour mesurer l'activité catalytique de réduction de l'oxygène de nos électrocatalyseurs.

Dans cette partie, nous exposerons uniquement les conditions expérimentales de mesure. Les considérations théoriques nécessaires à l'analyse et à la compréhension des résultats seront présentées dans la partie II.3.1.4.

II.3.1.3.1. CO stripping

Pour ce test, la solution est d'abord saturée en monoxyde de carbone pendant 6 minutes puis la cellule est alimentée en argon pendant 39 minutes. Pendant ces 45 minutes, le potentiel de la cellule est maintenu à 0.1 V vs. ENH et l'électrode tourne à 400 tour/min afin d'assurer une bonne répartition des gaz sur toute la surface. Trois cycles voltamétriques (de 0.04 V à 1.23 V vs. ENH avec une vitesse de 20 mV/s) sont ensuite enregistrés (sans rotation de l'électrode). L'expérience est reproduite jusqu'à obtention de deux voltamogrammes identiques.

II.3.1.3.2. ORR

Préalablement au test « ORR », la cellule est placée sous oxygène pendant 30 minutes avec une rotation de l'électrode de travail de 200 tour/min. Le test consiste ensuite en une diminution de la tension de cellule très lente (1 mV/s) de 1.1 V vs. ENH à 0.4 V vs. ENH. Il est réalisé successivement avec quatre vitesses de rotation de l'électrode de travail : 400 tour/min, 900 tour/min, 1600 tour/min, 2500 tour/min. Avant chaque expérience, le potentiel de la cellule est maintenu à 1.1 V vs. ENH pendant une minute.

II.3.1.4. *Analyse des résultats*

II.3.1.4.1. CO stripping

Le principe de l'expérience de CO stripping consiste à utiliser une molécule qui peut occuper quasiment tous les sites de platine disponibles pour la réaction électrocatalytique (platine actif) [184], à l'éliminer par voltamétrie cyclique et à mesurer le courant correspondant. L'expérience de CO stripping permet d'accéder à deux mesures différentes de la surface de platine actif : S_{Pt-CO} et S_{Pt-H} .

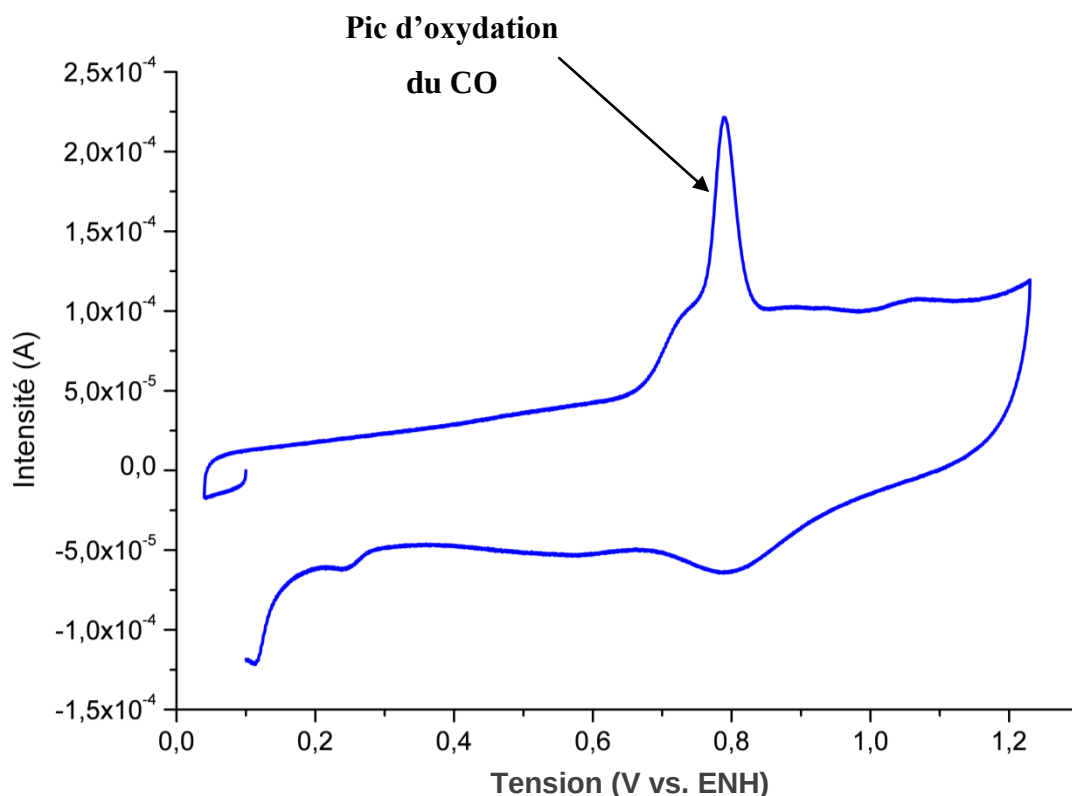


Figure 34: Voltamogramme typiquement obtenu lors du 1^{er} cycle de CO stripping

Lors du premier cycle (Figure 34), le CO adsorbé sur le platine est oxydé, ce qui donne naissance à un pic de courant dont la position peut varier en fonction de la taille des particules de platine [185-187] (cf. chapitre V). Ce pic permet de calculer S_{Pt-CO} .

Le voltamogramme obtenu après le premier cycle (Figure 35) montre la superposition de trois processus [29] également visible sur le voltamogramme obtenu après la voltamétrie cyclique effectuée en pile (Figure 45):

- un régime de double couche aux alentours de 0,4 V vs. ENH-0,5 V vs. ENH (cf. II.3.2.2.4) : observation d'un courant en l'absence de processus faradique
- une production d'hydrogène à environ 0 V vs. ENH (Hydrogen Evolution Reaction) et d'oxygène à environ 1,5 V vs. ENH (Oxygen Evolution Reaction)
- l'adsorption/désorption des atomes d'hydrogène (qui se déroule uniquement dans les zones où le platine est actif) dans l'intervalle de tension 0,05 V vs. ENH-0,4 V vs. ENH et la formation ($> 0,8$ V vs. ENH) et la réduction (0,6 V vs. ENH-1,2 V vs. ENH) d'oxydes de platine [29]

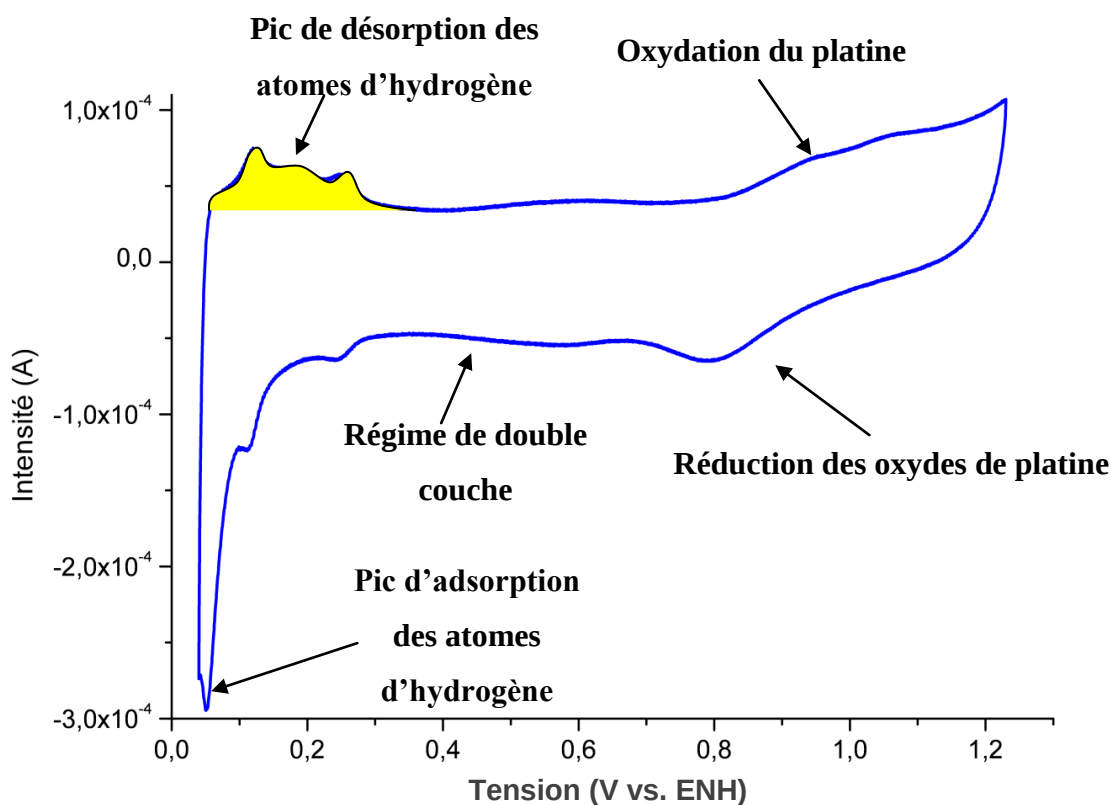
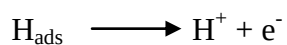


Figure 35: Voltamogramme typiquement obtenu lors du 2^e cycle de CO stripping

La méthode pour calculer S_{Pt-H} consiste à déterminer la charge nécessaire pour éliminer la monocouche d'hydrogène adsorbé sur le platine. L'intégration du courant lors du balayage anodique ($I > 0$) permet de déterminer la quantité d'hydrogène désorbé puisque la charge nécessaire pour enlever un atome d'hydrogène est 1, selon la réaction suivante [184]:



Toutefois, il est nécessaire de soustraire le courant lié au régime de double couche qui ne correspond pas à la désorption de l'hydrogène (Figure 36).

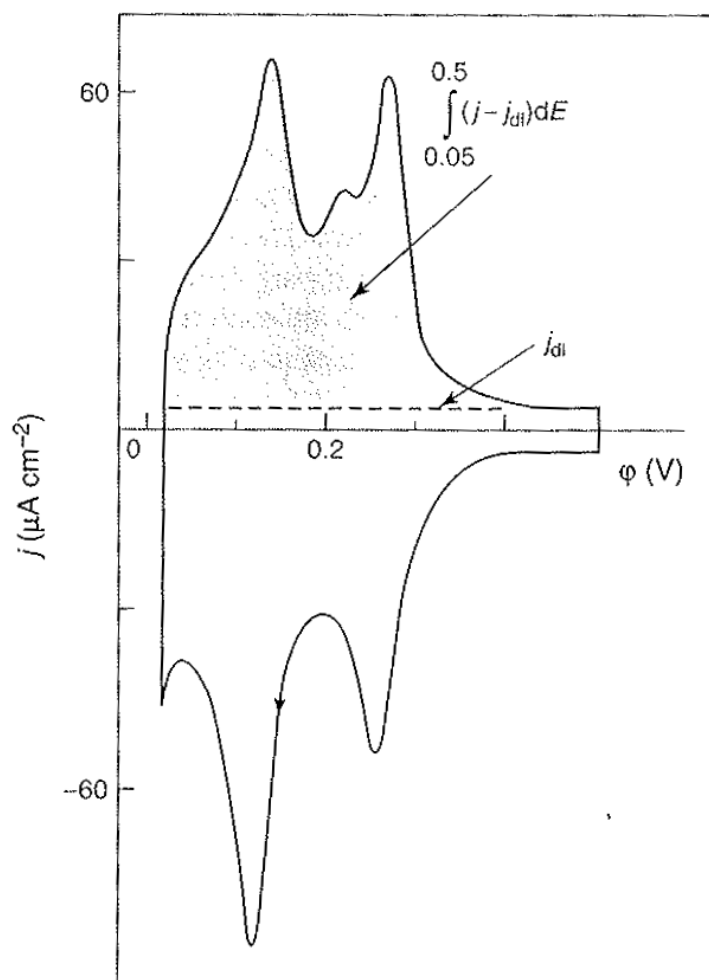


Figure 36: Voltamogramme, obtenu pour une électrode de platine dans une solution de H_2SO_4 0.05 M, montrant le principe de calcul de la charge électrique correspondant à la désorption de l'hydrogène (vitesse de balayage: 0.05 V/s) [184]

Le calcul de $S_{\text{Pt-H}}$ est réalisé en supposant que pour chaque atome de platine, une charge est transférée. La densité de surface des atomes de platine en fonction de la facette est la suivante : $\text{Pt}(100) = 1.3 \cdot 10^{15}$ atomes/ cm^2 , $\text{Pt}(110) = 9.2 \cdot 10^{14}$ atomes/ cm^2 , $\text{Pt}(111) = 1.56 \cdot 10^{15}$ atomes/ cm^2 , ce qui donne finalement une charge moyenne de $210 \mu\text{C}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$ [184],[29]. $S_{\text{Pt-H}}$ est donc obtenue grâce à la détermination de la charge sous le pic de désorption de l'hydrogène lors du deuxième cycle du test de CO stripping (Figure 35, la surface jaune correspond à la charge produite par la désorption de l'hydrogène à la surface du platine actif) en considérant une charge de $210 \mu\text{C}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$. L'aire des pics de désorption est sommée numériquement (Figure 36) et amène ensuite à la surface de platine actif suivant la formule suivante :

$$\text{Charge} = \frac{\sum_k (i(k) - i_{dl}) * P}{V_b} \text{ C}$$

avec i_{dl} le courant de double couche (A)

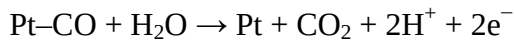
P la rampe de potentiel (V)

V_b la vitesse de balayage (V/s)

$$\text{Surface} = \frac{\text{Charge}}{210 * 10^{-6}} \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$$

La surface ainsi calculée est celle de la quantité de matière engagée sur l'électrode réalisée. Cette mesure doit être ramenée en m² de platine actif par gramme de platine présent sur l'électrode.

Gilman a proposé une méthode de détermination de la surface recouverte par du CO en utilisant le décapage du CO par voltamétrie cyclique (« CO stripping ») [188]. La méthode consiste à déterminer la charge électrique requise pour éliminer une monocouche de CO adsorbé sur la surface pendant le balayage anodique ($I > 0$) suivant la réaction suivante [189]:



Comme pour le calcul de $S_{\text{Pt-H}}$, la détermination de la charge correspondant à l'oxydation du CO nécessite d'éliminer la charge provenant d'autres contributions telles que le régime de double couche et la charge due à l'oxydation du métal qui, dans la plupart des cas, commence dans la gamme de potentiel où le CO est oxydé [184]. Ces contributions apparaissent lors du second cycle. La charge correspondant à l'oxydation du CO est donc obtenue en soustrayant le courant du second cycle à celui du premier cycle (Figure 37).

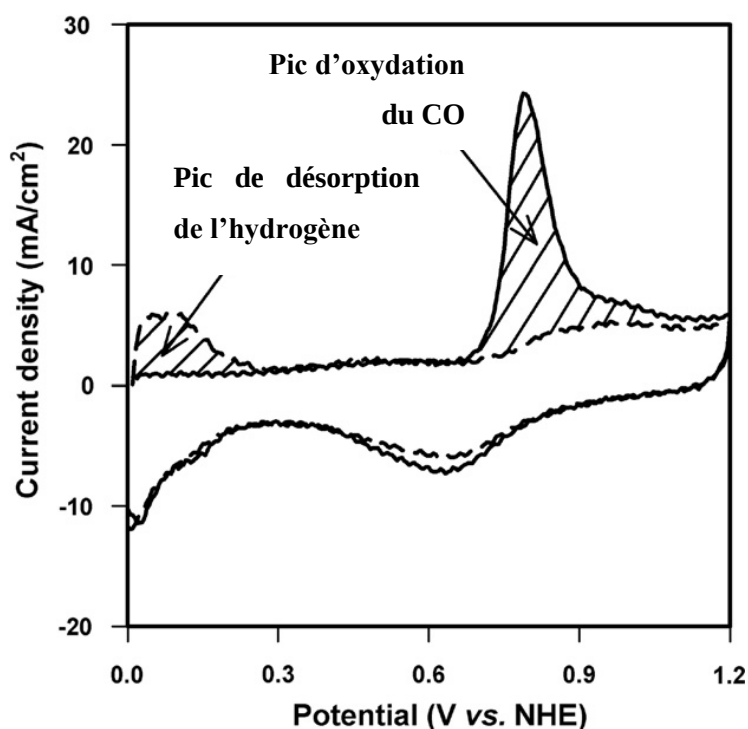


Figure 37: Premier (ligne pleine) et second voltamogramme (ligne pointillée), obtenus pour un électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M (vitesse de balayage : 50 mV/s) après adsorption du CO [190]

S_{Pt-CO} est obtenue grâce à la détermination de la charge sous le pic d'oxydation du CO lors du premier cycle (Figure 34, Figure 37) en considérant qu'une monocouche de CO est adsorbée de manière linéaire sur le platine, et que son oxydation nécessite une charge de $420 \mu C/cm_{Pt}^2$ [191]. La méthode de calcul est la même que pour S_{Pt-H} .

Des valeurs proches doivent être obtenues pour S_{Pt-CO} et S_{Pt-H} . Si ce n'est pas le cas, en particulier si S_{Pt-H} est inférieur à S_{Pt-CO} , cela peut être le signe de la présence d'impuretés à la surface de l'électrocatalyseur [192].

II.3.1.4.2. ORR

Dans la cellule électrochimique, la matière électroactive peut être apportée à l'interface électrode/solution électrolytique par trois phénomènes : la migration (transport des

espèces chargées sous l'action d'un champ électrique), la convection (forcée ou naturelle) et la diffusion (observée dès qu'apparaît un gradient de potentiel chimique ou un gradient de concentration). Il est possible de supprimer quasiment l'apport de matière électroactive par migration en travaillant en présence d'un électrolyte indifférent concentré qui assure l'essentiel du transport du courant [113], ce qui est le cas ici. Le système fonctionne ainsi en régime de diffusion convective (diffusion et convection forcée par l'électrode à disque tournant). Il est alors possible d'adopter le modèle de la couche de Nernst pour décrire le profil de concentration des espèces électroactives (Figure 38).

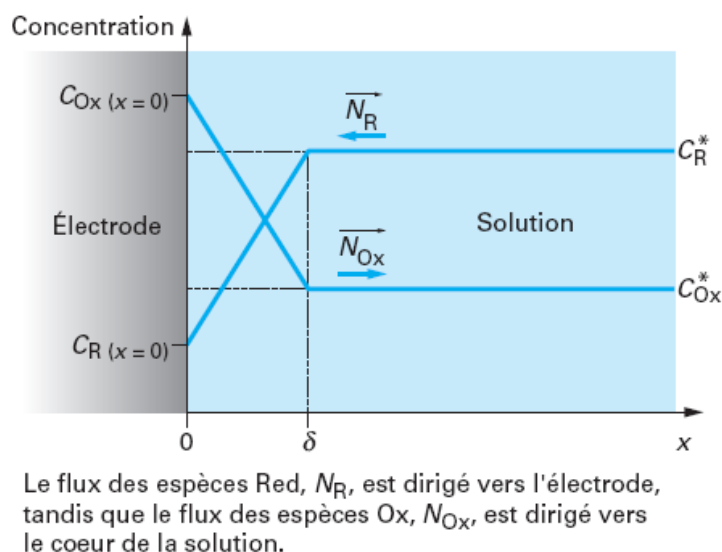


Figure 38: Modèle de la couche de Nernst en régime de diffusion convective. Profil des concentrations dans le cas d'une réaction d'oxydation (consommation de l'espèce Red) [113]

Les variations de concentration des espèces X (Ox et Red) ne concernent qu'une zone de l'espace très proche de l'interface (Figure 38), appelée couche de Nernst ou couche de diffusion dont l'épaisseur δ (micrométrique) dépend des conditions hydrodynamiques (avec une électrode à disque tournant, δ est inversement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode):

- Pour $x < \delta$, les concentrations varient linéairement en fonction de la distance à l'électrode x
- Pour $x \geq \delta$, les concentrations ne varient plus et ont la même valeur c_x^* qu'au cœur de la solution

La première loi de Fick qui exprime le flux N_x d'une espèce X en fonction de son gradient de concentration s'écrit :

$$N_x = - D_x \text{ grad } c_x$$

avec N_x flux de X

D_x coefficient de diffusion de X

c_x concentration de X

Ces flux d'espèces découlent de la réaction électrochimique et il existe une relation simple avec la vitesse v de celle-ci et donc avec le courant :

$$v = \frac{I}{nFA} = N_{\text{ox}} = -N_{\text{Red}}$$

avec I le courant qui traverse une surface A

n le nombre d'électrons échangés

F la constante de Faraday

En appliquant le modèle de la couche de Nernst, le gradient de concentration d'une espèce X vaut :

$$\text{grad } c_x = \frac{dc_x}{dx} = \frac{c_x^* - c_x(x=0)}{\delta_x}$$

Le coefficient de transfert de masse k_{mx} d'une espèce X est défini par :

$$k_{\text{mx}} = \frac{D_x}{\delta_x}$$

avec D_x coefficient de diffusion

δ_x épaisseur de la couche de diffusion de l'espèce X

Ainsi, il est possible de déduire les concentrations des espèces Ox et Red au voisinage de l'électrode ($x = 0$) :

$$C_{\text{Red}(x=0)} = C_{\text{Red}}^* - \frac{I}{nFAk_{m\text{Red}}}$$

$$C_{\text{Ox}(x=0)} = C_{\text{Ox}}^* + \frac{I}{nFAk_{m\text{Ox}}}$$

Lorsque $C_{\text{Red}(x=0)}$ (respectivement $C_{\text{Ox}(x=0)}$) tend vers 0, il existe un courant limite de diffusion anodique i_{al} (respectivement cathodique i_{cl}) tels que :

$$I_{\text{al}} = nFAk_{m\text{Red}}C_{\text{Red}}^*$$

$$I_{\text{cl}} = -nFAk_{m\text{Ox}}C_{\text{Ox}}^*$$

Ainsi, les courants limites de diffusion anodique et cathodique sont respectivement proportionnels à la concentration des espèces Red et Ox au cœur de la solution.

Le courant limite de diffusion cathodique est visible à bas potentiels (< 0.5 V vs. ENH) sur les voltamogrammes obtenus (Figure 39) dans des conditions quasi stationnaires. Ainsi, pour chaque vitesse de rotation de l'électrode, une densité de courant limite i_l est déterminée. A partir de cette donnée, il est possible de calculer j_k , la densité de courant en l'absence de limitation diffusive ($j_k = \frac{|j \cdot j_l|}{j_l - j}$) [193]. La pente de Tafel obtenue en l'absence de limitations diffusives (cf. chapitre I, I.4.3) peut être ensuite déduite en traçant $E=f(\log(|j_k|))$ (Figure 40). Pour toutes les vitesses de rotation de l'électrode la même courbe de Tafel est obtenue mais par souci de clarté, seule une courbe de Tafel a été représentée sur la Figure 40.

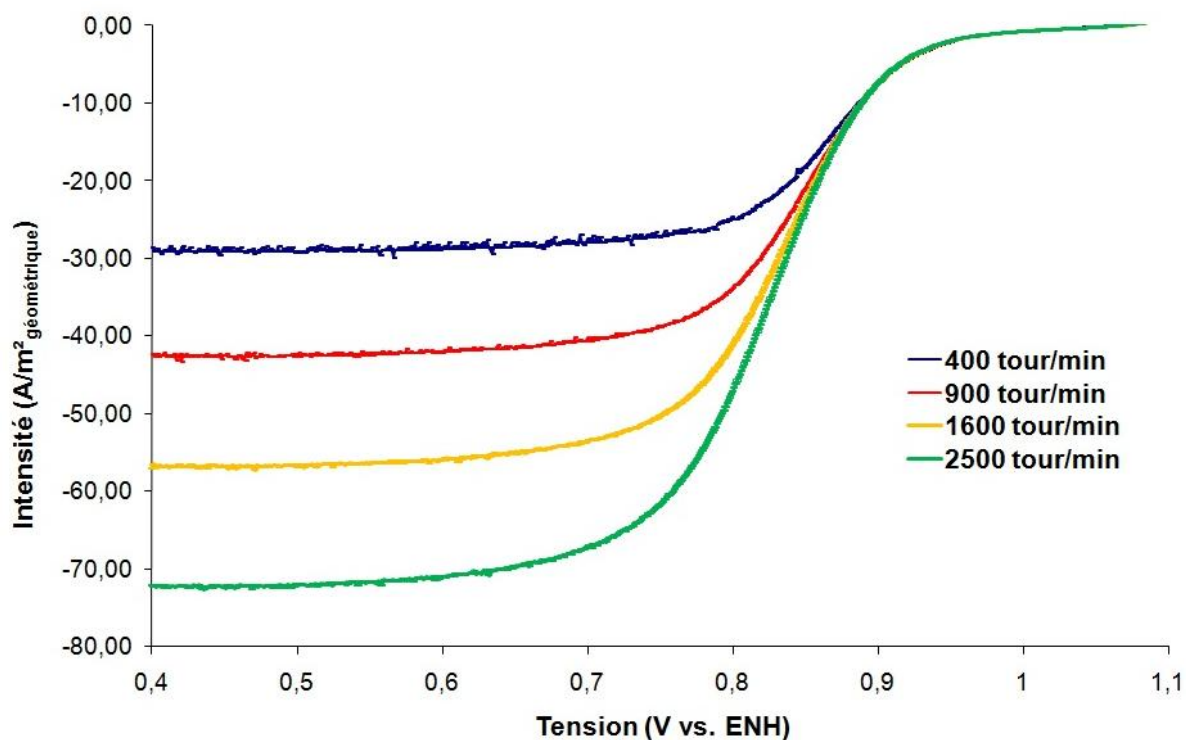


Figure 39: Voltamogramme obtenu lors des tests ORR pour différentes vitesses de rotation de l'électrode

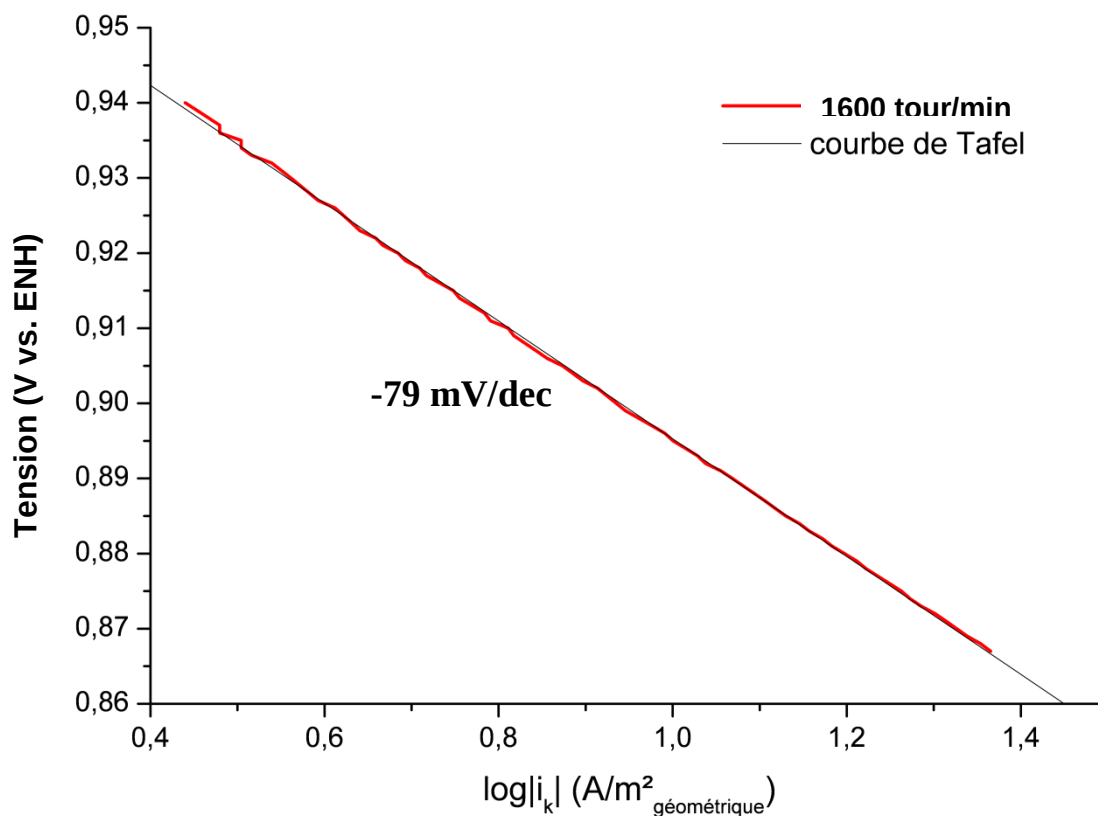


Figure 40: Pente de Tafel obtenue à partir des tests ORR

Ainsi, deux paramètres sont obtenus grâce à l'expérience ORR : la pente de Tafel b et la densité de courant mesurée à 0.9 V vs. ENH en l'absence de pertes diffusives (à partir de l'équation de la courbe de Tafel). Cette densité de courant permet d'accéder à l'activité catalytique de l'électrocatalyseur qui traduit sa capacité à catalyser une réaction (ici la réduction de l'oxygène). La densité de courant ainsi mesurée est ensuite normalisée par rapport à la surface active de platine S_{Pt-CO} ou par rapport à la masse de platine, donnant respectivement l'activité spécifique (i_s) ou l'activité massique (i_m) de l'électrocatalyseur. Ces deux paramètres donnent des informations différentes. L'activité massique donne vraiment une estimation de la performance de l'électrocatalyseur puisque c'est la masse de catalyseur qui doit être diminuée (pour diminuer le coût) tout en obtenant une intensité de réaction maximale. L'activité spécifique est plutôt une valeur cinétique permettant de déterminer si le platine est plus ou moins actif.

II.3.2. Tests sur le banc monocellule

II.3.2.1. Présentation du banc et de la cellule

Les performances des couches catalytiques cathodiques ont été évaluées sur un banc d'essai monocellule développé au laboratoire couplé à un potentiostat Bio-Logic HCP-803 (Figure 41).

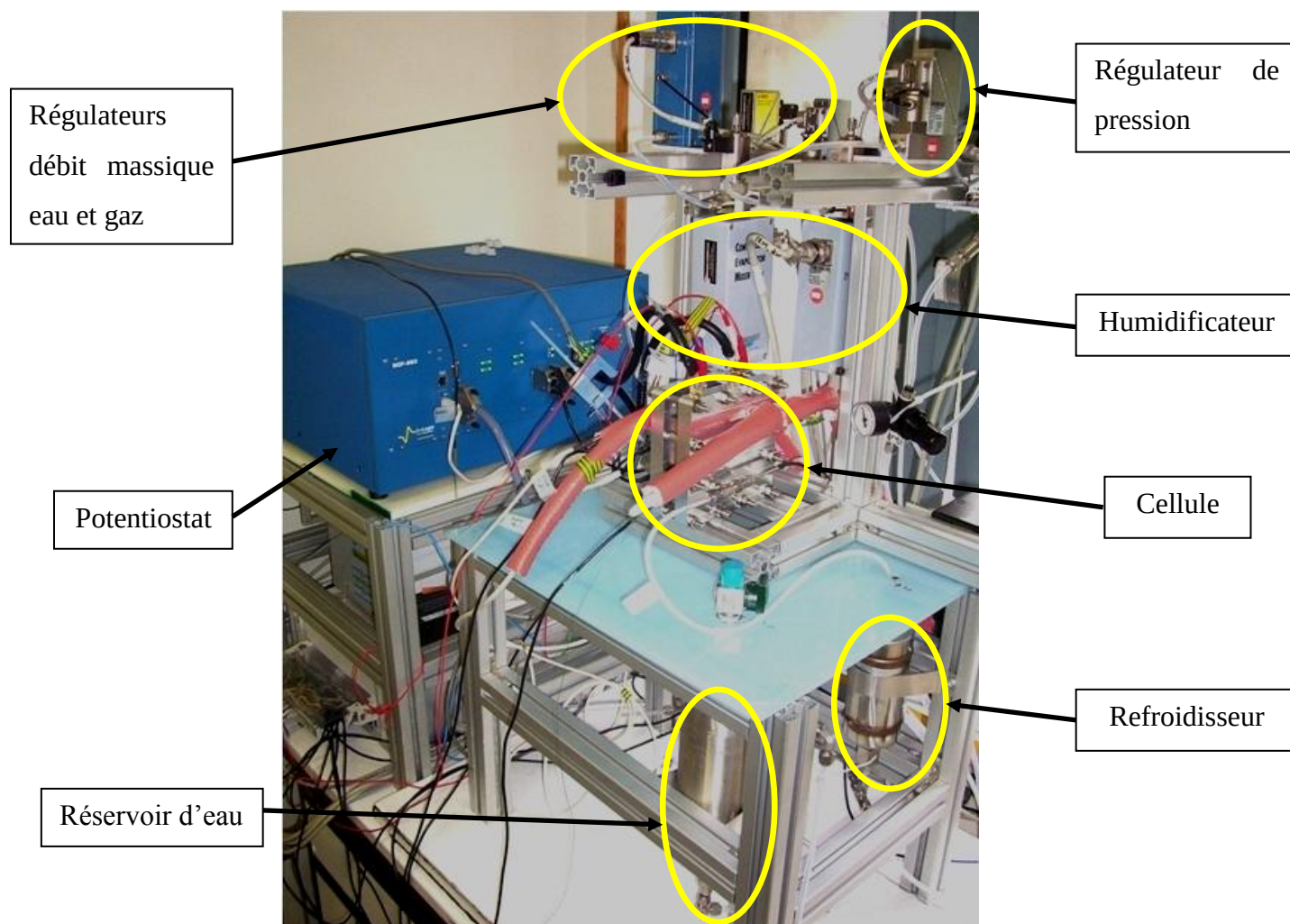


Figure 41: Banc de test monocellule

Les caractéristiques limites de ce banc (avec une stœchiométrie H_2/Air égale à 2/2.5, un taux d'humidité relative de 100 % et une pression totale absolue de 1.3 bar) sont les suivantes :

- L'intensité maximale que peut accepter le potentiostat : 80 A soit 1.6 A/cm²
- Débit d'hydrogène : 2 à 100 NL/h
- Débit d'air : 10 à 500 NL/h
- Débit d'eau rentrant dans l'humidificateur : 2 à 100 g/h

A partir de ces caractéristiques, la gamme d'utilisation en intensité du banc, c'est à dire la gamme de fonctionnement (Figure 42), peut être déterminée en sachant que nous travaillons avec les conditions suivantes :

- Stœchiométrie H_2 /Air : 2/2.5
- Taux d'humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode
- Pression totale des gaz : 1.3 bar
- Température de la cellule : 70°C

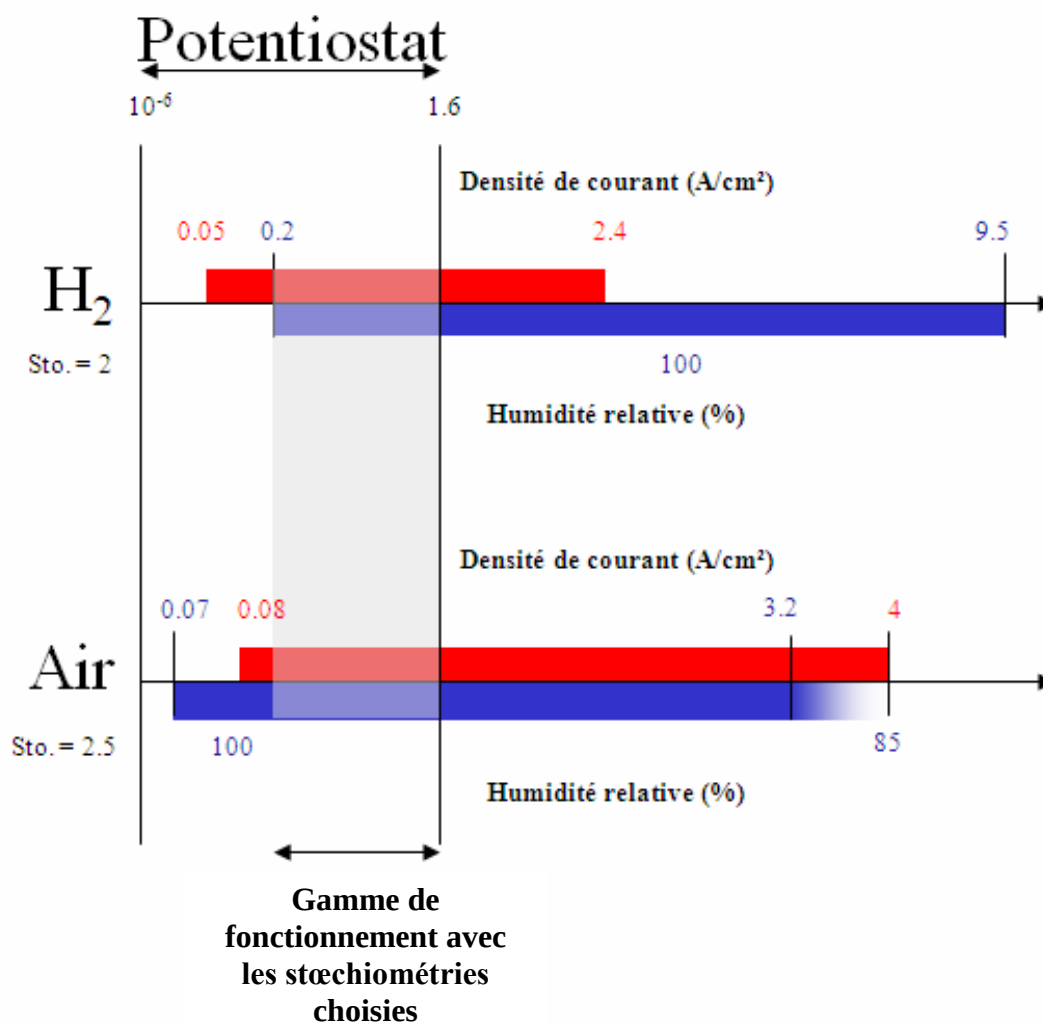


Figure 42: Illustration de la gamme de fonctionnement en densité de courant (A/cm²) du banc d'essai (surface active de 50 cm²) permise par les différents appareils (rouge: débitmètres gaz, bleu: débitmètres eau)

La Figure 42 traduit les limites (données en NL/h et g/h) des différents appareils (débitmètres gaz en rouge, débitmètres liquides en bleu) en densités de courant

correspondantes (calculées en tenant compte des contraintes et des conditions de fonctionnement choisies : surface active de 50 cm², stœchiométrie H₂/Air = 2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C, HR_{anode}=HR_{cathode}=100 %).

La Figure 42 montre que la limite haute d'intensité est imposée par le potentiostat (80 A soit 1.6 A/cm²). La limite basse d'intensité est relativement élevée (10 A soit 0.2 A/cm²). Elle est due au fait que l'humidificateur utilisé du côté anodique a besoin, pour un fonctionnement optimal, d'un débit d'entrée d'eau minimum de 2 g/h. Par conséquent, pour des mesures à de plus faibles intensités, les conditions stœchiométriques (H₂/Air=2/2.5) ne peuvent être respectées. Ainsi, dans notre cas, pour des intensités inférieures à 12 A (soit 0.24 A/cm², i.e. proches de la limite basse), les débits de gaz sont fixés à 10 NL/h pour l'hydrogène et 30 NL/h pour l'air pour pouvoir assurer 100% d'humidité relative, en évitant de s'approcher de la limite de contrôle des humidificateurs.

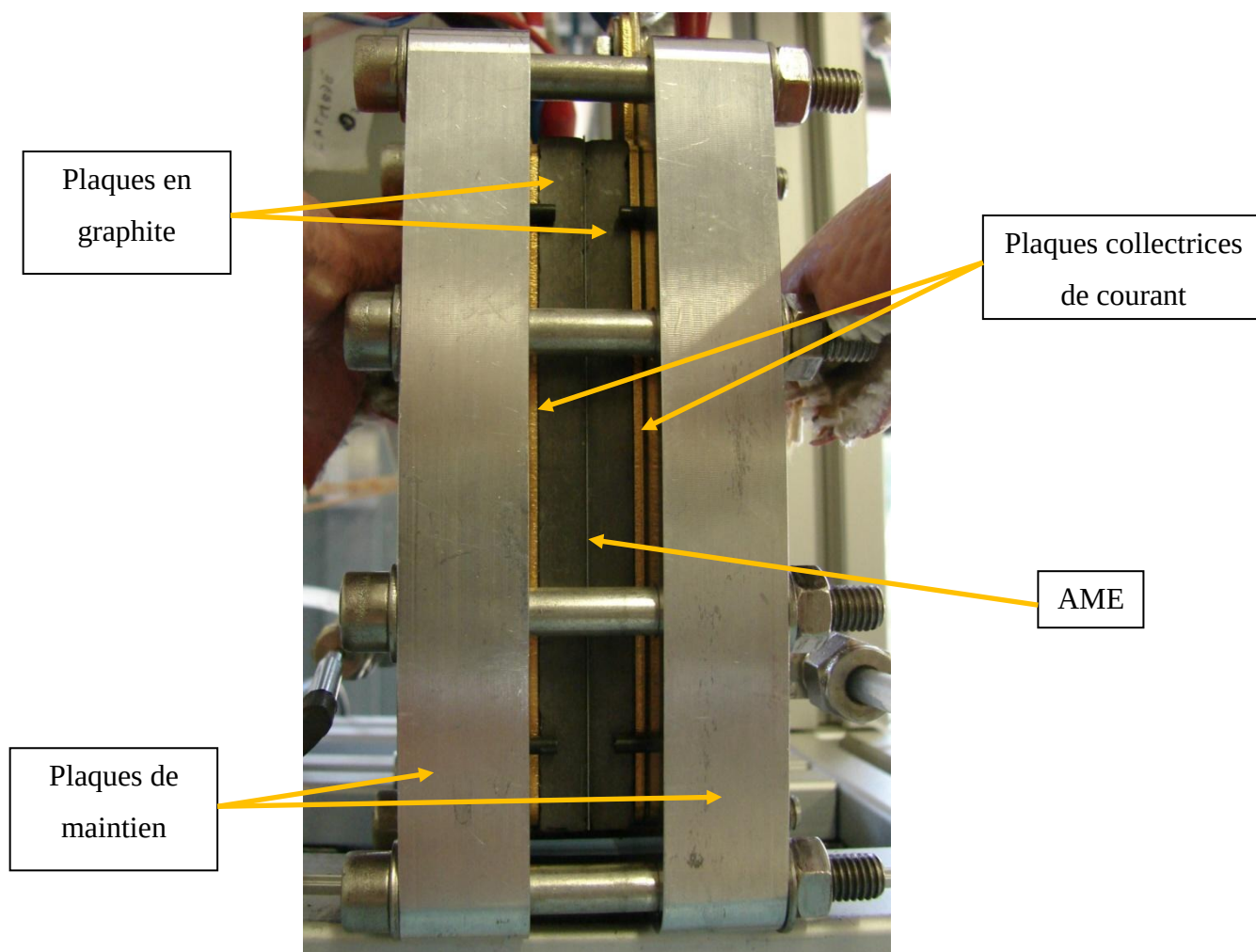


Figure 43: Cellule de test

La cellule de test (Figure 43) est constituée de deux plaques en graphite qui entourent l'AME. Ces deux plaques permettent d'acheminer les gaz jusqu'aux électrodes. Ensuite, autour des plaques en graphite, nous retrouvons successivement : deux plaques dorées collectrices de courant, deux films de polymère qui jouent le rôle d'isolant et deux plaques de maintien en aluminium intégrant les arrivées et sorties de gaz. Les plaques de maintien sont serrées grâce à 10 écrous sur lesquels nous avons appliqué un couple de 3 N.m.

Les performances électrochimiques des couches catalytiques cathodiques sont évaluées par rapport à l'anode qui sert de référence et de contre électrode. Ainsi, nous supposons que le potentiel de cette électrode reste proche de zéro sur toute la gamme de densité de courant balayée, ce qui est une approximation de plus en plus forte à mesure que la densité de courant augmente. Dans la suite, sauf indication contraire, les tensions mesurées correspondent à la différence entre le potentiel cathodique et le potentiel anodique.

Nous supposons également que toutes les anodes utilisées (fournies par la société Paxitech) sont équivalentes (cf. II.4).

II.3.2.2. Protocoles de test

Afin d'obtenir les caractéristiques des couches catalytiques cathodiques définies précédemment (cf. chapitre I, I.4), différents tests sont réalisés.

II.3.2.2.1. Conditionnement et arrêt de l'AME

Chaque AME est soumis à une procédure de conditionnement avant d'être caractérisé. Cela permet notamment d'humidifier la membrane et de stabiliser les performances de l'AME. Cette procédure est réalisée avec les conditions définies précédemment ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=HR_{cathode}=100$ %). Elle est constituée d'un premier test qui consiste en un cycle rapide de la tension depuis la tension de circuit ouvert (Open Circuit Voltage ou OCV) jusqu'à 0.2 V avec une vitesse de 5 mV/s. Un deuxième test consiste en 3 répétitions d'une même opération : un maintien de la tension à 0.5 V pendant 15 minutes puis à 0.85 V pendant 15 minutes (le passage d'une tension à l'autre se fait par balayage de la tension avec une vitesse de 5 mV/s). Le conditionnement de l'AME consiste en l'alternance du premier test (3 fois) et du deuxième test (2 fois).

Pour éviter un vieillissement prématuré de l'AME dû aux arrêts répétés (cf. chapitre I, I.5.2.3.2), nous avons suivi une procédure d'arrêt qui consiste en un arrêt du chauffage des différents éléments et une alimentation sous azote à l'anode et à la cathode jusqu'à ce que la tension redescende en dessous de 0.2 V. Cela permet de purger les compartiments anodiques et cathodiques des gaz réactifs en les remplaçant par de l'azote.

II.3.2.2.2. Courbe de polarisation

La courbe de polarisation ($U=f(i)$) est réalisée en mesurant l'intensité débitée par la pile sur une succession de paliers de tension (5 minutes par palier) à intervalles réguliers en faisant décroître puis croître la tension. Pour chaque palier de tension, la valeur d'intensité sélectionnée est la moyenne des mesures obtenues en descente et en montée. Les mêmes résultats ne sont pas obtenus en descente et en montée en raison du chauffage de la cellule (dû à l'augmentation de l'intensité) et de la production d'eau à la cathode (lorsque la tension diminue, la production d'eau augmente en même temps que l'intensité alors que lorsque la tension augmente, la production d'eau diminue en même temps que l'intensité).

Ce protocole est pratiqué en utilisant de l'hydrogène ($\lambda_{H_2} = 2$) et soit de l'air ($\lambda_{air} = 2.5$) soit de l'oxygène ($\lambda_{O_2} = 12.5$), en procédant uniquement à une diminution de la tension dans ce dernier cas. Cela permet de comparer les pentes de Tafel suivant que la cathode est alimentée en air ou en oxygène et donc de comparer la cinétique de réaction. Normalement, si les limitations diffusives aux faibles densités de courant sont bien négligeables, les pentes de Tafel obtenues sous air et sous oxygène sont les mêmes car l'ordre de la réaction de réduction de l'oxygène par rapport à la pression partielle d'oxygène est de 1 [194]. Si tel est le cas, seule une variation du potentiel réversible de la cellule sous l'effet du changement de la pression partielle d'oxygène à la cathode est visible (en fonctionnant sous oxygène, la pression partielle est 5 fois plus élevée que sous air).

II.3.2.2.3. Spectroscopie d'impédance

Des mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées pour mesurer la résistance R de l'AME et la résistance de polarisation R_p (aussi appelée résistance au transfert de charge lorsqu'elle est mesurée à de faibles surtensions [195]). R est la résistance utilisée pour

calculer la surtension ohmique (cf. chapitre I, I.4.1.3). Lorsque la tension de cellule s'écarte de sa valeur d'équilibre, il existe une surtension (cf. chapitre I, Figure 17) et une intensité correspondante, une résistance de polarisation peut alors être assignée au système [196]. Par conséquent, la résistance de polarisation varie en fonction de la tension à laquelle elle est mesurée alors que la résistance R de l'AME varie peu en fonction de la tension à laquelle elle est mesurée [197].

Pour déterminer ces deux paramètres, un potentiel de 0.8 V est imposé et une perturbation de 20 mV est appliquée (autour de ce potentiel) à 32 fréquences différentes (ω) entre 0.1 Hz et 0.2 MHz. Pour chaque fréquence, le potentiostat mesure l'intensité $i(\omega)$ et la tension $U(\omega)$. Ces deux mesures permettent le calcul de l'impédance de l'AME $\Delta Z(\omega) = \Delta U(\omega) / \Delta I(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j \cdot \text{Im}(Z(\omega))$ (j étant le nombre imaginaire). On trace ensuite l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Un diagramme de Nyquist est ainsi obtenu (Figure 44) sur lequel la résistance de l'AME R et la résistance de polarisation R_p qui domine aux faibles surtensions [195] peuvent être déterminées. La résistance de l'AME est obtenue lorsque la partie imaginaire est nulle (intersection avec l'axe des abscisses) [197].

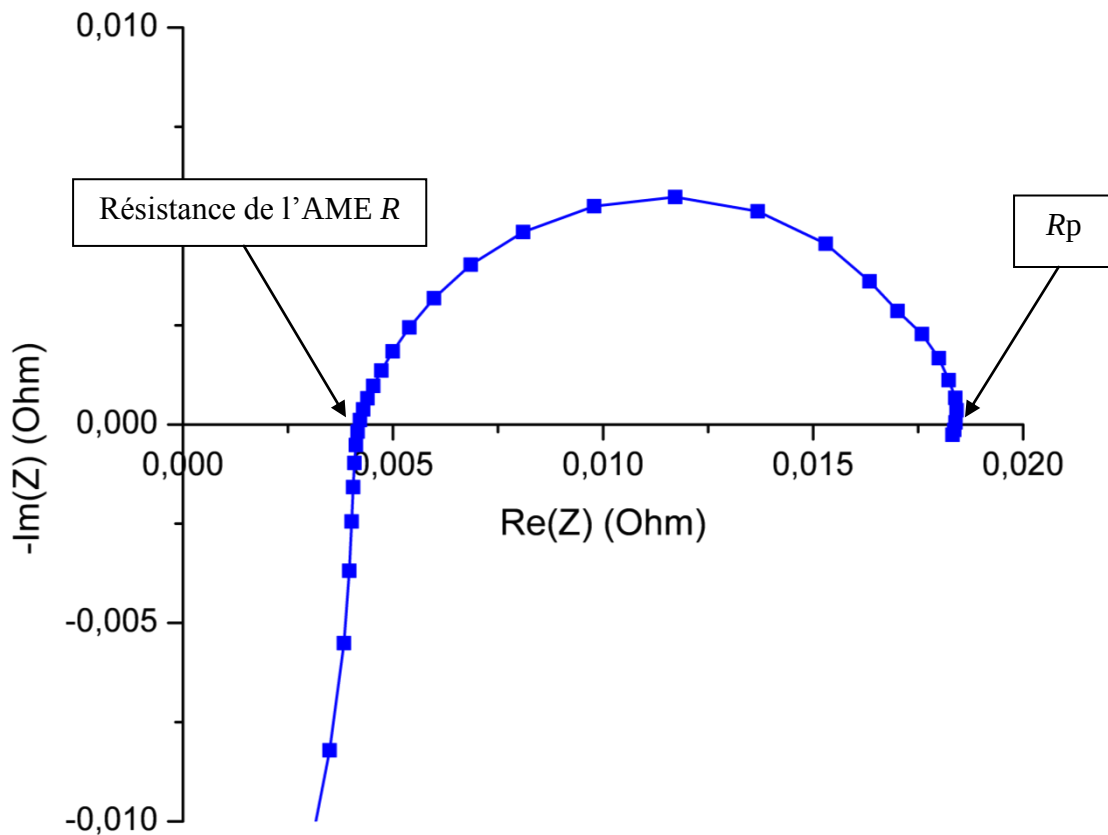


Figure 44: Diagramme de Nyquist typiquement obtenu lors des tests de spectroscopie d'impédance à 0.8 V

II.3.2.2.4. Voltamétrie cyclique

Comme sur électrode à disque tournant (EDT), la voltamétrie cyclique permet de mesurer la surface de platine actif à la cathode S_{Pt} et la capacité de double couche C_{dl} . Pendant cette expérience la cathode est alimentée en azote et l'anode en hydrogène et la tension est cyclée de 0.05 V à 1 V à une vitesse de 0.1 V/s. La génération de proton à l'anode va permettre, après migration au travers de la membrane, une adsorption et désorption de ces derniers sur le platine accessible et actif de l'aérogel de carbone. Seul la présence de platine dans une zone de triple contact rend possible la production de courants d'oxydation pour la désorption (ceux mesurés) et de réduction pour l'adsorption.

De la même manière que sur l'électrode à disque tournant (cf. II.3.1.4.1), la surface de platine actif est mesurée à partir de la coulométrie du pic de désorption de l'hydrogène (zone jaune sur la Figure 45). La surface ainsi calculée est celle de la quantité de matière engagée sur l'électrode réalisée. Il faut donc ramener cette mesure en m^2 de platine actif par gramme de platine présent dans l'électrode. Cette valeur est accessible lorsque le taux de platine dans la couche catalytique est connu, d'où l'importance d'avoir une bonne estimation de cette valeur.

Par contre, contrairement aux mesures sur électrode à disque tournant, l'électrolyte est un polymère (et non plus un liquide) qui pénètre plus difficilement dans la porosité. Les valeurs de surface de platine actif mesurées sont donc plus faibles sur le banc monocellule que sur électrode à disque tournant. Le rapport $S_{Pt-H} (PEMFC)/S_{Pt-H}(EDT)$ donne le taux d'utilisation du platine u_{Pt} [198].

La capacité de double couche est calculée aux alentours de 0.4 V-0.5 V, i.e. dans un domaine de potentiel où aucune réaction faradique n'a lieu (courant de double couche i_{dl} , Figure 45). Le courant de double couche i_{dl} est uniquement dû au contact entre l'électrolyte et le carbone (cf. II.3.1.4.1). Il permet de calculer la capacité de double couche C_{dl} en utilisant l'équation suivante :

$$i_{dl} = C_{dl} \cdot \frac{dU}{dt} \quad \text{où } \frac{dU}{dt} \text{ correspond à la vitesse de balayage en V/s}$$

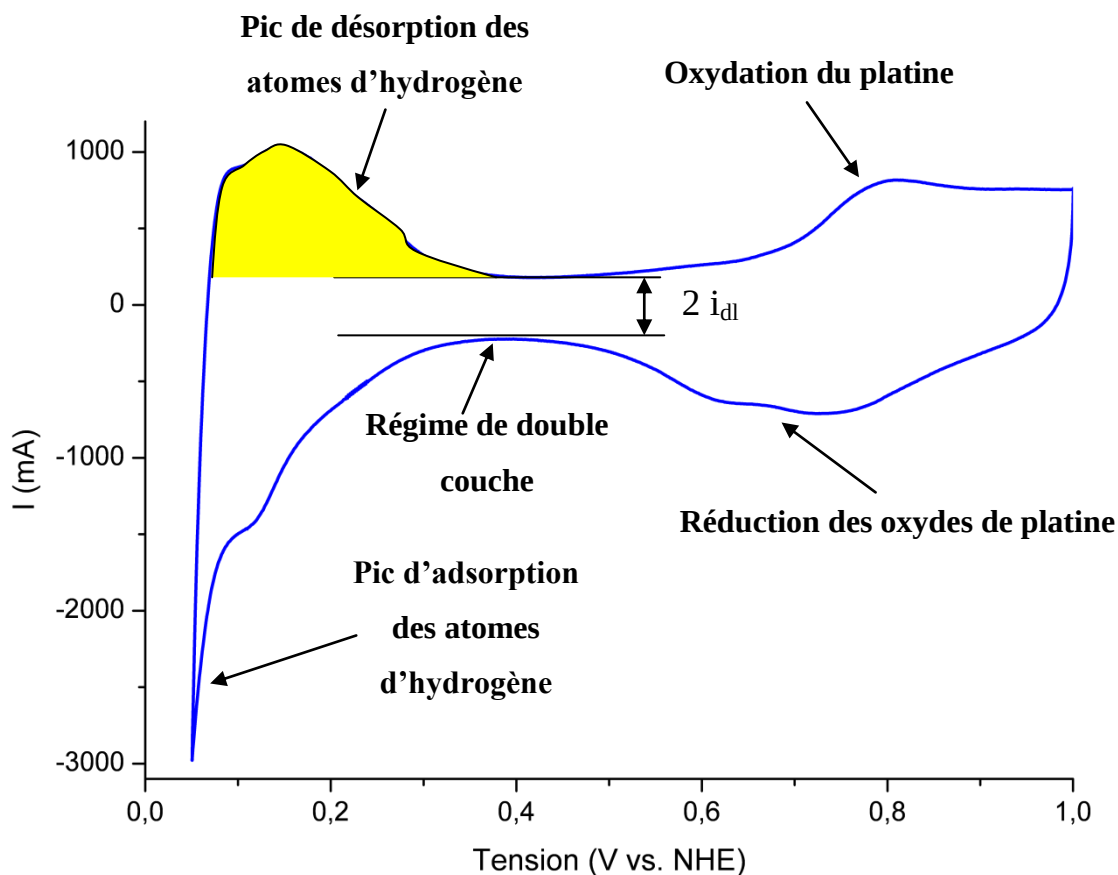


Figure 45: Voltamogramme obtenu lors des tests de voltamétrie cyclique sur AME

Puisque le potentiel anodique est considéré constant, la « capacité de double couche anodique » due aux contacts nafion[®]-carbone à l'anode peut être considérée comme négligeable (la capacité de double couche du carbone n'est pas mesurée lorsque la variation de potentiel est nulle). Par conséquent, la capacité de double couche mesurée est assimilée à la « capacité de double couche cathodique ».

Pour ces deux mesures (surface de platine actif et capacité de double couche), aucun signal n'est enregistré si le nafion[®] n'est pas en contact avec le platine ou le carbone [199]. Par conséquent, ces deux mesures nous donnent une bonne indication de la pénétration du nafion[®] dans la porosité et du taux d'utilisation du platine dans l'AME.

II.3.2.2.5. Mesure du courant de crossover

Le terme « crossover » définit le passage de l'hydrogène de l'anode à la cathode au travers de la membrane (cf. chapitre I, I.4.1.4). Le courant de crossover est évalué dans les conditions habituelles de fonctionnement en alimentant l'anode (électrode de référence et contre électrode) en hydrogène et la cathode (électrode de travail) en azote. Lorsque le potentiel est suffisamment élevé (>0.4 V) mais pas trop (<0.6 V) pour ne pas oxyder le carbone, nous mesurons un courant limite d'oxydation, le courant de crossover. En pratique, la tension de cellule est amenée à 0.5 V pendant 5 minutes et la valeur à laquelle l'intensité se stabilise est mesurée.

II.3.3. Analyse des eaux de pile

Une analyse des eaux produites par la pile a été réalisée afin de déterminer leur concentration en ion fluor (cf. chapitre VI, VI.4.1). Ces analyses ont été réalisées grâce à un pH-mètre/ionomètre 781 Metrohm muni d'une électrode ionique spécifique aux ions F^- .

Pour ce faire, nous avons mélangé 10 mL de l'eau de pile à analyser avec 10 mL d'une solution tampon (TISAB). Ensuite l'électrode spécifique aux ions F^- est plongée avec l'électrode de référence (Ag/AgCl) dans le mélange. Puis, 1 mL d'une solution de standard NaF (10^{-3} M) est ajouté en trois fois. Toutes les mesures sont réalisées sous agitation. A chaque ajout, le potentiel de la solution varie et la valeur stabilisée de ce potentiel est mesurée. La variation de concentration de la solution (sous l'effet de l'ajout d'une solution de concentration connue) fait varier le potentiel de la solution. Finalement, à partir de ces trois mesures, la concentration en ions fluor de l'échantillon est obtenue par régression linéaire.

II.4. Reproductibilité du protocole expérimental et des performances des AME

Afin de vérifier la reproductibilité de notre protocole expérimental, nous avons étudié la reproductibilité de la synthèse des matériaux et des performances des AME.

II.4.1. Reproductibilité du protocole de synthèse des aérogels de carbone

Nous avons d'abord étudié la reproductibilité du protocole de synthèse des aérogels de carbone. Pour cela, nous avons synthétisé un aérogel de carbone avec un pourcentage de solide en solution (%sol) de 10 % et un ratio Résorcinol/Catalyseur (R/C) de 200 (cf. II.1.1) et nous l'avons caractérisé par porosimétrie mercure (cf. II.2.2) et adsorption d'azote (cf. II.2.1). Ensuite, nous avons comparé ses caractéristiques à celles publiées par Marie et al. [42] pour un aérogel de carbone synthétisé dans les mêmes conditions à partir d'un gel ayant la même composition. Ces deux aérogels de carbone sont respectivement appelés A/10_200 et A/10_200-Marie. Nous avons également synthétisé deux aérogels de carbone avec la composition suivante : %sol=5, R/C=200 (appelés A/05_200-1 et A/05_200-2). Cette composition sera utilisée dans chacun des chapitres de ce manuscrit. Les caractéristiques de ces aérogels de carbone sont présentées dans le Tableau 5.

Aérogel de carbone	S_{BET} (m^2/g) ± 5	V_{Dub} (cm^3/g) ± 0.01	V_{p} (cm^3/g) ± 0.05	V_{Hg} (cm^3/g) ± 0.05	$V_{(2-7.5 \text{ nm})}$ (cm^3/g)	V_{v} (cm^3/g) ± 0.1
A/10_200	546	0.24	1.41 ^g	4.39	0.1	4.7
A/10_200-Marie	565	0.26	1.93 ^g	4.45	0.09	4.8
A/05_200-1	649	0.29	3.46 ^g	4.6 ^h	0.11	5.0 ^h
A/05_200-2	662	0.30	1.29 ^g	6.3 ^h	0.09	6.7 ^h

Tableau 5: Caractéristiques texturales des aérogels de carbone avec %sol=10, R/C=200 et %sol=5, R/C=200. S_{BET} : surface spécifique mesurée par BET ; V_{Dub} : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ; V_{p} : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ; V_{Hg} : volume poreux mesuré par porosimétrie mercure ; $V_{(2-7.5 \text{ nm})}$: volume occupé par les pores de diamètre compris entre 2 et 7.5 nm, obtenu par la théorie de Broekhoff-de Boer ; V_{v} : volume de vide obtenu par combinaison des résultats des mesures d'adsorption d'azote et de porosimétrie mercure ; g : valeur non représentative car l'aérogel de carbone contient des macropores ; h : mesure effectuée sur un aérogel de carbone broyé, valeur non représentative

Pour les deux échantillons, les mesures de S_{BET} , V_{Dub} et $V_{(2-7.5 \text{ nm})}$ sont proches. Les écarts notés au niveau de V_{p} , V_{Hg} et V_{v} sont respectivement dus à un problème de structure des aérogels de carbone (pour V_{p}) et expérimental (pour V_{Hg} et V_{v}). En effet, l'adsorption d'azote ne donne pas de volume poreux fiable pour les échantillons contenant des macropores (cf. II.2.1). Le problème pour V_{Hg} (et par conséquent pour V_{v}) est dû au fait que la mesure a été faite sur des poudres : les vides entre les particules dans la poudre peuvent être considérés comme des macropores et fausser la valeur de V_{Hg} .

A partir de ces données qui varient peu pour deux aérogels de carbone de même composition, nous pouvons considérer que le protocole de synthèse est reproductible. Il est possible d'obtenir des matériaux de même composition avec des caractéristiques texturales proches.

II.4.2. Reproductibilité du protocole de synthèse des électrocatalyseurs

A partir de l'aérogel de carbone largement utilisé tout au long de ce travail (%sol=5, R/C=200), nous avons synthétisé deux électrocatalyseurs (à partir de deux batch d'aérogels de carbone différents) en utilisant le protocole de dépôt de platine décrit plus haut (cf. II.1.2). Les deux électrocatalyseurs obtenus, respectivement appelés Pt-A/05_200-1 et Pt-A/05_200-2, ont une charge en platine de 35 %m. Ils ont été caractérisés avec une électrode à disque tournant (Tableau 6, cf. II.3.1).

Electrocatalyseur	$S_{\text{Pt-CO}}$ ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) $\pm 5 \%$	$S_{\text{Pt-H}}$ ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) $\pm 5 \%$	b (mV/dec) $\pm 5 \%$	$i_m @ 0.9 \text{ V}$ vs. ENH (A/gPt) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 \text{ V}$ vs. ENH ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) $\pm 10 \%$
Pt-A/05_200-1	24	18	- 65	2.0	10
Pt-A/05_200-2	13	10	- 69	1.4	11

Tableau 6: Caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs obtenues sur électrode tournante (H_2SO_4 1 M, 25 °C). $S_{\text{Pt-CO}}$: surface active de platine mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors de l'expérience dite de CO stripping (1^{er} cycle), $S_{\text{Pt-H}}$: surface active de platine mesurée sur le pic de désorption de l'hydrogène lors de l'expérience dite de CO stripping (2^e cycle), b : pente de Tafel, $i_m @ 0.9 \text{ V vs. ENH}$: activité catalytique massique de l'électrocatalyseur à 0.9 V vs. ENH, $i_s @ 0.9 \text{ V vs. ENH}$: activité catalytique spécifique de l'électrocatalyseur à 0.9 V vs. ENH

A partir des résultats du Tableau 6 (pente de Tafel et activités catalytiques assez proches), nous pouvons considérer que le protocole de synthèse des aérogels de carbone est reproductible. L'écart observé au niveau des surfaces de platine actif pourrait être dû à un problème de reproductibilité de la méthode de caractérisation plutôt qu'à un problème au niveau du protocole. En effet, afin d'avoir une valeur fiable, les mesures sont généralement répétées (ce qui n'a pu être fait ici) et la valeur maximale mesurée est prise en compte.

II.4.3. Préparation de la couche catalytique et mise en œuvre en AME

Les électrocatalyseurs ainsi préparés et caractérisés ont été utilisés pour préparer deux encres catalytiques (cf. II.1.3.1) avec un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) de 0.5. La difficulté du protocole expérimental réside dans la maîtrise de la quantité d'encre perdue lors du spray et du décollement de la feuille de kapton[®]. Avec des compositions d'encre catalytique identiques, la perte peut être minimisée et nous avons obtenu des couches catalytiques avec une charge en platine de 0.52 mg/cm² et 0.58 mg/cm².

II.4.4. Caractérisation des performances sur le banc monocellule

Finalement, ces deux couches catalytiques cathodiques ont été utilisées pour former deux AME distincts qui ont été conditionnés et testés dans les mêmes conditions (cf. II.3.2.2). Les AME préparés à partir de Pt-A/05_200-1 et Pt-A/05_200-2 sont respectivement appelés AME 1 et AME 2. Les courbes de polarisation obtenues dans les conditions de fonctionnement habituelles sont présentées sur la Figure 46. Le faible écart de performances est vraisemblablement dû au léger écart de charge en platine.

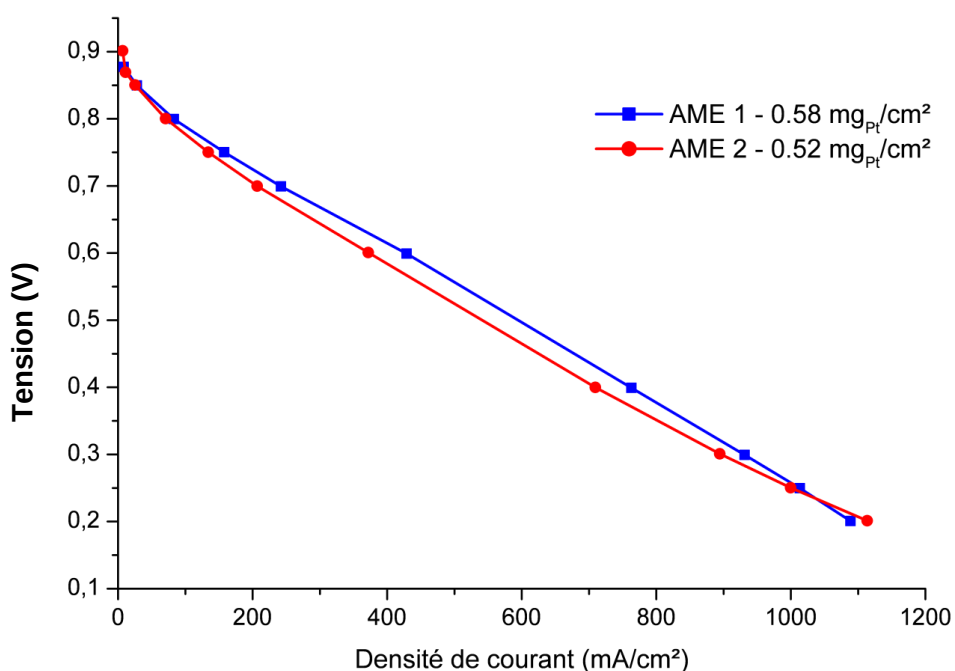


Figure 46: Courbes de polarisation obtenues lors des tests de reproductibilité réalisés sur le banc monocellule. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air = 2/2.5).

Les caractéristiques de ces AME obtenues sur le banc monocellule sont données dans le Tableau 7. Excepté R_p et $i_{\text{crossover}}$, l'écart entre les deux AME pour chacun des paramètres est compris dans la marge d'erreur, ce qui semble indiquer une bonne reproductibilité des performances entre les deux AME. Les valeurs de surface de platine actif pourraient confirmer l'hypothèse faite sur les tests sur électrode à disque tournant : l'écart de surface de platine actif sur électrode à disque tournant (cf. II.4.2) est plutôt dû à la méthode qu'aux électrocatalyseurs puisqu'une fois mis en œuvre en AME, ceux-ci ont une surface de platine actif très proche (et supérieure à celle mesurée sur électrode à disque tournant).

En ce qui concerne l'écart observé au niveau de $i_{\text{crossover}}$, il est probablement dû au potentiostat dont la gamme de courant (80 A) n'était pas adaptée aux faibles courants mesurés (≈ 100 mA) pour AME 1. Ce problème a été corrigé par le constructeur et une gamme de courant adaptée a été utilisée pour la mesure sur AME 2. L'écart observé au niveau de R_p est peut être le signe que cette mesure n'est pas complètement reproductible puisque tous les autres paramètres sont proches pour les deux AME.

Les valeurs de i_m et i_s en AME sont supérieures à celles mesurées en électrode à disque tournant (Tableau 6). Cela est dû à plusieurs effets positifs conjugués : pH du nafion[®] plus acide, température de mesure plus élevée, anions mis en jeu différents...

AME	S_{Pt} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) $\pm 10 \%$	C_{dl} (F/g_c) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 0.5	$i_{\text{crossover}}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 \text{ V}$ (A/gPt) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 \text{ V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) $\pm 10 \%$
AME 1	24.8	172	- 81	0.20	0.8	2.5	14	58
AME 2	24.1	141	- 84	0.18	1.0	1.6	15	62

Tableau 7: Caractérisation électrochimique des AME sur le banc monocellule. S_{Pt} : surface de platine actif à la cathode mesurée par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{\text{crossover}}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 \text{ V}$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 \text{ V}$: activité catalytique spécifique du platine à 0.9 V

A partir de ces données sur les performances de deux AME préparés dans les mêmes conditions, il paraît raisonnable de considérer que le protocole de mise en œuvre des AME est bien reproductible.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le protocole expérimental de préparation des assemblages membrane électrodes (depuis l'aérogel de carbone jusqu'à la mise en œuvre en AME) ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées. Ces données serviront de référence tout au long de ce manuscrit. Par ailleurs, nous avons montré que notre protocole expérimental était reproductible à toutes les étapes, ce qui permet de comparer les performances de nos différents AME en prenant en compte le seul paramètre qui a effectivement varié.

Chapitre III – Impact de la texture
d'aérogels de carbone sur leur
utilisation comme support de
catalyseur en couche catalytique
cathodique de pile PEM

III. Impact de la texture d'aérogels de carbone sur leur utilisation comme support de catalyseur en couche catalytique cathodique de pile PEM

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'impact de la texture des aérogels de carbone sur les performances en Assemblage Membrane Electrodes (AME). Ce travail permettra (i) d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes diffusifs qui ont lieu lors du fonctionnement d'un AME par des caractérisations au cours des différentes étapes au niveau de l'électrocatalyseur lui-même ou mis en œuvre au sein d'un AME mais également, (ii) grâce aux conclusions, d'améliorer les performances en pile. Selon Gasteiger et al. [27] il y a deux manières d'améliorer les performances électrochimiques des PEMFC : (i) en augmentant l'activité catalytique des électrocatalyseurs, (ii) en réduisant les pertes diffusives. Ce dernier point implique d'améliorer en premier lieu la structure des électrodes, ce qui impose de travailler sur la texture de la couche catalytique et donc sur celle du support de catalyseur, sujet de ce chapitre. L'amélioration de la composition de la couche ainsi que de l'activité catalytique seront traitées dans les chapitres suivants (chapitres IV et V).

Pour cette étude nous avons synthétisé sept aérogels de carbone de textures différentes. Ces matériaux ont été choisis car ils sont considérés comme des matériaux modèles en raison de leur texture ajustable en fonction des paramètres de synthèse. Nous avons ensuite déposé du platine sur chacun de ces aérogels de carbone en suivant le protocole décrit dans le chapitre II (II.1.2). Ces électrocatalyseurs ont été utilisés pour réaliser des couches catalytiques cathodiques d'AME.

La porosité des aérogels de carbone ainsi que des couches catalytiques résultantes a été déterminée par adsorption d'azote et/ou porosimétrie mercure. Les caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs ont été évaluées sur électrode à disque tournant. Les couches catalytiques cathodiques d'AME ont été caractérisées sur le banc monocellule du laboratoire. Les performances de ces AME ont été comparées avec celles d'un AME préparé avec un électrocatalyseur commercial (TEC10E40E de la société Tanaka Kikinzoku Group) à la cathode.

III.1. Influence des paramètres de synthèse du gel sur la texture des aérogels de carbone

La texture des aérogels de carbone peut être ajustée en jouant sur les paramètres de synthèse du gel (cf. chapitre I). Parmi les différentes variables possibles, nous avons choisi de modifier le pourcentage de solide en solution (%sol) et le ratio résorcinol/catalyseur (R/C).

III.1.1. Influence du pourcentage de solide en solution (%sol)

Le pourcentage de solide en solution a un impact sur l'arrangement plus ou moins compact de l'aérogel de carbone [78], c'est à dire la proportion plus ou moins importante de vide. Pour une valeur de R/C donnée, la densité de l'aérogel de carbone augmente lorsque le %sol augmente. Il ne s'agit pas d'une relation de proportionnalité car le retrait lors de la pyrolyse varie en fonction du %sol. La Figure 47 illustre la relation entre la densité et la texture de l'aérogel de carbone pour des aérogels de carbone de faible ou grande densité. Pour un aérogel de carbone de faible densité, le diamètre des mésopores (a) est plus important que pour un aérogel de grande densité.

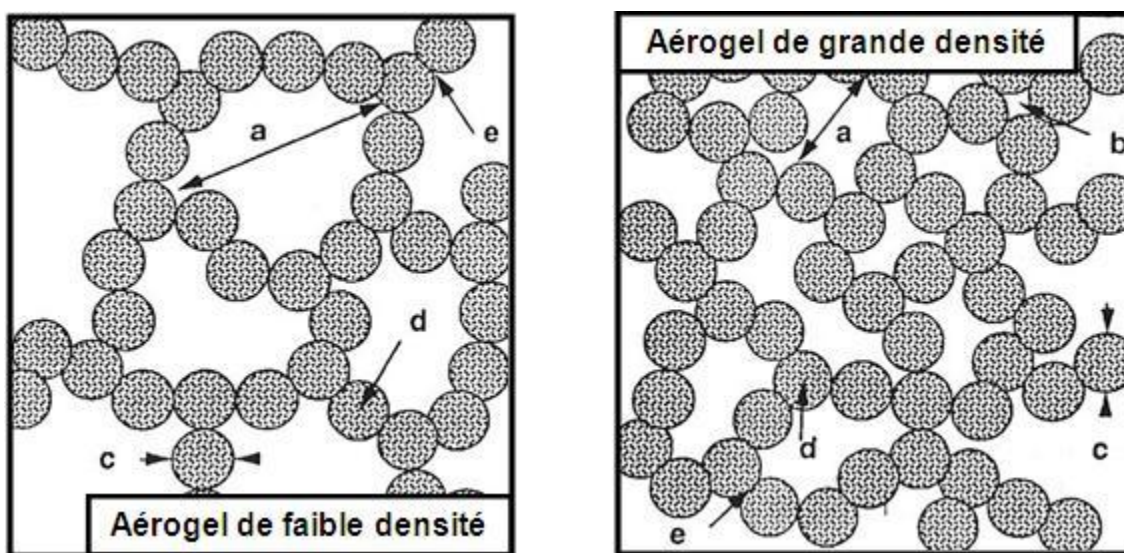


Figure 47: Illustration des propriétés texturales des aérogels de carbone en fonction de la densité : (a) mésopore qui représente l'espace entre les particules interconnectées, (b) micropore entre les particules, (c) particule élémentaire de carbone, (d) micropore dans une particule, (e) zone de jonction entre deux particules [78]

III.1.2. Influence du ratio résorcinol/catalyseur (R/C)

Le ratio R/C contrôle essentiellement la taille des particules de l'aérogel de carbone [78],[79]. Pour des ratios R/C élevés, la proportion de catalyseur est faible, ce qui favorise la croissance des particules. Pour des ratios R/C faibles, la proportion de catalyseur est élevée, ce qui favorise la formation de nombreuses particules plus petites. Le ratio R/C contrôle également la taille des mésopores, la distribution de taille des pores et le volume de mésopores [74].

Il est possible de distinguer deux types d'aérogels de carbone en fonction du ratio R/C : les aérogels de carbone polymériques (R/C=50) et les aérogels de carbone colloïdaux (R/C=200 et R/C=300) [200]. Cependant, la frontière entre ces deux familles n'est pas nécessairement aussi claire [78]. Les aérogels de carbone colloïdaux sont constitués de particules sphériques bien définies et connectés de manière étroite (petite zone de jonction). Leur diamètre est compris entre 12 nm (R/C=200) et 15 nm (R/C=300). Les aérogels de carbone polymériques (R/C=50) sont constitués de particules plus petites (3 à 5 nm) et moins bien définies, ce qui donne une apparence fibreuse à l'aérogel [73]. Pour ce type d'aérogel de carbone, la croissance des particules est limitée par rapport à la formation de liaisons entre les chaînes de polymère. Par conséquent, la zone de jonction entre ces particules est plus large, de l'ordre de la taille de la particule [78].

III.2. Caractérisation des aérogels de carbone

Pour cette étude nous avons donc synthétisé sept textures d'aérogel de carbone en faisant varier le pourcentage de solide en solution (%sol) et le ratio résorcinol/catalyseur (R/C). Les différentes textures testées sont rassemblées dans le Tableau 8. Les échantillons sont référencés de la manière suivante : A/(%sol)_(R/C).

		R/C		
		50	200	300
%sol	5	A/05_050	A/05_200	A/05_300
	10	A/10_050	A/10_200	A/10_300
	20		A/20_200	

Tableau 8: Paramètres de synthèse des aérogels de carbone

Les aérogels de carbone ont été caractérisés par adsorption d'azote et porosimétrie mercure (Tableau 9). Les méthodes de calcul des différents paramètres sont présentées dans le chapitre II (II.2). Il est important de noter que pour les aérogels de carbone A/05_200 et A/05_300, la porosimétrie mercure a été réalisée sur des poudres. De ce fait, la valeur de V_v pour ces deux échantillons n'est pas nécessairement représentative.

Aérogel de carbone	S_{BET} (m ² /g) ± 5	Densité ± 0.02	V_{Dub} (cm ³ /g) ± 0.01	V_p (cm ³ /g) ± 0.05	V_{Hg} (cm ³ /g) ± 0.05	$V_{(2-7.5\text{ nm})}$ (cm ³ /g)	V_v (cm ³ /g) ± 0.1
A/10_050	445	0.64	0.19	0.76	0.65	-	0.8
A/05_050	632	0.22	0.27	2.4	2.11	-	2.4
A/20_200	502	0.30	0.22	1.53 ^a	2.42	0.09	2.7
A/10_200	546	0.19	0.24	1.41 ^a	4.39	0.1	4.7
A/05_200	649	0.11	0.29	3.46 ^a	4.6 ^b	0.11	5.0 ^b
A/10_300	433	0.18	0.18	1.22 ^a	4.03	0.11	4.3
A/05_300	480	0.12	0.21	0.89 ^a	4.5 ^b	0.09	4.8 ^b

Tableau 9: Caractéristiques texturales des aérogels de carbone, S_{BET} : surface spécifique mesurée par BET ; V_{Dub} : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ; V_p : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ; V_{Hg} : volume poreux mesuré par porosimétrie mercure ; $V_{(2-7.5\text{ nm})}$: volume occupé par les pores de diamètre compris entre 2 et 7.5 nm, obtenu par la théorie de Broekhoff-de Boer ; V_v : volume de vide obtenu par combinaison des résultats des mesures d'adsorption d'azote et de porosimétrie mercure ; a : valeur non représentative car l'aérogel de carbone contient des macropores ; b : mesure effectuée sur un aérogel de carbone broyé, valeur non représentative

Les deux paramètres étudiés influent très notablement sur la texture des aérogels de carbone.

Les aérogels de carbone synthétisés présentent de relativement grandes surfaces spécifiques, comprises entre 433 m²/g et 649 m²/g, ce qui devrait favoriser une bonne dispersion du platine. Ces valeurs sont largement supérieures aux valeurs de surface spécifique de noirs de carbone actuellement utilisés en PEMFC. Par comparaison, le Vulcan possède une surface spécifique autour de 250 m²/g et le TTK TEC10E40E, le plus performant actuellement sur le marché et qui va nous servir de comparaison en tant que matériau commercial, d'environ 800 m²/g seul et de 543 m²/g avec le platine déposé sur la surface du carbone (cf. Tableau 10).

D'importants écarts peuvent être notés en ce qui concerne la densité des aérogels de carbone : pour une valeur de R/C donnée, la densité augmente en même temps que le pourcentage de solide en solution [78]. Nous constatons également une influence de R/C : pour une valeur de %sol donnée, la densité croît à mesure que R/C décroît.

Il est possible de distinguer deux types d'aérogels de carbone grâce à la forme de la courbe d'adsorption d'azote (présence ou non d'un palier de saturation, Figure 48): (i) les aérogels mésoporeux (A/05_050 et A/10_050), dont le diamètre des pores est inférieur à 50 nm, (ii) les aérogels macroporeux qui contiennent des pores de diamètre supérieur à 50 nm. Cette caractéristique induit des erreurs sur la mesure de V_p car l'adsorption d'azote est adaptée aux mésopores et micropores.

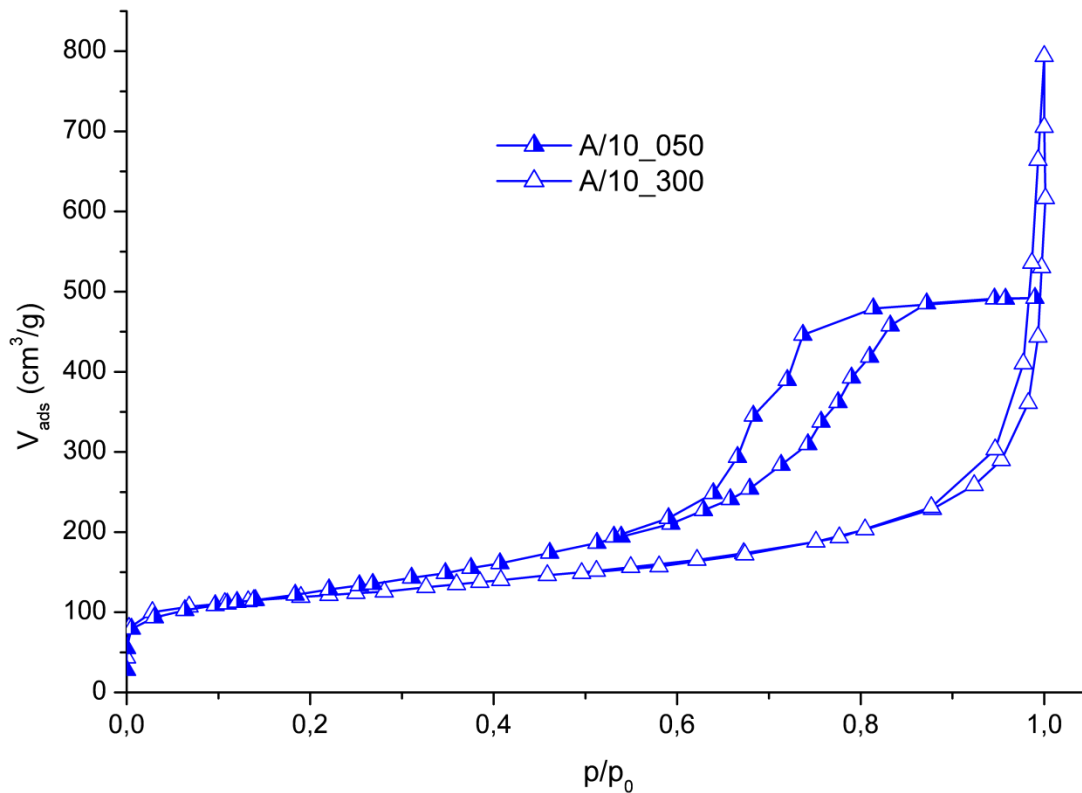


Figure 48: Courbes d'adsorption d'azote obtenues pour les aérogels de carbone A/10_050 et A/10_300

Mis à part A/10_050, tous les aérogels de carbone présentent un volume de vide important. Toutefois, il est important de noter que pour A/05_300 et A/05_200 la porosimétrie mercure a été réalisée sur des poudres, alors que pour les autres échantillons elle a été réalisée sur des monolithes. Cela pourrait induire des erreurs importantes sur la valeur de V_{Hg} et par conséquent sur celle de V_v . En effet, les vides entre les particules dans la poudre peuvent être considérés comme des macropores et fausser la valeur de V_{Hg} .

Nous avons mesuré les caractéristiques texturales de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (Tableau 10) pour pouvoir les comparer avec celles de nos aérogels de carbone. Sur cet échantillon seule l'adsorption d'azote a été réalisée.

	S_{BET} (m^2/g) ± 5	V_{Dub} (cm^3/g) ± 0.01	V_p (cm^3/g) ± 0.05
TEC10E40E ^a	543	0.23	4.07

Tableau 10: Caractéristiques texturales de l'électrocatalyseur pulvérulent commercial TEC10E40E. S_{BET} : surface spécifique mesurée par BET ; V_{Dub} : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ; V_p : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ; a : l'échantillon contenait du platine

Il faut noter qu'il n'a pas été possible de réaliser ces mesures sur le support carboné seul dont nous ne pouvons pas disposer et que, par conséquent, l'échantillon contenait du platine. Nous pouvons supposer que le volume poreux et la surface spécifique du support carboné de l'échantillon commercial sont plus élevés que ce que nous avons mesuré. En effet, le platine est déposé sur le carbone, une partie de la surface carbonée n'est pas accessible pour l'adsorption de l'azote (pores bloqués par les particules de platine) et n'est donc pas mesurée. Par ailleurs, les mesures ont été réalisées sur une poudre, ce qui peut induire des erreurs sur V_p .

Même si l'échantillon contient du platine, la surface spécifique mesurée ($543 \text{ m}^2/\text{g}$) est assez élevée, ce qui indique que le support carboné a une surface spécifique importante comme l'indique ses spécifications (environ $800 \text{ m}^2/\text{g}$) [201].

D'autres informations sur la texture des aérogels de carbone peuvent être obtenues à partir de la distribution de taille de pores issue de la porosimétrie mercure (Figure 49). Nous rappelons que la porosimétrie mercure ne mesure que les pores de diamètre supérieur à 7.5 nm . Les distributions de taille de pore des aérogels de carbone préparés sont très différentes et confirment l'existence d'aérogels de carbone mésoporeux (A/10_050 et A/05_050) et macroporeux (avec des proportions de macropores plus ou moins importantes). Les aérogels de carbone avec un ratio R/C élevé (200 ou 300) possèdent tous des macropores mais une proportion plus importante est visible « à partir de » A/05_200, A/10_300 et A/05_300 (Figure 50).

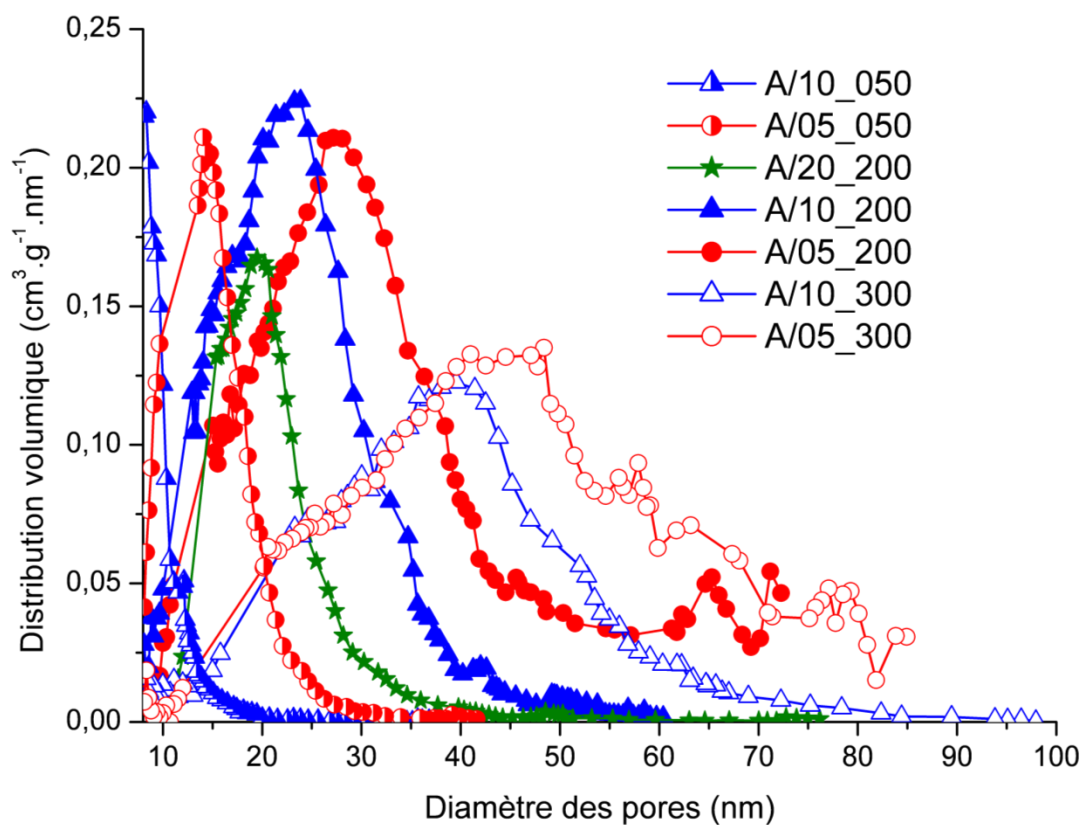


Figure 49: Distribution de taille de pore des sept aérogels de carbone, obtenue par porosimétrie mercure

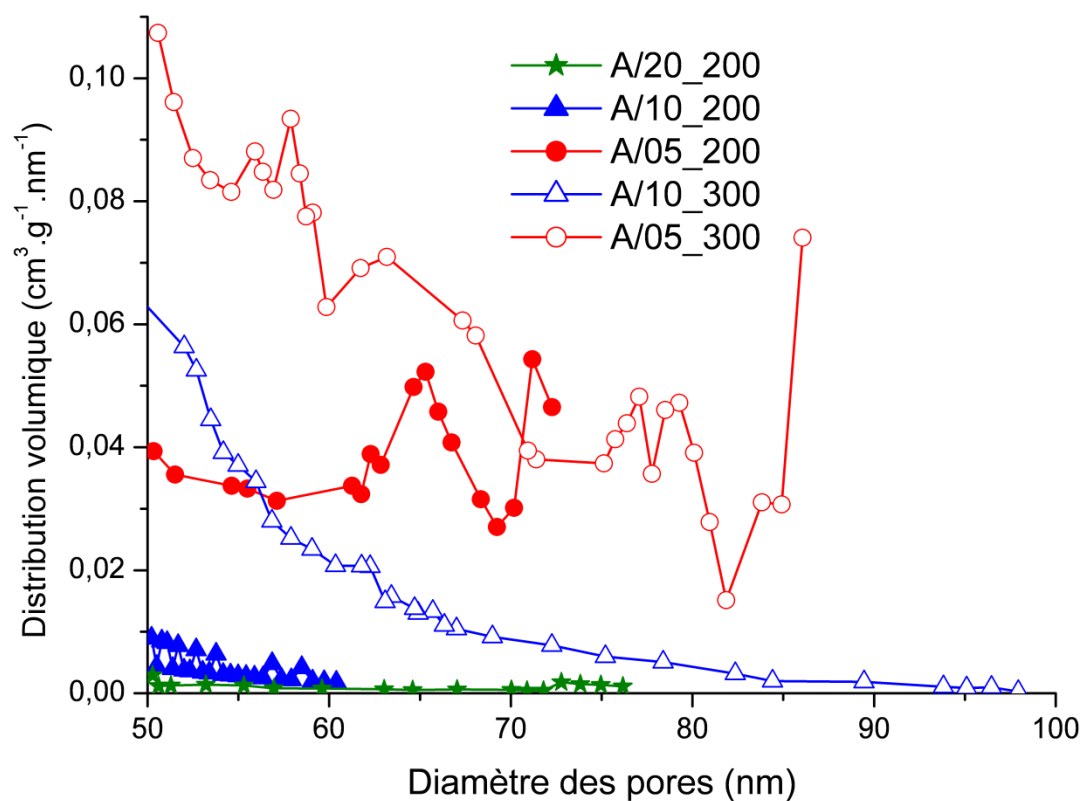


Figure 50: Zoom sur la distribution volumique des macropores obtenue par porosimétrie mercure

Trois familles se distinguent, chaque famille correspondant à une valeur de R/C. Pour chaque famille la largeur de la distribution augmente à mesure que le pourcentage de solide en solution diminue.

A/05_050 et A/10_050 sont tous les deux mésoporeux et exhibent des distributions liées à la valeur du pourcentage de solide en solution. A/10_050 a une distribution de taille de pore relativement étroite avec un pic aux alentours de 8 nm alors que celle de A/05_050 est plus large avec un pic aux alentours de 15 nm (Figure 51). Ces résultats sont cohérents avec les valeurs de V_p et V_v (Tableau 9) qui sont plus élevées pour A/05_050 que pour A/10_050.

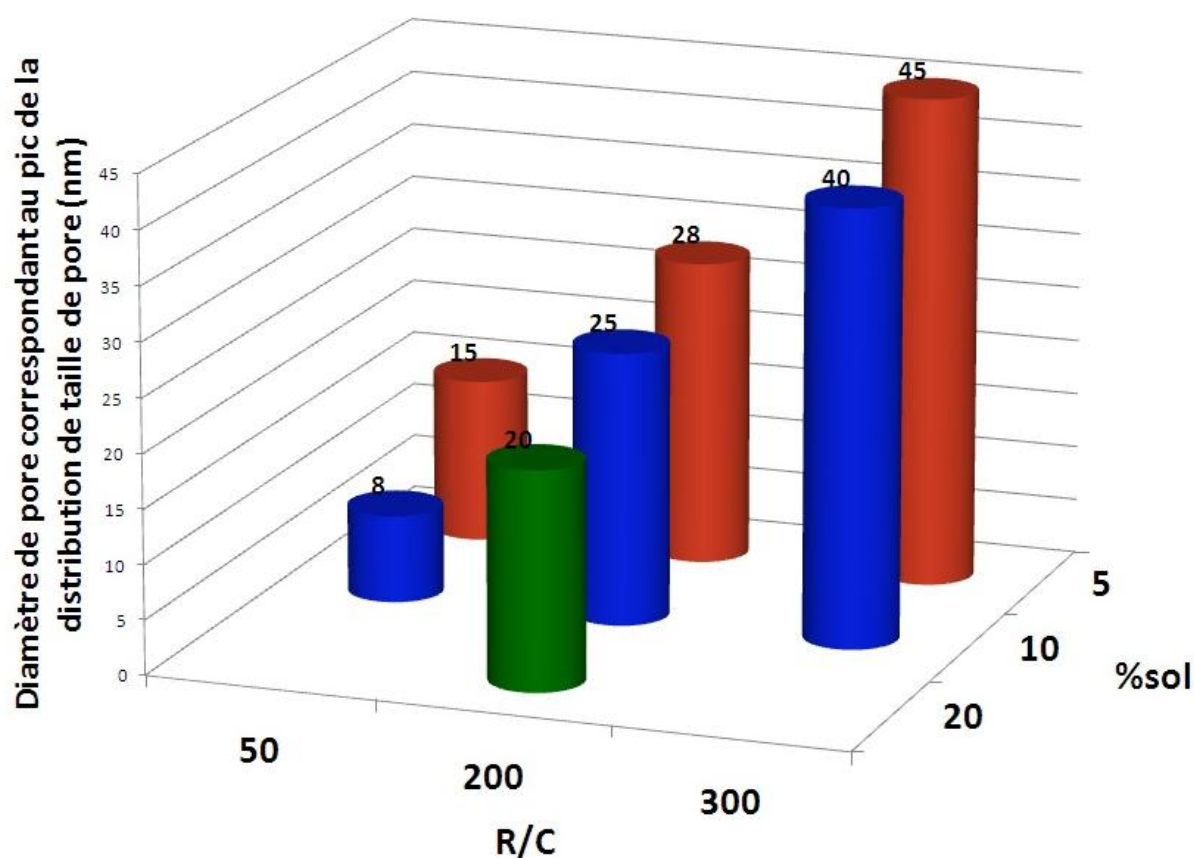


Figure 51: Visualisation 3D des pics de distribution de taille de pores des aérogels de carbone testés en fonction du %sol et de R/C

Pour les aérogels de carbone avec un ratio R/C de 200, le pic de la distribution de taille de pores est compris entre 20 nm et 28 nm (Figure 51) alors que pour ceux ayant un ratio R/C de 300 ce pic est compris entre 40 nm et 45 nm (Figure 51). Ces résultats sont cohérents avec ceux de Tamon et al. [74] : le diamètre de pore correspondant au pic de la distribution augmente lorsque R/C augmente et %sol diminue.

III.3. Caractérisation des électrocatalyseurs

Les sept textures d'aérogel de carbone ont été platinées en suivant le protocole de dépôt de platine décrit dans le chapitre II (II.1.2). Les électrocatalyseurs ainsi obtenus sont référencés de la manière suivante : Pt-A/(%sol)_(R/C). Le même pourcentage de Pt a toujours été visé pour tous les échantillons. La dispersion du Pt a été observée en microscopie électronique en transmission et son accessibilité (activité) évaluée sur électrode à disque tournant.

III.3.1. Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)

La Figure 52 présente des clichés des électrocatalyseurs obtenus par MET pour trois électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone représentatifs des dépôts de platine obtenus avec ces supports carbonés et notre méthode de dépôt de platine.

Ces clichés montrent que le platine est assez bien réparti sur les aérogels de carbone (clichés A, B et C). Cependant, nous observons des agglomérats de taille importante et des particules de platine relativement grosses (de l'ordre de 4 à 10 nm), ce qui est défavorable pour l'activité catalytique des électrocatalyseurs [30],[202],[203]. En effet, la taille optimale des particules de platine se situerait aux alentours de 3 nm [204],[194], taille à laquelle l'activité massique du platine est maximisée. Il semble que cet effet de la taille des particules de platine (« particle size effect ») est dû (i) à la plus forte adsorption des espèces oxygénées intermédiaires (OH⁻) et (ii) à la perte du caractère métallique sur les trop petites particules de platine, ce qui réduit l'activité de la réaction de réduction de l'oxygène [27],[194]. La taille importante des particules de platine est due à la méthode de dépôt de platine utilisée comme nous le verrons par la suite (chapitre V).

En ce qui concerne l'électrocatalyseur commercial (Figure 52D), les particules de platine semblent bien réparties et de taille homogène relativement faible, de l'ordre de 2 à 3 nm (Figure 53).

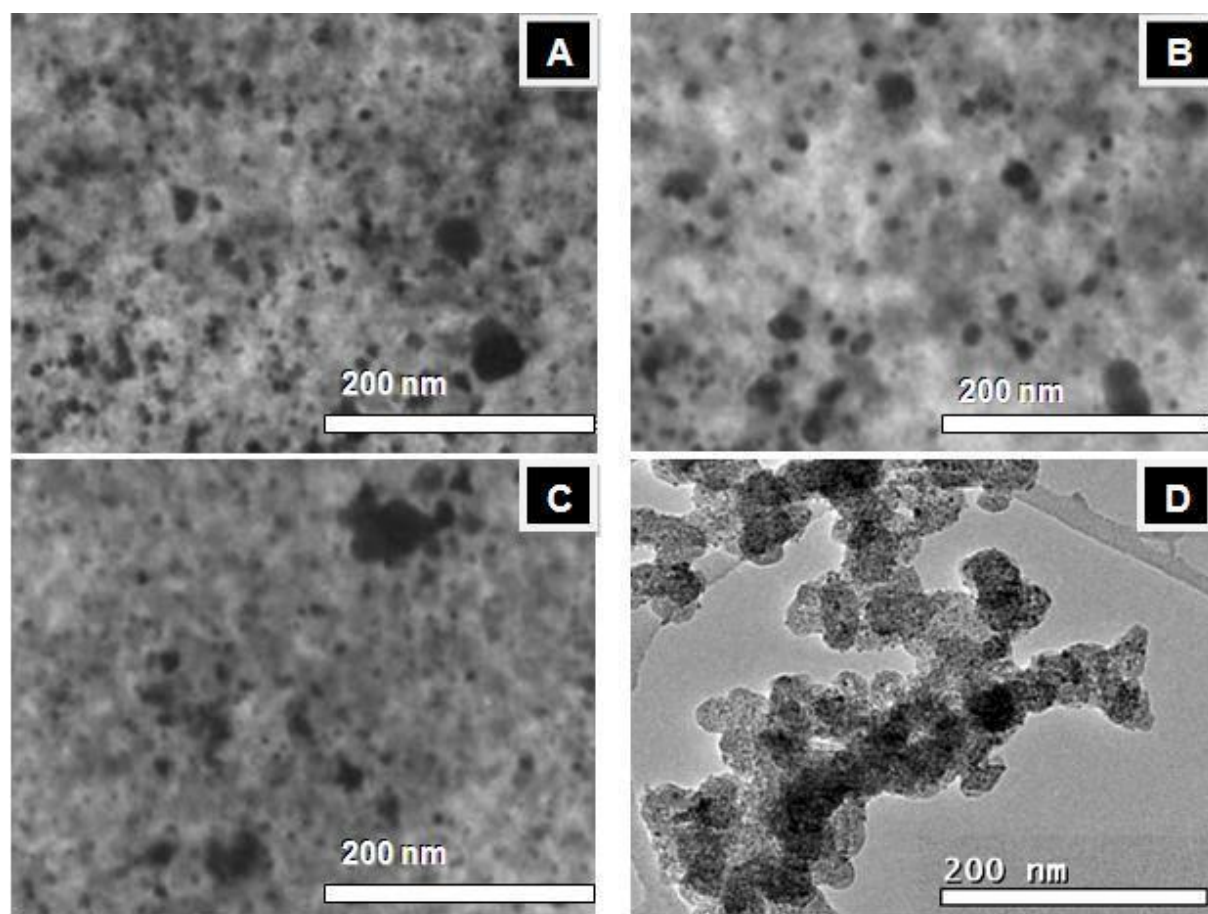


Figure 52: Observation MET des électrocatalyseurs: (A) Pt-A/05_200, (B) Pt-A/10_300, (C) Pt-A/20_200 et (D) TEC10E40E

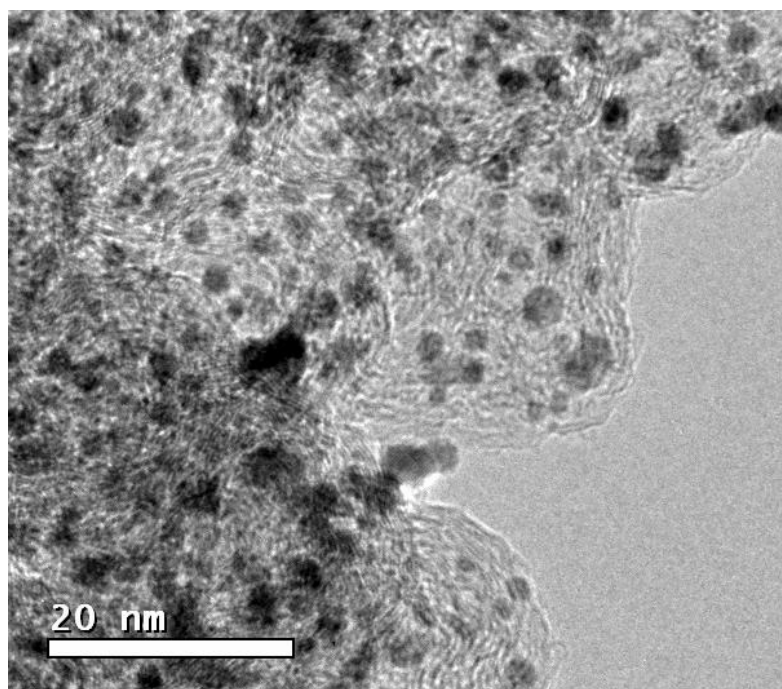


Figure 53: Observation MET de l'électrocatalyseur TEC10E40E

III.3.2. Activité catalytique des électrocatalyseurs

L'activité catalytique de nos électrocatalyseurs et de l'électrocatalyseur commercial a été évaluée sur électrode à disque tournant (Tableau 11).

Mis à part Pt-A/10_050 et pour une moindre part Pt-A/05_050 et Pt-A/10_300, tous les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone ont des charges massiques en platine proches. Dans le cas de Pt-A/10_050 et Pt-A/05_050, nous supposons que la charge en platine est plus faible en raison de la texture du support carboné. A/10_050 et A/05_050 contiennent de petits mésopores (Figure 49) et une importante proportion de micropores (respectivement 25 % et 12 % de la porosité totale, Tableau 9). Or Spieker et al. estiment que les complexes hydratés de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (sels de platine) s'adsorbent avec une densité d'environ un complexe par nm^2 (pour un encombrement maximal) [205]. Les sels de platine pourraient donc avoir des difficultés à pénétrer dans la microporosité des aérogels A/10_050 et A/05_050. La surface de carbone disponible pour le dépôt de platine est donc plus faible et la quantité de platine déposée est moins importante.

Dans le cas de Pt-A/10_300, nous avons associé cette charge en platine relativement faible, non pas à un effet de texture, car les pores sont très larges, mais à la valeur de surface spécifique, relativement plus faible et donc limitant le nombre de sites d'accrochage des sels de platine.

Il semblerait que pour insérer plus de 30 % de platine ($\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{C})$) il soit nécessaire d'avoir une taille moyenne de pore supérieure à 20 nm avec une surface spécifique suffisante permettant de maximiser le nombre de sites d'accrochage des sels de platine. Des études tomographiques de ces échantillons sont en cours afin de déterminer à quels endroits de la porosité le platine s'est déposé.

Il est possible que l'état de surface soit également légèrement impliqué. Les matériaux sont issus des mêmes précurseurs, pyrolysés à la même température conduisant à la même chimie de surface des matériaux bruts de synthèse. Cependant, ces carbones s'oxydent à l'air d'autant plus que la surface est développée, ce qui est susceptible d'agir légèrement sur les propriétés d'adsorption du sel platiné [206].

Electrocatalyseur	Pt/(Pt+C) (%) ± 0.5	S_{Pt-CO} (m^2/g_{Pt}) $\pm 5 \%$	S_{Pt-H} (m^2/g_{Pt}) $\pm 5 \%$	b (mV/dec) $\pm 5 \%$	$i_m @ 0.9 V$ vs. ENH (A/gPt) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ vs. ENH ($\mu A/cm_{Pt}^2$) $\pm 10 \%$
TEC10E40E	36	159	135	-70	9	5
Pt-A/10_050	22	109	66	-82 (-71) ²	5	5
Pt-A/05_050	25	70	49	-65	5	7
Pt-A/20_200	33	19	11	-63	1	6
Pt-A/10_200	31	44	24	-68	2	4
Pt-A/05_200	31	41	22	-72	2	4
Pt-A/10_300	26	67	46	-63	4	6
Pt-A/05_300	33	32	22	-66	3	9

Tableau 11: Caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs obtenues sur électrode à disque tournant (H_2SO_4 1 M, 25 °C). Pt/(Pt+C) : charge massique de platine sur l'électrocatalyseur, S_{Pt-CO} : surface active de platine mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors de l'expérience dite de CO stripping (1^{er} cycle), S_{Pt-H} : surface active de platine mesurée sur le pic de désorption de l'hydrogène lors de l'expérience dite de CO stripping (2^e cycle), b : pente de Tafel, i_m : activité catalytique massique à 0.9 V vs. ENH, i_s : activité catalytique spécifique à 0.9 V vs. ENH

La surface de platine actif a été mesurée par CO stripping. Deux valeurs de surface de platine actif sont présentées dans le Tableau 11 : celle calculée à partir du pic de désorption de l'hydrogène lors du CO stripping et celle calculée à partir du pic d'oxydation du CO. En théorie, ces deux valeurs devraient être égales. Ce n'est pas le cas ici (même pour l'échantillon commercial), S_{Pt-CO} est toujours supérieure à S_{Pt-H} . Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de petites particules de platine (diamètre inférieur à 3 nm) [207] ou d'impuretés [208]. Etant donnés les clichés obtenus au microscope électronique en transmission (Figure 52 et Figure 53), l'hypothèse des petites particules de platine est valable pour l'électrocatalyseur commercial mais vraisemblablement pas suffisante pour nos échantillons. Nous supposons donc que notre méthode de dépôt de platine génère la présence d'impuretés à la surface de l'électrocatalyseur. Or, le monoxyde de carbone s'adsorbe beaucoup plus fortement que l'hydrogène et peut même déplacer certaines impuretés [192]

² Valeur obtenue après correction des pertes par diffusion dans la couche active

(qui peuvent ensuite s'adsorber à nouveau) contrairement à l'hydrogène adsorbé. Par conséquent, la surface de platine mesurée à partir du pic d'adsorption du CO est plus élevée que celle mesurée à partir du pic de désorption de l'hydrogène. Cette hypothèse est renforcée par le fait que plusieurs CO strippings ont été nécessaires pour révéler toute la surface de platine actif sur nos électrocatalyseurs mais aussi sur l'électrocatalyseur commercial. Dans le cas des électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone nous supposons que le platine est partiellement recouvert de chlore (Cl^- adsorbé sur le platine) issu du précurseur de platine (H_2PtCl_6) qui n'a pas été totalement éliminé [209-211]. Il pourrait également s'agir d'impuretés organiques provenant du na[®] et dont la nature exacte n'est pas encore connue [211].

Excepté Pt-A/10_050, la texture du support carboné ne semble pas avoir d'impact significatif sur l'activité catalytique de l'électrocatalyseur résultant si nous nous basons sur les valeurs de la pente de Tafel. Cela a déjà été noté par Marie et al. [212] C'est un résultat important puisque cela signifie que les éventuelles différences de performances constatées en AME pourront uniquement provenir des différences structurales au niveau de la couche catalytique.

En ce qui concerne Pt-A/10_050, sa pente de Tafel est probablement plus élevée que pour les autres échantillons car des problèmes de diffusion existent en raison de la taille des grains de carbone de cet électrocatalyseur (cf. III.4.1, Figure 55). En effet, la méthode utilisée pour déterminer les pentes de Tafel (méthode de Levich [193], II.3.1.4.2) est basée sur l'utilisation de densités de courant $i_{k,\text{exp}}$ corrigées de la diffusion en solution tel que :

$$i_{k,\text{exp}} = \frac{|i \cdot i_l|}{i_l - i} \quad \text{avec } i_l, \text{ la densité de courant limite mesurée}$$

Or, si les grains de carbone de l'électrocatalyseur sont trop gros, la diffusion dans la couche active peut également être gênée. Il est donc nécessaire de corriger également les densités de courant des pertes par diffusion dans la couche active en utilisant le modèle suivant [213],[214]:

$$i_{k,\text{exp}} = (nFD_{\text{O}_2}C_{\text{O}_2}/L) \cdot (U_L \cdot i_{k,\text{calc}})^{1/2} \cdot \tanh((U_L \cdot i_{k,\text{calc}})^{1/2})$$

avec $i_{k,\text{exp}}$ la densité de courant géométrique expérimentale déterminée par la méthode de Levich ($A/m_{\text{géométrique}}^2$)

$i_{k,calc}$ la « vraie » densité de courant corrigée de la diffusion de l'oxygène dans la solution et dans la couche active ($A/m_{g\acute{e}om\acute{e}trique}^2$)

L l'épaisseur de la couche active (m)

n le nombre d'électrons échangés pour la réaction (4 pour la réaction de réduction de l'oxygène)

F la constant de Faraday (96485 C/mol)

D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution de H_2SO_4 1 M

($D_{O_2} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)

C_{O_2} la solubilité de l'oxygène dans la solution de H_2SO_4 1 M ($C_{O_2} = 1 \text{ mol/m}^3$)

$U_L = L/(nFD_{O_2}C_{O_2})$

Après cette deuxième correction, la « vraie » pente de Tafel peut être obtenue en traçant $E=f(\log(|i_{k,calc}|))$. En considérant que pour Pt-A/10_050, la couche active testée sur électrode à disque tournant avait une épaisseur de 10 μm (ce qui est plausible au vu de la taille des grains visible sur la Figure 55), une pente de Tafel de -71 mV/dec est obtenue. Par conséquent, même pour Pt-A/10_050, la texture du support carboné n'influence pas l'activité catalytique de l'électrocatalyseur.

III.4. Caractérisation des couches catalytiques résultantes

Pour évaluer l'intrusion du nafion[®] dans la porosité de l'électrocatalyseur, des couches catalytiques ont été réalisées en utilisant le protocole décrit au chapitre II (II.1.3.3). L'encre catalytique a été déposée sur du kapton[®] et l'ensemble pressé suivant le protocole de pressage des AME (II.1.3.4). Ces couches catalytiques ont ensuite été analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par adsorption d'azote. Par souci de simplicité, les couches catalytiques sont référencées par rapport à l'électrocatalyseur utilisé, c'est-à-dire sous la forme Pt-A/(%sol)_(R/C).

III.4.1. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Il est possible d'observer deux familles très distinctes :

- Les couches catalytiques réalisées à partir de Pt-A/05_200, Pt-A/10_300, Pt-A/05_300 (qui contiennent le plus de macropores) dont la Figure 54 est un cliché représentatif. Ces couches catalytiques sont très homogènes mais craquelées et les micromonolithes de carbone ne sont pas visibles.
- Les couches catalytiques réalisées à partir des autres (Pt-A/10_050, Pt-A/05_050, Pt-A/20_200 et Pt-A/10_200) ne sont pas homogènes (Figure 55 et Figure 56). Toutefois nous observons une différence entre la Figure 55 et la Figure 56 : les micromonolithes de Pt-A/10_050 (Figure 55) semblent plus gros et avec des arêtes plus aiguisées que ceux de Pt-A/10_200 (Figure 56). Nous supposons que cela provient de la phase de broyage de l'aérogel de carbone : A/10_050 a été moins bien broyé en raison de sa densité élevée (Tableau 9). Sur la Figure 55, les micromonolithes de carbone semblent recouverts d'un film (flèches) qui lisse les irrégularités de la couche catalytique. Nous supposons que ce film est du nafion®.

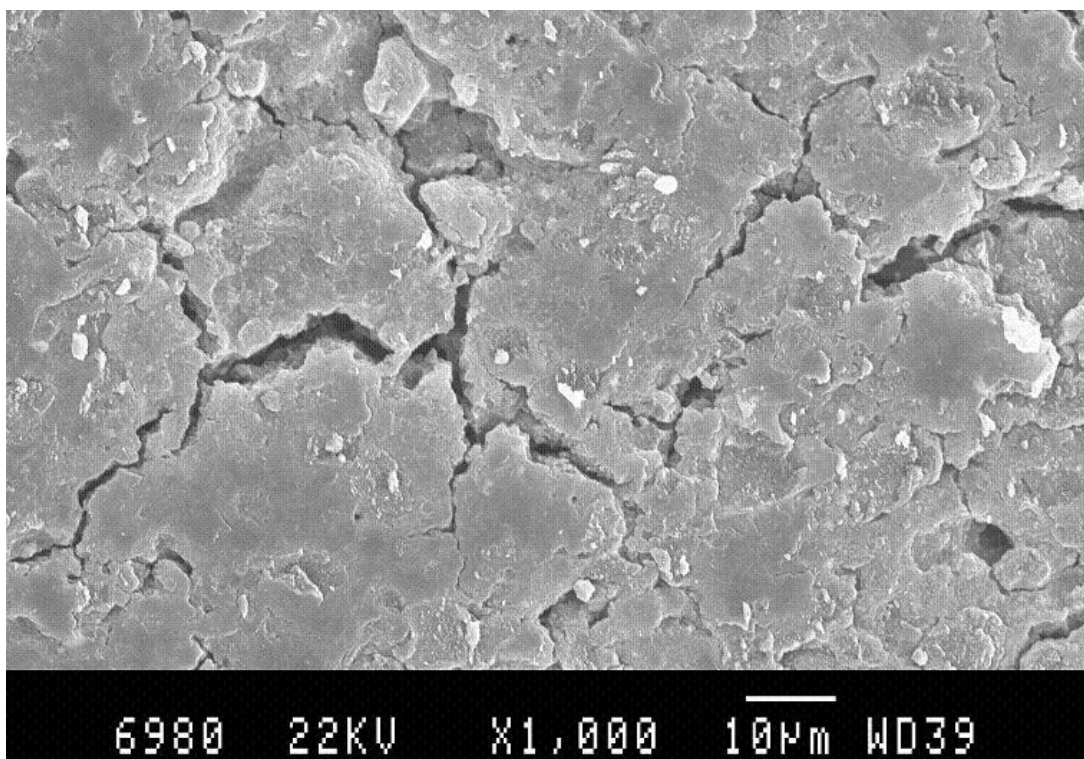


Figure 54: Cliché obtenu par MEB de la couche catalytique réalisée à partir de Pt-A/05_200

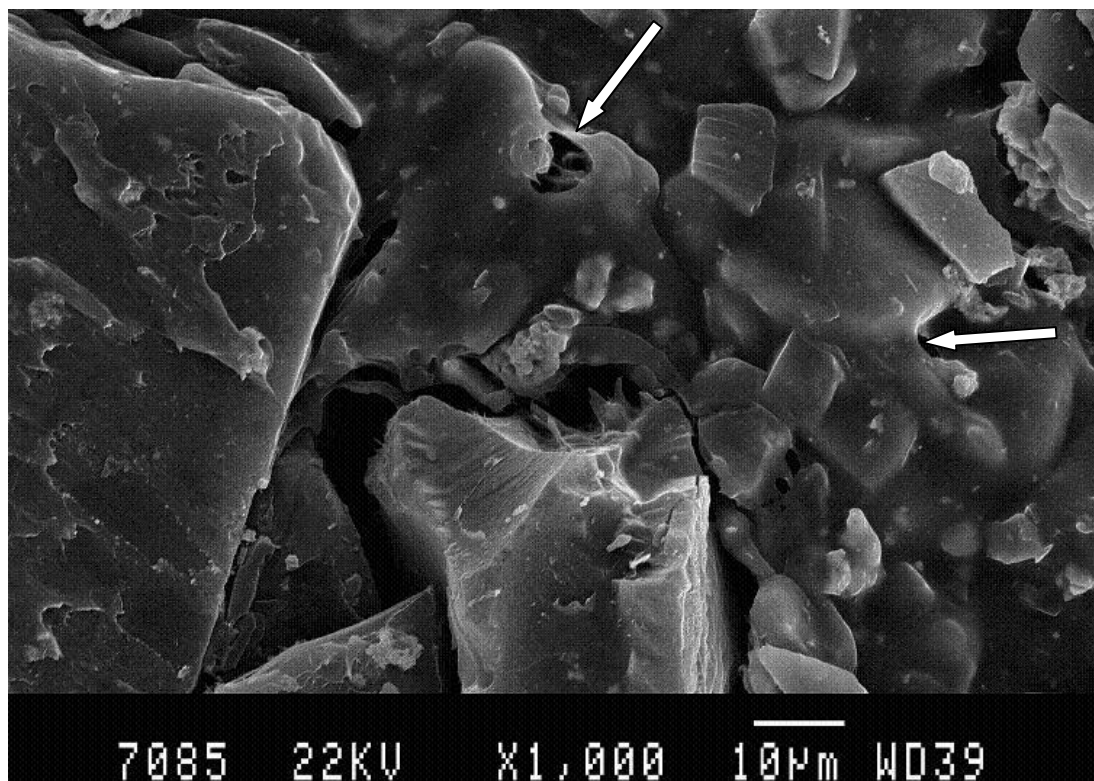


Figure 55: Cliché obtenu par MEB de la couche catalytique réalisée à partir de Pt-A/10_050

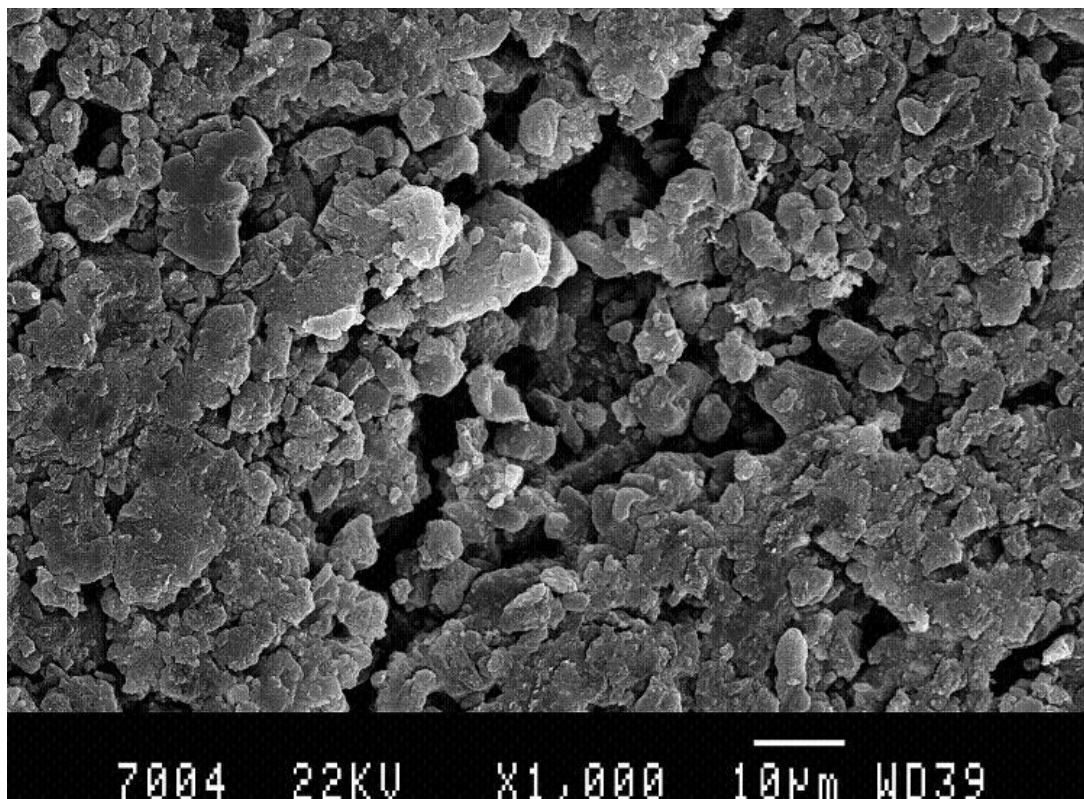


Figure 56: Cliché obtenu par MEB de la couche catalytique réalisée à partir de Pt-A/10_200

III.4.2. Caractéristiques texturales des couches catalytiques

Pour connaître la porosité existant réellement dans la couche catalytique, nous avons effectué des mesures d'adsorption d'azote sur des couches catalytiques préparées avec le ratio massique Nafion[®]/Carbone utilisé dans cette étude (N/C=1). Les résultats de cette caractérisation sont donnés dans le Tableau 12.

Electrocatalyseur	S_{BET} (m ² /g) ± 5	V_{Dub} (cm ³ /g) ± 0.01	V_p (cm ³ /g) ± 0.05	Présence de macropores
Pt-A/10_050	358	0.17	0.63	non
Pt-A/05_050	497	0.22	1.43	non
Pt-A/20_200	327	0.13	0.99	oui
Pt-A/10_200	425	0.18	1.57	oui
Pt-A/05_200	324	0.14	1.51	oui
Pt-A/10_300	161	0.07	0.80	oui
Pt-A/05_300	141	0.06	0.74	oui

Tableau 12: Caractéristiques texturales des couches catalytiques. S_{BET} : surface spécifique mesurée par BET ; V_{Dub} : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ; V_p : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation

Les couches catalytiques issues d'aérogels de carbone macroporeux contiennent des macropores. Par conséquent les valeurs de volume poreux (V_p) obtenues à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ne sont pas significatives car elles représentent uniquement les volumes mésoporeux.

Pour tous les échantillons, nous constatons une diminution de la surface spécifique. La Figure 57 présente le pic de la distribution de taille de pores des différentes couches catalytiques. Nous observons un décalage de ce pic vers des pores plus petits entre la couche catalytique (Figure 57) et l'aérogel de carbone brut (Figure 51). Ces deux résultats indiquent que le nafion[®] a bien pénétré à l'intérieur de la porosité. Par ailleurs, pour toutes les couches catalytiques macroporeuses, le pic de la distribution est situé aux alentours de 20 nm, ce qui semble indiquer qu'il existe une limite de taille de pores (située autour de cette valeur) à partir de laquelle le nafion[®] pénètre plus difficilement dans les pores. Ce résultat est confirmé

par les valeurs obtenues pour les couches catalytiques mésoporeuses (R/C=50) dont le pic de la distribution n'a quasiment pas varié.

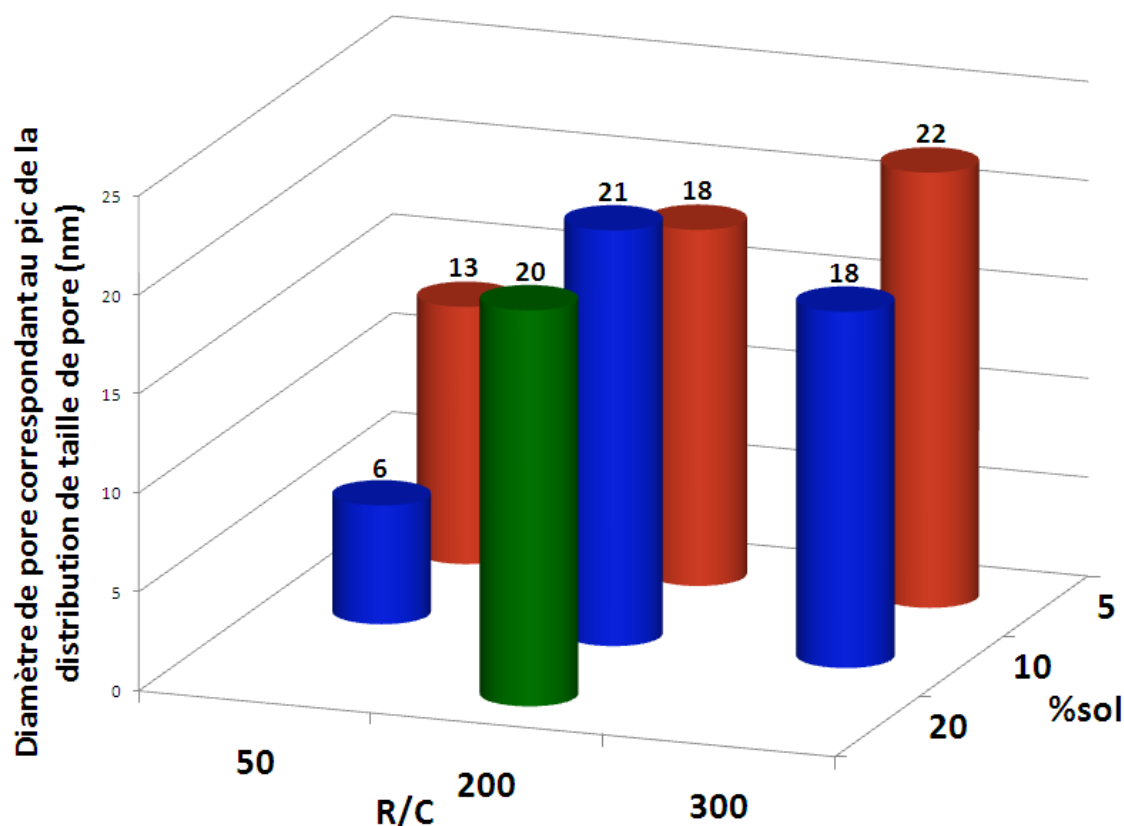


Figure 57: Visualisation 3D des pics de distribution de taille de pore des couches catalytiques en fonction du %sol et de R/C (mesures réalisées par adsorption d'azote)

Le volume de micropores (V_{Dub}) a diminué dans toutes les couches catalytiques par rapport à l'aérogel de carbone. Cette diminution de volume microporeux dans les mêmes proportions que celle de la surface spécifique semble indiquer que la surface perdue correspond à celle des micropores et donc que le nafion[®] bouche l'accès aux micropores. Par ailleurs, la perte de surface spécifique est plus importante (65 % contre 20 % environ) pour les aérogels de carbone avec de grands pores (A/05_300 et A/10_300) que pour ceux avec de plus petits pores (A/05_050 et A/10_050). Cela signifie que pour ces aérogels de carbone avec de grands pores, le nafion[®] a atteint un plus grand nombre de micropores, c'est à dire qu'il s'est introduit plus profondément dans la porosité et en plus grande quantité.

En outre, le décalage du pic de la distribution de taille de pores vers des valeurs relativement proches (environ 20 nm) indique que le nafion[®] a pénétré dans les macropores et dans les grands mésopores.

Les couches catalytiques issues de A/10_200 et A/05_050 ont des textures proches (surface spécifique, volume microporeux, volume poreux) et seule la présence de macropores les différencie. Nous retrouvons également des similitudes de textures (hors volume poreux) entre les couches catalytiques issues de A/05_200 et A/20_200. Ces similitudes de textures serviront à discriminer les résultats en pile en fonction des différences restantes : présence de macropore, importance du volume poreux...

En conclusion, le nafion[®] pénètre dans la texture du carbone de façon différente (en épaisseur et en répartition) en fonction de la taille des pores. Le diamètre limite des pores permettant la pénétration du nafion[®] est situé aux alentours de 20 nm mais il est probable que cette valeur dépende de la nature des oligomères du nafion[®] et du solvant considérés.

III.5. Tests en pile

III.5.1. Préparation des Assemblages Membrane Electrodes (AME)

Les différents électrocatalyseurs ont été utilisés pour préparer une encre catalytique avec un ratio massique nafion[®]/carbone égal à 1 (cf. chapitre II). Des couches catalytiques cathodiques ont ensuite été fabriquées à partir de ces encres catalytiques et assemblées avec une membrane nafion[®] N112, la couche de diffusion cathodique, une anode commerciale (1 mg_{Pt}/cm², 0.6 mg/cm² de nafion[®], cf. II.1.3.4) et deux joints pour obtenir des AME ayant une surface de 50 cm². Ces différents AME ont ensuite été testés sur le banc monocellule du laboratoire avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode. Les AME réalisés avec les différentes textures d'aérogels de carbone sont référencées de la manière suivante : AME-A/(%sol)_(R/C). L'AME réalisé avec l'électrocatalyseur commercial est appelé AME-TEC10E40E. La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est présentée dans le Tableau 13. La charge en platine dans ces couches catalytiques est relativement proche d'un AME à l'autre, ce qui facilitera l'analyse des performances.

AME	Pt/(Pt+C) (%m) ± 0.5	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion® (mg/cm ²) ± 0.02
AME-TEC10E40E	36	0.52	0.94	0.94
AME-A/10_050	22	0.43	1.54	1.54
AME-A/05_050	25	0.44	1.32	1.32
AME-A/20_200	33	0.51	1.04	1.04
AME-A/10_200	31	0.49	1.10	1.10
AME-A/05_200	31	0.49	1.10	1.10
AME-A/10_300	26	0.56	1.61	1.61
AME-A/05_300	33	0.52	1.07	1.07

Tableau 13: Composition de la couche catalytique cathodique des différents AME

A la vue des résultats obtenus sur électrode tournante (III.3.2), nous pouvons considérer que les écarts de performances obtenus sont dus aux différences de texture des couches catalytiques cathodiques obtenues à partir d'aérogels de carbone de textures différentes.

III.5.2. Caractérisation des AME

Dans cette partie, nous allons étudier les courbes de polarisation puis les caractéristiques électrochimiques des différents AME. La Figure 58 regroupe les courbes de polarisation obtenues avec les différents AME. Les écarts de performances obtenus montrent que la texture du support carboné joue un rôle prépondérant dans les performances en AME. En ajustant la texture de l'aérogel de carbone (%sol=5 et R/C=200), des performances très proches de l'AME réalisé avec un électrocatalyseur commercial (AME-TEC10E40E) en suivant nos protocoles de synthèse sont obtenues. Par ailleurs, en comparant ces courbes de polarisation en fonction de l'activité massique de platine (Figure 59) et non plus en fonction de la densité de courant (Figure 58), l'écart de performances entre AME-A/05_200 et AME-TEC10E40E est réduit.

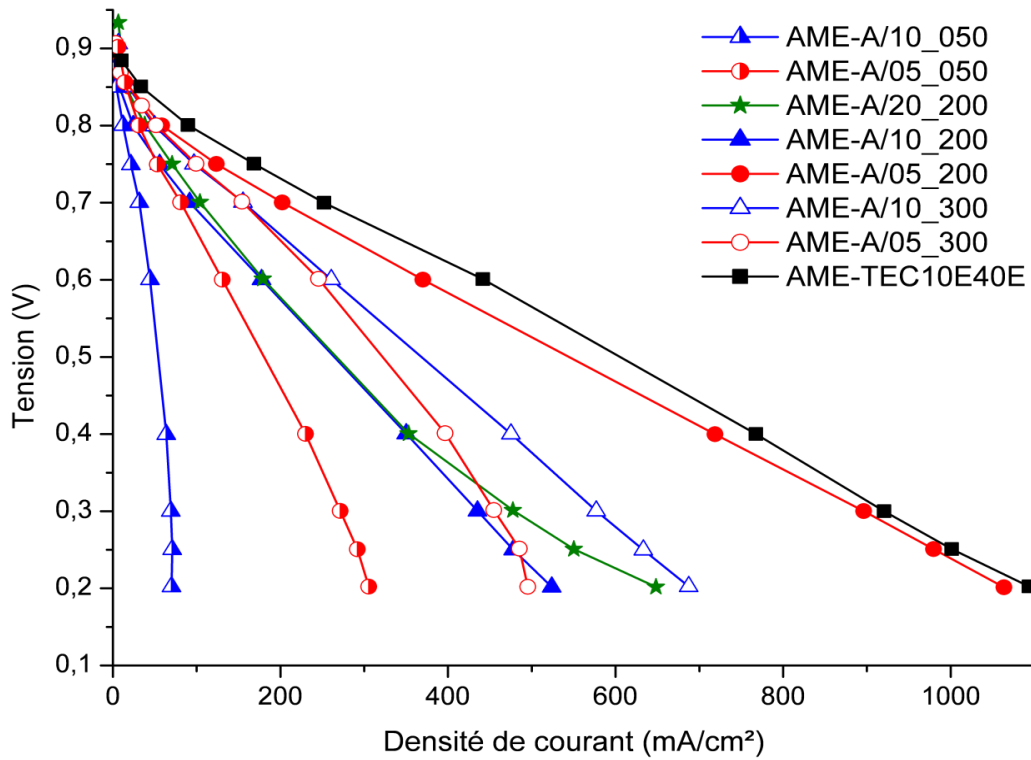


Figure 58: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode} = HR_{cathode} = 100 %)

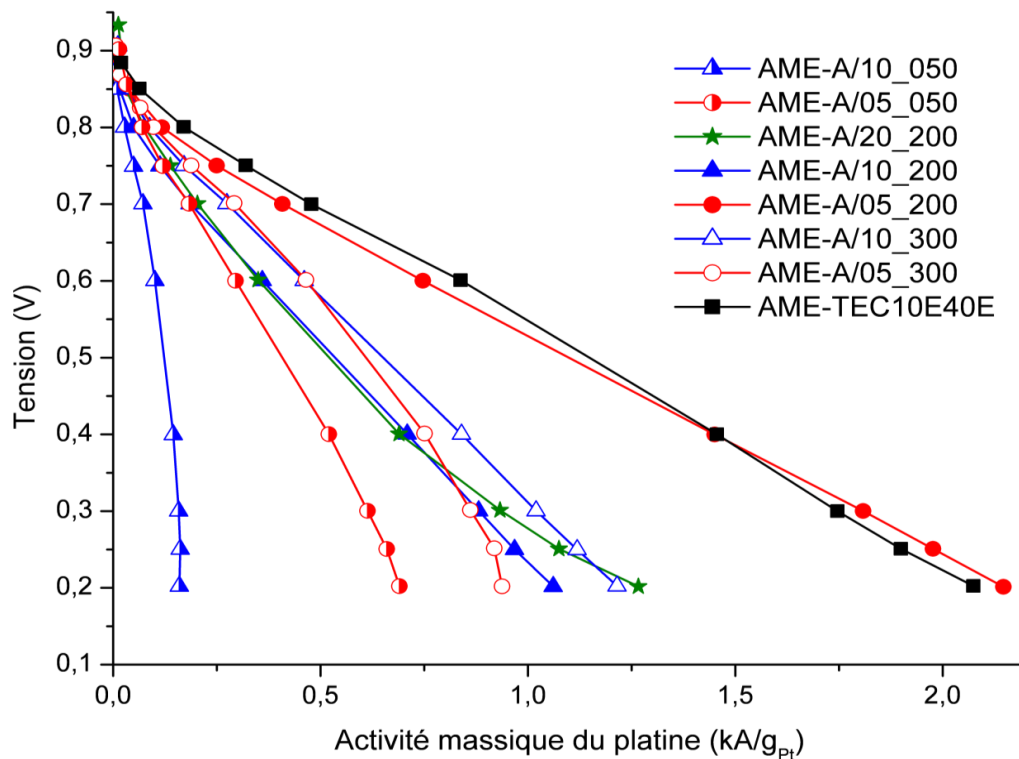


Figure 59: Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode} = HR_{cathode} = 100 %)

Les AME réalisés avec des aérogels de carbone contenant uniquement des petits mésopores (AME-A/05_050 et AME-A/10_050) présentent les plus mauvaises performances en raison de la petite taille de leurs pores, les performances diminuant avec la taille des pores : l'étroitesse des pores initiaux et restant après imprégnation du nafion[®] limite la diffusion des gaz et la couche catalytique doit être très rapidement gorgée d'eau. L'importance de ces phénomènes est visible sur les pertes diffusives (Figure 67).

A contrario, les performances augmentent progressivement à mesure que la taille des pores augmente : AME-A/05_200 a de meilleures performances que AME-A/10_200, qui sont elles-mêmes meilleures que celles de AME-A/20_200. Ces résultats laissent supposer qu'avec des pores plus grands dans le support carboné, la diffusion des gaz et l'évacuation de l'eau sont facilitées. Toutefois l'augmentation continue de la taille des pores ne conduit pas à une amélioration continue des performances. En effet, A/05_300 et A/10_300 ont les plus grands pores parmi les différents aérogels de carbone testés (Figure 49) et pourtant AME-A/05_300 et AME-A/10_300 ne présentent pas les meilleures performances. Ce phénomène a déjà été constaté par Marie et al. [42] : quand l'aérogel de carbone est constitué de grands pores, le nafion[®] s'introduit plus profondément et en plus grande épaisseur dans la porosité de l'aérogel de carbone, ce qui diminue d'autant le volume poreux de la couche catalytique (Tableau 12). De plus, le nafion[®] gonfle avec l'humidité, ce qui affecte d'autant plus les pertes diffusives pour AME-A/05_300 et AME-A/10_300.

Si nous considérons les performances du meilleur AME à base d'aérogel de carbone (AME-A/05_200), le support carboné doit avoir un volume de vide et une surface spécifique importants ainsi qu'un bon équilibre entre le volume de mésopores et le volume de macropores. Les micropores n'ont aucune utilité dans cette application.

Les AME ont été caractérisés sur le banc monocellule en suivant les protocoles décrits au chapitre II. Ces caractéristiques électrochimiques sont présentées dans le Tableau 14.

Comme sur électrode à disque tournant, nous notons un important écart au niveau de la surface de platine actif en AME entre les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone et l'électrocatalyseur commercial (Tableau 11). Cela s'explique en partie par la différence de taille et de répartition des particules de platine (Figure 52). Sur nos électrocatalyseurs les particules de platine sont mal réparties et relativement grosses, ce qui explique la perte importante de surface de platine actif.

AME-A/05_050 et AME-A/10_050 présentent des résultats étonnants en ce qui concerne leur surface de platine actif. En effet, alors que ces deux AME ont de mauvaises performances (Figure 58), leur surface de platine actif est relativement élevée (respectivement $32.3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ et $27.2 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$). Une analyse par tomographie des clichés pris au MET de ces échantillons a montré que le platine était bien réparti dans l'échantillon. Cette importante surface de platine actif n'est donc pas due à un accès plus facile aux particules de Pt lié à sa position à l'extérieur de la porosité. En fait, lors de la mesure de la surface de platine actif par voltamétrie cyclique, les gaz sont humidifiés à 100 % et la conduction des protons peut se faire dans l'eau. De plus, le courant est faible, ce qui permet la détection de tout le platine. Au contraire, lorsque la pile fonctionne, le courant est beaucoup plus élevé et une partie du platine n'est pas utilisable car celui-ci est situé dans des pores trop étroits pour être accessible aux réactifs.

AME	S_{Pt} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) $\pm 10 \%$	C_{dl} ($\text{F}/\text{g}_\text{C}$) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 0.5	$i_{\text{crossover}}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 \text{ V}$ (A/gPt) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 \text{ V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$) $\pm 10 \%$
AME-TEC10E40E	62.6	113	-86	0.18	0.8	1.8	19	30
AME-A/10_050	27.2	79	-124	0.22	11.5	3.4	0.3	1
AME-A/05_050	32.3	111	-137	0.29	2.9	1.7	13	42
AME-A/20_200	17.0	36	-105	0.25	1.5	1.9	9	55
AME-A/10_200	16.8	87	-116	0.31	1.8	1.7	4	24
AME-A/05_200	26.9	124	-87	0.21	0.9	2.0	9	35
AME-A/10_300	30.7	124	-96	0.22	1.4	2.5	8	26
AME-A/05_300	16.7	170	-79	0.26	2.6	1.9	7	43

Tableau 14: Caractérisation électrochimique des AME sur le banc monocellule. S_{Pt} : surface de platine actif à la cathode mesurée par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{\text{crossover}}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 \text{ V}$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 \text{ V}$: activité catalytique spécifique à 0.9 V

AME-A/10_200, AME-A/20_200 et AME-A/05_300 présentent une relativement faible surface de platine actif en comparaison avec les autres AME. Dans le cas de AME-A/10_200 et AME-A/20_200, cela pourrait être dû à la structure du nafion[®], que sa géométrie empêcherait de pénétrer correctement dans les pores et d'atteindre toutes les particules de

platine. En effet, il a été montré que le nafion[®] pouvait être considéré comme un polyélectrolyte formé d'agrégats de polymères en forme de tige [215],[216]. Le diamètre de ces tiges est estimé à 3-5 nm en fonction du solvant utilisé (Figure 60) [217]. Ces agrégats sont organisés en paquets de tiges relativement orientés (Figure 61) avec une taille de l'ordre de 50 à 100 nm en fonction de la teneur en eau [217]. La Figure 62 montre le gonflement nanoscopique qui s'opère entre les agrégats en fonction de la teneur en eau du nafion[®].

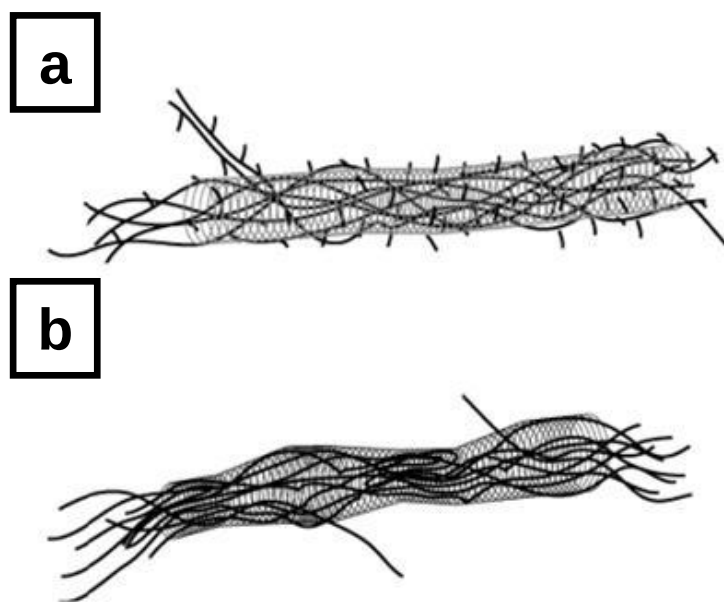


Figure 60: Schématisation des agrégats de nafion[®] en solution : (a) schéma d'un agrégat de polymère étiré représenté sous la forme d'une tige, les groupes sulfonés étant situés à l'extérieur du cylindre, (b) schéma d'un agrégat de polymère étiré, représenté à partir des observations faites au microscope, montrant une oscillation de l'arrangement des chaînes de polymères alignées, certaines chaînes étant orientées à l'extérieur du cylindre. Sur les deux figures la spirale grise permet de visualiser en 3D la variation du diamètre moyen le long de l'agrégat, qui est soit constant sur le schéma (a) soit variable sur le schéma (b) [217]



Figure 61: Schématisation de la membrane nafion[®] sous la forme de paquets de tiges, la position et l'orientation de ces paquets de tiges est variable, leur taille est évaluée à 50- 100 nm en fonction de la teneur en eau [217]



Figure 62: Schématisation du gonflement nanoscopique entre trois agrégats et à l'intérieur d'un paquet de tiges sur une large gamme de teneur en eau, d'une membrane quasi sèche jusqu'à une solution diluée [217]

Il est toutefois nécessaire de considérer ces données comme des ordres de grandeur. En effet, d'autres études ont été menées sur l'influence du taux de nafion® [56] et elles semblent montrer que le nafion® pénètre certes préférentiellement dans les macropores mais qu'il s'introduit aussi dans les mésopores en moindre quantité (Figure 63). Sur la Figure 63, lorsque le taux de nafion® augmente de 10 %m à 30 %m (pourcentage massique de nafion® sec par rapport à la masse totale de carbone, platine et nafion® sec), la proportion de mésopores et de macropores diminuent, révélant la pénétration dans ces pores. Lorsque le taux de nafion® augmente de 30 %m à 50 %m, le nafion® pénètre uniquement dans les macropores : les mésopores sont pleins ou devenus trop petits. Ces résultats, bien qu'obtenus à des pourcentages de nafion® différents des nôtres, sont confortés par les résultats de l'adsorption d'azote menée sur nos couches catalytiques (III.4.2, Figure 57) qui permet d'élargir l'étude vers la gamme de pores plus petits : le nafion® pénètre dans les mésopores et les macropores.

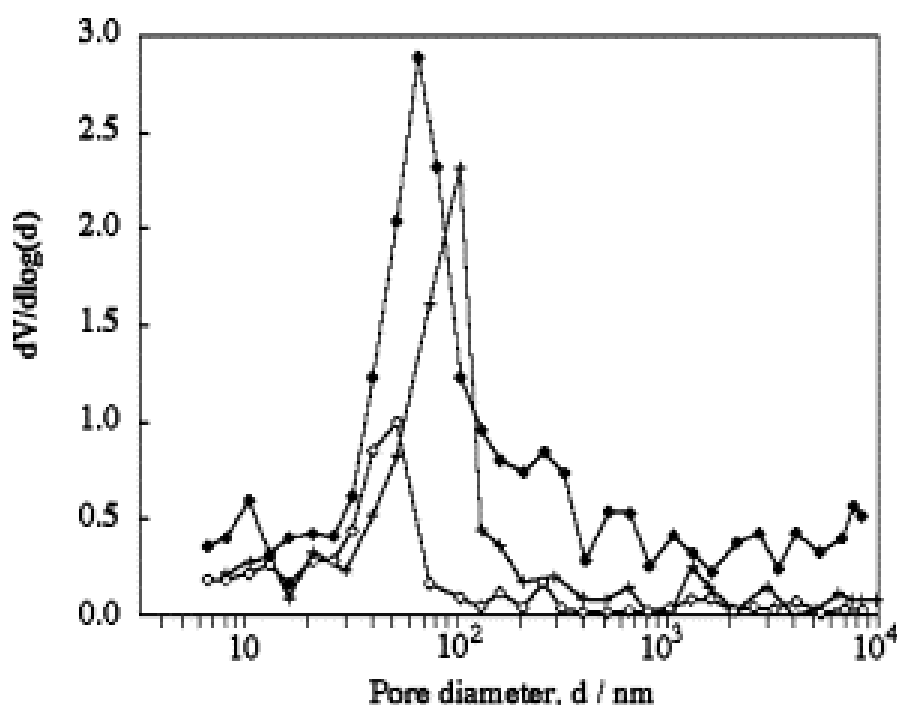


Figure 63: Distribution de taille de pores de la couche catalytique cathodique obtenue par porosimétrie mercure pour différentes charges en nafion® : (●) 10 %m, (+) 30 %m et (○) 50 %m [56]

En outre, La concentration en nafion® (pourcentage massique de nafion® dans l'eau de 0.3 %m) dans l'encre catalytique a été choisie afin de permettre au nafion® de pénétrer le plus possible dans la porosité des aérogels de carbone. Ce choix a été fait à partir d'une étude de

Lee et al. [176] qui a montré que dans un domaine de concentration en nafion[®] intermédiaire (entre 0.1 %m et 0.5 %m) les chaînes de polymères sont les plus dispersées (i.e. les moins agglomérées). Cette étude a été réalisée avec un mélange eau-méthanol comme solvant et il a été supposé que le domaine de concentration était identique pour l'eau pure [7].

A/10_200 et A/20_200 présentent une proportion plus faible de macropores que les autres aérogels de carbone (Figure 50). En fonction de l'orientation et de la taille des paquets de tiges contenus dans le nafion[®], le platine présent dans les plus petits pores de ces aérogels pourrait ne pas être mouillé par le nafion[®], ce qui explique la plus faible surface de platine actif dans AME- A/10_200 et AME-A/20_200.

A mesure que la taille des pores augmente, le nafion[®] peut mouiller une plus grande quantité de platine, ce qui augmente la surface de platine actif (cf. AME-A/05_200 et AME-A/10_300). Cependant, comme nous l'avons vu précédemment (III.5.2), il semble exister une taille de pores à partir de laquelle cette intrusion de nafion[®] n'est plus bénéfique puisque la couche de nafion[®] devient trop épaisse. Dans ce cas, certaines particules de platine sont utilisables (car en triple contact) mais pas accessibles aux réactifs, ce qui diminue la surface de platine actif.

Cela semble être le cas de AME-A/05_300. Cette hypothèse est renforcée par la valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) de AME-A/05_300 (Tableau 14, Figure 64). La capacité de la double couche (qui peut inclure de la pseudo capacité) apparaît lorsque le nafion[®] est en contact avec le support carboné. AME-A/05_300 présente la plus grande capacité de double couche, ce qui indique donc que dans cet AME une plus grande surface de carbone est recouverte de nafion[®]. La Figure 64 montre la capacité de la double couche en fonction du pourcentage de solide en solution (%sol) et du ratio R/C. Pour chaque valeur de R/C, la capacité de la double couche augmente lorsque %sol diminue, c'est à dire lorsque la taille des pores augmente et que la distribution de taille de pores s'élargit. Ce phénomène indique une intrusion plus profonde du nafion[®] dans la porosité lorsque les pores sont plus larges. Ce résultat est conforté par l'adsorption d'azote réalisée sur nos couches catalytiques (III.4.2, Figure 57).

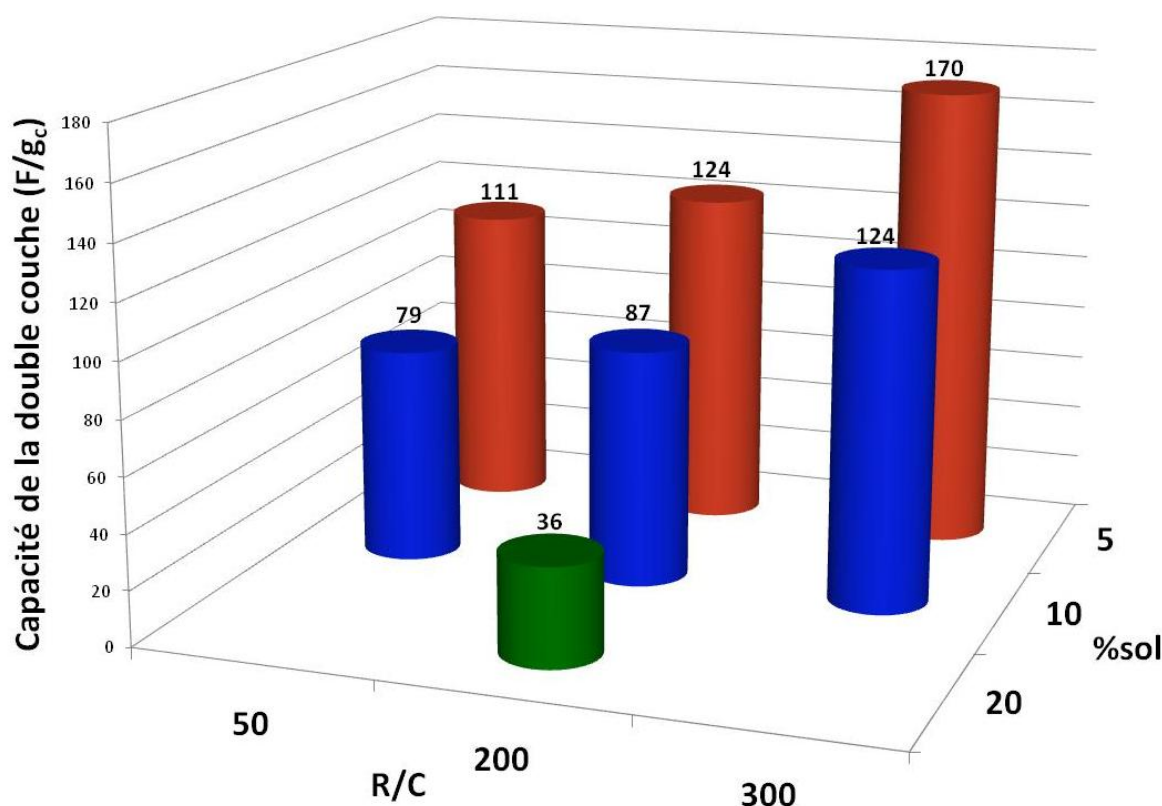


Figure 64: Capacité de la double couche à la cathode, obtenue en AME, en fonction du %sol et de R/C

Les pentes de Tafel en AME (Tableau 14) sont plus élevées (en valeur absolue) que sur électrode tournante (Tableau 11). Cela est dû au fait que dans un AME, l'électrolyte n'est plus liquide. La diffusion de l'oxygène est en effet favorisée d'un facteur 10 dans un électrolyte liquide par rapport à un électrolyte polymère comme le nafion® [126],[218],[125]. Par ailleurs, nos pentes de Tafel sont plus élevées (en valeur absolue) que celles habituellement issues de l'état de l'art (-70 mV/dec [27]) mais qui s'adressent à d'autres types de supports carbonés. En considérant les résultats d'autres études utilisant également des aérogels de carbone comme support de catalyseur dans des AME [42],[43],[41], nous constatons que nous obtenons des pentes de Tafel du même ordre de grandeur. Dans certains cas, les pentes de Tafel sont supérieures à -100 mV/dec et nous supposons que cela est dû au fait que même aux faibles densités de courant, les pertes diffusives ne sont pas négligeables [219]. Smirnova et al. ont proposé une autre explication à ce phénomène [41]: ils supposent que les pentes de Tafel élevées sont dues à un contact irrégulier entre la membrane et le catalyseur, ce qui provoque des gradients de courant locaux et des surtensions importantes. Il est possible que nous nous trouvions également dans ce cas. En effet, les AME ayant les pentes de Tafel les plus faibles (AME-A/05_200, AME-A/05_300 et AME-A/10_300, Tableau 14) semblent présenter une couche catalytique avec une surface relativement lisse

(Figure 54), ce qui permettrait un contact plus régulier avec la membrane. Au contraire, les autres AME présentent des pentes de Tafel supérieures à -100 mV/dec et des surfaces de couches catalytiques beaucoup plus accidentées (Figure 55 et Figure 56).

En termes d'activité catalytique du platine (Tableau 14), les électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone présentent une plus faible activité massique que l'échantillon commercial mais une activité surfacique équivalente voire supérieure. Ce phénomène peut être dû à un accès plus difficile de l'électrolyte aux particules de platine ou à la taille importante de ces particules sur nos échantillons. Excepté Pt-A/10_050 pour lequel les problèmes de diffusion sont encore plus sensibles en pile que sur électrode à disque tournant, tous les électrocatalyseurs (échantillon commercial compris) présentent une activité catalytique massique et surfacique supérieure en pile (Tableau 14) par rapport à celle mesurée sur électrode à disque tournant (Tableau 11). Cet écart peut s'expliquer en partie par le fait que les deux mesures sont réalisées à des températures différentes [27] (70 °C et 25 °C respectivement), à des pH différents et que les anions mis en jeu sont différents.

III.5.3. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME

Afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant lors du fonctionnement des AME, il est nécessaire de déterminer les différentes contributions aux pertes. Pour cela, nous avons utilisé la méthode développée par Gasteiger et al. [27] qui est détaillée au chapitre I (I.4.1). Nous supposons ici que les pertes à l'anode sont négligeables et nous considérons deux types de pertes : les pertes d'activation (η_{ORR}) liées à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et les pertes diffusives (η_{Diff}) liées à la diffusion des gaz dans l'électrode. Les pertes ohmiques (η_{Ohm}) liées de manière linéaire à la résistance de l'AME (Tableau 14) ne seront pas détaillées.

III.5.3.1. Pertes d'activation et résistance de polarisation

Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler qu'il est possible que pour certains AME, les pertes diffusives ne soient pas négligeables même aux faibles densités de courant [219]. Cela implique que la loi de Tafel n'est pas applicable et que les pertes d'activation calculées sont surestimées. Cela est vrai pour les AME pour lesquels la pente de Tafel a été évaluée (en valeur absolue) à plus de 100 mV/dec.

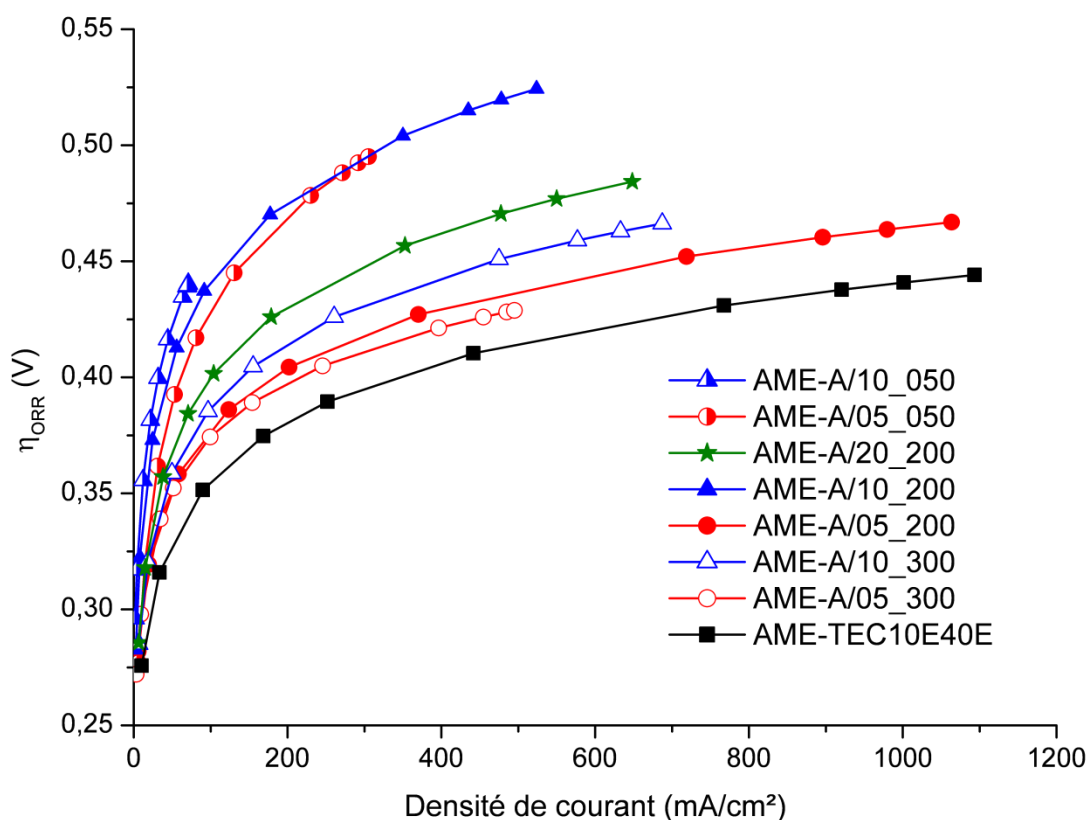


Figure 65: Pertes d'activation des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$ %)

Les AME dont le support carboné possède les plus grands pores (AME-A/05_200, AME-A/10_300 et AME-A/05_300) présentent les pertes d'activation (Figure 65) les moins importantes. Cela est probablement dû au fait que le nafion[®] recouvre une partie importante du carbone (valeur de la capacité de la double couche élevée) et qu'à densité de courant géométrique identique, la densité de courant locale (sur le Pt) est plus faible.

Les AME dont le support carboné possède les plus petits pores (AME-A/05_050 et AME-A/10_050) présentent d'importantes pertes d'activation alors que les électrocatalyseurs correspondants ont la même activité catalytique que les autres échantillons (III.3.2). Nous supposons que cette apparente contradiction est due à la texture du support carboné. En effet, étant donné l'étroitesse des pores de A/05_050 et A/10_050, les pertes diffusives ne sont pas négligeables aux faibles densités de courant en raison de la condensation capillaire de l'eau dans ces pores. Cela induit une erreur sur le calcul de la pente de Tafel et par conséquent sur les pertes d'activation. Cette hypothèse est renforcée par les valeurs de résistance de polarisation qui sont très élevées (Tableau 14).

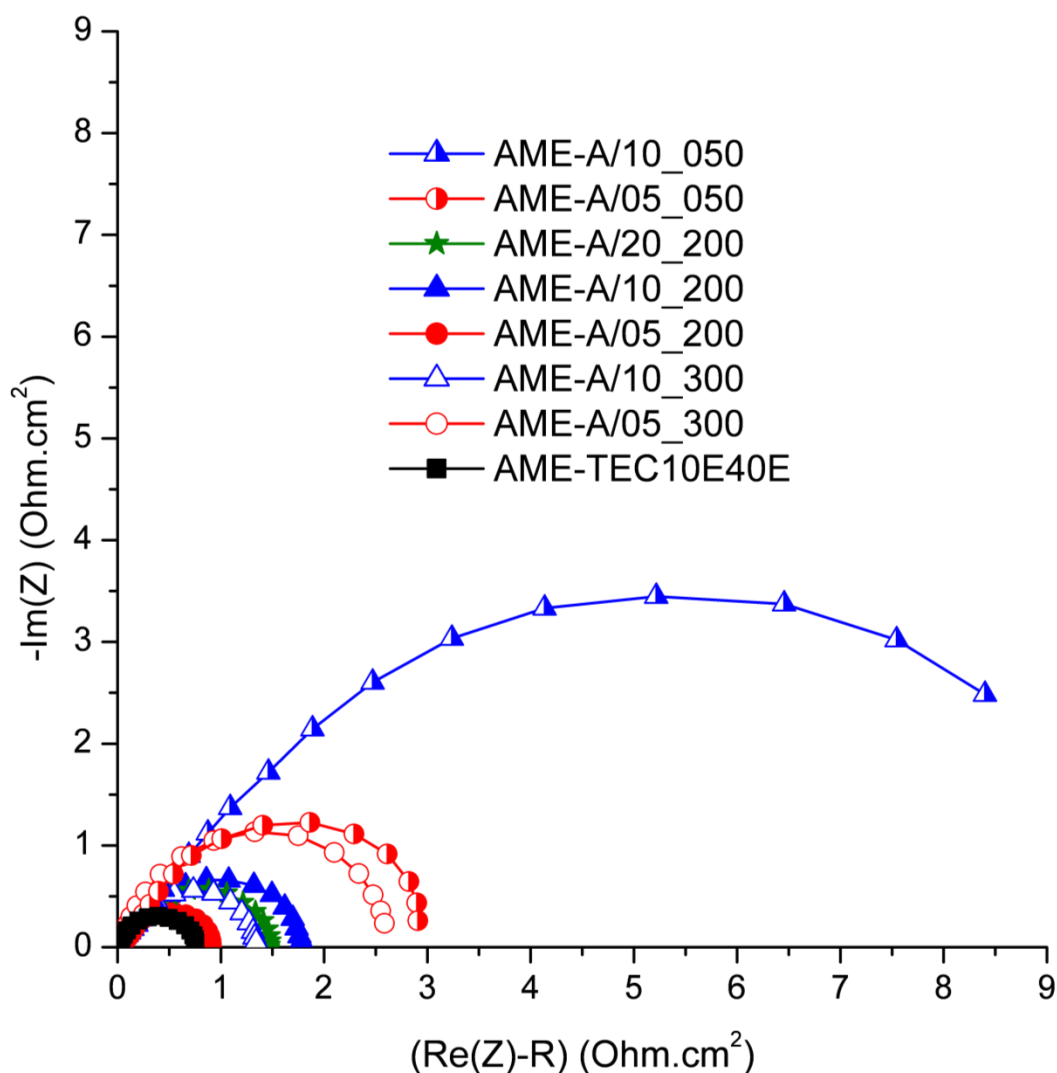


Figure 66: Spectroscopie d'impédance à 0.8 V (corrigée de la résistance de l'AME) des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et d'un électrocatalyseur commercial (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode} = HR_{cathode} = 100 %)

La Figure 66 présente les résultats de spectroscopie d'impédance obtenue à 0.8 V (faible surtension) et corrigée de la résistance de l'AME, i.e. la résistance de l'AME a été soustraite à la partie réelle de l'impédance. Quand la spectroscopie d'impédance est mesurée à faible surtension, la résistance au transfert de charge domine [195]. Les valeurs de résistance au transfert de charge de la réaction de réduction de l'oxygène (Tableau 14) correspondent au diamètre mesuré ou estimé (selon les cas) des demi-cercles. La Figure 66 explique en partie pourquoi AME-A/05_300 présente de mauvaises performances en dépit de ses faibles pertes d'activation. En effet, le diamètre des spectres suit une tendance inversement proportionnelle aux performances en AME. Or le diamètre du spectre

d'impédance de AME-A/05_300 est très important par rapport aux autres AME, ce qui signifie une résistance de polarisation plus élevée. Ce phénomène pourrait être dû à la meilleure pénétration du nafion® dans la porosité et donc à une épaisseur de nafion® trop importante. En ce qui concerne AME-A/05_050 et AME-A/10_050, la résistance de polarisation élevée est probablement due à l'engorgement des pores par l'eau.

III.5.3.2. Pertes diffusives

La Figure 67 présente les pertes diffusives des différents AME calculées à partir de la méthode de Gasteiger. AME-A/05_050 et AME-A/10_050 présentent d'importantes pertes diffusives, ce qui confirme notre hypothèse d'engorgement de l'électrode qui ne peut évacuer l'eau que via les joints intergrains et non par la porosité du carbone en raison de leur faible diamètre.

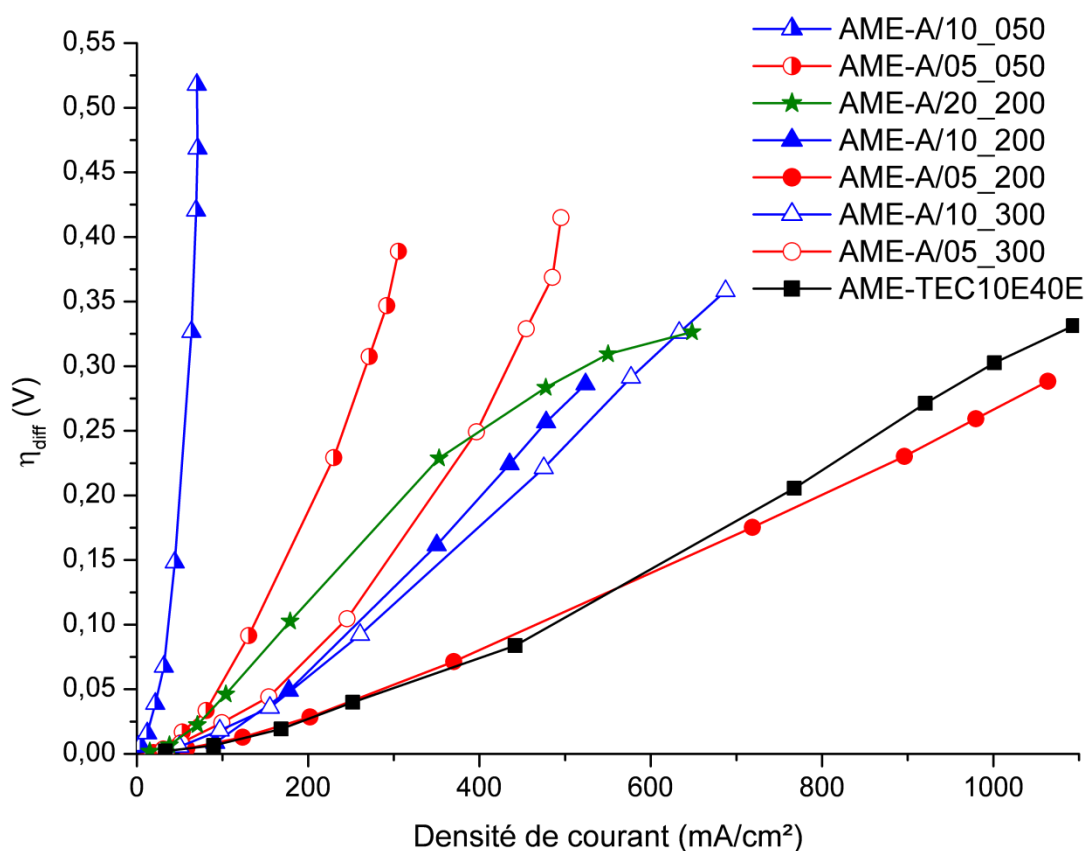


Figure 67: Pertes diffusives des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$ %)

Lorsque le diamètre des pores du support carboné augmente, les pertes diffusives diminuent sans doute en raison d'un volume poreux plus important. Ce phénomène est visible sur les AME dont le support carboné a été élaboré avec une valeur de R/C égale à 200 (AME-A/05_200, AME-A/10_200 et AME-A/20_200). Il existe cependant une limite de taille de pores à partir de laquelle ce phénomène s'inverse. Ce résultat est illustré par la Figure 68. Cette figure montre à quelle densité de courant nous obtenons des pertes diffusives de 0.25 V en fonction du pic de la distribution de taille de pores des aérogels de carbone brut. Nous constatons ainsi que dans un premier temps la densité de courant obtenue augmente avec la taille du pic de la distribution (i.e. que les performances sont meilleures) jusqu'à la valeur de pic de 28 nm. Dans un second temps, la densité de courant diminue (i.e. que les performances se dégradent) pour les aérogels de carbone avec de plus larges pores. Nous supposons que cela est dû à une pénétration plus importante du nafion[®] dans la porosité (avec une plus grande épaisseur), ce qui diminue le volume poreux finalement disponible dans la couche catalytique.

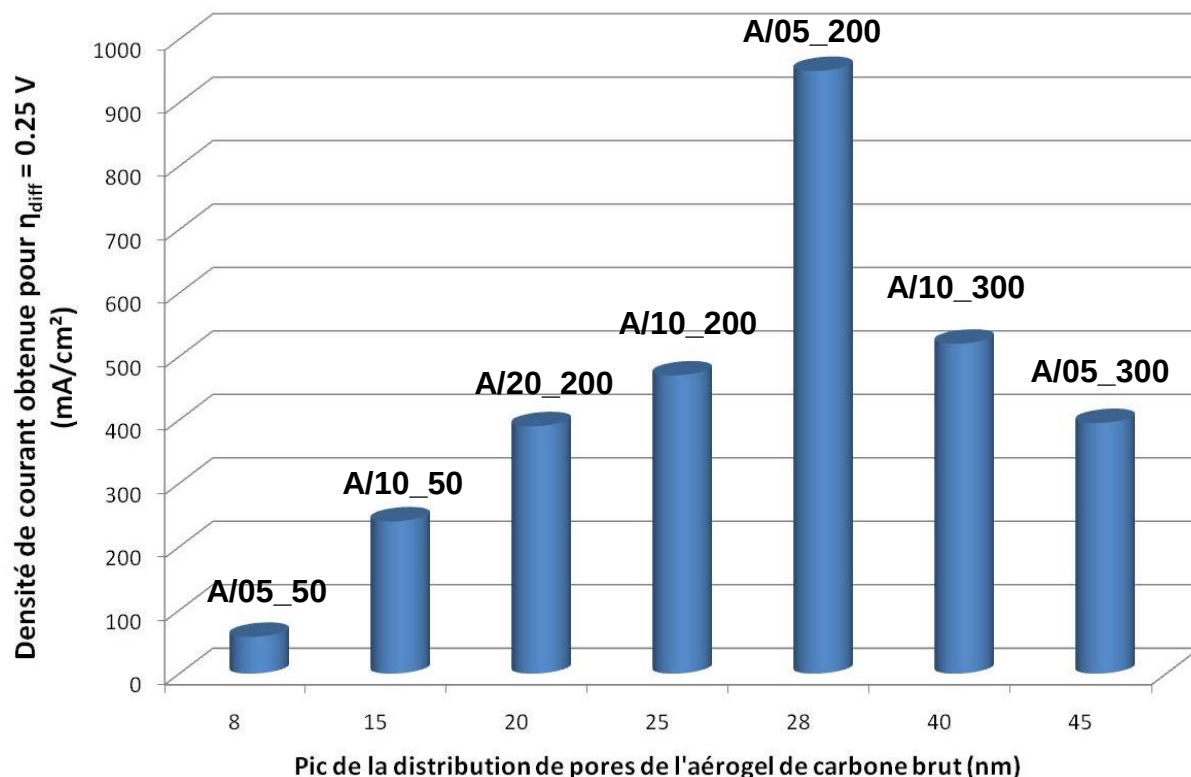


Figure 68: Densité de courant obtenue pour des pertes diffusives de 0.25 V en fonction de la valeur du pic de la distribution de taille de pores des aérogels de carbone bruts ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$ %)

L'analyse des différentes contributions aux pertes montre que les pertes diffusives jouent un rôle prépondérant sur les performances finalement obtenues en AME. En utilisant

différentes textures d'aérogels de carbone, il semble possible de diminuer ces pertes. Mis à part les aérogels de carbone contenant les plus petits pores (A/10_050 et A/05_050), la texture du support carboné n'a pas d'impact significatif sur les pertes d'activation. Enfin, les pertes ohmiques ne sont pas significativement affectées par la texture de l'aérogel de carbone (Tableau 14).

Avec l'aérogel de carbone A/05_200 nous avons réussi à obtenir des pertes diffusives en AME moins importantes que celles de l'électrocatalyseur commercial. Finalement, la texture optimale parmi les sept testées a les caractéristiques suivantes :

- surface spécifique élevée (649 m²/g)
- volume poreux important (> 4 cm³/g)
- distribution de taille de pores présentant des macropores et une majorité de mésopores (pic de la distribution situé autour de 25-30 nm)

La couche catalytique résultante a une surface spécifique de 324 m²/g et contient des macropores avec un pic de distribution situé autour de 18 nm.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'impact de la texture des aérogels de carbone sur les performances en AME. Dans cette optique, sept textures d'aérogels de carbone ont été synthétisées pour servir de support de catalyseur dans la couche catalytique cathodique d'un AME. Une étude complète et systématique a été menée, depuis la caractérisation de la porosité des aérogels de carbone jusqu'à leur utilisation en AME, en passant par la caractérisation des électrocatalyseurs et des couches catalytiques.

Cette étude a permis de montrer que la texture du support carboné utilisé à la cathode d'un AME a un impact significatif sur les performances de cet AME. Cette influence est particulièrement importante sur les pertes diffusives.

La texture des aérogels de carbone étudiés

– pourrait agir sur la localisation des particules de platine et leur répartition au sein des pores et/ou sur la surface des micromonolithes. Dans le cas de la présence de petits

mésopores, le « faible » taux de platine déposé par rapport à la quantité cible allié à une surface de platine actif importante sont le signe d'un dépôt localisé à la surface des grains.

– modifie le taux de pénétration du nafion[®] dans la porosité. En effet le nafion[®] semble pénétrer préférentiellement dans les macropores et dans les grands mésopores. Par conséquent, lorsque l'aérogel de carbone possède ces caractéristiques, le nafion pénètre plus profondément dans la porosité, ce qui diminue la porosité globale de la couche catalytique et augmente les pertes diffusives. Ainsi, un aérogel de carbone brut possédant des macropores et de grands mésopores peut finalement, après mise en œuvre en couche catalytique, présenter un volume poreux plus faible qu'une autre couche catalytique réalisée avec un aérogel de carbone brut présentant initialement de plus petits pores. De plus, la couche de nafion[®] dans la couche catalytique est alors plus épaisse, ce qui diminue l'activité du platine en isolant les particules de platine.

En utilisant une approche systématique nous avons montré que les performances en AME pouvaient être améliorées en jouant sur la texture du support carboné (et par voie de conséquence sur la texture de la couche catalytique) utilisée à la cathode. Nous avons ainsi pu approcher les performances d'un électrocatalyseur commercial en diminuant les pertes diffusives.

Il est donc primordial d'avoir un contrôle de la texture du support carboné et de la couche catalytique résultante. Ce paramètre montre l'avantage que présentent les aérogels de carbone par rapport aux noirs de carbone classiquement utilisés dans l'état de l'art car les couches catalytiques à base de noirs de carbone n'ont pas une structure reproductible (réarrangement non contrôlé des agrégats/agglomérats).

Dans nos conditions expérimentales, la texture la plus adaptée possède une surface spécifique élevée (649 m²/g), un grand volume poreux, une majorité de mésopores, des macropores et une distribution de taille de pore avec un pic aux alentours de 25-30 nm.

Chapitre IV – Amélioration des
performances électrochimiques :
impact de la composition de la couche
catalytique cathodique

IV. Amélioration des performances électrochimiques : impact de la composition de la couche catalytique cathodique

Ce chapitre est le premier consacré à l'amélioration des performances des couches catalytiques cathodiques réalisées avec la meilleure texture d'aérogel de carbone (%sol=5 et R/C=200) déterminée au chapitre III. Dans ce chapitre, le travail va porter sur la composition de la couche catalytique. L'objectif est double : il s'agit d'augmenter l'activité du platine et de diminuer les pertes diffusives.

Afin d'augmenter l'activité du platine nous avons modifié le taux de nafion® dans la couche catalytique pour optimiser le triple contact carbone/platine/nafion®. Il s'agit de déterminer la quantité de nafion pour laquelle le platine est actif sans toutefois diminuer de manière trop importante la porosité de la couche catalytique.

Pour diminuer les pertes diffusives, nous avons choisi d'ajouter du PTFE (polytétrafluoroéthylène) dans la couche catalytique. Le PTFE a la particularité d'être hydrophobe, son ajout doit permettre de contribuer à évacuer l'eau produite à la cathode et ainsi d'éviter l'engorgement des pores. Toutefois, puisque le PTFE ne conduit pas les protons, la quantité ajoutée doit être limitée. Ce travail a été réalisé après avoir déterminé la quantité optimale de nafion®.

Pour ces deux études, les couches catalytiques cathodiques résultantes ont été évaluées en AME sur le banc monocellule du laboratoire.

IV.1. Impact du taux de nafion®

IV.1.1. Détermination des taux de nafion® testés

La couche catalytique est une zone clé dans une pile combustible puisque c'est le lieu des réactions électrochimiques. La quantité de nafion® introduite dans la couche catalytique est un paramètre majeur puisque tout se déroule à l'interface carbone/platine/nafion® où un triple contact est nécessaire pour que le platine soit actif et catalyse la réaction. La Figure 69 illustre l'importance d'avoir une charge en nafion® optimale.

Quand la charge en nafion® est faible (Figure 69A), la quantité de nafion® est trop faible pour assurer une bonne conduction ionique [53]. Dans ce cas, les gaz atteignent

facilement les sites réactionnels mais le taux d'utilisation du catalyseur (ratio entre la quantité de catalyseur effectivement actif et la quantité de catalyseur introduite) est faible [53].

Quand la charge en nafion[®] est trop élevée (Figure 69C), l'épaisseur de nafion[®] qui recouvre les particules de catalyseur est trop importante et empêche la diffusion des réactifs gazeux aux sites réactifs. De plus, la porosité de la couche catalytique diminue, ce qui limite également la diffusion des gaz.

Lorsque la quantité de nafion[®] est optimale (Figure 69B), le catalyseur, le nafion et le réseau poreux forment trois réseaux percolants interconnectés. La conduction des ions et des électrons est assurée ainsi que la diffusion des réactifs gazeux et les pertes diffusives sont alors limitées.

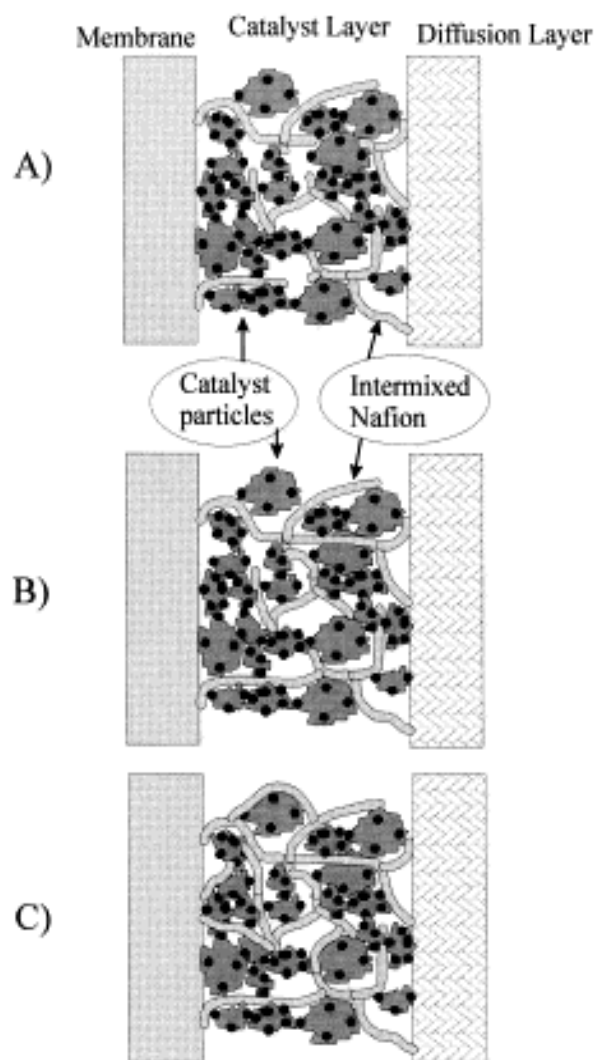


Figure 69: Schéma d'une couche catalytique avec trois taux de nafion[®] différents. (A) La charge en nafion[®] est trop faible : toutes les particules de catalyseur ne sont pas connectées à la membrane par le réseau de nafion[®], (B) La charge en nafion[®] est optimale : le réseau de nafion[®] permet une bonne conduction ionique et électrique, (C) La charge en nafion[®] est trop élevée : certaines particules de catalyseur sont isolées électriquement de la couche de diffusion [53]

De nombreuses études ont déjà été menées pour déterminer le taux optimal de nafion® [53],[57],[56],[220],[221],[55] mais aucun consensus n'a été obtenu. De plus, à notre connaissance, une seule étude de ce type a été publiée en utilisant des aérogels de carbone comme support de catalyseur [222]. Pour notre étude, nous nous sommes basés sur la littérature [223],[224] pour déterminer la gamme de charge en nafion® testée. Nous avons choisi d'évaluer trois ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C) : 0.5, 1 et 2.

IV.1.2. Tests en pile

IV.1.2.1. Préparation des AME

Les encres catalytiques réalisées avec les trois ratios N/C (cf. chapitre II) ont été préparées à partir de deux lots d'électrocatalyseur différents (pour des raisons pratiques): l'un pour préparer les AME avec les ratios N/C égaux à 0.5 et 2, l'autre pour fabriquer l'AME ayant un ratio N/C égal à 1. Néanmoins, les deux lots ont été réalisés dans les mêmes conditions et possèdent le même taux de platine (35 %m). De plus, ils ont tous deux été caractérisés sur électrode à disque tournant et nous n'avons pas noté d'écart significatif au niveau de leur activité catalytique (massique ou surfacique).

A partir de ces encres, trois couches catalytiques cathodiques de 50 cm² de surface ont été préparées. Elles ont ensuite été assemblées avec une membrane N112, une couche de diffusion et une anode commerciale (II.1.3.4) pour former trois AME. Ces AME sont référencés de la manière suivante : AME-N/C_(valeur du ratio N/C). La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est présentée dans le Tableau 15. Les trois AME ont la même charge en platine.

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion® (mg/cm ²) ± 0.02
AME-N/C_0.5	0.58	1.09	0.55
AME-N/C_1	0.58	1.09	1.09
AME-N/C_2	0.58	1.09	2.17

Tableau 15: Composition de la couche catalytique cathodique des trois AME préparés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C)

IV.1.2.2. Caractérisation des AME

Les courbes de polarisation obtenues sur le banc monocellule sont données sur la Figure 70. Ces tests ont été réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode. Il existe un grand écart de performance entre AME-N/C_2 d'une part et AME-N/C_0.5 et AME-N/C_1 d'autre part.

Etant donnée la chute brutale de performance pour l'AME réalisé avec un ratio N/C égal à 2, nous pouvons raisonnablement supposer que nous nous trouvons dans le cas décrit sur la Figure 69C, c'est à dire que la charge en nafion[®] est trop élevée. Cela entraîne un accès limité de l'oxygène aux particules de platine et une diminution importante de la porosité de la couche catalytique. Ces résultats seront confirmés dans la suite par l'analyse des différentes pertes (cf. IV.1.2.3.2). L'écart de performance entre AME-N/C_0.5 et AME-N/C_1 est moins important. Le taux de nafion[®] semble ici avoir essentiellement un impact aux fortes densités de courant. Cela indique que pour ces valeurs, la quantité de nafion[®] introduite permet d'avoir un triple contact carbone/platine/nafion[®] suffisant mais génère des limitations à la diffusion des gaz [222],[225].

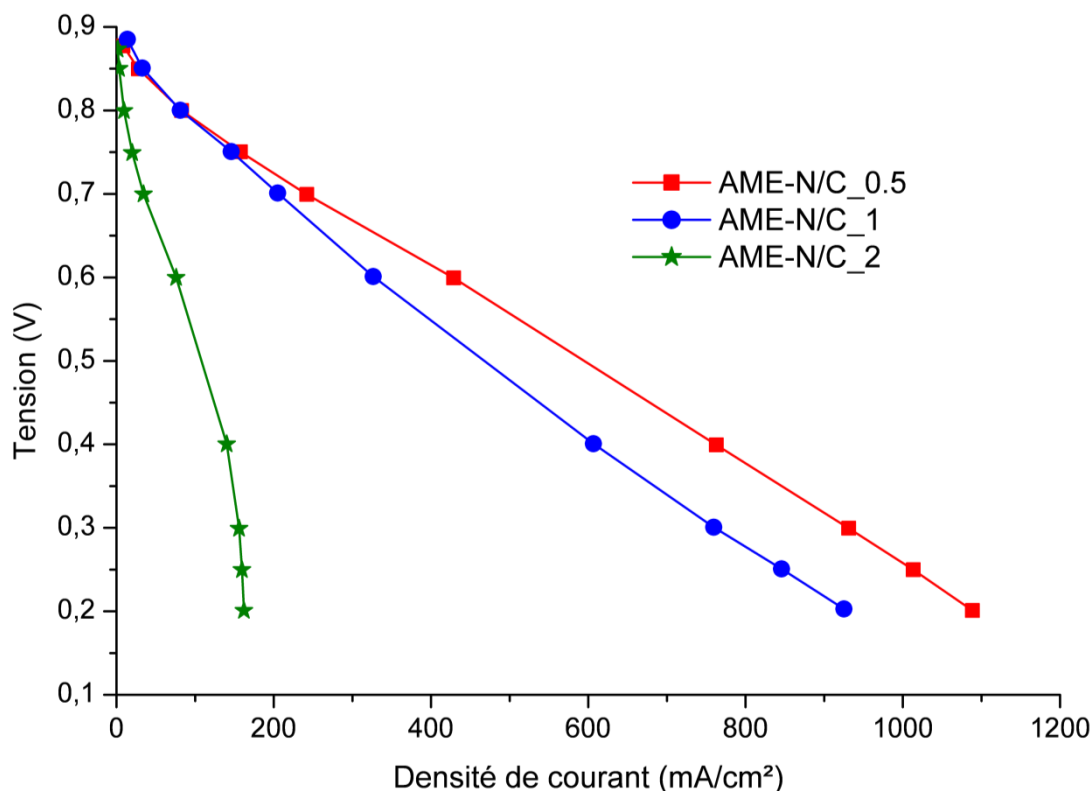


Figure 70: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion[®]/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

A partir de ces premiers résultats, nous pouvons considérer que parmi les ratios massiques Nafion[®]/Carbone (N/C) choisis, 0.5 donne les meilleurs résultats. Une analyse plus approfondie des caractéristiques des AME (grâce aux méthodes décrites dans le chapitre II) permet d'analyser ce résultat. Le Tableau 16 présente les caractéristiques des AME mesurées sur le banc monocellule pour une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode.

AME	S_{Pt} (m ² /g _{Pt}) ± 10 %	C_{dl} (F/g _c) ± 10 %	b (mV/dec) ± 10 %	R (Ω.cm ²) ± 0.05	R_p (Ω.cm ²) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm ²) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g _{Pt}) ± 10 %	$i_s @ 0.9 V$ (μA/cm _{Pt} ²) ± 10 %
AME-N/C_0.5	24.8	171	-83	0.20	0.7	2.5	14	58
AME-N/C_1	25.2	155	-83	0.22	0.9	1.6	19	77
AME-N/C_2	5.2	119	-133	0.27	11.0	1.5	3	61

Tableau 16: Caractérisation électrochimique des AME préparés avec différents ratios N/C sur le banc monocellule pour un taux d'humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode. S_{Pt} : surface de platine actif à la cathode mesurée par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V.

Les résultats montrent que AME-N/C_2 peut être distingué des deux autres AME. Si nous comparons les valeurs de surface de platine actif des trois AME, nous remarquons que pour l'AME contenant la plus grande quantité de nafion[®], cette surface est 80 % inférieure aux deux autres. Ce phénomène est très certainement dû au fait que la couche de nafion[®] est trop épaisse et isole les particules de platine de la phase gazeuse. Pour les deux autres AME (AME-N/C_0.5 et AME-N/C_1), l'écart mesuré au niveau de la surface de platine actif est trop faible pour conclure quant à l'influence du taux de nafion[®] (pour ces valeurs) sur ce paramètre.

Les AME présentent des capacités de double couche (C_{dl}) étonnantes. En effet, nous pouvons noter que cette capacité a tendance à diminuer à mesure que la quantité de nafion[®] augmente. Or, la capacité de double couche apparaît lorsque le nafion[®] est en contact avec le support carboné. Nous supposons, comme nous l'avons vu au chapitre III, que dans un premier temps le nafion[®] pénètre à la fois dans les mésopores et les macropores. Il ne pénètre pas dans les micropores qui sont trop petits mais peut en boucher l'accès. Ensuite, le nafion[®] ne pénètre plus que dans les macropores et les comble progressivement. Par conséquent,

lorsque la quantité de nafion[®] introduite augmente, la surface de carbone en contact avec le nafion[®] n'augmente pas mais c'est l'épaisseur de la couche de nafion[®] qui augmente. De la même manière que pour le platine, le carbone se trouve alors isolé de la phase gazeuse, ce qui diminue le courant de double couche généré, ce qui expliquerait ainsi la diminution progressive de la capacité de double couche. En suivant ce raisonnement, nous devrions avoir une valeur limite de capacité de double couche lorsque la quantité de nafion[®] augmente. Cette hypothèse a déjà été faite et schématisée (Figure 71) par Poltarzewski et al. [226]. Avec une faible quantité de nafion[®] (Figure 71a), le nafion[®] imprègne l'électrocatalyseur sur une faible épaisseur. Ensuite, lorsque la quantité augmente, l'épaisseur de nafion[®] augmente (Figure 71b) puis lorsque l'imprégnation dans les pores n'est plus possible, un film se crée à la surface des grains (Figure 71c) bouchant ainsi l'accès à la porosité.

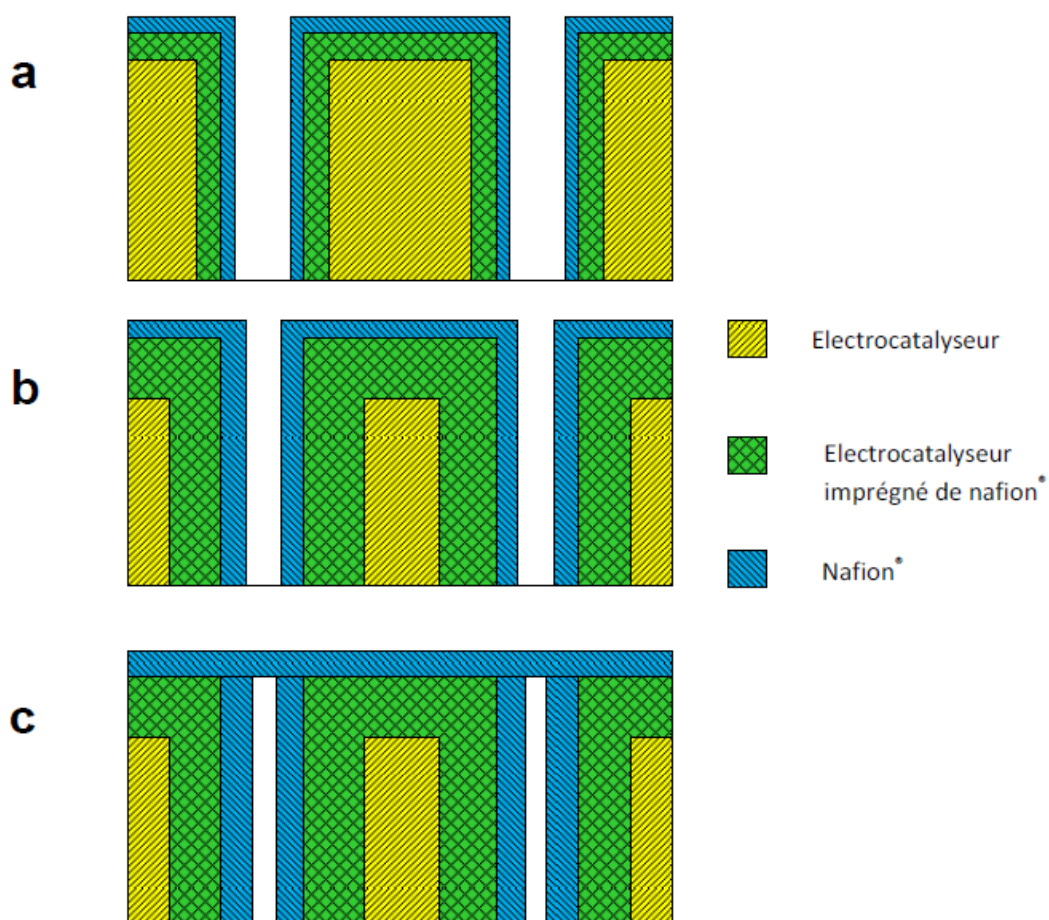


Figure 71: Evolution schématique du processus d'adsorption du nafion[®] dans la couche catalytique. (a) quantité de nafion[®] faible, (b) quantité de nafion[®] moyenne, (c) quantité de nafion[®] importante. D'après [226]

Les valeurs de pente de Tafel de AME-N/C_0.5 et AME-N/C_1 (-83 mV/dec pour les deux AME) confirment les observations faites précédemment, c'est à dire que pour des ratios N/C égaux à 0.5 ou 1, le mécanisme de réaction n'est pas influencée par les taux de nafion[®].

La pente de Tafel obtenue pour AME-N/C_2 est beaucoup plus élevée (-133 mV/dec) que pour les deux autres AME. Nous supposons que cela est dû à l'épaisseur importante de nafion[®] à traverser. Cela signifie probablement que les pertes diffusives ne sont pas négligeables, même aux faibles densités de courant.

L'augmentation de l'épaisseur de nafion[®] relative à l'augmentation du ratio N/C (Figure 71b) est également visible au niveau des valeurs de résistances (résistance de l'AME et résistance de polarisation). L'impact sur la résistance de l'AME (R) n'est pas significatif bien que la tendance soit à l'augmentation avec le ratio N/C, sans doute en raison de l'épaississement de la couche catalytique. L'effet est nettement plus visible sur la résistance de polarisation (Rp), notamment pour AME-N/C_2. Pour cet AME, Rp augmente d'un facteur 10 par rapport aux deux autres AME, ce qui confirme que la couche de nafion[®] est trop épaisse.

IV.1.2.3. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME

De la même manière qu'au chapitre III nous avons analysé plus précisément les pertes d'activation et les pertes diffusives inhérentes au fonctionnement des AME en utilisant la méthode décrite par Gasteiger [27] (cf. chapitre I). Les pertes ohmiques ne seront pas présentées en détail ici d'une part car elles peuvent être facilement déduites à partir des valeurs de la résistance de l'AME (Tableau 16) et d'autre part car l'écart constaté sur la résistance des différents AME n'est pas significatif.

IV.1.2.3.1. Pertes d'activation

Les pertes d'activation (Figure 72) sont calculées à partir de la pente de Tafel (cf. chapitre I). Nous rappelons qu'étant donnée la valeur de la pente de Tafel de AME-N/C_2, les pertes d'activation résultantes ne sont probablement pas représentatives (pertes diffusives non négligeables aux faibles densités de courant).

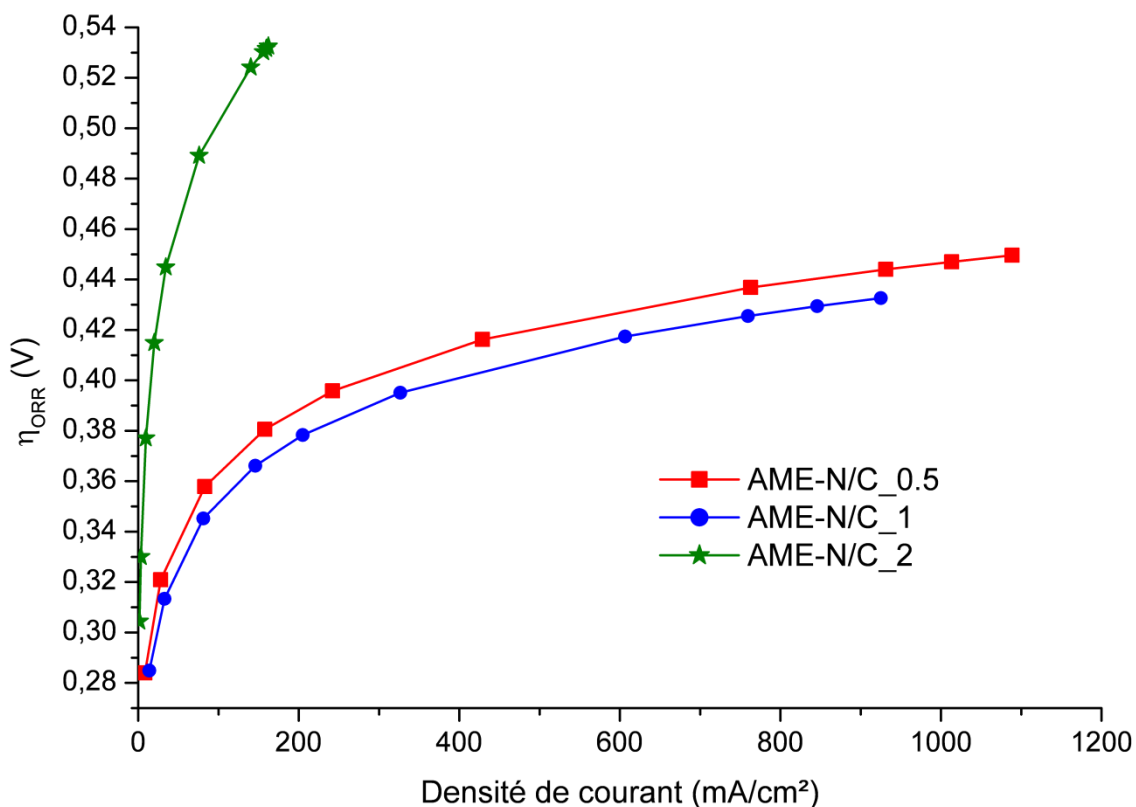


Figure 72: Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $\text{H}_2/\text{air}=2/2.5$).

Il y a logiquement peu d'écart entre AME-N/C_0.5 et AME-N/C_1 puisque leurs pentes de Tafel sont égales (Tableau 16). Toutefois, ce résultat qui est valable pour une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode, ne l'est plus lorsque l'humidité relative à la cathode diminue à 50 % (Figure 73).

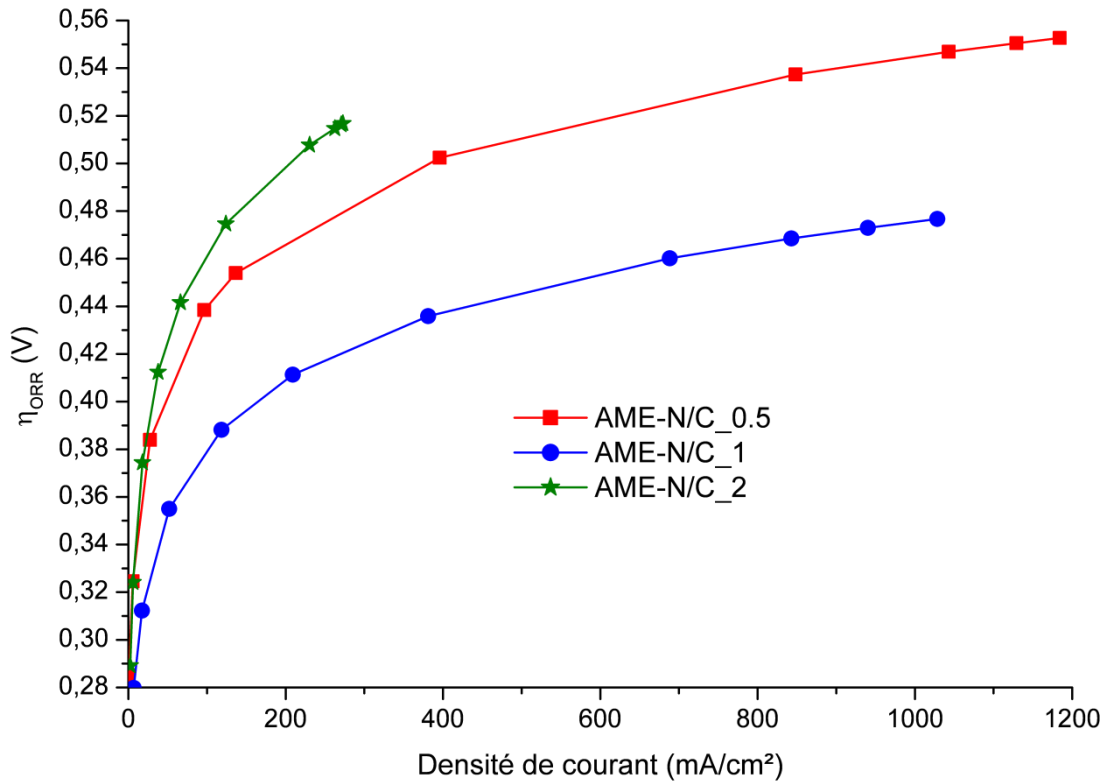


Figure 73: Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion[®]/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

Nous supposons que ce résultat est dû au fait que le nafion[®] a tendance à gonfler avec l'humidité ou bien au fait que certaines zones ne sont pas « mouillées » par le nafion[®] (lorsque la quantité de nafion[®] diminue) ni par de l'eau (lorsque l'humidité relative diminue). Nous avons donc probablement un nombre moins important de triples contacts avec une humidité relative de 50 % à la cathode par rapport à une humidité relative de 100 %. Cette propriété a d'autant plus d'impact sur les pertes d'activation lorsque de faibles taux de nafion[®] sont utilisés (N/C=0.5).

IV.1.2.3.2. Pertes diffusives

La Figure 74 présente les pertes diffusives des trois AME déterminées à partir de la connaissance des pertes d'activation et ohmiques.

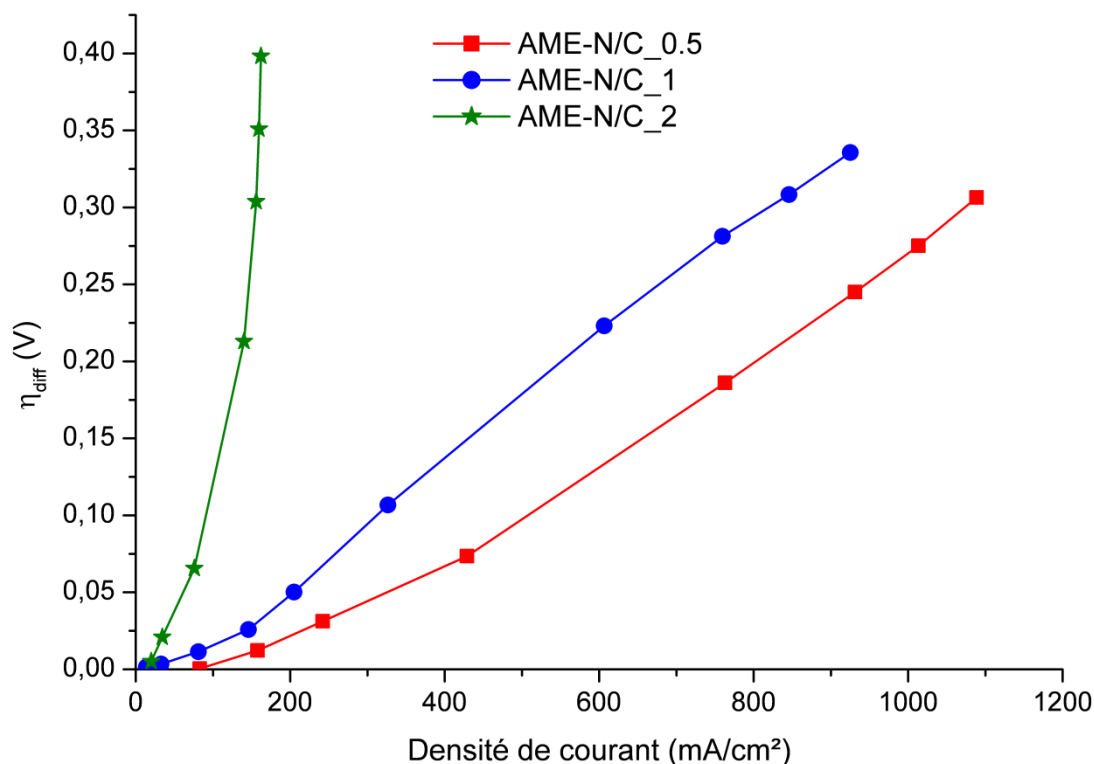


Figure 74: Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

Ces courbes confirment les résultats exposés précédemment. Tout d'abord, AME-N/C_2 présente d'importantes pertes diffusives. Nous pouvons raisonnablement en conclure que la charge en nafion® est trop importante et obstrue les pores.

L'analyse des pertes diffusives de AME-N/C_0.5 et AME-N/C_1 semblent indiquer que les écarts de performances sont essentiellement dus aux pertes diffusives (les pertes ohmiques pour ces deux AME sont quasiment superposées, Tableau 16). De la même manière que précédemment, avec un ratio N/C égal à 1 le diamètre des pores diminue, provoquant des pertes diffusives plus élevées que pour un ratio N/C égal à 0.5. Des conclusions similaires ont été faites par Lee et al. [57] : l'augmentation de la quantité de nafion® provoque une diminution de la porosité dans le domaine des macropores et des grands mésopores (supérieurs à 30 nm), essentiellement. Yu et al. attribuent, quant à eux, ce phénomène à une augmentation de la tortuosité de l'électrode lorsque le taux de nafion® augmente, ce qui diminue le coefficient de diffusion de l'oxygène (cf. I.4.4.1) [120].

L'effet non négligeable du gonflement du nafion[®] (en fonction de l'humidité relative des gaz) sur les performances est également visible sur les pertes diffusives. En diminuant l'humidité relative à la cathode à 50 %, nous observons pour tous les AME une diminution des pertes diffusives (Figure 75). Comme il y a moins d'eau dans la couche catalytique, le nafion[®] gonfle moins (quelle que soit la quantité de nafion[®] utilisée), ce qui diminue la tortuosité de la couche catalytique et/ou laisse un volume poreux plus important, facilitant ainsi la diffusion des gaz [120].

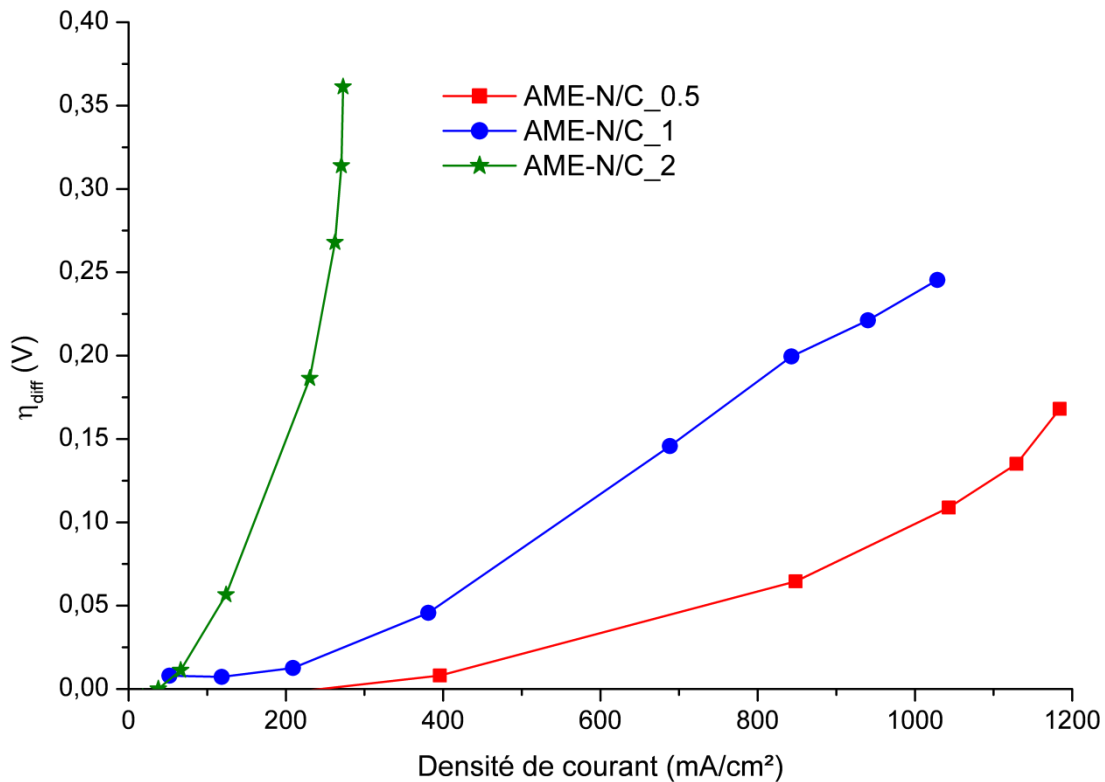


Figure 75: Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion[®]/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

IV.1.3. Détermination du meilleur taux de nafion[®]

L'impact de l'humidité relative sur les différentes pertes (IV.1.2.3.1, IV.1.2.3.2) montre qu'il est nécessaire de connaître les conditions opératoires des AME pour définir la meilleure composition de la couche catalytique. L'humidité relative est un paramètre particulièrement sensible puisqu'elle varie en fonction des applications (gaz secs pour les applications portables, gaz humidifiés dans les applications pour le transport par exemple). Etant donné que pour les plus fortes densités de courant nous obtenons de meilleures

performances avec AME-N/C_0.5 (quelle que soit l'humidité relative des gaz à la cathode) et que la tension de travail généralement utilisée est de 0.6 V, nous considérons que le meilleur ratio massique Nafion[®]/Carbone est égal à 0.5.

IV.1.4. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre consacré à l'amélioration de la composition de la couche catalytique, nous avons étudié l'impact de la quantité de nafion[®] employée. Pour ce travail, nous avons utilisé la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III et nous avons évalué trois ratios massiques Nafion[®]/Carbone (N/C) : 0.5, 1 et 2. Les AME ainsi réalisés ont été testés sur le banc monocellule du laboratoire.

Cette étude a confirmé l'impact important du taux de nafion[®] sur les performances en AME. Lorsque le nafion est ajouté en quantité trop importante, il augmente les pertes diffusives en bouchant les pores et diminue la surface de platine actif en isolant les particules de platine de la phase gazeuse. Une analyse de la porosité des couches catalytiques (comme cela a été fait dans le chapitre III, III.4.2) en fonction du taux de nafion[®] permettrait de confirmer le comblement de la porosité par le nafion[®]. Par ailleurs, cette étude a montré que le taux de nafion[®] pouvait être abaissé à un ratio massique N/C égal à 0.5 sans affecter significativement les performances électrochimiques : avec ce ratio le réseau de nafion[®] permet une conduction ionique suffisante, même à des taux d'humidité relative plus faibles.

En outre, cette étude a montré que pour optimiser la quantité de nafion[®] utilisée dans la couche catalytique, il était préférable de connaître les conditions de fonctionnement de l'AME, notamment l'humidité relative, puisque ce paramètre affecte les performances différemment suivant la quantité de nafion. Pour des humidités relatives élevées, il vaut mieux utiliser des taux de nafion[®] plus faibles alors que ce n'est pas forcément vrai pour des humidités relatives plus faibles (suivant le point de fonctionnement choisi).

Finalement, dans nos conditions expérimentales, le meilleur taux de nafion[®] pour la meilleure texture déterminée au chapitre III est égal à 0.5. Par rapport à la masse totale de la couche catalytique, cela correspond à une charge massique en nafion[®] de 25 %m. Il s'agit d'une valeur proche de celle de 30 %m parfois rapportée dans la littérature [56],[220]. Ce ratio N/C de 0.5 sera employé dans la suite des travaux présentés dans ce chapitre.

IV.2. Impact du taux de PTFE

IV.2.1. Détermination des taux de PTFE testés

Un des problèmes inhérents au fonctionnement d'un assemblage membrane électrodes est la gestion de l'eau. En effet, il est nécessaire d'humidifier suffisamment la membrane afin de maintenir sa bonne conductivité protonique et d'empêcher sa dégradation [67]. Pour maintenir l'humidité de la membrane, notamment aux faibles densités de courant, il faut fonctionner avec des gaz humides. Au contraire, aux fortes densités de courant, l'eau risque d'être en excès, ce qui affecte les performances en augmentant les pertes diffusives [227]. Cet excès d'eau est particulièrement sensible à la cathode puisque la réaction de réduction de l'oxygène produit de l'eau (en quantité d'autant plus importante que la densité de courant est élevée) qui vient s'ajouter à l'eau amenée par les gaz humidifiés. On parle alors d'engorgement de l'électrode. Il s'agit donc de trouver un équilibre : apporter assez d'eau pour que les échanges protoniques aient lieu dans la membrane tout en repoussant l'eau produite par la réaction de réduction de l'oxygène qui bloque (ou ralentit) les transferts de gaz [228].

Il existe différentes stratégies pour assurer une bonne gestion de l'eau dans l'AME [229]. Il est par exemple possible de travailler sur les conditions opératoires de la pile : température de fonctionnement [230], pression des gaz [231], stoechiométrie [232]... Il peut également s'agir d'approches systémiques : Buie et al. [233] ont par exemple mis en place un pompage électro-osmotique de l'eau à la cathode. Une autre solution consiste à travailler sur la conception des différents éléments d'une pile à combustible. Il a par exemple été montré que la forme et la distribution des canaux des plaques bipolaires pouvaient jouer un rôle dans la gestion de l'eau [234],[235]. Concernant la conception de l'AME, les efforts sont majoritairement concentrés sur la cathode, électrode où se concentrent les difficultés liées à la gestion de l'eau.

Une manière classique d'améliorer la gestion de l'eau à la cathode est d'ajouter des matériaux hydrophobes, comme du PTFE, dans la couche de diffusion pour repousser l'eau grâce à cette surface hydrophobe [63],[64]. Une couche hydrophobe entre la couche de diffusion et la couche catalytique est aussi souvent ajoutée afin d'éviter le blocage des zones réactionnelles par de l'eau [65]. Relativement peu d'études ont été menées sur le rôle de la couche catalytique dans la gestion de l'eau [227]. Pourtant des modélisations ont montré

qu'elle joue un rôle important, en régulant l'équilibre des différents flux d'eau allant vers la membrane ou la couche de diffusion [236],[237].

Par le passé, du PTFE a été utilisé dans des couches catalytiques en raison de ses propriétés hydrophobes [61],[238]. Son intérêt a été jugé limité [61] et son usage dans la couche catalytique a été délaissé au profit d'un usage plus répandu dans la couche de diffusion [239]. Le PTFE présente en effet des inconvénients : il ne conduit pas les protons (ni les électrons), il bloquerait l'accès des gaz aux sites catalytiques et diminuerait donc la surface de platine actif. De plus, le PTFE serait mal réparti dans la couche catalytique [61].

Des études récentes viennent mettre à mal ces affirmations [240-242]. Tout d'abord, l'usage de PTFE (ou d'un autre agent hydrophobe) dans la couche catalytique améliore les performances [241-243]. Le PTFE crée un chemin d'accès hydrophobe permettant une meilleure circulation des gaz. Ce résultat, en apparente contradiction avec les études précédentes, est sans doute partiellement dû à l'amélioration des techniques d'élaboration des couches catalytiques. Par ailleurs, d'autres études ont montré que le PTFE pouvait être bien réparti dans la couche catalytique en fonction de la méthode d'insertion utilisée [240],[242]. En outre, l'utilisation du PTFE n'affecte pas sérieusement le taux d'utilisation du platine ou la surface de platine actif [240],[241]: si la couche de PTFE (ou de nafion[®]) est suffisamment fine, les électrons peuvent être conduits par effet tunnel alors qu'ils sont bloqués par une couche trop épaisse [240].

Ces travaux nous ont incités à ajouter du PTFE dans la couche catalytique. Afin d'étudier uniquement l'effet du PTFE, nous avons maintenu la quantité de nafion[®] à sa meilleure valeur déterminée précédemment ($N/C=0.5$, cf. IV.1.4) et nous avons modifié le ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C). Comme nous l'avons vu précédemment (IV.1), la quantité totale de polymère insérée peut sérieusement affecter les performances électrochimiques si elle est excessive. Pour cette raison, nous avons limité la quantité de PTFE introduite à un ratio massique PTFE/C égal à 0.6. Enfin, nous avons utilisé un protocole expérimental le plus simple possible (mélange de tous les composants) même si le PTFE pourrait être mieux réparti en modifiant le protocole expérimental [242]. Nguyen et al. ont en effet montré que de meilleures performances pouvaient être obtenues en ajoutant le nafion[®] et le PTFE en deux temps (plutôt qu'en une seule étape) : l'électrocatalyseur est d'abord imprégné de nafion[®] et ensuite seulement le PTFE est ajouté. Un éventuel recouvrement des particules de catalyseur par du PTFE est ainsi évité.

IV.2.2. Préparation des AME

Les différents AME ont été préparés à partir du même lot d'électrocatalyseur. Pour synthétiser l'encre catalytique, nous avons d'abord mélangé l'électrocatalyseur avec la quantité d'eau appropriée. Ce mélange a ensuite été dispersé grâce à la sonotrode (comme décrit au chapitre II) afin d'assurer la bonne dispersion de l'électrocatalyseur. Nous avons ensuite ajouté le nafion[®] avec un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) égal à 0.5, puis le PTFE avec un ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C) variable. Cette encre catalytique a été laissée sous agitation pendant 24 heures puis dispersée par la sonotrode (à une puissance de 20 W) pendant 2 minutes avant d'être déposée par spray sur une feuille de kapton[®] sur une surface de 50 cm². La suite du protocole est identique à celle décrite au chapitre II. Les différents AME ainsi préparés ont été testés sur le banc monocellule avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode. Ils sont référencés de la manière suivante : AME-PTFE/C_(valeur du ratio massique PTFE/C). La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est donnée dans le Tableau 17.

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en PTFE (mg/cm ²) ± 0.02
AME-PTFE/C_0	0.22	0.41	0.20	0
AME-PTFE/C_0.2	0.27	0.49	0.25	0.10
AME-PTFE/C_0.35	0.17	0.32	0.16	0.11
AME-PTFE/C_0.5	0.25	0.47	0.24	0.24
AME-PTFE/C_0.6	0.18	0.33	0.16	0.20

Tableau 17: Composition de la couche catalytique cathodique des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C

Il est nécessaire de noter que les couches catalytiques ont de plus faibles charges en platine qu'attendu en raison de pertes de matière lors du dépôt par spray des encres

catalytiques. En effet, nous avons constaté que l'électrocatalyseur avait tendance à s'agglomérer autour du barreau aimanté et que l'encre catalytique s'agglomérait dans la buse du pulvérisateur. Malgré ces inconvénients, nous n'avons pas cherché à ajouter de tensio-actif dans l'encre catalytique afin d'éviter d'introduire des composés pouvant affecter les performances du catalyseur. La composition de la couche catalytique a été établie en faisant l'hypothèse que les pertes de matière se déroulaient dans les mêmes proportions pour tous les ingrédients de l'encre.

Ces phénomènes que nous n'avons pas rencontrés en utilisant uniquement du nafion[®] sont plus sensibles à mesure que la quantité de PTFE augmente. Nous supposons que cela est dû à la chimie de surface des aérogels de carbone qui modifierait les interactions entre les polymères et le carbone puisque ce phénomène n'a pas été aussi marqué lorsque nous avons utilisé un électrocatalyseur commercial. Il serait intéressant d'étudier de manière plus approfondie les interactions entre le nafion[®] et le PTFE ou du moins les conséquences de ces interactions lors de leur utilisation dans une couche catalytique, notamment sur les phénomènes d'agglomération de l'encre catalytique. En ce sens, des mesures de viscosité ont été tentées sur des solutions diluées de nafion[®] et des mélanges nafion[®]-PTFE. La solution de nafion[®] (DE 1020, Ion Power) contient 10 %m de nafion[®] et a une viscosité faible (3 à 6 mPa.s à 25 °C) [244] proche de celle de l'eau (1 mPa.s) qui constitue la limite de mesure possible. Par conséquent, aucune mesure valable n'a pu être réalisée sur des solutions diluées à 0.3 %m de nafion[®] (II.1.3.1). De plus, la nature particulière du nafion[®] (polyélectrolyte) complique l'interprétation des résultats. Nous n'avons donc pas cherché à approfondir ces mesures de viscosité.

IV.2.3. Caractérisation des AME

Dans cette partie, nous allons d'abord étudier les courbes de polarisation puis les caractéristiques électrochimiques des différents AME.

La Figure 76 présente les courbes de polarisation obtenues pour les AME préparés avec différentes quantités de PTFE dans la couche catalytique cathodique. L'AME réalisé avec un ratio PTFE/C égal à 0.5 semble se détacher des autres AME, qui présentent tous à peu près les mêmes performances. Cependant, cet AME contient plus de platine que AME-PTFE/C_0.35 et AME-PTFE/C_0.6. Même si l'écart absolu de charge en platine est peu important (0.08 mg/cm²), l'écart relatif est de 30 % car les charges en platine sont faibles. Il

est donc nécessaire de représenter aussi les courbes de polarisation en fonction de l'activité massique du platine (Figure 77).

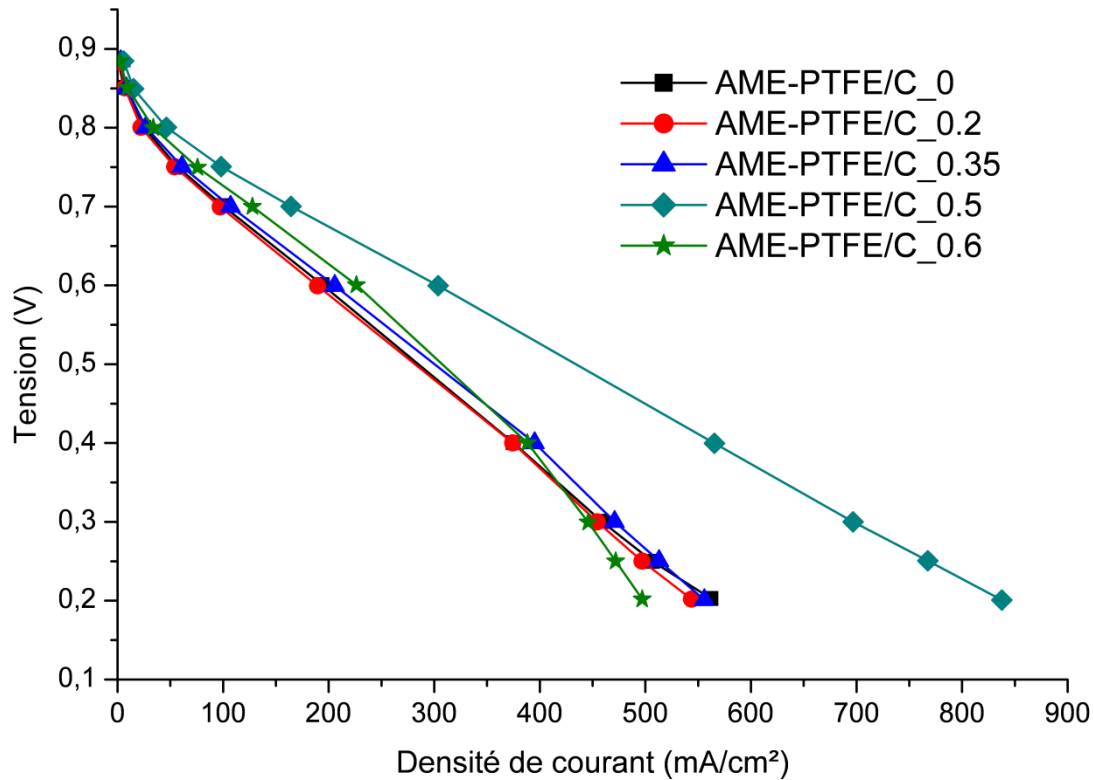


Figure 76: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $P=1.3$ bar, $T=70$ °C).

En prenant en compte la quantité de platine utilisée dans la couche catalytique cathodique (Figure 77), nous constatons que les conclusions sont différentes. Excepté le cas de AME-PTFE/C_0.2 qui pourrait être un artefact de mesure, l'usage de PTFE dans la couche catalytique semble s'avérer toujours bénéfique. En ce qui concerne la quantité de PTFE optimale, il est difficile de trancher entre AME-PTFE/C_0.35 et AME-PTFE/C_0.5 à ce stade et sans une caractérisation plus fine. Avec un ratio PTFE/C égal à 0.6, il semble que la limite haute de quantité de PTFE à utiliser soit atteinte. En effet, nous observons une inflexion de la courbe de polarisation aux faibles tensions (Figure 76 et Figure 77), ce qui indique des pertes diffusives plus importantes pour cet AME (cf. IV.2.4.2). Avec cette quantité de PTFE, nous avons probablement commencé à diminuer la porosité de la couche catalytique de manière significative. Il serait intéressant d'étudier la porosité des couches catalytiques préparées avec ces différentes compositions pour valider cette hypothèse.

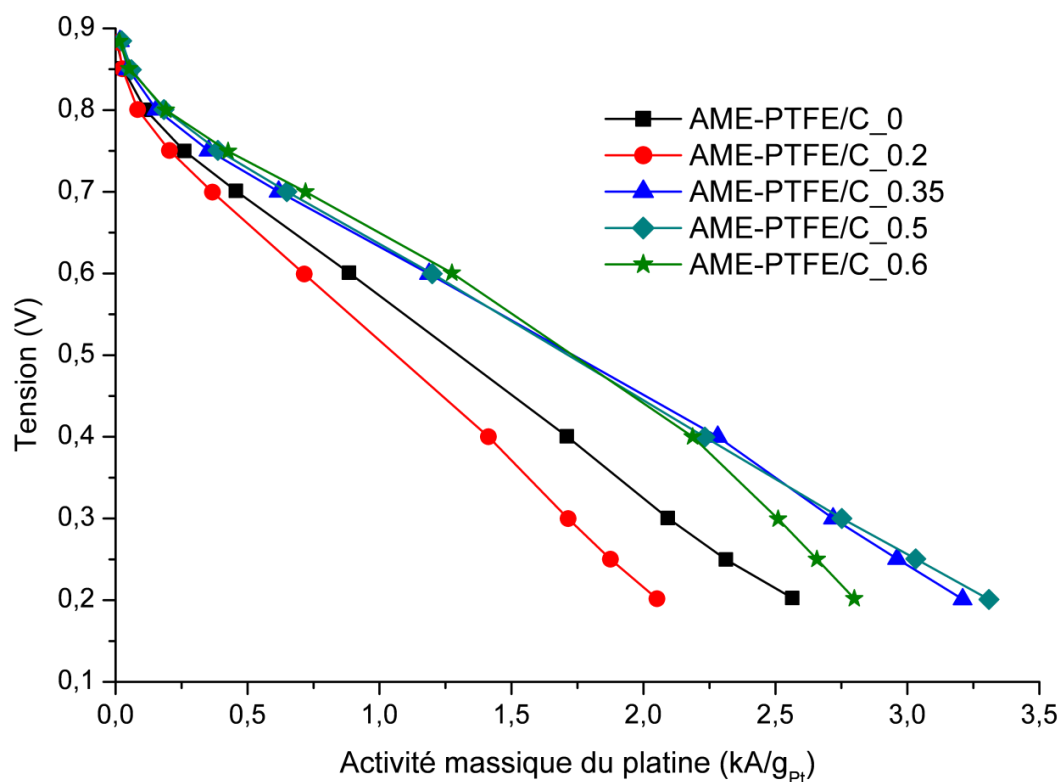


Figure 77: Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $P=1.3$ bar, $T=70$ °C).

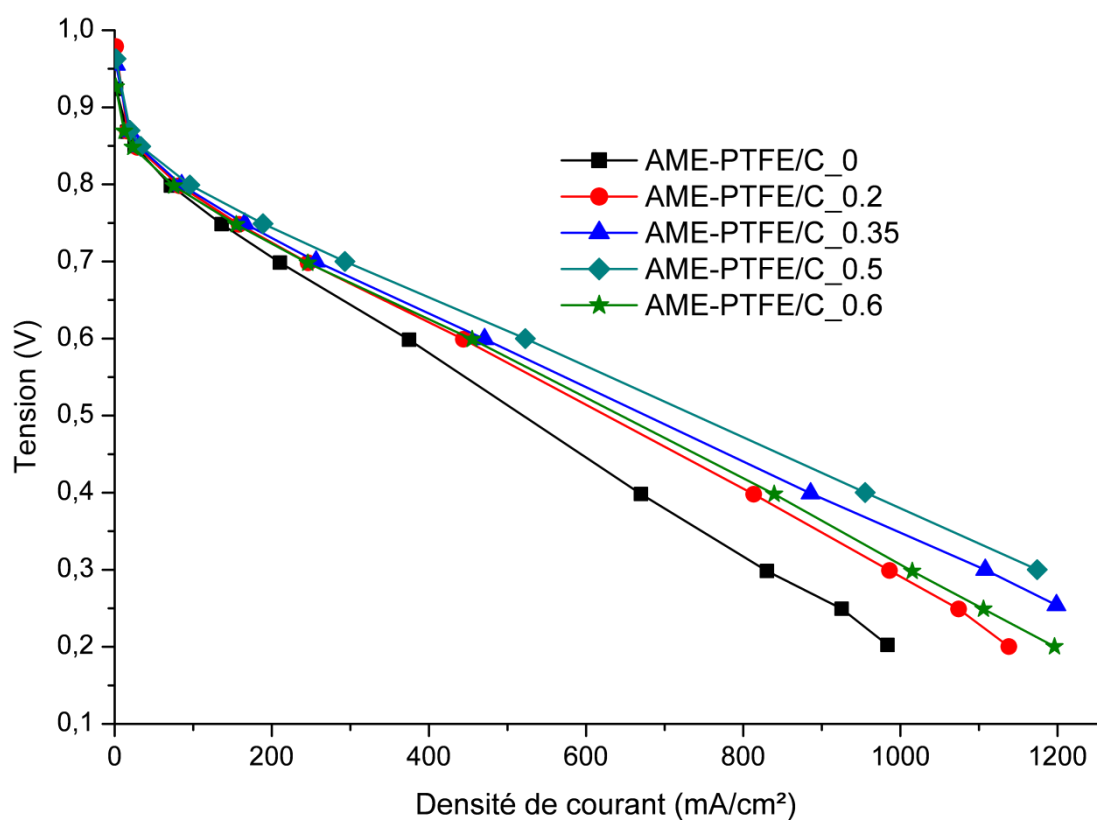


Figure 78: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie $H_2/O_2=2/12.5$, $P=1.3$ bar, $T=70$ °C).

Afin de comprendre le comportement particulier de AME-PTFE/C_0.2, nous avons mesuré les courbes de polarisation sous hydrogène et sous oxygène (et non plus sous H₂/air, cf. chapitre II). Cette méthode permet de diminuer les limitations diffusives. De plus, elle peut permettre d'éviter l'accumulation d'azote (contenu dans l'air) dans la couche catalytique.

Lorsque les courbes de polarisation sont présentées en fonction de la densité de courant (Figure 78), nous observons plus clairement l'impact bénéfique de l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique jusqu'au ratio PTFE/C=0.6 pour lequel les performances sont moins bonnes sans doute en raison d'un comblement trop important de la porosité.

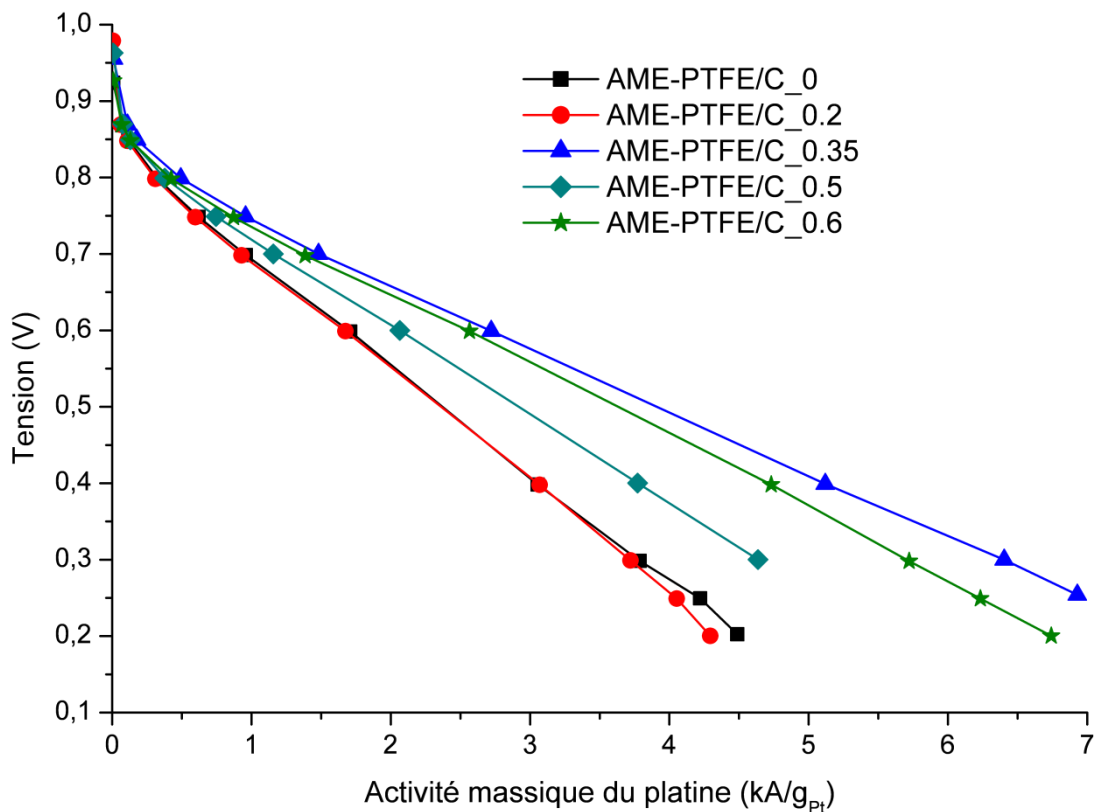


Figure 79: Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H₂/O₂=2/12.5, P=1.3 bar, T=70 °C)

Si nous considérons les courbes de polarisation en fonction de l'activité massique du platine (Figure 79), l'impact bénéfique du PTFE semble visible pour les ratios PTFE/C supérieurs à 0.2. Pour ce dernier, soit la quantité utilisée est trop faible pour apporter un bénéfice significatif, soit l'effet positif du PTFE n'est pas suffisant pour contrebalancer la diminution de porosité de la couche catalytique. Si nous comparons la Figure 77 (obtenue sous air) et la Figure 79 (obtenue sous oxygène), nous n'obtenons pas les mêmes résultats en

termes de composition la plus performante : AME-PTFE/C_0.6 est plus performant que AME-PTFE/C_0.5 sur la Figure 79, ce qui n'est pas le cas sur la Figure 77. Nous supposons que cela est dû à une accumulation d'azote favorisée dans les couches contenant une quantité plus importante de polymère (nafion[®] et PTFE) et qui sont alors plus tortueuses [120]. Il est possible de s'affranchir de ce problème en faisant fonctionner la pile sous hydrogène et oxygène. Par ailleurs, la mesure des courbes de polarisation sous oxygène permet de s'affranchir de problèmes diffusifs importants aux faibles densités de courant qui pourraient gêner la détermination de la pente de Tafel. Les paramètres cinétiques des AME (pente de Tafel et activités catalytiques) ainsi que les différentes pertes ont été calculés à partir des courbes de polarisation obtenues sous oxygène. Les caractéristiques des AME déterminées sur le banc monocellule sont données dans le Tableau 18.

AME	S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	C_{dl} (F/g_c) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega.cm^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ ($\mu A/cm_{Pt}^2$) $\pm 10 \%$
AME-PTFE/C_0	20.8	144	- 83	0.17	2.5	2.6	38	183
AME-PTFE/C_0.2	24.6	142	- 89	0.20	1.9	1.2	27	107
AME-PTFE/C_0.35	30.2	172	- 82	0.18	2.8	1.4	53	176
AME-PTFE/C_0.5	25.4	141	- 79	0.20	1.8	1.4	36	141
AME-PTFE/C_0.6	27.0	158	- 98	0.20	2.6	1.9	33	121

Tableau 18: Caractérisation électrochimique des AME préparés avec différents ratios PTFE/C, mesurée sur le banc monocellule sous H_2/O_2 . S_{Pt} : surface de platine actif mesurée à la cathode par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V

Les résultats de ces caractérisations confirment que le PTFE n'affecte pas la surface de platine actif [241]. Au contraire, la surface de platine actif augmente avec la charge en PTFE, avec un maximum pour un ratio PTFE/C de 0.35. Par ailleurs, le PTFE n'affecte pas la capacité de double couche ou l'augmente dans le cas de AME-PTFE/C_0.35. Cela signifie que même avec du PTFE, le nafion[®] reste en contact avec le support carboné.

Pour comprendre ces phénomènes, il est nécessaire de s'intéresser à la formule chimique du nafion[®] (Figure 80) et du PTFE (Figure 81).

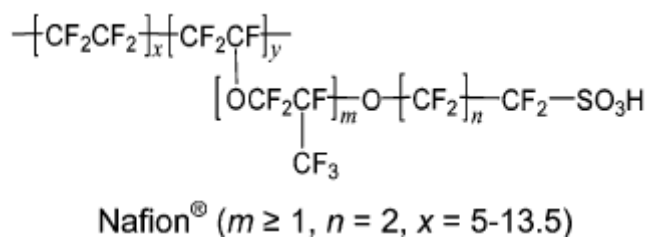


Figure 80: Formule chimique du nafion[®] [4]



Figure 81: Formule chimique du PTFE

Le nafion[®] est un polymère perfluoré formé d'une chaîne principale contenant le monomère du PTFE (CF_2CF_2), sur laquelle sont greffés des groupes éthers fluorés au bout desquels se trouvent des fonctions d'acide sulfonique (SO_3H). Ce sont les groupements d'acide sulfonique qui assurent la conduction protonique. La chaîne principale est hydrophobe (comme le PTFE) alors que les groupements d'acide sulfonique sont hydrophiles [245]. Du fait que la structure du PTFE est proche de celle du nafion[®] (au niveau de sa chaîne principale), nous pouvons supposer qu'il existe une forte affinité chimique entre ces deux polymères donnant lieu à des interactions entre le PTFE et la partie hydrophobe du nafion[®].

Ma et al. ont étudié l'adsorption du nafion[®] sur plusieurs électrocatalyseurs et supports carbonés [246]. Il apparaît que le nafion[®] présente de plus grandes affinités avec le support carboné qu'avec le platine, ce qui implique que les groupes acides à la surface du carbone sont liés via des liaisons hydrogène à la partie hydrophile du nafion[®]. Par ailleurs, seule une partie de la molécule de nafion[®] semble s'adsorber.

A partir de cette étude [246] et de la structure des deux polymères, nous pouvons supposer que dans nos conditions expérimentales, le nafion[®] s'adsorbe sur l'aérogel de carbone et sur le platine via ses chaînes hydrophiles et que le PTFE vient se lier aux chaînes hydrophobes du nafion[®] (qui ne sont pas en contact avec le support carboné). Le même raisonnement sur les interactions nafion[®]-PTFE a déjà été formulé par Xie et al [247]. Ainsi, la conduction protonique reste assurée puisque les groupes sulfonés sont restés en contact

avec le platine sans que le PTFE ne s'intercale. Cela semble confirmé par le maintien de la valeur de surface de platine actif alors que la quantité de PTFE dans la couche catalytique augmente. D'autre part le maintien de la valeur de la capacité de la double couche semble indiquer que c'est bien le nafion[®] qui est en contact avec le support carboné et pas le PTFE.

L'emploi de PTFE dans la couche catalytique cathodique ne semble pas affecter de manière significative la résistance de l'AME (R) et la résistance de polarisation (Rp) (Tableau 18). Cela suggère que le PTFE n'empêche pas les charges de circuler (ni ne les ralentit), c'est à dire que le PTFE n'interfère ni avec le chemin de conduction protonique (assuré par le nafion[®]) ni avec le chemin de conduction électronique (assuré par l'aérogel de carbone).

Pour les ratios PTFE/C inférieurs à 0.6, l'utilisation de PTFE ne semble pas avoir d'impact significatif sur la valeur de la pente de Tafel. Pour AME-PTFE/C_0.6, la pente de Tafel est plus importante (- 98 mV/dec) que dans l'AME sans PTFE (- 83 mV/dec). Nous supposons que pour cet AME, l'épaisse couche de polymères (nafion[®] et PTFE) ralentit la diffusion des gaz sans isoler les particules de platine car la surface de platine actif ne diminue pas.

IV.2.4. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME

Afin de mieux comprendre l'influence du PTFE sur les performances électrochimiques, nous avons identifié les différentes pertes limitant les performances à partir de la méthode définie par Gasteiger et al. [27] (cf. I.4.1). Ici, nous ne détaillerons que les pertes d'activation et les pertes diffusives puisque nous avons vu que la résistance de l'AME et la résistance de polarisation étaient peu influencées par l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique cathodique.

IV.2.4.1. Pertes d'activation

La Figure 82 présente les pertes d'activation des différents AME. Logiquement, les AME avec les pentes de Tafel les plus élevées présentent les pertes d'activation les plus importantes (AME-PTFE/C_0.2 et AME-PTFE/C_0.6). Pour les autres AME, les écarts au

niveau des pertes d'activation sont très faibles voire peu significatifs. L'impact négatif du PTFE sur les pertes d'activation ne semble donc sensible que lorsque la quantité de PTFE est supérieure à la quantité de nafion®.

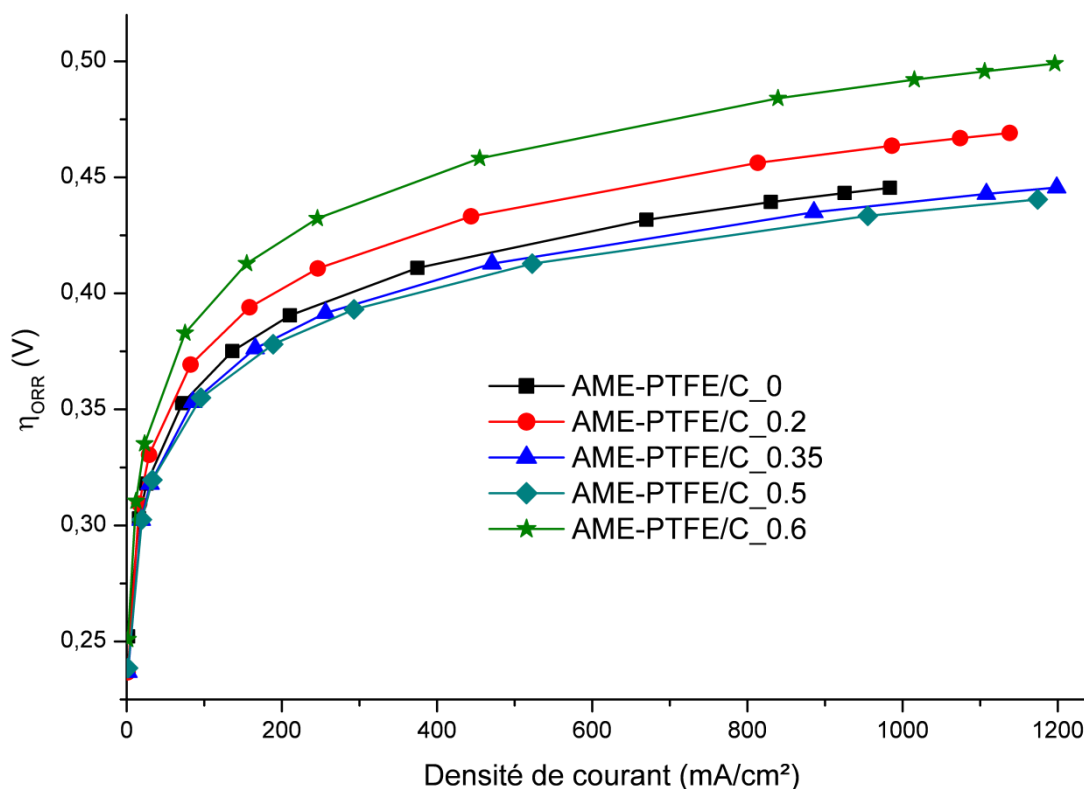


Figure 82: Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques PTFE/Carbone (PTFE/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie $H_2/oxygène=2/12,5$, $P=1,3$ bar, $T=70$ °C).

IV.2.4.2. Pertes diffusives

L'analyse des pertes diffusives (Figure 83) montre que le PTFE a une action bénéfique sur ces pertes. En effet, AME-PTFE/C_0 présente des pertes diffusives plus importantes que les autres AME sur toute la gamme de densité de courant. Ce bénéfice est attribué au fait que le PTFE crée un chemin hydrophobe favorisant la diffusion des gaz dans la couche catalytique [238],[248] et l'élimination de l'eau produite à la cathode. Cependant, il est nécessaire de maîtriser la quantité de PTFE utilisée afin d'éviter un bouchage partiel de la porosité de la couche catalytique comme nous avons pu le constater précédemment avec l'utilisation d'une quantité de nafion® trop importante (IV.1.4). Les pertes diffusives semblent diminuer lorsque la quantité de PTFE augmente (même si les écarts sont faibles) en raison d'une meilleure élimination de l'eau et d'un accès privilégié des gaz.

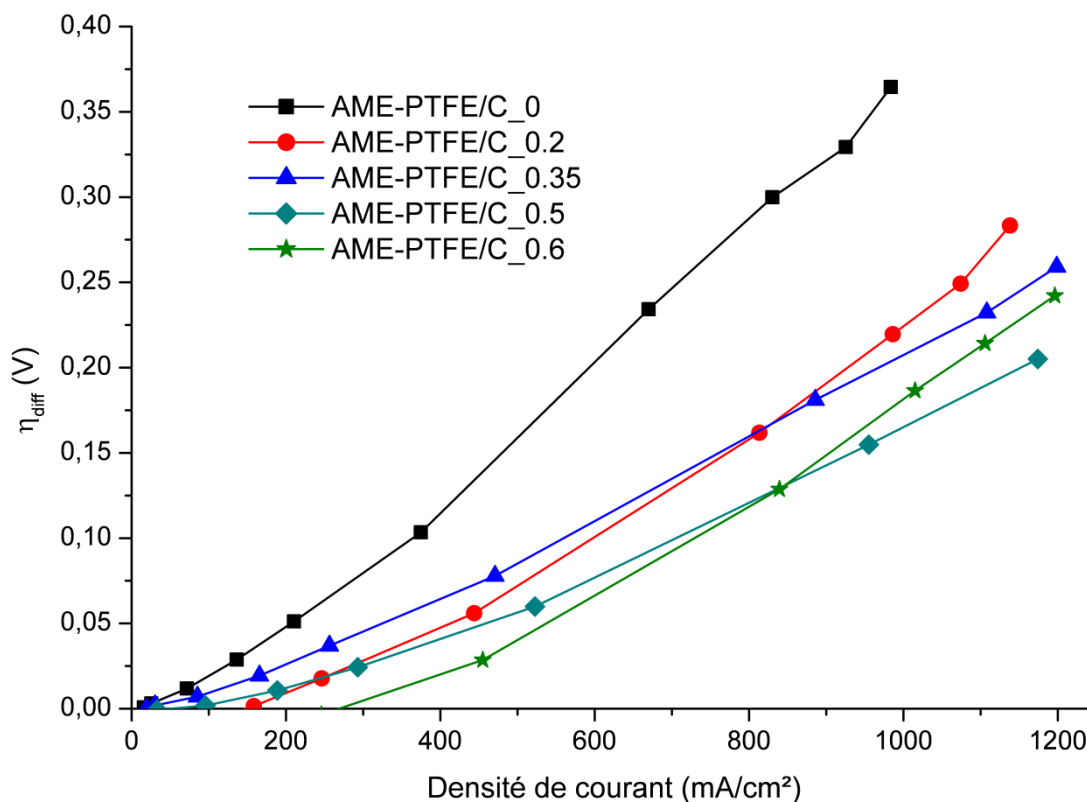


Figure 83: Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques PTFE/Carbone (PTFE/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H_2 /oxygène=2/12.5, $P=1.3$ bar, $T=70$ °C).

IV.2.5. Détermination du meilleur taux de PTFE

A partir des tests sur le banc monocellule, nous pouvons déterminer le meilleur taux de PTFE dans nos conditions expérimentales. Puisque l'utilisation du PTFE s'avère bénéfique pour les performances électrochimiques en AME, nous l'utiliserons dans nos prochains AME.

Les résultats précédents (pertes diffusives et d'activation moins importantes, cf. IV.2.4) montrent que le meilleur ratio massique PTFE/C est 0.5 (avec un ratio massique Nafion[®]/Carbone égal à 0.5). Cependant, comme nous l'avons déjà noté AME-PTFE/C_0.5 possède une charge en platine plus importante que le deuxième meilleur AME (AME-PTFE/C_0.35), ce qui peut fausser légèrement les comparaisons de performances. En effet, AME-PTFE/C_0.35 contient environ 30 % de platine en moins que AME-PTFE/C_0.5 alors que ses performances ne sont pas inférieures de 30 % comme le montrent la Figure 77 et la Figure 79 sur lesquelles la courbe de polarisation est présentée en fonction de l'activité massique du platine. La Figure 77 montre ainsi que AME-PTFE/C_0.5 et AME-PTFE/C_0.35

ont des performances équivalentes pour des tests réalisés avec un taux d’humidité relative de 100 % à l’anode et à la cathode sous air. Par ailleurs, AME-PTFE/C_0.35 présente la surface de platine actif et les activités catalytiques les plus importantes (Tableau 18).

En outre, la nécessité de simplifier le système d’une part et le développement d’applications portables d’autre part semblent orienter le développement de systèmes fonctionnant avec une faible humidité relative voire sans humidification préalable des gaz (cas des piles portables respirantes). En se plaçant dans le cas d’une utilisation d’un AME sans humidification préalable des gaz, il est nécessaire de ne pas évacuer trop d’eau (et donc limiter la quantité de PTFE introduite) afin de préserver l’intégrité et la conductivité de la membrane.

Pour ces différentes raisons, le choix de la quantité de PTFE s’est porté sur un ratio massique PTFE/C de 0.35.

IV.2.6. Comparaison des performances avec un électrocatalyseur commercial

Afin de vérifier que l’utilisation de PTFE est bénéfique pour tout type de support carboné, nous avons étudié l’impact du PTFE dans des couches catalytiques préparées avec l’électrocatalyseur commercial TEC10E40E. Ces AME, dont la composition est donnée dans le Tableau 19, ont été préparés avec un ratio N/C de 1 pour le premier AME (AME-TEC10E40E-N/C_1) et un ratio N/C de 0.5 et PTFE/C de 0.35 pour le second AME (AME-TEC10E40E-N/C_0.5-PTFE/C_0.35).

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en PTFE (mg/cm ²) ± 0.02
AME-TEC10E40E-N/C_1	0.52	0.93	0.93	0
AME-TEC10E40E-N/C_0.5-PTFE/C_0.35	0.49	0.88	0.44	0.31

Tableau 19: Composition de la couche catalytique cathodique des deux AME préparés avec l’électrocatalyseur commercial TEC10E40E et des compositions de couche catalytique différentes

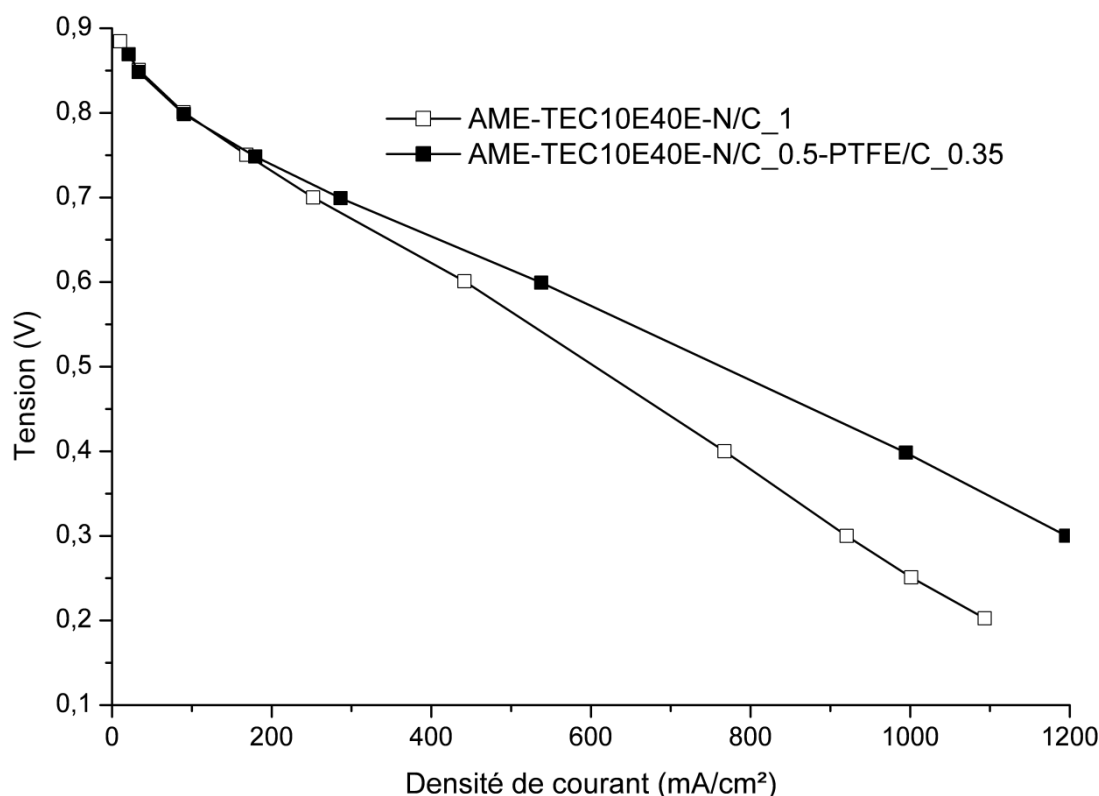


Figure 84: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E et différents ratios massiques N/C et PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H₂/air=2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

La Figure 84 montre les courbes de polarisation obtenues avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E sous H₂/air. Le changement de composition n'affecte pas les performances aux faibles densités de courant alors que son impact est sensible aux fortes densités de courant. Il n'est pas possible de conclure immédiatement quant à l'impact bénéfique du PTFE car la quantité de polymère (nafion[®] et PTFE) introduite dans les deux couches catalytiques n'est pas la même : en faisant la somme des deux ratios massiques, nous obtenons un ratio massique polymère/carbone de 1 pour AME-TEC10E40E-N/C_1 et de 0.85 pour AME-TEC10E40E-N/C_0.5-PTFE/C_0.35. Il y a donc un écart de 0.15 entre ces deux ratios alors que l'écart de performance entre ces deux AME n'est pas moins important que pour les AME préparés avec des ratios N/C de 0.5 et 1 (cf. IV.1.2.2). Nous en concluons donc qu'il existe un impact bénéfique lié à l'utilisation de PTFE avec un électrocatalyseur commercial même si un léger bénéfice lié à la diminution de la quantité de polymère dans la couche catalytique n'est pas à exclure. Par ailleurs, la diminution de la quantité de nafion[®]

n'affecte pas les performances de l'AME aux faibles densités de courant, ce qui est en accord avec les résultats de la première partie de cette étude (cf. IV.1.4).

Nous avons également comparé les performances d'un AME préparé avec un aérogel de carbone (%sol=5, R/C=200) et d'un AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en conservant la meilleure composition de couche catalytique déterminée précédemment (N/C=0.5 et PTFE/C=0.35, cf. IV.2.5). La composition de la couche catalytique cathodique de ces deux AME (respectivement AME-PTFE/C_0.35 et AME-TEC10E40E-N/C_0.5-PTFE/C_0.35) est donnée dans le Tableau 20.

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en PTFE (mg/cm ²) ± 0.02
AME-PTFE/C_0.35	0.17	0.32	0.16	0.11
AME-TEC10E40E-N/C_0.5-PTFE/C_0.35	0.22	0.39	0.19	0.14

Tableau 20: Composition de la couche catalytique cathodique des deux AME préparés avec aérogel de carbone (%sol=5, R/C=200) et l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E et les mêmes ratios massiques N/C=0.5 et PTFE/C=0.35

Les courbes de polarisation obtenues avec ces deux AME (Figure 85) montrent clairement que les performances de nos AME à base d'aérogels de carbone sont encore nettement inférieures à celles de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E mis en œuvre dans les mêmes conditions. Un des leviers d'action existant consiste à améliorer l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs, ce que nous ferons dans le chapitre V. Une diminution de la résistance est également à envisager.

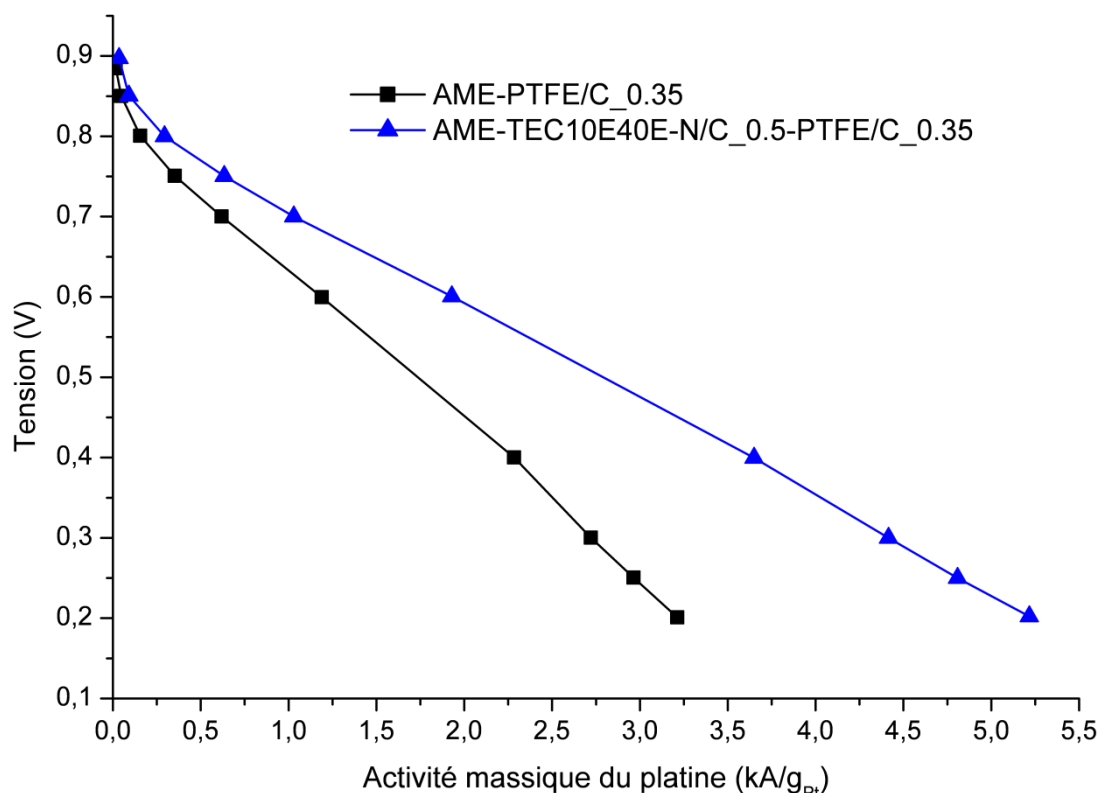


Figure 85: Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés avec un aérogel de carbone (%sol=5, R/C=200) et l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E et les mêmes ratios massiques N/C=0.5 et PTFE/C=0.35. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H₂/air=2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

IV.2.7. Conclusion

Dans la seconde partie de ce chapitre consacré à l'optimisation de la composition de la couche catalytique, nous avons étudié l'impact de la quantité de PTFE utilisée. Pour ce travail, nous avons utilisé la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III et la quantité de nafion® optimale déterminée dans la première partie de ce chapitre (IV.1.4). Nous avons ainsi évalué quatre ratios massiques PTFE/Carbone (PTFE/C) : 0.2, 0.35, 0.5 et 0.6. Les AME ainsi réalisés ont été testés sur le banc monocellule du laboratoire.

Différentes conclusions peuvent être tirées de cette étude. Tout d'abord, il s'avère que l'utilisation de PTFE, dans une proportion limitée, dans la couche catalytique cathodique est bénéfique pour les performances électrochimiques. Cela est essentiellement dû aux propriétés du PTFE. Le PTFE est un polymère hydrophobe qui favorise l'élimination de l'eau produite à la cathode. De plus, il apporte un chemin d'accès préférentiel aux gaz. Toutefois, la quantité

de PTFE ajoutée doit être maîtrisée afin d'éviter de boucher la porosité de la couche catalytique, ce qui contrebalancerait l'aspect bénéfique du PTFE.

Par ailleurs, contrairement à ce à quoi nous pouvions nous attendre, l'ajout de PTFE ne fait pas diminuer la surface de platine actif alors que le PTFE ne conduit pas les protons (sans doute car la forme de bille du PTFE ne peut pas couvrir le platine). De plus, il n'affecte pas clairement les pertes d'activation. Nous attribuons ces phénomènes aux interactions entre le nafion[®] et le PTFE d'une part, et le nafion[®] et le support carboné d'autre part. Nous pensons que le PTFE se lie au nafion[®] via les chaînes hydrophobes de celui-ci et nous supposons que le nafion[®] est en contact avec l'aérogel de carbone essentiellement via ses chaînes hydrophiles qui contiennent les groupes sulfonés. Ainsi, c'est le nafion[®] qui est en contact avec l'aérogel de carbone et le platine, et pas le PTFE. Cela permet de conserver les zones de triple contact et donc la surface de platine actif. Pour confirmer ces suppositions, il serait nécessaire d'étudier de manière plus approfondie les interactions entre le nafion[®] et le PTFE ainsi que leurs effets. Des tentatives ont été menées en ce sens puisque nous avons cherché à mesurer la viscosité de mélanges de nafion[®] et de PTFE pour mieux comprendre les interactions entre ces deux polymères et leurs conséquences lors de leur utilisation dans une encre catalytique. Malheureusement, probablement en raison de la faible viscosité du nafion[®] avec la concentration choisie, ces mesures n'ont pas donné de résultats probants.

Finalement, la meilleure quantité de PTFE dans nos conditions expérimentales a été fixée à un ratio massique PTFE/C de 0.35 pour plusieurs raisons :

- Il a conduit à un des AME les plus performants
- AME-PTFE/C_0.35 présente la surface de platine actif et les activités catalytiques (massique et spécifique) les plus importantes
- Nous voulons éviter de boucher la porosité de la couche catalytique cathodique en ajoutant une quantité de polymère trop importante
- Le développement d'applications avec une humidification faible ou nulle nécessite d'évacuer une quantité d'eau moins importante afin de préserver l'intégrité et la conductivité de la membrane

Enfin, nous avons comparé les performances de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E avec ce ratio à celles d'un AME sans PTFE. Il en résulte que même avec ce type

de matériau, il est possible d'améliorer les performances en utilisant du PTFE. L'amélioration se produit aux fortes densités de courant (signe d'une amélioration de la diffusion des gaz) sans affecter les performances aux faibles densités de courant. Ce résultat est intéressant mais il faudrait s'intéresser à la durabilité du PTFE car il n'est pas réticulé dans ce travail.

IV.3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons cherché à améliorer les performances de couches catalytiques cathodiques réalisées avec la texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III en modifiant la composition de la couche catalytique. Nous avons ainsi montré qu'il était possible d'améliorer les performances d'un assemblage membrane électrodes en modifiant la composition de ces couches.

Dans un premier temps nous avons modifié la quantité de nafion[®]. Le nafion[®] est un élément clé puisqu'il permet de rendre le platine actif par la création de triples contacts carbone/platine/nafion[®]. Par ailleurs, il assure la conduction des protons jusqu'aux sites catalytiques. Cette première étude a montré qu'il était possible de diminuer la quantité de nafion[®] introduite par rapport à notre quantité de référence ($N/C=1$). Il est nécessaire de maîtriser la quantité de nafion[®] utilisée afin d'éviter l'isolation des particules de platine de la phase gazeuse et l'augmentation des pertes diffusives sous l'effet du comblement de la porosité de la couche catalytique. La charge en nafion[®] (ratio massique Nafion[®]/Carbone) conduisant au meilleur compromis a ainsi été fixée à 0.5.

Dans un second temps nous avons ajouté du PTFE dans la couche catalytique cathodique afin de profiter de son caractère hydrophobe susceptible de contribuer à évacuer l'eau produite à la cathode. Cette étude a permis de montrer que l'utilisation du PTFE dans la couche catalytique cathodique était bénéfique : il favorise la diffusion des gaz et contribue effectivement à l'évacuation de l'eau produite, réduisant ainsi l'engorgement des pores. Comme dans l'étude sur l'impact de la quantité de nafion[®] nous avons pu constater que le PTFE devait être ajouté avec parcimonie afin d'éviter une diminution trop importante de la porosité de la couche catalytique et une augmentation des pertes d'activation.

Etonnamment, alors que le PTFE ne conduit pas les protons, nous n'avons pas noté de diminution de la surface de platine actif en l'utilisant. Nous avons attribué ce résultat à

l'arrangement du nafion[®] et du PTFE dans la couche catalytique. Seule la chaîne hydrophile du nafion[®] serait en contact avec le support carboné et le platine et le PTFE aurait des interactions avec la partie hydrophobe du nafion[®] dont la composition chimique est très proche. La validation de cette hypothèse nécessiterait des études plus poussées dans le domaine des polymères.

Finalement, la meilleure quantité de PTFE (ratio massique PTFE/Carbone) a été fixée à 0.35 tout en conservant le ratio Nafion[®]/Carbone de 0.5. Ce ratio a été utilisé dans la couche catalytique cathodique d'un AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. L'utilisation de PTFE s'est avérée également bénéfique avec ce matériau : le PTFE favorise l'évacuation de l'eau et améliore les performances aux fortes densités de courant sans les diminuer aux faibles densités de courant.

Au cours de cette étude, nous avons pu constater qu'il était nécessaire de connaître les conditions opératoires de l'AME afin d'adapter la composition de la couche catalytique au regard de celles-ci. Ce paramètre est d'autant plus important avec des composés comme le nafion[®] ou le PTFE qui sont très sensibles à la présence d'eau : le nafion[®] gonfle avec l'humidité, ce phénomène étant susceptible de favoriser l'accès à des particules de platine supplémentaires ; la quantité d'eau évacuée varie avec la quantité de PTFE utilisée.

Finalement, ce travail sur la composition de la couche catalytique constitue une étude originale par rapport à la littérature sur la gestion de l'eau dans la pile puisque contrairement à ce qui se fait classiquement, nous avons travaillé sur la couche catalytique et pas sur la couche de diffusion. Ce travail ouvre également des perspectives intéressantes dans le domaine des polymères, qui visent à améliorer la compréhension des interactions entre le nafion[®] et le PTFE.

Grâce à cette étude, nous avons pu déterminer la composition de la couche catalytique à base d'aérogel de carbone la plus performante : elle est constituée d'un aérogel de carbone avec une distribution de taille de pores optimale (%sol=5, R/C=200), de nafion[®] avec un ratio massique Nafion[®]/Carbone de 0.5 et de PTFE avec un ratio massique PTFE/Carbone de 0.35. En comparant les performances de nos AME à base d'aérogels de carbone à celles d'AME fabriqués avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, il apparaît nécessaire de trouver d'autres leviers d'amélioration que la diminution des pertes diffusives. C'est ce qui sera fait dans le chapitre V dans lequel nous allons chercher à améliorer l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs en modifiant la méthode de dépôt de platine.

Chapitre V – Amélioration des performances électrochimiques: impact de la méthode de dépôt de platine

V. Amélioration des performances électrochimiques: impact de la méthode de dépôt de platine

Ce chapitre est consacré à l'amélioration de l'activité catalytique des électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone. Pour cela, nous avons utilisé la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III (%sol=5, R/C=200). Dans ce chapitre, nous avons utilisé un ratio massique N/C (Nafion[®]/Carbone) de 1 dans la couche catalytique.

Les principaux leviers d'amélioration concernent la diminution de la taille et l'amélioration de la répartition des particules de platine [27], ce qui devrait permettre d'augmenter la surface de platine actif et, a priori, d'accroître les performances en pile. Dans cette optique, nous avons modifié le protocole de dépôt de platine pour cerner l'impact de chaque méthode sur les caractéristiques de nos électrocatalyseurs. Les électrocatalyseurs ainsi synthétisés ont ensuite été caractérisés sur électrode à disque tournant pour évaluer leur activité, au microscope électronique en transmission et par diffraction des rayons X pour évaluer la taille des particules déposées. Enfin, ces électrocatalyseurs ont été utilisés pour fabriquer des couches catalytiques cathodiques d'AME, caractérisés sur le banc monocellule.

V.1. Activité catalytique et préparation des électrocatalyseurs

Nous avons vu dans le chapitre III qu'il était possible d'améliorer les performances de couches catalytiques cathodiques à base d'aérogels de carbone en modifiant l'architecture du support carboné. Cela nous a permis de réaliser des AME ayant des performances proches de celles d'un AME préparé avec un électrocatalyseur commercial en diminuant notamment les pertes diffusives. Néanmoins, pour dépasser les performances de cet AME, il est nécessaire d'améliorer l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone soit en diminuant la taille des particules de catalyseur soit en améliorant leur répartition. En raison d'un effet de la taille des particules (« particle size effect »), aucune amélioration significative de l'activité massique des électrocatalyseurs en pile ne peut être espérée en augmentant la surface de platine actif au-delà de 90 m²/g_{Pt} (valeur correspondant à la surface de platine actif mesurée sur des électrocatalyseurs issus de l'état de l'art à base de carbone et de platine pour des particules de 3 nm de diamètre environ) [27]. Par conséquent, le seul moyen pour ces électrocatalyseurs d'atteindre les objectifs fixés par le DOE en termes d'activité massique (0.45 A/mg_{Pt} à 0.9 V, soit augmentation d'un facteur 3 pour l'état de l'art des électrocatalyseurs à base de carbone et platine [27]) est d'avoir de nouveaux

électrocatalyseurs plus actifs, en utilisant par exemple des alliages à base de platine. Etant donné la taille des particules de platine sur nos échantillons (4 à 10 nm) et la surface de platine actif mesurée ($27 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, cf. chapitre III), il existe une importante marge de progression pour nos électrocatalyseurs qui passe notamment par une diminution de la taille des particules de platine et du nombre d'agglomérats.

Le dépôt de platine se déroule généralement en deux étapes : tout d'abord le support est imprégné par des sels de platine puis ces sels sont réduits par différentes méthodes pour obtenir le platine sous sa forme métallique. Dans le cas des aérogels de carbone, l'imprégnation peut se faire lors de la préparation des gels ou après la pyrolyse. La première technique conduit à des électrocatalyseurs contenant des agglomérats de platine voire à des particules de platine recouvertes de carbone [208]. Par conséquent toutes les méthodes de dépôt de platine présentées dans ce chapitre utiliseront une imprégnation par des sels de platine sur l'aérogel de carbone pyrolysé. L'imprégnation peut être réalisée avec des sels de platine anioniques ou cationiques [52], en fonction du PZC du support (cf. chapitre II, II.1.2.2). Il a été montré par Marie et al. [212] que l'activité des électrocatalyseurs était plus élevée en utilisant des sels de platine anioniques (H_2PtCl_6) plutôt que des sels de platine cationiques ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$) pour imprégner des aérogels de carbone. Malgré l'importante surface de platine actif ($125 \text{ m}^2/\text{g}$) mesurée sur l'électrocatalyseur préparé avec $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, son activité (massique et spécifique) est faible sans doute en raison de l'effet nuisible de la petite taille des particules de platine ($\approx 1 \text{ nm}$, « particle size effect »). Cet effet de la taille des particules est généralement attribué à l'adsorption d'espèces OH_{ads} qui bloquent l'accès aux sites actifs, ce qui réduirait l'activité de la réaction de réduction de l'oxygène [249]. Pour éviter ce problème, il aurait été possible d'augmenter la taille des particules de platine déposées en réitérant l'opération d'imprégnation/réduction mais nous n'avons pas choisi cette voie dans cette étude. Nous avons donc conservé H_2PtCl_6 comme précurseur platinique dans toutes les méthodes testées.

Il existe différentes méthodes de réduction des sels de platine : thermique sous flux d'hydrogène chauffé (300°C - 500°C) [250], électrochimique dans H_2SO_4 [250] ou chimique par N_2H_2 [175], NaBH_4 [250] ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [251]. La méthode de réduction utilisée peut affecter la facette exposée à la surface de la particule de platine, la taille des particules et le degré d'oxydation du support carboné [250]. Si la réduction a lieu dans un liquide (réduction chimique par exemple), la réduction et la dissolution du précurseur platinique peuvent se

dérouler simultanément, ce qui affecte la dispersion du catalyseur [175]. La réduction sous hydrogène permet d'obtenir des particules de platine de tailles équivalentes bien réparties.

Etant donné l'impact significatif sur la taille et la répartition des particules de platine des protocoles d'imprégnation et de réduction, nous avons tenté de modifier ces deux protocoles afin d'obtenir des électrocatalyseurs plus actifs, avec une surface de platine actif importante et des petites particules de platine (environ 3 nm) bien réparties [252].

V.2. Protocoles expérimentaux

V.2.1. Méthode de réduction chimique forcée (méthode de référence)

La méthode de dépôt de platine dite de référence a déjà été présentée en détails dans le chapitre II (II.1.2).

Cette méthode est appelée méthode de réduction chimique forcée car tout le platine présent en solution est réduit même s'il n'est pas totalement fixé sur le support carboné. Elle a l'avantage de permettre le dépôt en une seule imprégnation d'une quantité importante de platine (environ 30 %m). Par contre, des grosses particules (environ 10 nm), formant quelques agglomérats, sont obtenues (cf. V.3.1). Nous avons supposé que ces grosses particules pouvaient provenir de l'étape de réduction chimique forcée que nous avons donc modifié.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode de référence (réduction chimique forcée) seront référencés Réf/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C).

V.2.2. Méthode de réduction chimique contrôlée

A partir des constatations réalisées sur les électrocatalyseurs issus de la méthode de référence (méthode de réduction chimique forcée), nous avons mis en place une méthode de réduction chimique « contrôlée » légèrement adaptée à partir de Rooke et al. [253]. Cette méthode permet de réduire uniquement les sels de platine fixés sur le support carboné.

Pour cela, nous avons conservé le protocole de broyage et d'imprégnation de l'aérogel de carbone (mêmes concentrations : 0.6 g_{Pt}/L et cible de 35 %m). Après 24 heures d'imprégnation le mélange est filtré afin d'éliminer les sels de platine qui ne sont pas fixés sur

le support carboné. La poudre (humide) obtenue est ensuite remise en solution dans de la soude 0.1 M avec une concentration en carbone de 4 g/L. La poudre de carbone imprégnée est réduite par une solution de NaBH_4 en large excès molaire (55 fois), à 0.6 M, dissoute dans la soude et ajoutée progressivement grâce à une pompe. L'utilisation de la soude permet d'avoir une solution de NaBH_4 plus stable. Après une heure de réduction chimique, le mélange est filtré puis rincé grâce à 1 L d'eau déionisée bouillante. Finalement, la poudre est séchée pendant une nuit à 100°C à l'étuve.

Puisqu'une partie du platine est filtrée, cette méthode ne permet de déposer qu'une faible quantité de platine (environ 7 % à chaque imprégnation/réduction), ce qui implique de répéter l'opération d'imprégnation/réduction pour obtenir des charges en platine qui ne sont pas trop éloignées de celles des électrocatalyseurs préparés avec la méthode de référence. Cette méthode de réduction contrôlée devrait conduire à une meilleure dispersion de particules plus petites.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode de réduction chimique contrôlée seront référencés Ctrl/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C).

V.2.3. Méthode « SEA » (Strong Electrostatic Adsorption)

Pour améliorer la répartition des particules de platine sur la surface de l'aérogel de carbone par rapport à la méthode de référence, nous avons voulu travailler sur la méthode d'imprégnation du platine. La méthode « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA) a été étudiée par Regalbuto et al. sur de l'alumine, de la silice et du carbone [254]. Elle repose sur le principe que pour obtenir des particules métalliques bien réparties, il faut avoir une bonne dispersion du précurseur métallique pendant la phase d'imprégnation.

Pour cela, le premier moyen est d'utiliser un précurseur adapté au support choisi et en particulier à sa valeur de PZC (« Point of Zero Charge »). Comme nous l'avons vu au chapitre II, les aérogels de carbone ont un PZC basique, ce qui signifie que leur surface est chargée positivement et que les interactions sont plus favorables avec un précurseur anionique, raison pour laquelle nous avons choisi le sel de platine H_2PtCl_6 .

Le second moyen est d'adapter le pH de la solution d'imprégnation au PZC du support pour maximiser la quantité de sel de platine adsorbée. La méthode SEA a déjà été appliquée à des xérogels de carbone [252] dont la valeur du PZC (9.4) est proche de celle de nos aérogels

de carbone (9.6, cf. chapitre II). Pour les xérogels de carbone, le pH optimal de la solution d'imprégnation (H_2PtCl_6) se situe aux alentours de 2.5 [252]. Ce pH optimal est obtenu en ajoutant de la soude dans la solution de sel de platine. Etant donné que le pH de nos solutions d'imprégnation est situé à une valeur proche de ce pH optimal (environ 2.2), nous n'avons pas modifié le pH de la solution d'imprégnation en utilisant cette méthode avec nos aérogels de carbone.

Lorsque l'aérogel de carbone est mis en suspension dans des solutions ayant un pH inférieur à la valeur du PZC, les groupements hydroxyl à la surface de l'aérogel de carbone sont chargés positivement. D'après Spieker et al., la densité d'adsorption des complexes hydratés de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ dépend de la densité de surface de ces groupements hydroxyl [205]. Ainsi, pour une densité de groupements de 5 OH/nm², les complexes hydratés de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ s'adsorbent avec une densité de 1 complexe/nm² soit 1.6 µmol/m² en raison d'un effet d'encombrement stérique (Figure 86). La capacité d'adsorption est donc liée à la surface spécifique du support. Elle est contrôlée grâce à un paramètre appelé « surface loading » et exprimé en m²/L qui permet de quantifier la quantité de groupement OH dans le volume de la solution. Ainsi la surface du support n'est pas saturée et la dispersion du précurseur métallique est préservée. C'est principalement ce paramètre qui différencie la méthode SEA des autres méthodes d'imprégnation présentées car la phase d'imprégnation est optimisée.

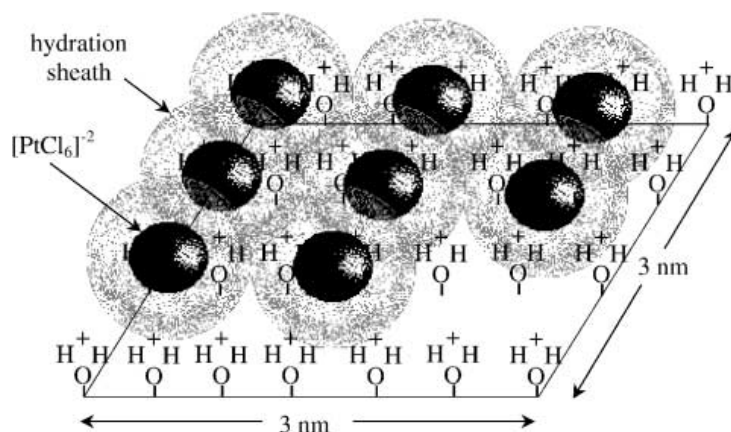


Figure 86: Représentation de l'adsorption des groupements hydratés de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ sur une surface contenant 5 OH/nm²

Après avoir assuré une bonne répartition du précurseur métallique pendant la phase d'imprégnation, il faut choisir une méthode de réduction qui préserve cette bonne dispersion, en l'occurrence une réduction thermique sous hydrogène afin d'éviter les problèmes liés à la réduction en phase liquide (réduction et dissolution simultanées du sel de platine).

A partir de ces considérations, le protocole adopté est le suivant. La poudre d'aérogel de carbone séchée est mélangée avec la quantité adéquate d'eau déionisée pour avoir une valeur de « surface loading » de 1000 m²/L (valeur permettant de maximiser la quantité de sels de platine adsorbés [254]). La poudre est dispersée grâce à un passage à la sonotrode pendant 2 minutes à une puissance de 20 W. Ensuite, la solution de sel de platine est ajoutée de manière à avoir une charge en platine de 1 g/L. Cette concentration en platine correspond à la plus faible concentration permettant d'obtenir la plus grande quantité de sels de platine adsorbés sur un xérogel de carbone en une heure [252]. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant une heure puis il est filtré et la poudre obtenue est séchée une nuit à 100°C à l'étuve. Finalement, la poudre est réduite à 450°C sous hydrogène pendant 5 heures. La température de réduction est plus élevée que dans la méthode de référence car cela permet d'augmenter la quantité de platine accessible aux réactifs en éliminant une partie du chlore adsorbé sur les sites actifs et ce sans modifier la dispersion des particules de platine [255].

Comme pour la méthode de réduction chimique contrôlée (V.2.2), la filtration du mélange après imprégnation conduit à de faibles charges en platine (10 % à chaque imprégnation/réduction). Par conséquent, les phases d'imprégnation et réduction sont répétées jusqu'à obtention de la charge en platine désirée.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA) seront référencés SEA/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C).

V.2.4. Méthode de réduction UV

Afin d'éviter la formation d'agglomérats de platine (lors de la réduction chimique en phase liquide) et une éventuelle modification de l'état de surface du carbone (lors de la réduction thermique), nous avons voulu tester une méthode de réduction originale en nous inspirant de méthodes utilisées sur du TiO₂. Dans ce domaine, le TiO₂ est classiquement

imprégné par des sels de platine puis ceux-ci sont réduits sous UV [256-259]. Nous avons donc décidé de réduire le platine déposé sur le carbone par UV. A notre connaissance il n'existe pas de publication sur le sujet pour des supports carbonés, le protocole a donc été établi à partir de la littérature sur le TiO_2 .

La phase d'imprégnation utilisée dans cette méthode est la même que pour la méthode de référence : mise en solution de la poudre d'aérogel de carbone et des sels de platine (H_2PtCl_6) avec une concentration en platine de 0.6 g/L et une charge massique cible en platine de 35 %m. Après la mise en solution, le mélange est tout de suite irradié par une lampe UV avec une puissance de 480 W pendant 8 heures. Le protocole est réalisé une seconde fois pour augmenter la charge en platine déposée. Enfin la poudre obtenue par filtration est séchée à l'étuve à 100°C pendant une nuit.

Les électrocatalyseurs issus de la méthode de réduction sous UV seront référencés UV/(charge en Pt %m) avec la charge en platine correspondant au rapport massique $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{C})$.

Les protocoles des quatre méthodes de dépôt de platine testées sont résumés de la Figure 87 à la Figure 90.

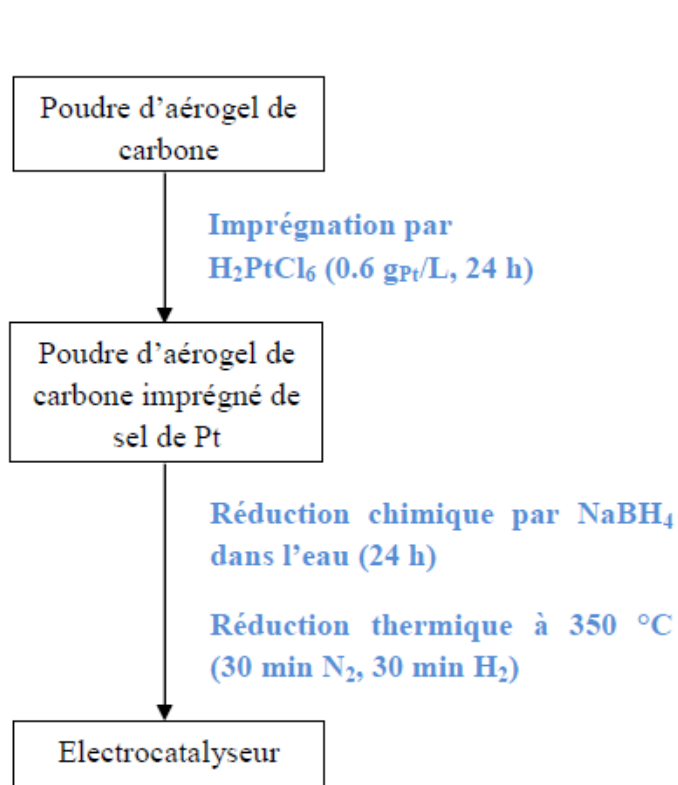


Figure 87: Schéma du protocole de la méthode de référence

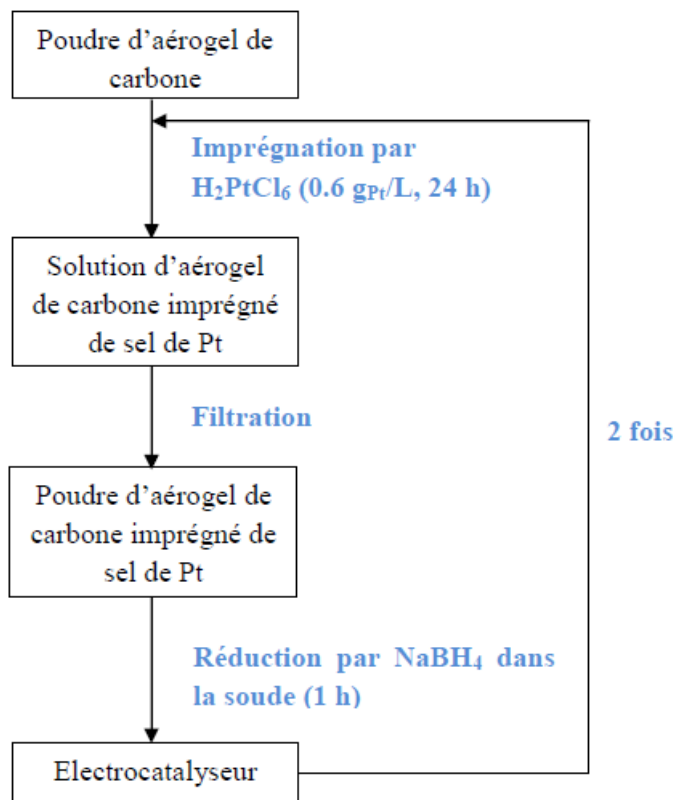


Figure 88: Schéma du protocole de la méthode de réduction contrôlée

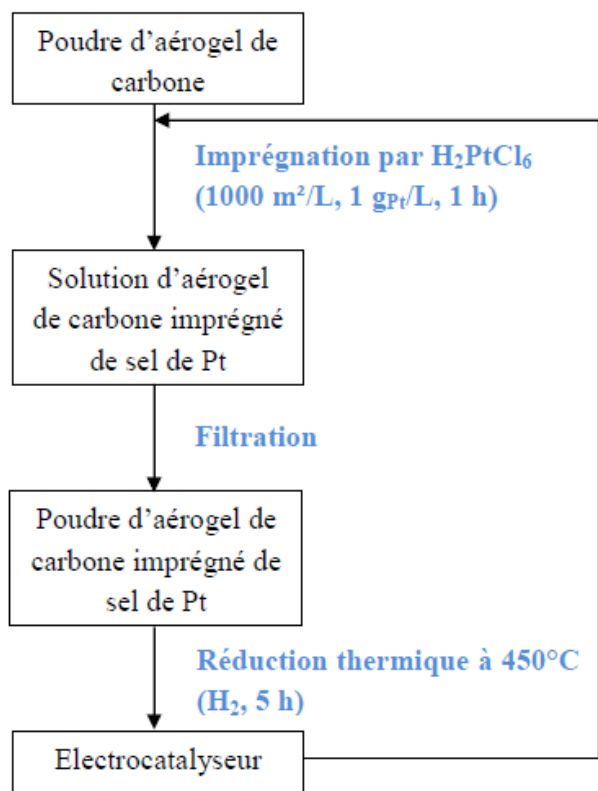


Figure 89: Schéma du protocole de la méthode SEA

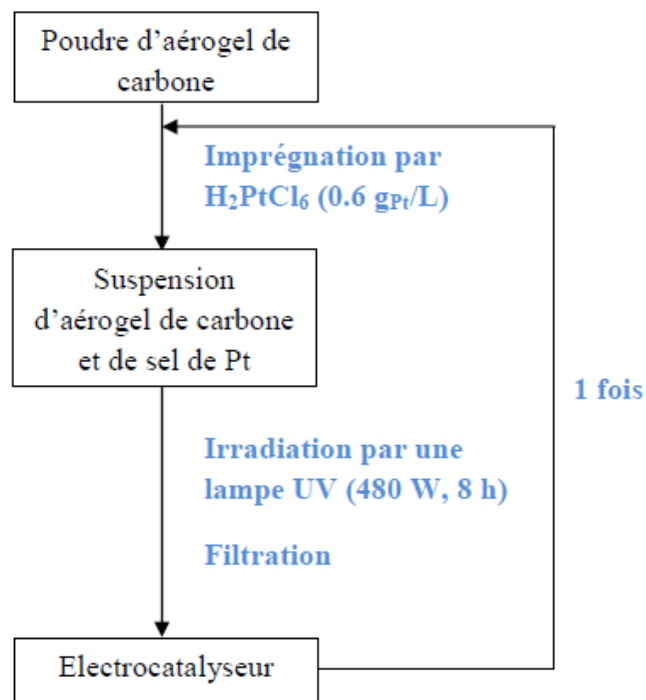


Figure 90: Schéma du protocole de la méthode de réduction UV

V.3. Caractérisation des électrocatalyseurs

Pour mémoire, les électrocatalyseurs synthétisés avec les différentes méthodes présentées ci-dessus (cf. V.2) sont référencés de la manière suivante (avec la charge en platine correspondant au rapport massique Pt/(Pt+C)) :

- Réf/(charge en Pt %m) pour la méthode de référence (réduction chimique forcée)
- Ctrl/(charge en Pt %m) pour la méthode de réduction chimique contrôlée
- SEA/(charge en Pt %m) pour la méthode « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA)
- UV/(charge en Pt % m) pour la méthode de réduction sous UV

V.3.1. Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)

Les clichés des différents électrocatalyseurs pris au MET permettent de comparer la taille et la répartition des particules de platine. Les clichés présentés de la Figure 91 à la Figure 94 sont représentatifs des différents échantillons.

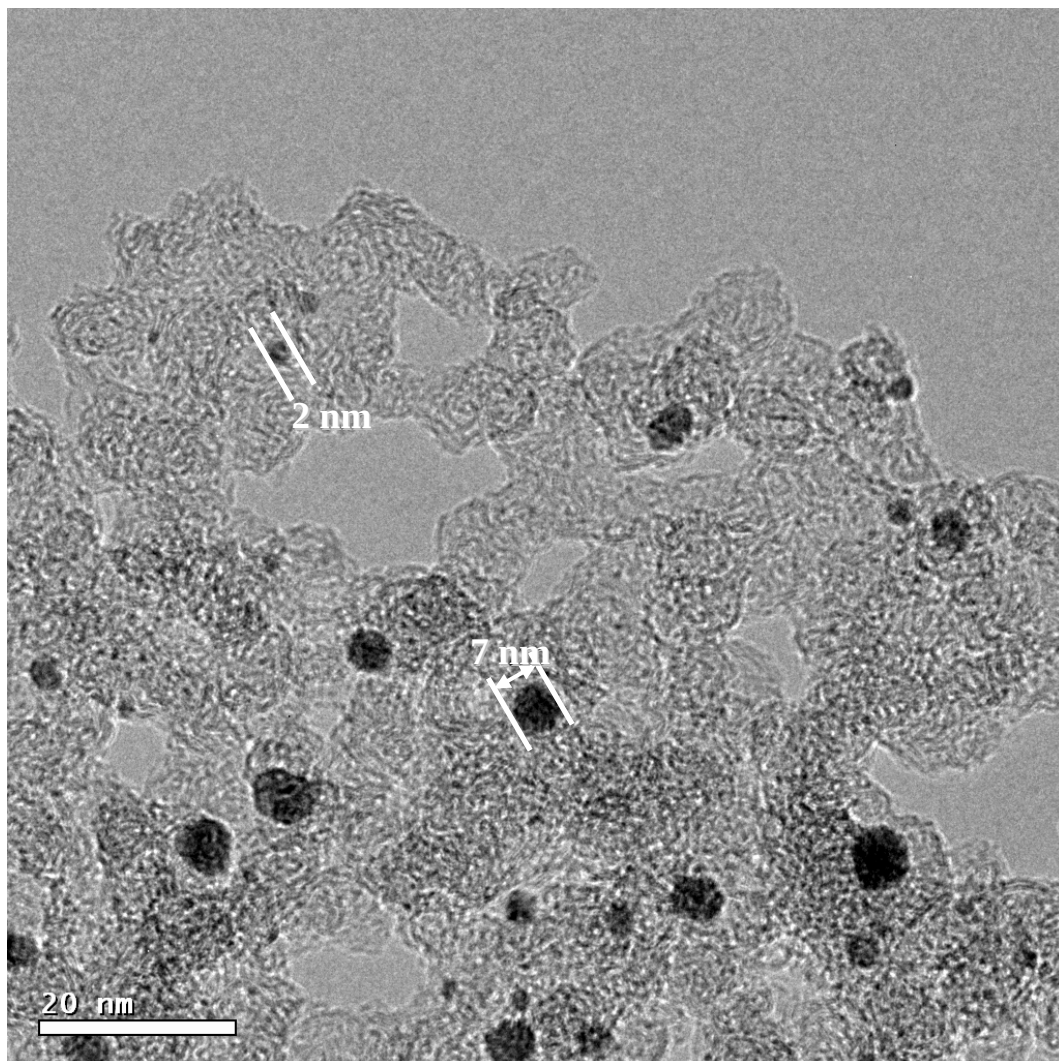


Figure 91: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur Réf/35_%m

Sur la Figure 91 correspondant à l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence, le platine semble assez bien réparti mais la taille des particules est hétérogène. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le chapitre III. L'électrocatalyseur Réf/35_%m est constitué de très petites particules de platine (1 à 2 nm) et de plus grosses particules (6 à 7 nm). Cela est vraisemblablement dû à la réduction forcée du platine en phase liquide par NaBH_4 qui conduit le platine à s'agglomérer.

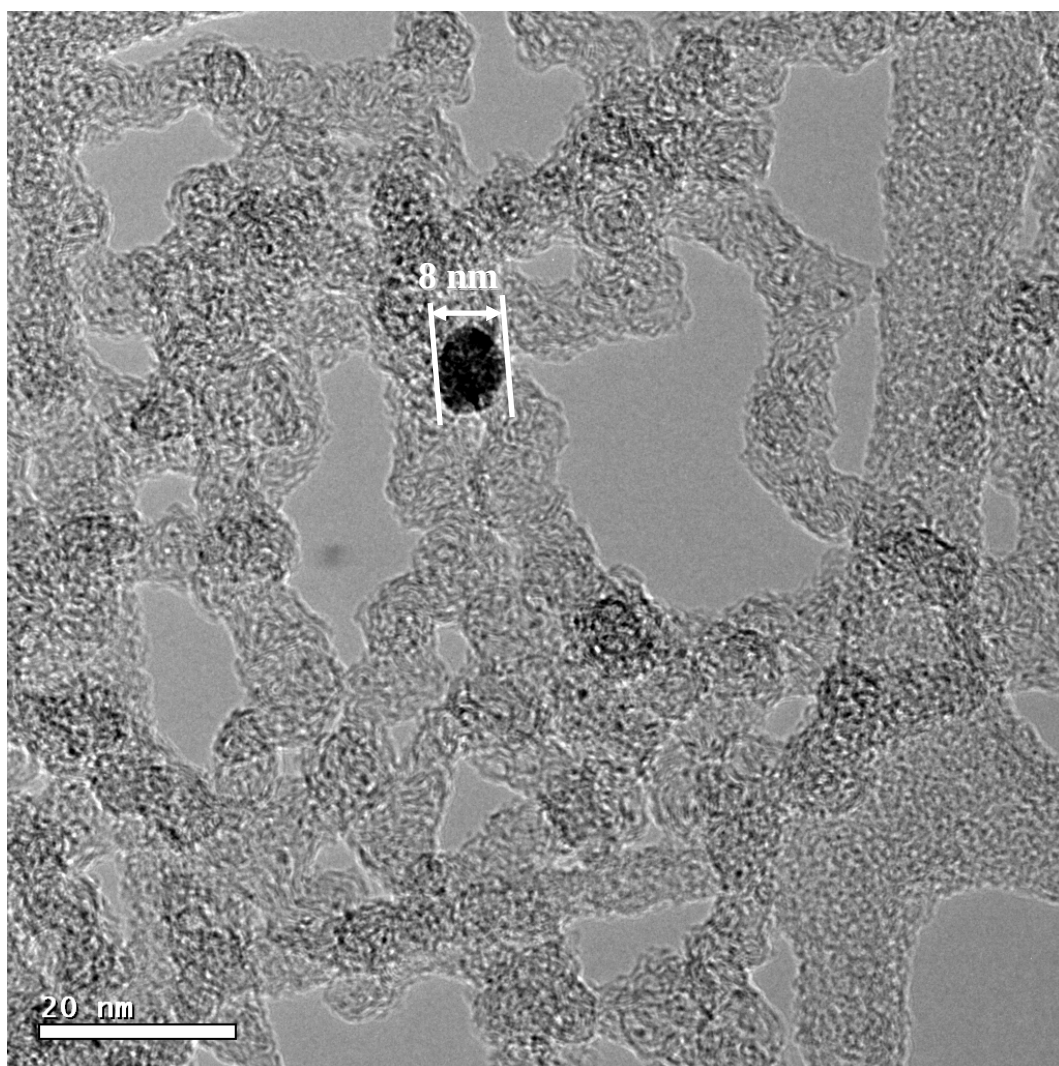


Figure 92: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur Ctrl/23_%m

La Figure 92 présente le cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée. D'après ce cliché, nous pouvons conclure que la filtration de la solution après imprégnation permet la réduction du nombre de grosses particules par rapport à la méthode de référence. Par ailleurs, nous pouvons observer une légère croissance de la taille des petites particules (environ 2 nm) par rapport à la Figure 91, ce qui est probablement dû au fait que le processus d'imprégnation/réduction a été mené trois fois successivement afin d'atteindre la quantité de platine voulue.

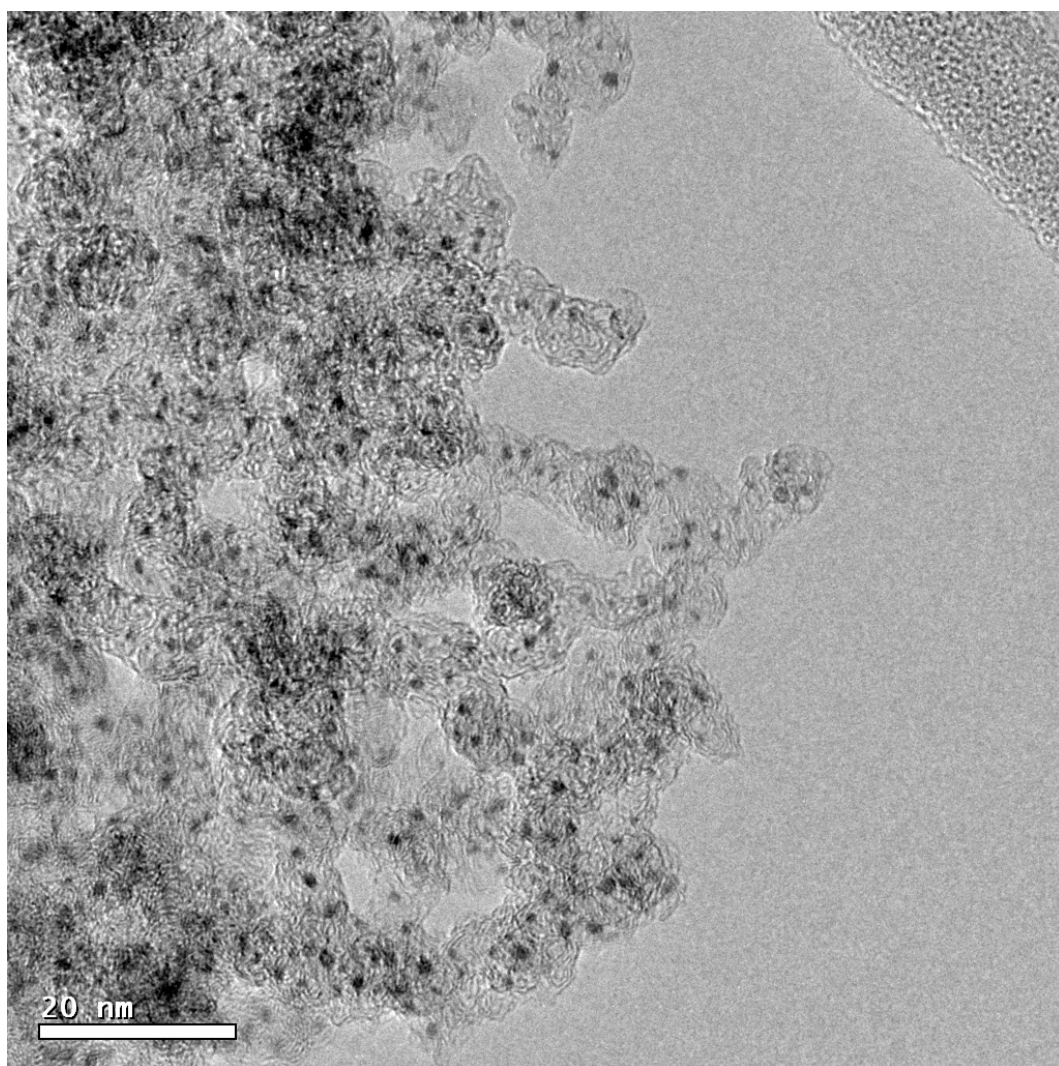


Figure 93: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur SEA/20_%m

Le cliché MET de l'électrocatalyseur préparé avec la méthode SEA est présenté sur la Figure 93. Par rapport à la Figure 91 et à la Figure 92, nous avons une bonne répartition des particules de platine sur la surface de l'aérogel de carbone ainsi qu'une distribution homogène de la taille des particules de platine (environ 2 nm). Cela devrait permettre d'augmenter significativement la surface de platine actif et l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs car la taille des particules obtenue est proche de celle recommandée pour maximiser à la fois l'activité massique et surfacique [260] et ce malgré la double imprégnation/réduction nécessaire à l'obtention du pourcentage de platine déposé voulu.

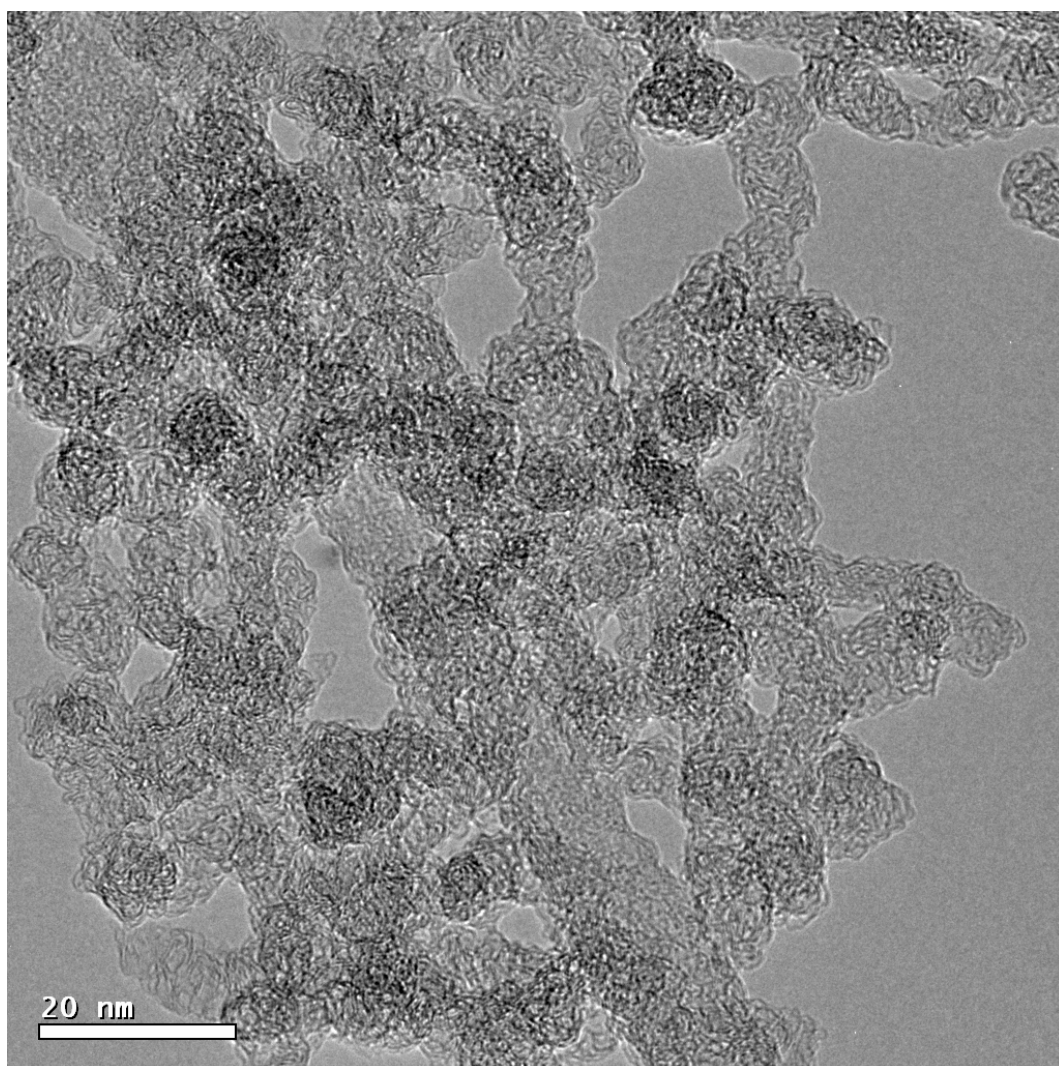


Figure 94: Cliché obtenu au MET de l'électrocatalyseur UV/21_%m

La Figure 94 représente un cliché MET obtenu pour l'électrocatalyseur réduit par UV. De très petites particules de platine (moins de 1 nm) semblent visibles sur ce cliché. Afin de vérifier que nous ne sommes pas en présence de sels de platine réduits uniquement sous l'action du faisceau du microscope, nous avons effectué d'autres analyses (diffraction des rayons X et électrode à disque tournant, cf. V.3.2 et V.3.3) pour apporter une réponse à cette question, comme nous le verrons par la suite.

V.3.2. Diffraction des rayons X

La Figure 95 représente les diffractogrammes obtenus pour les différents électrocatalyseurs synthétisés. La présence de platine, mise en évidence par des pics de diffraction, n'est visible que sur 3 échantillons : Réf/35_%m, Ctrl/23_%m et SEA/20_%m. Pour l'électrocatalyseur UV/21_%m, il n'y a pas de pic de diffraction visible. Pour autant, cela ne signifie pas qu'il n'y a pas de platine, les particules sont peut-être trop petites pour être détectées (cf. Figure 94) et/ou présentes en trop faible quantité. La présence de platine réduit sur UV/21_%m sera confirmée par les tests sur électrode à disque tournant.

En ce qui concerne les autres échantillons, les pics de diffraction sont plus ou moins marqués. Cela peut s'expliquer d'une part par la différence de charge en platine (l'électrocatalyseur de référence est beaucoup plus chargé) et d'autre part par la différence de distribution de taille entre les différents échantillons comme nous avons pu l'observer sur les clichés MET (cf. V.3.1) : les petites particules donnent des pics de diffraction plus larges que les grosses particules (visible sur les courbes 1 et 2 de la Figure 95).

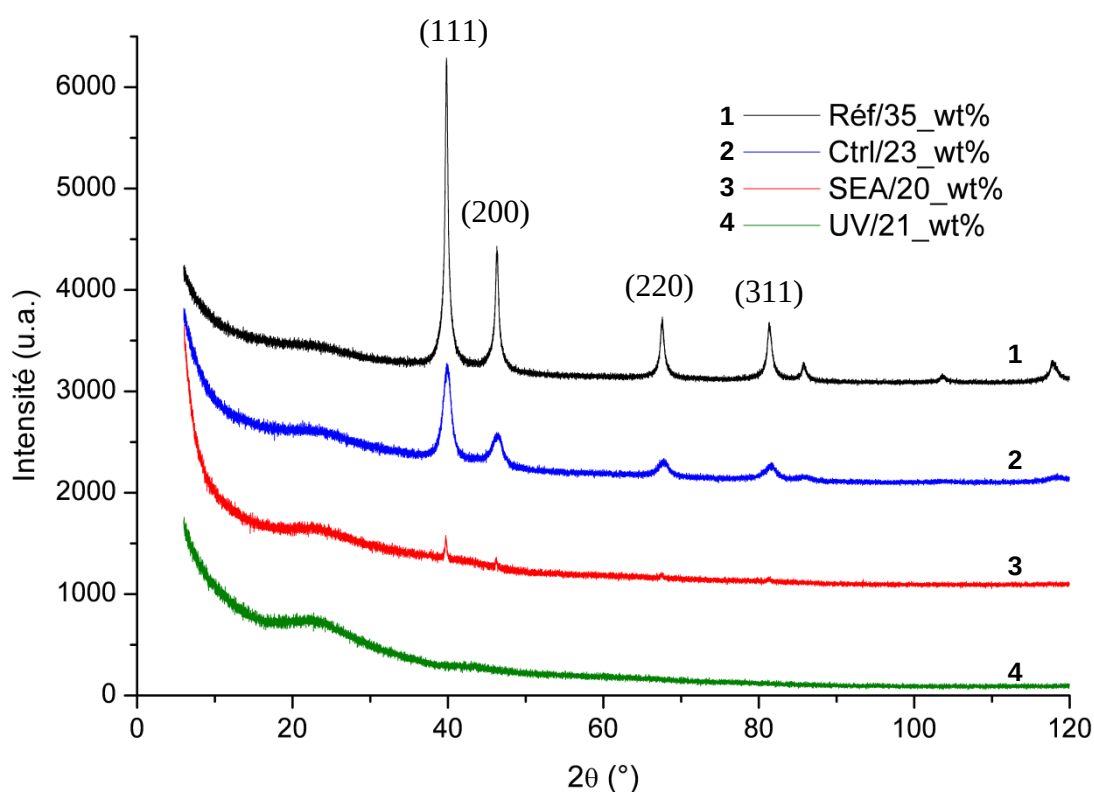


Figure 95: Diffractogrammes obtenus pour les différents électrocatalyseurs synthétisés : Réf/35_%m (noir), Ctrl/23_%m (bleu), SEA/20_%m (rouge), UV/21_%m (vert)

V.3.3. Caractérisation des électrocatalyseurs sur électrode à disque tournant

Les différents électrocatalyseurs synthétisés ont été caractérisés en suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Chaque électrocatalyseur a été soumis à une série de CO strippings jusqu'à l'obtention de deux voltamogrammes identiques. Nous avons ensuite procédé au test ORR. Enfin, nous avons pratiqué des CO strippings à nouveau afin de vérifier l'obtention d'un voltamogramme identique au précédent. Dans le cas contraire, les CO strippings ont encore été répétés jusqu'à obtention de deux voltamogrammes superposables. L'expérience de CO stripping permet d'accéder à la surface de platine actif et le test ORR permet d'accéder à la pente de Tafel et aux activités catalytiques massiques et spécifiques.

En ce qui concerne l'électrocatalyseur UV/21_%m, étant donné l'incertitude sur sa teneur en platine, nous avons réalisé un test de voltamétrie cyclique sous argon pour nous assurer de la présence de platine. Le voltamogramme obtenu est présenté sur la Figure 96.

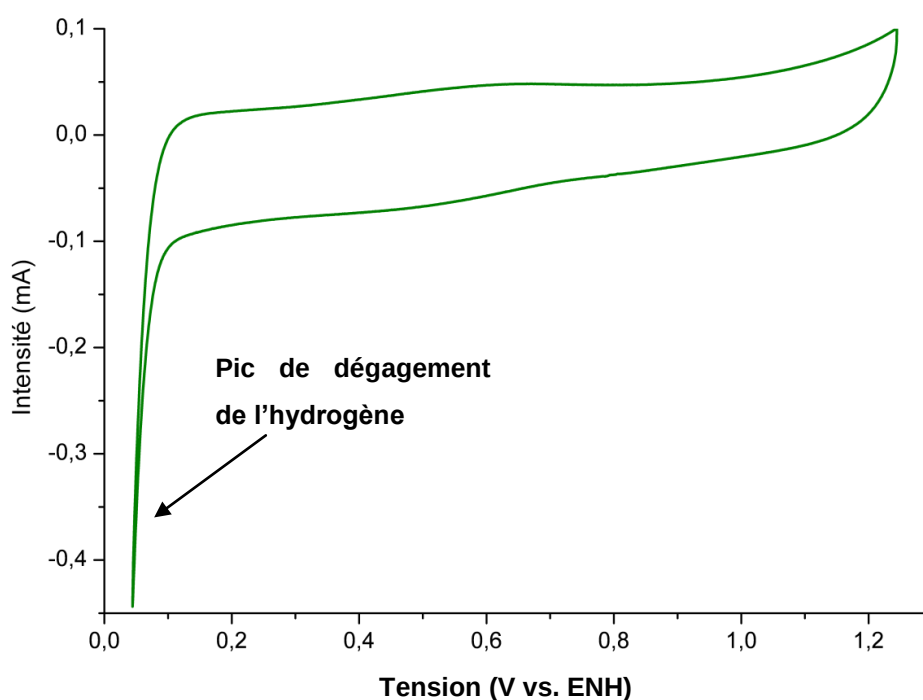


Figure 96: Voltamogramme obtenu avec le test de voltamétrie cyclique sous argon pratiqué sur l'électrocatalyseur UV/21_%m

La présence d'un pic correspondant à un dégagement d'hydrogène signe la présence de platine sur UV/21_%m. Cependant, le pic de désorption de l'hydrogène est très peu marqué et le calcul de la surface de platine actif n'est pas possible. Cela signifie qu'il y a une faible quantité de platine déposée sur le carbone et/ou que les particules de platine sont trop

petites. En tout état de cause, cet électrocatalyseur ne contient sans doute pas 21 %massique de platine. Ce chiffre, obtenu en faisant la différence de masse avant imprégnation et après réduction, prend certainement en compte une part importante du platine qui n'a pas été réduite. De plus, les très petites particules de platine (diamètre inférieur à 1 nm) auraient tendance à rester amorphes [261],[262] et ne sont pas intéressantes pour la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène.

Le fait qu'une faible quantité de sel de platine ait été réduite par les UV peut être expliqué par différentes hypothèses. Tout d'abord, il est possible que la texture des aérogels de carbone ne facilite pas la réduction des sels de platine par les UV. En effet, pour que les UV réduisent les sels de platine, ils doivent traverser le carbone et atteindre toutes les particules, ce qui est difficile avec des matériaux très tortueux tels que les aérogels de carbone malgré la diffusion importante des UV. Une autre hypothèse envisageable est tout simplement que contrairement à ce qui se passe avec le TiO_2 , les UV n'ont pas d'action sur le carbone. Dans le cas du TiO_2 , sous l'action des UV, les électrons sont déplacés de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui les rend suffisamment réactifs pour réduire les sels de platine. Par conséquent, il est vraisemblable que seule une faible quantité de sel de platine a pu être réduite. Au vu de ce résultat, nous n'avons pas caractérisé cet échantillon de manière plus approfondie et nous ne l'avons pas mis en œuvre en assemblage membrane électrodes.

Les caractéristiques électrochimiques des autres électrocatalyseurs sur électrode à disque tournant sont présentées dans le Tableau 21. A titre de comparaison, nous avons rapporté les caractéristiques de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E utilisé dans cette thèse et qui ont déjà été présentées dans le chapitre III.

Electrocatalyseur	S_{Pt-CO} (m^2/g_{Pt}) $\pm 5 \%$	S_{Pt-H} (m^2/g_{Pt}) $\pm 5 \%$	b (mV/dec) $\pm 5 \%$	$i_m @ 0.9$ V vs. ENH (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9$ V vs. ENH ($\mu A/cm_{Pt}^2$) $\pm 10 \%$	$i_m @ 0.85$ V vs. ENH (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.85$ V vs. ENH ($\mu A/cm_{Pt}^2$) $\pm 10 \%$
Réf/35_%m	13	10	- 69	1.4	10.8	7.5	57.4
Ctrl/23_%m	67	34	- 82	2.3	3.5	9.5	14.2
SEA/20_%m	105	76	- 79	2.9	2.8	12.3	11.8
TEC10E40E/36_%m	159	135	- 70	8.8	5.5	45.6	28.7

Tableau 21: Caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine et obtenues sur électrode à disque tournant. S_{Pt-CO} : surface active de platine mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors de l'expérience dite de CO stripping, S_{Pt-H_2} : surface active de platine mesurée sur le pic de désorption de l'hydrogène lors de l'expérience dite de CO stripping, b : pente de Tafel, $i_m @ 0.9$ V vs. ENH : activité catalytique massique à 0.9 V vs. ENH, $i_s @ 0.9$ V vs. ENH : activité catalytique spécifique à 0.9 V vs. ENH, $i_m @ 0.85$ V vs. ENH : activité catalytique massique à 0.85 V vs. ENH, $i_s @ 0.85$ V vs. ENH : activité catalytique spécifique à 0.85 V vs. ENH

V.3.3.1. Analyse des résultats des tests de CO stripping

Les valeurs de surface de platine actif données dans le Tableau 21 correspondent aux valeurs maximales obtenues lors des différents CO strippings. Il est important de noter que le nombre de CO strippings nécessaire pour obtenir ces valeurs varie en fonction de l'électrocatalyseur. Ainsi pour les électrocatalyseurs Réf/35_%m et Ctrl/23_%m, cette valeur a été obtenue lors du 3^e CO stripping avant le test ORR. Par contre, pour l'échantillon SEA/20_%m, la valeur a été obtenue lors du 6^e CO stripping pratiqué après le test ORR. De plus, la différence de surface de platine actif entre le premier (86 m^2/g_{Pt}) et le dernier CO stripping (105 m^2/g_{Pt}) est très importante (Figure 97). Ce phénomène est le signe d'une pollution importante de l'électrocatalyseur comme cela a déjà été noté avec des xérogels de carbone [255]. Lors du premier CO stripping, le CO ne recouvre pas entièrement le platine [185]. Au fur et à mesure des CO strippings, la surface est « nettoyée », le recouvrement par le CO augmente et permet de découvrir de plus en plus la surface de Pt actif. En tout cas, il n'est pas dû à un problème de contact entre l'électrolyte et l'électrode puisque la réponse du carbone (i.e. intensité mesurée « en dehors » du pic d'oxydation du CO) varie assez peu.

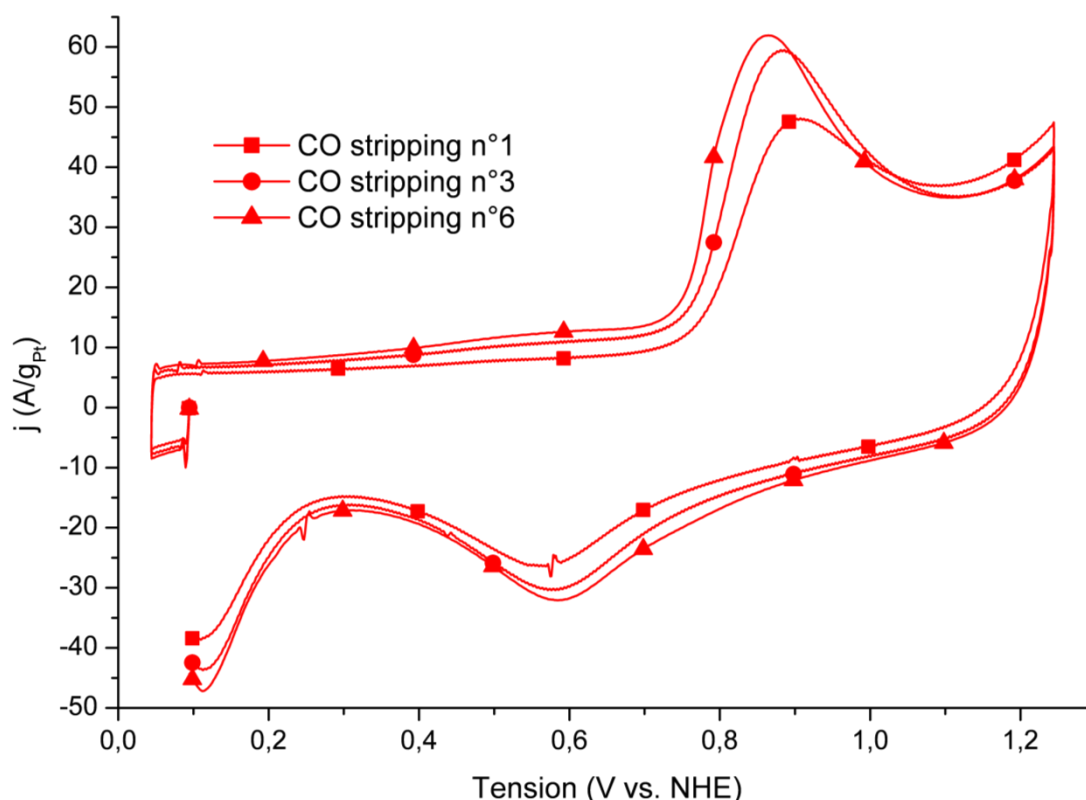
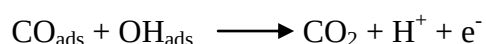
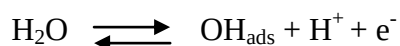


Figure 97: CO strippings successifs réalisés sur SEA/20_%m

Lors de l'expérience de CO stripping, le CO s'adsorbe en une monocouche sur les atomes de platine et il est oxydé suivant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [185],[187]:



La réaction d'oxydation du CO est sensible à la structure du platine. La comparaison des CO strippings obtenus pour les différents électrocatalyseurs (Figure 98) permet donc d'obtenir des informations sur la taille des particules de platine et sur la présence éventuelle d'agglomérats [185],[187],[186]. En effet la position du pic d'oxydation du CO varie en fonction de la taille des particules : il est décalé vers des potentiels plus élevés à mesure que la taille des particules diminue (en l'absence de pollution) [185],[187],[186]. L'électrocatalyseur SEA/20_%m est le seul échantillon présentant un seul pic d'oxydation du CO qui indique qu'il y a une seule gamme de taille de particules de platine sur cet échantillon. Ce pic, que l'on retrouve également pour l'électrocatalyseur Ctrl/23_%m est positionné à environ 0.9 V vs. ENH, ce qui correspond à des petites particules de platine (environ 2 nm) [263]. Le pic

visible à 0.8 V vs. ENH pour l'échantillon Réf/35_%m correspond à des tailles de particules de 3 à 4 nm. Enfin le pic visible à environ 0.73 V vs. ENH pour les échantillons Réf/35_%m et Ctrl/23_%m marque la présence d'agglomérats de particules de platine. Ainsi ces deux échantillons possèdent plusieurs gammes de taille de particules. Ces différents résultats sont cohérents avec les clichés pris au MET (cf. V.3.1).

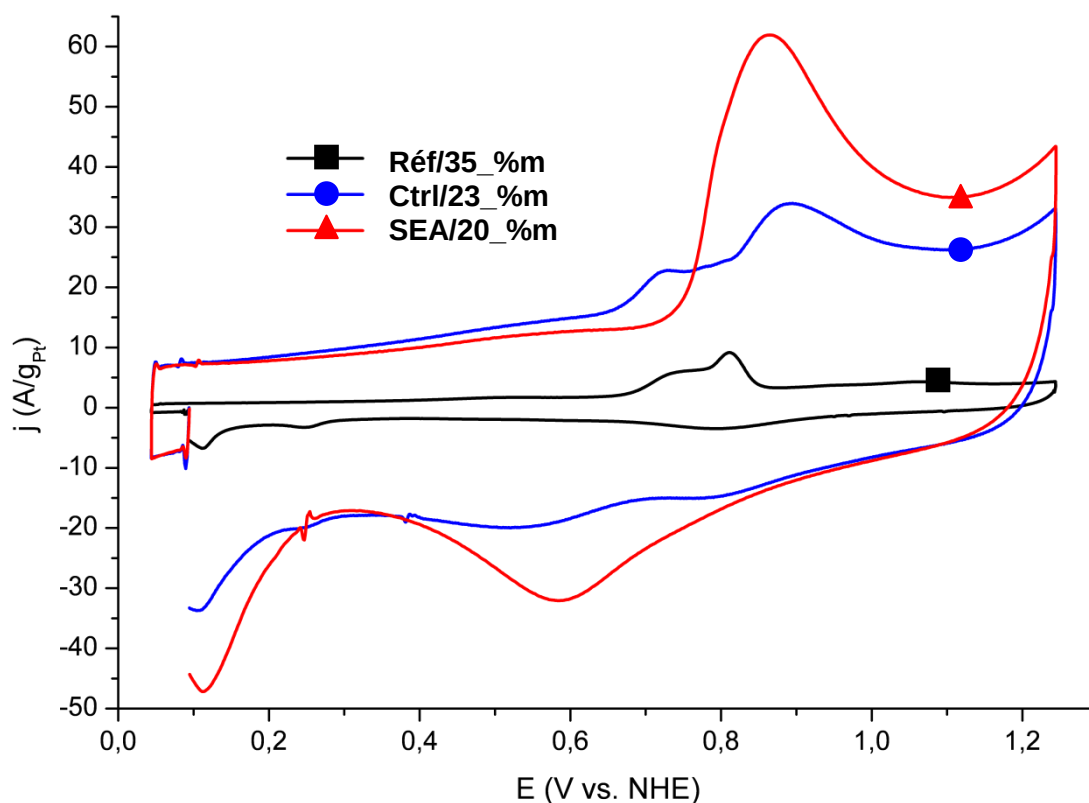


Figure 98: Voltamogrammes obtenus lors des CO strippings (1^{er} cycle) réalisés sur Réf/35_%m (noir), Ctrl/23_%m (bleu), SEA/20_%m (rouge). Les voltamogrammes sont ceux utilisés pour calculer la surface de platine actif S_{Pt-CO} présentée dans le Tableau 21.

Sur la Figure 98, la réponse de l'aérogel de carbone est beaucoup plus faible pour Réf/35_%m que pour les autres électrocatalyseurs. Cela est dû à la différence de charge en platine des électrocatalyseurs et au fait que le courant est rapporté à la masse de platine sur l'électrode.

Les valeurs de surface de platine actif du Tableau 21 confirment qu'en diminuant la taille des particules de platine et en diminuant le nombre d'agglomérats, il est possible d'augmenter significativement la surface de platine actif (d'un facteur 8 entre Réf/35_%m et SEA/20_%m). Cela permet ainsi de se rapprocher des valeurs de surface de platine actif déterminées pour l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E/36_%m.

La surface de platine actif varie selon qu'elle est mesurée sur le pic d'oxydation du CO ou sur le pic de désorption de l'hydrogène (cf. chapitre III). La première explication de ce phénomène est l'existence de petites particules de platine [207]. En effet, l'hydrogène s'adsorbe (H_{ad}) préférentiellement sur un site "triple" de Pt [264],[265] (chaque atome de Pt du site triple adsorbant 3 fois $1/3$ de H_{ad} avec ses voisins sur la même facette de la surface de Pt, Figure 99) et CO s'adsorbe de manière linéaire sur un atome de Pt (i.e. une molécule de CO adsorbée sur un atome de platine, Figure 99).

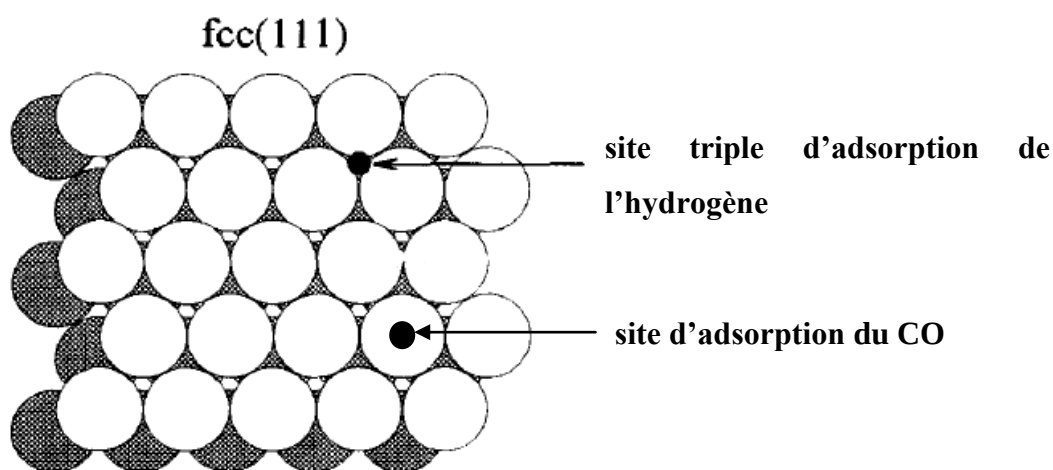


Figure 99: Schéma montrant le site triple d'adsorption de l'hydrogène et le site d'adsorption du CO sur la facette (111) du platine. D'après [264].

Par conséquent, lorsqu'on a de très petites nanoparticules de Pt (avec des petites facettes), le nombre de sites triples d'adsorption de l'hydrogène devient inférieur au nombre total de sites d'adsorption du CO, la charge liée à l'adsorption du CO mesurée peut donc être supérieure à la charge sous le pic de désorption de l'hydrogène. Ce phénomène est sensible pour des particules de moins de 3 nm [207]. Cette première hypothèse est certainement valable puisque la différence entre S_{Pt-CO} et S_{Pt-H} est beaucoup plus faible pour Réf/35_%m (qui contient peu de petites particules) que pour Ctrl/23_%m ou SEA/20_%m (Tableau 21). Cependant, cela ne peut pas être la seule explication puisque l'écart entre les deux valeurs est plus important pour Ctrl/23_%m qui contient moins de petites particules que pour SEA/20_%m.

L'autre hypothèse pouvant expliquer cet écart est la présence d'impuretés [208]. En effet, le monoxyde de carbone s'adsorbe beaucoup plus fortement que l'hydrogène et peut même déplacer certaines impuretés [192],[266] (qui peuvent ensuite s'adsorber à nouveau)

contrairement à l'hydrogène adsorbé. Ainsi, il existe une compétition entre les impuretés présentes et l'adsorption des espèces OH qui initient l'électro-oxydation du CO. Par conséquent, lors du premier CO stripping, le CO ne recouvre pas entièrement le platine [185]. Au fur et à mesure des CO strippings, le recouvrement par le CO augmente et permet de découvrir de plus en plus la surface de Pt actif comme nous l'avons vu sur la Figure 97. La nature de ces impuretés reste à déterminer. Job et al. [255] ont utilisé la méthode SEA pour déposer le platine sur des xérogels de carbone et ont observé le même phénomène. Dans leur cas, ils attribuent ce résultat à la présence d'ions Cl^- provenant des sels de platine utilisés (H_2PtCl_6). Les ions Cl^- bloquent l'adsorption de l'hydrogène et diminuent donc la valeur de $S_{\text{Pt-H}}$. Par ailleurs, seul un nombre limité de sites actifs à la surface du platine serait capable de former les espèces OH et d'initier l'électro-oxydation du CO (cf. mécanisme de Langmuir-Hinshelwood présenté plus haut) [185],[267]. La présence d'ions Cl^- en surface diminuerait ainsi artificiellement le nombre de sites actifs, ce qui aurait pour conséquence de décaler le début d'électro-oxydation du CO et le pic principal d'électro-oxydation du CO vers des valeurs de potentiel plus importantes [255],[211] (lorsque le potentiel est suffisamment élevé, le chlore adsorbé est déplacé par les espèces OH qui s'adsorbent alors [268]). Par ailleurs, la présence d'impuretés adsorbées peut gêner la diffusion du CO, ce qui augmente l'asymétrie du pic d'oxydation du CO. Ces phénomènes sont visibles lorsque les CO strippings sur SEA/20_%m sont répétés: le pic d'électro-oxydation du CO est décalé négativement et devient plus symétrique entre le premier et le dernier CO stripping, ce qui signifie que la surface est progressivement « nettoyée » (Figure 97).

Des analyses XPS ont été réalisées sur des xérogels de carbone imprégnés de platine avec la méthode de référence (cf. V.2.1) et la méthode SEA (cf. V.2.3) [255]. La présence de chlore est détectée sur ces échantillons, en quantité plus importante pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode SEA que pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence. Ce résultat renforce l'hypothèse que nos échantillons sont empoisonnés par du chlore. Cette pollution est moins importante pour l'électrocatalyseur de référence, certainement grâce à l'emploi d'une double réduction (chimique et thermique) d'une part et à la présence de plus grosses particules d'autre part. En ce qui concerne l'électrocatalyseur Ctrl/23_%m, la nature des impuretés n'est pas déterminée avec certitude. Contrairement aux deux autres échantillons, Ctrl/23_%m n'a subi aucun traitement au-delà de 100 °C, il peut donc rester de l'acide borique, des sels de platine non réduits ou d'autres polluants organiques en plus du chlore certainement présent. Sur ces échantillons, le pic d'électro-oxydation du CO

n'est pas décalé comme pour l'électrocatalyseur SEA/20_%m alors qu'il existe un écart important entre $S_{\text{Pt-CO}}$ et $S_{\text{Pt-H}}$. Une analyse XPS sur cet échantillon permettrait de lever le doute sur la nature de ces impuretés.

Les interactions $\text{Pt-Cl}_{\text{ads}}$ sont différentes en fonction du positionnement de ces interactions : sur les facettes (111) ou (100) ou encore aux sommets ou sur les arêtes. Les interactions $\text{Pt-Cl}_{\text{ads}}$ sont plus faibles sur la facette (111) que sur les facettes moins denses et les atomes de coin ou d'arête (de faible coordination). Cela pourrait expliquer pourquoi l'empoisonnement par le chlore dépend de la taille des particules de platine étant donné que le nombre relatif de sommets ou d'arêtes vis à vis du nombre de facettes (111) dépend de la taille des particules [269]. Dans notre cas, la pollution par le chlore semble bien plus sensible lorsqu'il y a de petites particules de platine (SEA/20_%m).

V.3.3.2. Analyse des résultats des tests ORR

La réaction de réduction de l'oxygène présente une forte sensibilité à la présence d'anions adsorbés (Cl^- par exemple) [210],[270],[268],[269]. Wroblowa et al. [271] ont proposé un mécanisme simplifié de la réaction de réduction de l'oxygène (Figure 100). Il existe plusieurs chemins réactionnels de réduction de l'oxygène. L'oxygène peut être réduit directement sans intermédiaire réactionnel avec la vitesse de réaction k_1 dans le cas d'un mécanisme à 4 électrons. L'oxygène peut également être réduit via la formation de H_2O_2 avec la vitesse de réaction k_2 dans le cas d'un mécanisme à 2 électrons.

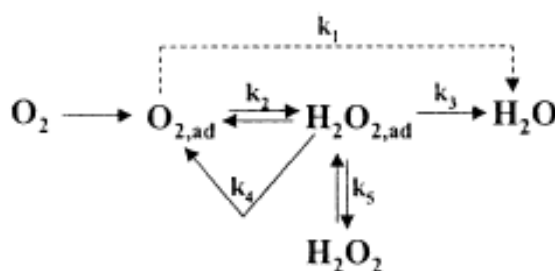


Figure 100: Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène simplifié, proposé par Wroblowa et al. [268]

Suivant la facette sur laquelle le chlore est adsorbé ((111) ou (100)), le chemin réactionnel est différent [270]: la réaction de réduction de l'oxygène est plus active lorsque le chlore est adsorbé sur la facette (111) et se déroule suivant un mécanisme à 4 électrons alors que lorsque le chlore est adsorbé sur la facette (100), la réaction suit un mécanisme à 3.5 électrons, i.e. qu'une partie de l'oxygène est réduit via la formation de H_2O_2 (mécanisme intermédiaire entre un mécanisme à 4 électrons et un mécanisme à 2 électrons). Suivant la valeur du potentiel, il peut même y avoir un mécanisme à 2 électrons lorsque le chlore est adsorbé sur la facette (100). Par conséquent, la présence de chlore peut modifier les valeurs de pente de Tafel comme c'est le cas pour Ctrl/23_%m et SEA/20_%m (Tableau 21). Pour ces deux échantillons, la pente de Tafel est plus élevée que les valeurs habituellement constatées pour les électrocatalyseurs contenant du platine (environ - 70 mV/dec [27] correspondant à un mécanisme à 4 électrons, cf. les valeurs données pour Réf/35_%m et TEC10E40E/36_%m). Cela semble indiquer qu'une partie de l'oxygène est réduit via la formation de H_2O_2 (mécanisme « mixte »), ce qui pourrait jouer un rôle sur la durabilité de l'AME (formation de radicaux issus de H_2O_2 , cf. chapitre I, Tableau 4).

Malgré ces valeurs légèrement plus élevées, l'activité catalytique massique à 0.9 V vs. ENH et 0.85 V vs. ENH est améliorée avec la diminution de la taille de particules et la réduction du nombre d'agglomérats. En ce qui concerne l'activité catalytique surfacique à 0.9 V vs. ENH et 0.85 V vs. ENH, nous constatons pour nos échantillons une diminution à mesure que la taille des particules diminue (Tableau 21). Il s'agit d'un effet connu attribué à la structure géométrique [260] et/ou électronique du platine [272]. Selon Kinoshita et al. [260], l'effet géométrique est dû à la réduction de la proportion de facettes favorables à la réaction de réduction de l'oxygène ((111) et (100)) lorsque la taille des particules de platine diminue et passe sous la taille optimale (3-4 nm). En ce qui concerne les effets électroniques, l'énergie de chimisorption et la vitesse de réaction sont corrélées à l'occupation et au décalage de la bande d'énergie correspondant aux électrons d (mesurée par XPS) qui dépend de la taille des particules [272]. L'interaction entre le platine et l'oxygène adsorbé est plus forte lorsque la taille des particules de platine diminue car l'écart entre le plus haut niveau d'énergie occupé par l'oxygène (orbitale 2p ; environ 6 eV en-dessous du niveau de Fermi du platine massif) et le haut de la bande de valence du platine diminue lorsque la taille des particules de platine diminue [202].

L'étude sur électrode à disque tournant de nos électrocatalyseurs semble indiquer la présence de chlore dans tous nos échantillons, en plus ou moins grande quantité. Or, la

présence de chlore dans l'électrocatalyseur peut s'avérer extrêmement dommageable pour les performances en pile : une contamination de l'ordre de 4 ppm pourrait entraîner une chute de tension de 50 mV [210]. Cette chute de tension serait également visible en circuit ouvert. Par ailleurs, la présence de chlore favoriserait la production de H_2O_2 en modifiant le mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène, ce qui est dommageable pour la stabilité de la membrane et de l'ionomère utilisé dans la couche catalytique [210].

V.4. Tests en pile

Après les tests sur électrode à disque tournant, nous avons évalué les performances de nos électrocatalyseurs dans la couche catalytique cathodique d'AME.

V.4.1. Préparation des AME

Les différents électrocatalyseurs ont été utilisés pour préparer trois encres catalytiques avec un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) fixé à 1. Pour permettre les comparaisons entre les AME, nous avons choisi d'avoir des charges en platine dans les AME équivalentes. Or, les électrocatalyseurs ont des charges en platine différentes. Par conséquent, la charge surfacique en carbone et nafion[®] varie d'un AME à l'autre.

Les encres catalytiques ont ensuite été utilisées pour fabriquer des couches catalytiques cathodiques puis des AME en suivant le protocole décrit dans le chapitre II. La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est donnée dans le Tableau 22. Les AME sont référencés de la manière suivante : AME-(référence de l'électrocatalyseur).

AME	Pt/(Pt+C) (%m) ± 0.5	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02
AME-Réf/35_%m	35	0.22	0.42	0.42
AME-Ctrl/23_%m	23	0.22	0.73	0.73
AME-SEA/20_%m	20	0.20	0.78	0.78

Tableau 22: Composition de la couche catalytique cathodique des trois AME préparés à partir des électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine

V.4.2. Caractérisation des AME

La Figure 101 représente les courbes de polarisation obtenues pour les trois AME avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode.

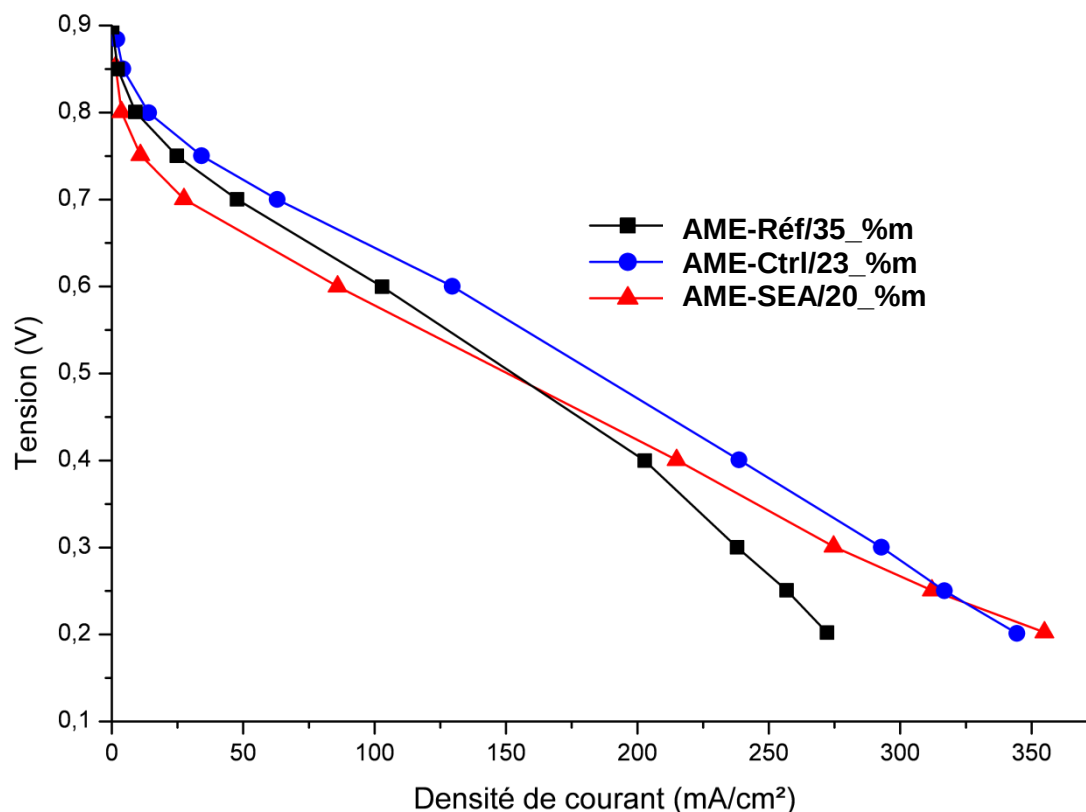


Figure 101: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME réalisés avec les électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode et une charge en platine d'environ 0.2 mg/cm²_{électrode} (stœchiométrie H₂/air=2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

Aux faibles densités de courant, AME-SEA/20_%m présente une chute de performance importante. Etant donné les caractéristiques de SEA/20_%m déterminées sur électrode à disque tournant (cf. V.3.3), nous supposons que ce résultat est lié à la présence de chlore qui modifie le chemin et la cinétique réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène. La réduction à plus haute température sous hydrogène n'a pas permis d'éliminer le chlore. Par ailleurs, avec cet AME nous observons une diminution de la tension en circuit ouvert (0.85 V pour AME-SEA/20_%m contre 0.9 V pour AME-Réf/35_%m et AME-Ctrl/23_%m), ce qui est cohérent avec l'hypothèse de la pollution par le chlore [210].

Aux fortes densités de courant, les performances d'AME-SEA/20_%m s'améliorent et dépassent même les performances des 2 autres AME. Ce résultat ne peut pas être dû à la texture du support carboné en elle-même puisque tous les électrocatalyseurs testés sont

fabriqués avec des aérogels de carbone ayant les mêmes paramètres de synthèse (%sol=5, R/C=200). Une modification de la texture par un agrandissement des pores de l'électrocatalyseur SEA/20_%m lors de sa réduction sous hydrogène (450 °C contre 350 °C pour l'échantillon de référence) est envisageable.

Une autre hypothèse à considérer concerne un moindre engorgement de la porosité par l'eau produite. En effet, si nous considérons les courbes de polarisation obtenues avec une humidité relative de 50 % à la cathode (Figure 102), nous n'obtenons pas les mêmes résultats aux fortes densités de courant que sur la Figure 101. Par conséquent, nous supposons que le phénomène constaté sur la Figure 101 est dû au fait que pour une tension donnée AME-SEA/20_%m produit moins d'eau (car ses performances sont moindres aux faibles densités de courant) et donc pour cet AME, les pores ne sont peut-être pas encore engorgés par de l'eau (contrairement aux autres AME qui produisent plus d'eau). Cette hypothèse est renforcée par le fait que la diminution de l'humidité relative permet de s'affranchir de ce phénomène (Figure 102). Une analyse de la porosité des couches catalytiques serait toutefois intéressante pour confirmer cette hypothèse.

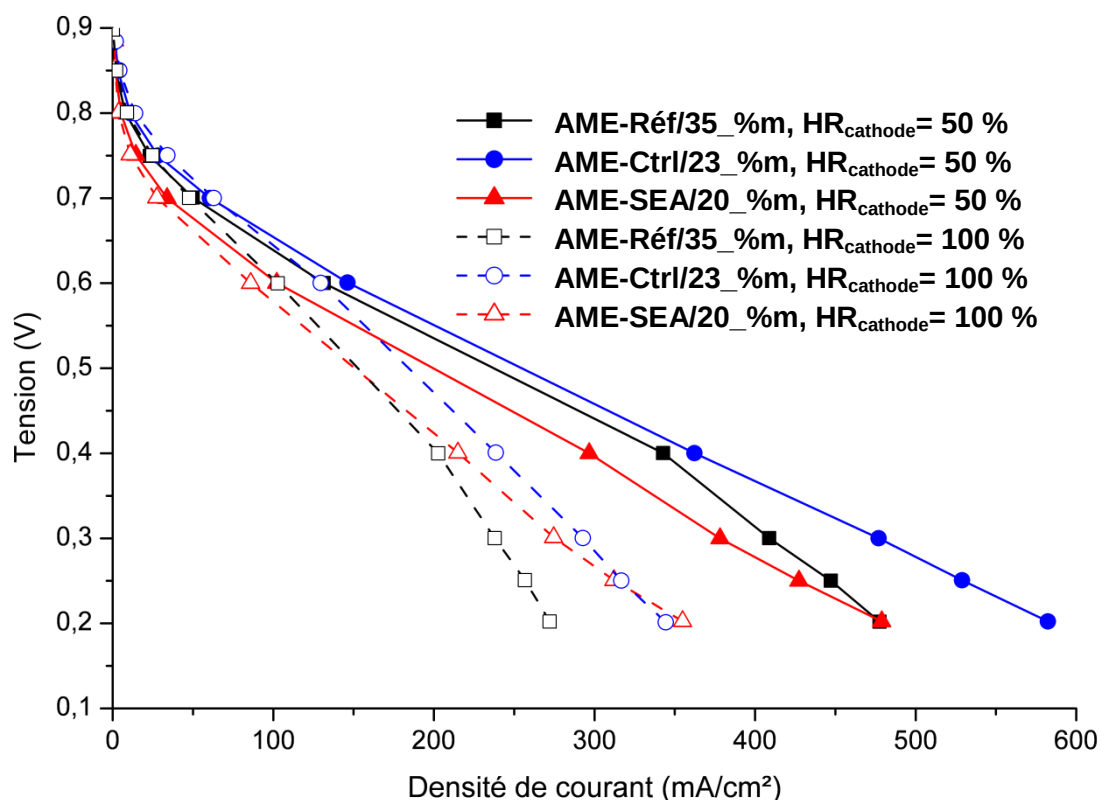


Figure 102: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME réalisés avec les différents électrocatalyseurs. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % ou 100 % à la cathode, et une charge en platine d'environ 0.2 mg/cm²_{électrode} (stœchiométrie H₂/air=2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

Il est intéressant de noter que AME-Ctrl/23_%m présente de meilleures performances que AME-Réf/35_%m sur toute la gamme de densité de courant. Ce résultat semble indiquer que les diverses pollutions (chlore et autres éléments subsistants du fait de l'absence de traitement thermique) supposées pour Ctrl/23_%m ne sont pas préjudiciables pour les performances en pile ou qu'elles sont contrebalancées par la réduction de la taille des particules. L'inflexion de la courbe de polarisation observée aux fortes densités de courant pour AME-Réf_35% est probablement due à un problème de mise en œuvre de la couche catalytique.

La détermination des différentes caractéristiques des AME sur le banc monocellule (Tableau 23) permet d'approfondir notre compréhension des phénomènes en jeu.

AME	S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	C_{dl} (F/g_c) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega.cm^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ ($\mu A/cm_{Pt}^2$) $\pm 10 \%$
AME-Réf/35_%m	18.1	123	- 93	0.19	5.9	1.7	5.4	30.0
AME-Ctrl/23_%m	18.7	147	- 160	0.22	5.0	1.5	12.4	66.2
AME-SEA/20_%m	35.8	79	- 256	0.22	11.3	1.3	9.6	26.8

Tableau 23: Caractérisation électrochimique des AME réalisés avec différents électrocatalyseurs sur le banc monocellule. S_{Pt} : surface de platine actif à la cathode mesurée par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V

Malgré une charge en carbone plus importante (et donc une couche catalytique plus épaisse) pour AME-Ctrl/23_%m et AME-SEA/20_%m que pour AME-Réf/35_%m, il n'y a pas d'impact significatif sur la valeur de la résistance de l'AME.

La mesure de surface de platine actif en pile ne permet pas de déceler de différence significative entre AME-Réf/35_%m et AME-Ctrl/23_%m alors que d'importants écarts ont été constatés sur électrode à disque tournant (V.3.3). Or Ctrl/23_%m contient moins d'agglomérats que Réf/35_%m pour une même charge en platine (0.22 de mg/cm^2), ce qui aurait dû permettre de gagner en surface de platine actif. Ce résultat peut être expliqué par l'hypothèse d'une pollution plus importante (en raison de l'absence de réduction thermique, cf. V.3.3.1) pour Ctrl/23_%m que pour Réf/35_%m qui a pu être partiellement éliminée sur électrode à disque tournant mais n'a pu l'être en pile. Malgré la pollution au chlore de SEA/20_%m, la réduction de la taille des particules permet de doubler la surface de platine

actif en AME par rapport à AME-Réf/35_%m (contre un facteur 8 sur électrode à disque tournant). Toutefois la valeur mesurée pour AME/SEA_20%m n'atteint pas les valeurs déterminées sur électrode à disque tournant d'une part car l'électrolyte est un polymère (contre un liquide sur électrode à disque tournant) qui atteint plus difficilement toutes les particules de platine et d'autre part car les impuretés n'ont pu être éliminées comme elles l'ont été lors des CO strippings.

Il existe un écart important au niveau de la capacité de double couche pour AME-Réf/35_%m et AME-Ctrl/23_%m d'une part et AME/SEA_20%m d'autre part. Ce résultat est le signe d'un moindre contact entre le nafion® et le carbone pour AME/SEA_20%m, qui pourrait s'expliquer par une modification de la chimie de surface du carbone lors de la longue étape de réduction sous hydrogène (5 heures). Le carbone étant plus réduit, il est plus hydrophobe ce qui expliquerait l'amélioration des performances aux fortes densités de courant. Ce problème de contact pourrait également expliquer la valeur plus importante de la résistance de polarisation ($11.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Une analyse XPS ou un dosage des groupes acides de surface de SEA_20%m seraient intéressants pour confirmer cette hypothèse.

Les valeurs de pente de Tafel sont données à titre indicatif car les valeurs calculées pour AME-Ctrl/23_%m et AME/SEA_20%m sont très élevées et il y a donc un doute sur leur validité. Par conséquent, dans ce chapitre, nous n'avons pas détaillé les différentes contributions aux pertes. De même, les valeurs d'activité catalytique (calculées à partir des courbes de Tafel) sont elles aussi données à titre indicatif. La valeur calculée pour AME-Réf/35_%m est proche de celle calculée dans le chapitre III, ce qui valide cette valeur.

Afin de déterminer si les pentes de Tafel élevées étaient dues à des pertes diffusives non négligeables aux faibles densités de courant ou bien à un mécanisme réactionnel plus lent, nous avons comparé les représentations de Tafel des courbes de polarisation obtenues sous air et sous oxygène pour AME-Ctrl/23_%m (Figure 103) et AME-SEA/20_%m (Figure 104).

Le fonctionnement de la pile sous oxygène donne lieu à des pertes diffusives moins importantes, ce qui diminue le risque d'erreur sur le calcul de la pente de Tafel. Normalement, la valeur de la pente de Tafel est la même sous air et sous oxygène. Le décalage entre les courbes visible sur la Figure 103 et la Figure 104 est dû à la variation du potentiel réversible de la cellule sous l'effet du changement de la pression partielle d'oxygène à la cathode (en fonctionnant sous oxygène, la pression partielle est 5 fois plus élevée qu'en fonctionnant sous air).

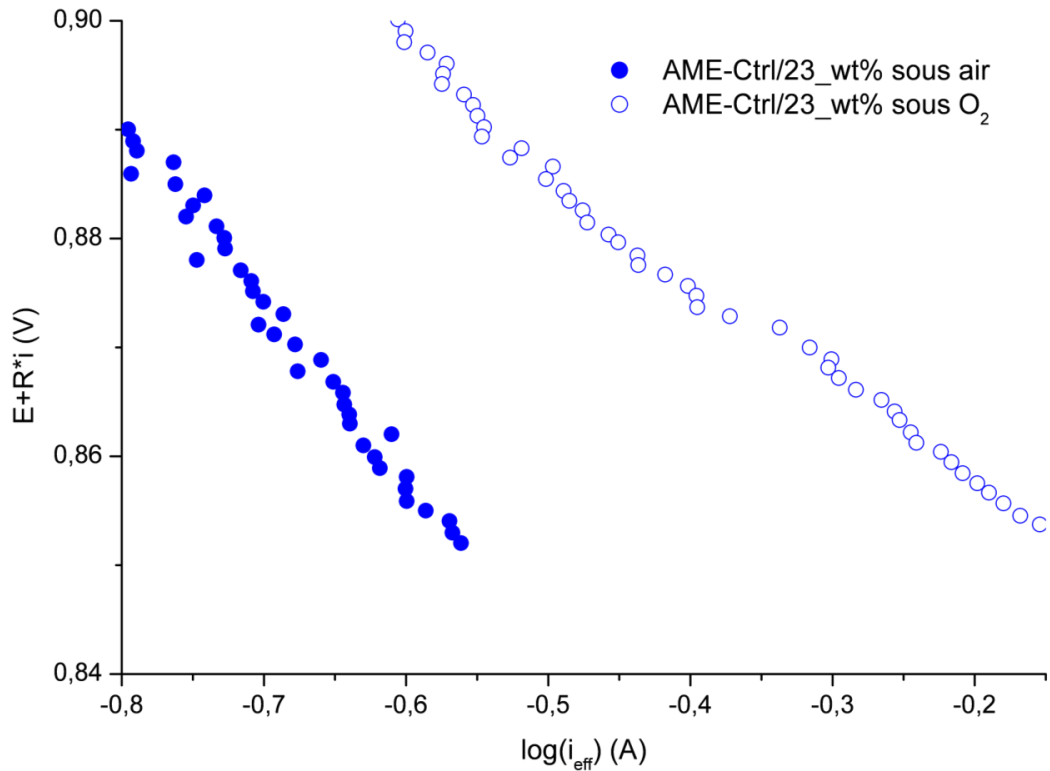


Figure 103: Représentation de Tafel des courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur Ctrl/23_%m, obtenues sous air et sous O₂. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/O₂=2/12.5 ; H₂/air=2/2.5).

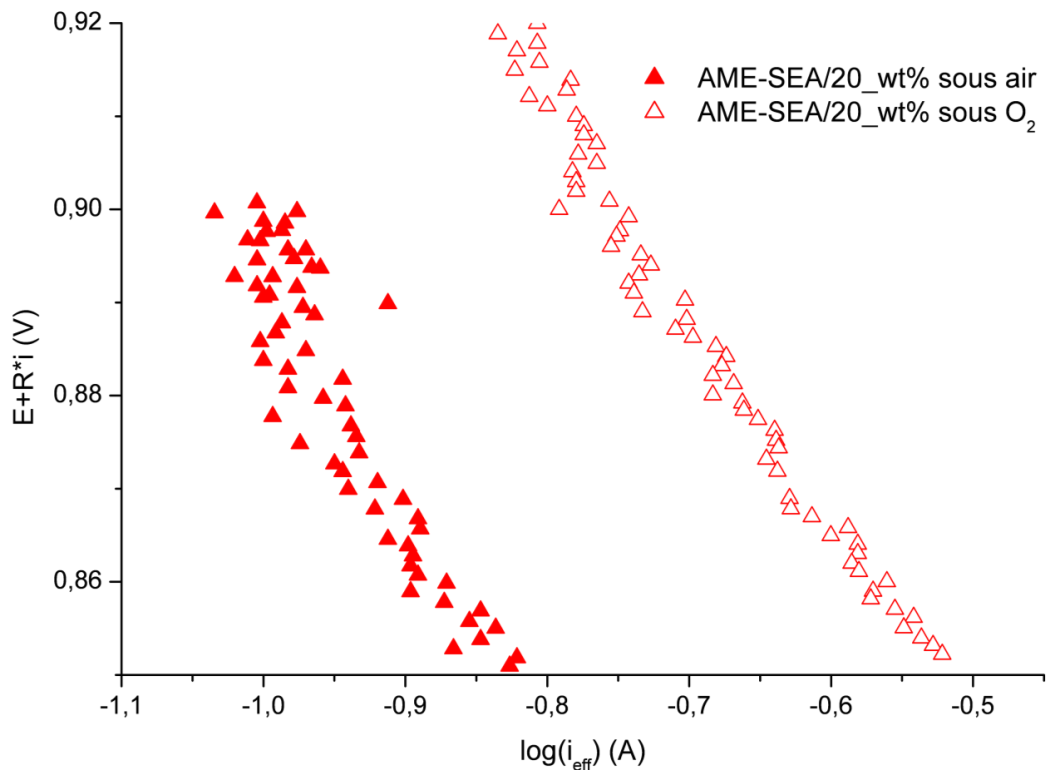


Figure 104: Représentation de Tafel des courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur SEA/20_%m, obtenues sous air et sous O₂. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/O₂=2/12.5 ; H₂/air=2/2.5).

Sur la Figure 103, le changement de pente de Tafel est visible : la pente de Tafel obtenue sous oxygène est de -107 mV/dec contre -160 mV/dec sous air. Cela signifie que les pertes diffusives ne sont pas négligeables même aux faibles densités de courant pour AME-Ctrl/23_%m. La valeur mesurée sous oxygène reste tout de même plus élevée que celle mesurée pour AME-Réf/35_%m, ce qui est le signe d'un mécanisme réactionnel favorisant la production de H_2O_2 .

Sur la Figure 104, nous n'observons pas de changement visible de la pente de Tafel. Le calcul donne une pente de Tafel de -254 mV/dec sous oxygène contre -256 mV/dec sous air. Par conséquent, la valeur élevée de la pente de Tafel n'est pas due à des pertes diffusives importantes mais bien à un mécanisme de réduction de l'oxygène à 2 électrons en raison de la pollution par le chlore. Il peut paraître étonnant que la pente de Tafel mesurée en pile soit si différente de celle mesurée sur électrode à disque tournant (cf. V.3.3). Cependant, il faut garder à l'esprit que les tests ORR (permettant le calcul de la pente de Tafel sur électrode à disque tournant) ont été réalisés après une série de CO strippings qui ont « nettoyé » l'électrocatalyseur, ce qui n'a pas été le cas lors des tests en pile. Par conséquent, une quantité importante de chlore est restée adsorbée lors des tests en pile, ce qui modifie le chemin réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène et donc la pente de Tafel. Il serait intéressant de mettre en place une procédure de nettoyage des AME préparés avec cet électrocatalyseur avant leur utilisation.

V.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'amélioration de l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs que nous avons préparés, dans un premier temps, avec la méthode de référence. Ils présentent en effet des défauts tels que la présence de grosses particules et d'agglomérats plus ou moins bien répartis. Par conséquent, leur surface de platine actif et leur activité catalytique sont bien inférieures à celles de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E déjà testé (cf. chapitre III). Il s'agit de paramètres cruciaux à améliorer car le développement commercial des piles PEM ne peut se faire sans la réduction de la charge en platine des AME et par voie de conséquence sans l'amélioration de l'activité catalytique des électrocatalyseurs. Pour cette étude, nous avons travaillé à partir de la meilleure texture d'aérogel de carbone étudiée et déterminée dans le chapitre III, et nous avons modifié la méthode de dépôt de platine (imprégnation et/ou réduction). Nous avons ainsi synthétisé trois électrocatalyseurs différents, dont nous avons comparé les propriétés et les performances à celles de notre électrocatalyseur de référence (i.e. préparé avec la méthode décrite dans le chapitre II : imprégnation par H_2PtCl_6 suivie d'une réduction chimique par NaBH_4 puis d'une réduction thermique à 350°C sous N_2 et H_2).

Le premier électrocatalyseur a été fabriqué à partir de la méthode dite de réduction chimique contrôlée avec pour objectif de réduire la taille des particules de platine et le nombre d'agglomérats. L'imprégnation est réalisée de la même manière que dans la méthode de référence mais la solution est filtrée avant de procéder uniquement à une réduction chimique par NaBH_4 . Le second électrocatalyseur a été synthétisé en utilisant la méthode dite « Strong Electrostatic Adsorption » ou SEA. Cette méthode favorise la bonne dispersion du précurseur métallique lors de la phase d'imprégnation et permet d'obtenir de petites particules bien réparties. Pour cet électrocatalyseur, seule une réduction thermique a été pratiquée. Le troisième électrocatalyseur a été préparé en adoptant un protocole d'imprégnation identique à celui de la méthode de référence suivie d'une réduction sous UV. L'objectif de cette méthode était de s'affranchir de la réduction chimique en phase liquide qui peut former de grosses particules et de la réduction thermique qui peut modifier la chimie de surface du carbone.

Les électrocatalyseurs ainsi préparés ont ensuite subi différentes caractérisations afin de comparer leurs propriétés. Le Tableau 24 récapitule les caractéristiques des différents électrocatalyseurs.

Méthode de dépôt de Pt	Quantité de Pt déposée en 1 imprégnation/ réduction (%m)	Présence d'agglomérats de Pt	Taille des particules (pic sur CO stripping ³) (nm)	S_{Pt-CO} (m ² /g _{Pt})	b_{EDT} (mV/dec)	S_{Pt-AME} (m ² /g _{Pt})	b_{AME} (mV/dec)
Référence	35	oui	3 - 4	13	- 69	18.1	- 93
Réduction contrôlée	7	oui	2	67	- 82	18.7 ⁴	- 160
SEA	10	non	2	105	- 79	35.8 ⁴	- 256
Réduction par UV	15	non	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 24: Récapitulatif des caractéristiques des électrocatalyseurs préparés avec différentes méthodes de dépôt de platine. S_{Pt-CO} : surface de platine actif mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors du CO stripping sur électrode à disque tournant, b_{EDT} : pente de Tafel déterminée sur électrode à disque tournant, S_{Pt-AME} : surface de platine actif mesurée en AME, b_{AME} : pente de Tafel déterminée en AME.

Leur analyse au microscope électronique en transmission et par diffraction des rayons X a permis d'obtenir des informations sur la dispersion et la taille des particules de platine déposées. L'emploi d'une méthode de réduction chimique contrôlée permet de diminuer la taille des particules de platine (1 à 2 nm) ainsi que le nombre d'agglomérats par rapport à la méthode de référence. La méthode SEA est la meilleure en termes de répartition et de taille de particules (environ 2 nm). Enfin, la méthode de réduction UV donne naissance à de très petites particules de platine (moins de 1 nm).

La caractérisation sur électrode à disque tournant des électrocatalyseurs a confirmé les observations déjà réalisées sur la taille et la répartition des particules de platine. Par ailleurs, l'étude de ces électrocatalyseurs indique la présence d'une pollution par les ions Cl^- adsorbés sur les particules de platine. Cette pollution est légère pour l'électrocatalyseur de référence et devient sensible pour les électrocatalyseurs préparés avec la méthode de réduction chimique contrôlée et la méthode SEA. Par ailleurs, l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée semble être également pollué par d'autres éléments que le chlore, probablement car il n'a pas été réduit thermiquement. Ces différentes pollutions se traduisent par une augmentation des pentes de Tafel et par un écart important sur les valeurs de surface

³ cf. Figure 98

⁴ Ces valeurs pourraient être améliorées en faisant une procédure de « nettoyage » du catalyseur

de platine actif mesurées sur le pic de désorption de l'hydrogène et sur le pic d'électro-oxydation du CO. Malgré cette pollution, la réduction de la taille des particules et l'amélioration de leur répartition ont permis d'augmenter la surface de platine actif ainsi que l'activité catalytique massique. Enfin, l'analyse préliminaire sur électrode à disque tournant (voltamétrie cyclique) de l'électrocatalyseur réduit sous UV a montré que la quantité de platine déposée était trop faible. Par conséquent, nous n'avons pas approfondi les caractérisations pour cet électrocatalyseur, que ce soit sur électrode à disque tournant ou en AME.

Finalement les performances des électrocatalyseurs utilisés dans la couche catalytique cathodique d'AME ont été évaluées sur le banc de test monocellule. Cette étude a montré que la pollution au chlore de l'électrocatalyseur préparé avec la méthode SEA était préjudiciable pour ses performances en pile : le chlore bloque les sites actifs et sa présence modifie le mécanisme réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène en favorisant la production de H_2O_2 . Par contre, l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction chimique contrôlée (également pollué) présente de meilleures performances que l'électrocatalyseur de référence. Cette différence de comportement peut s'expliquer d'une part par la différence de distribution de taille de particules (par rapport à la méthode SEA) : la présence de particules plus grosses et/ou agglomérées rendrait la pollution au chlore moins sensible car sur ces grosses particules, car la répartition du chlore est moins dense et donc l'adsorption est moins gênée. D'autre part, il est possible que la réduction chimique par $NaBH_4$ en phase liquide soit plus efficace pour éliminer le chlore que la réduction thermique sous hydrogène. En conclusion, les deux meilleures méthodes de dépôt de platine sur notre aérogel de carbone pour une application en pile à combustible PEM sont la méthode de réduction chimique contrôlée et la méthode de référence. Par conséquent, ces deux électrocatalyseurs seront utilisés dans le chapitre VI pour évaluer le vieillissement des aérogels de carbone et l'impact des deux méthodes de dépôt de platine sur le vieillissement sera étudié. Néanmoins, la méthode SEA a montré qu'elle permettait de donner naissance à des particules de platine de taille adaptée et bien réparties. Il serait donc intéressant de prendre le meilleur des différentes méthodes pour bénéficier de leurs atouts respectifs, à savoir : imprégnation en utilisant la méthode SEA, suivie d'une réduction chimique contrôlée par $NaBH_4$ puis d'une réduction thermique sous hydrogène. Par ailleurs, il serait intéressant de tester un autre précurseur platinique ne contenant pas de chlore pour essayer de maintenir les performances tout en s'affranchissant des problèmes de pollution.

Chapitre VI – Analyse du vieillissement des Assemblages Membrane Electrodes étudiés

VI. Etude du vieillissement des Assemblages Membrane Electrodes étudiés

Dans ce chapitre nous nous intéressons au comportement des aérogels de carbone vis à vis du vieillissement, ce qui à notre connaissance n'a pas été réalisé de manière systématique [222]. Il s'agit d'un point important à considérer puisque la durabilité des piles PEM est un des problèmes clés à résoudre pour envisager leur développement à grande échelle. Dans les chapitres précédents, nous avons vu qu'il était possible d'approcher les performances de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E via différentes modifications de la couche catalytique (architecture du support carboné, diminution de la quantité de nafion[®] introduite, utilisation de PTFE, modification de la méthode de dépôt de platine). Il s'agit maintenant d'une part de comparer le comportement au vieillissement des aérogels de carbone avec un matériau commercial et d'autre part de voir si les aérogels de carbone peuvent atteindre les objectifs fixés par le DOE en termes de durabilité.

Pour cette étude, nous avons étudié le vieillissement du support carboné cathodique. Pour cela nous avons utilisé les améliorations déterminées dans les chapitres précédents i.e. la meilleure architecture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III, la meilleure composition de couche catalytique déterminée au chapitre IV et les deux meilleures méthodes de dépôt de platine déterminées au chapitre V. Nous avons comparé le vieillissement de nos matériaux avec celui de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E mis en œuvre dans la couche catalytique cathodique d'un AME en utilisant la meilleure composition de couche catalytique déterminée au chapitre IV. Après les tests de vieillissement, nous avons réalisé des analyses post mortem pour analyser plus précisément la dégradation de la couche catalytique cathodique. L'eau produite a été analysée par ionométrie afin de mesurer la concentration en ion fluor et ainsi vérifier que la dégradation touchait majoritairement les électrocatalyseurs et non la membrane. Des clichés des couches catalytiques cathodiques ont été pris grâce à un microscope électronique à balayage et un microscope électronique en transmission afin de visualiser les évolutions de texture du carbone, de répartition du Pt et plus généralement de dégradation.

VI.1. Méthodes de vieillissement

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode de vieillissement des piles PEM universelle bien que des tentatives en ce sens soient menées par le DOE [4] ou par l'Union

Européenne dans le cadre du projet FCTESTNET (Fuel Cell Testing and Standardisation Network) [273]. Une des méthodes utilisées pour faire vieillir une pile PEM (stack ou monocellule) consiste à maintenir la densité de courant à une valeur constante pendant plusieurs centaines ou milliers d'heures. Il est également possible de simuler les conditions normales de fonctionnement pendant la durée nécessaire pour l'application souhaitée [143]. Ce type de méthode permet d'avoir une bonne idée de la durabilité de la pile mais il génère de fortes contraintes en termes de temps et de coût. Ainsi, une pile destinée à une utilisation dans un bus (275 kW) nécessite des tests d'une durée de 20000 heures (soit plus de 2 ans en continu) et coûte 2 millions de dollars en hydrogène (3.8 milliards de litres d'hydrogène à 5.3 \$US/m³) [127]. Par conséquent les méthodes de vieillissement accéléré sont de plus en plus populaires [274-276]. Ces méthodes ne permettent pas d'avoir une idée de la durée de vie de la pile mais elles permettent d'étudier le vieillissement d'un des composants en particulier en se basant sur les paramètres qui affectent son vieillissement (cf. chapitre I, I.5).

VI.2. Détermination du protocole de vieillissement

VI.2.1. Choix de la méthode

Pour des raisons évidentes de gain de temps et d'argent, nous avons choisi d'utiliser la méthode de vieillissement accéléré pour étudier le vieillissement des aérogels de carbone. Puisque l'originalité de ce travail repose sur l'utilisation d'aérogels de carbone comme support de catalyseur, c'est ce composant que nous avons choisi de faire plus particulièrement vieillir. La difficulté pour établir le protocole de vieillissement réside dans le fait que la méthode de vieillissement accéléré ne doit pas seulement activer le mode de dégradation du composant sélectionné mais elle doit aussi minimiser les effets de confusion liés aux autres composants. Ainsi, dans notre cas il faut dégrader le support de catalyseur sans affecter significativement le catalyseur même si la dégradation du support n'est bien sûr pas sans conséquence pour les particules de catalyseur déposées.

VI.2.2. Conditions opératoires du protocole de vieillissement

L'objectif des tests de vieillissement accéléré est de simuler de manière accélérée les conditions dans lesquelles un des composants va être amené à se dégrader. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la dégradation du support de catalyseur se traduit par sa

corrosion. Cette corrosion est favorisée lorsqu'il y a un manque de combustible, lors des phases de démarrages/arrêts de la pile ou encore lorsque les gaz contiennent une faible humidité relative (cf. chapitre I, I.5.3.1.2).

Plutôt que de réaliser des démarrages et arrêts fréquents de la pile ou d'alimenter la pile en hydrogène appauvri, nous avons choisi de simuler les conséquences pour la pile de ces situations. On estime qu'une pile à combustible utilisée pour une application automobile sera soumise à 30000 démarrages/arrêts, ce qui peut amener le potentiel cathodique à atteindre des valeurs de 1.2 V à 1.5 V [277] en raison de la création d'un front hydrogène/air à l'anode (cf. chapitre I, Figure 20). Il existe des méthodes permettant d'éviter que le potentiel cathodique ne dépasse la valeur de 1.2 V (par exemple en vidant l'hydrogène contenu dans le compartiment anodique et en le remplaçant par de l'air de manière à avoir de l'air à l'anode et à la cathode), mais la cathode atteint tout de même des potentiels de 1.2 V [278]. En considérant qu'à chaque démarrage/arrêt le potentiel reste à une valeur de 1.2 V pendant 10 secondes (temps nécessaire pour refroidir le stack de manière significative), le support de catalyseur doit pouvoir supporter ce potentiel pendant un temps cumulé de 100 heures avec une perte de tension inférieure à 30 mV à 1.5 A/cm² [278]. A partir de ces considérations, nous avons choisi de maintenir le potentiel de la cellule à 1.2 V pour les tests de vieillissement. La thermodynamique impose de réaliser ces tests en utilisant de l'hydrogène à l'anode et de l'azote à la cathode. Un protocole similaire a été établi par le DOE [279] pour étudier entre autres le vieillissement des supports de catalyseur. Les paramètres de ce protocole sont présentés dans le Tableau 25.

Type de cellule testé	Monocellule de 25 cm ² ou 50 cm ²
Cycle de test	1. Maintien du potentiel à 1.2 V pendant 24 h 2. Mesure de la courbe de polarisation ($U=f(j)$) et de la surface de platine actif 3. Répétition des étapes 1 et 2 pendant 200 h
Durée des tests	200 h
Température de la cellule	95°C
Gaz anode/cathode	Hydrogène/azote
Humidité relative anode/cathode	80 % / 80 %
Pression	1.5 bar

Tableau 25: Protocole de vieillissement accéléré du support de catalyseur établi par le DOE

Le protocole que nous avons choisi est similaire à celui présenté dans le Tableau 25. Cependant, pour des raisons pratiques il n'est pas possible d'utiliser le banc de test la nuit. Par conséquent, après avoir conditionné l'AME (cf. chapitre II, II.3.2.2.1), nous avons choisi de maintenir le potentiel à 1.2 V pendant 7 heures et d'évaluer les performances complètes (courbe de polarisation, résistance, surface de platine actif et courant de crossover) toutes les 7 heures. Afin d'éviter que les démarrages et arrêts répétés ne viennent perturber la dégradation du support de catalyseur de manière incontrôlée, le banc de test est mis en route en utilisant de l'azote à l'anode et à la cathode pendant 15 minutes avant d'utiliser de l'hydrogène et de l'azote. En phase d'arrêt, de l'azote est utilisé à l'anode et à la cathode jusqu'à ce que la tension de cellule soit inférieure à 0.2 V. Pour pouvoir comparer les performances avant et après vieillissement, nous avons conservé les paramètres habituels de température (70 °C) et de pression (1.3 bar). Puisque la corrosion du carbone est favorisée par les faibles humidités relatives, nous avons diminué l'humidité relative à la cathode à 50 %. Les conditions opératoires de notre protocole de vieillissement sont résumées dans le Tableau 26.

Type de cellule testé	Monocellule de 50 cm ²
Cycle de test	1. Maintien du potentiel à 1.2 V pendant 7 h 2. Mesure de la courbe de polarisation ($U=f(j)$), de la surface de platine actif, de la résistance et du courant de crossover 3. Répétition des étapes 1 et 2 jusqu'à atteinte des critères d'arrêt (cf. VI.2.3)
Durée des tests	Jusqu'à atteinte des critères d'arrêt (cf. VI.2.3)
Température de la cellule	70°C
Gaz anode/cathode pour les tests	hydrogène/azote
Gaz anode/cathode pour les phases de démarrage/arrêt	azote/azote
Humidité relative anode/cathode	100 % / 50 %
Pression	1.3 bar

Tableau 26: Protocole de vieillissement accéléré du support de catalyseur utilisé dans ce chapitre

VI.2.3. Critères d'arrêt des tests de vieillissement

Pour déterminer la durée à partir de laquelle les tests de vieillissement peuvent être arrêtés, nous nous sommes basés sur les objectifs de durabilité de différents paramètres établies par le DOE [279]. Le DOE se base sur quatre critères pour évaluer la corrosion du support de catalyseur : la quantité de CO₂ produit par la réaction de corrosion du carbone, l'activité catalytique évaluée sur l'AME, la courbe de polarisation et la surface de platine actif. Les objectifs de durabilité pour ces différents critères ainsi que les fréquences de mesure sont donnés dans le Tableau 27.

Critère d'évaluation	Fréquence de mesure	Objectif de durabilité
CO ₂ produit	En ligne	Perte massique en carbone correspondante < 10 %
Activité catalytique massique ⁵	Toutes les 24 h	Perte d'activité catalytique massique par rapport à sa valeur initiale ≤ 60 %
Courbe de polarisation	Toutes les 24 h	Perte de tension à 1.5 A/cm ² ≤ 30 mV
Surface de Pt actif	Toutes les 24 h	Perte de surface de Pt actif par rapport à sa valeur initiale ≤ 40 %

Tableau 27: Critères permettant d'évaluer la dégradation du support de catalyseur établis par le DOE [279]

Nous nous sommes basés sur ces paramètres pour définir la durée des tests : à partir du moment où un des objectifs n'était plus atteint, nous avons arrêté les tests de vieillissement même si les 200 heures de test n'étaient pas atteintes puisque cela signifiait que le support de catalyseur testé n'était pas commercialement viable. Nous n'avons pas eu les moyens de mesurer la quantité de CO₂ produit, nous n'avons donc pas utilisé ce paramètre comme critère d'arrêt des tests. En ce qui concerne l'activité catalytique et la courbe de polarisation, nous nous sommes servis de ces critères à titre indicatif. Etant donné que nous n'avons pas, en fonctionnement normal, les performances obtenues par le DOE, il était difficile d'utiliser le critère fixé sur la courbe de polarisation. Finalement, nous avons utilisé le critère sur la surface de platine actif comme critère objectif d'arrêt des tests de vieillissement : à partir du moment où la perte de surface de platine actif par rapport à la valeur mesurée initialement

⁵ Mesurée à 0.9 V (tension corrigée des pertes ohmiques) sous H₂/O₂ avec T = 80 °C, P = 1.5 bar et humidité relative des gaz à 100 %

était supérieure à 40 %, nous avons arrêté les tests. Dans notre cas, ce paramètre était mesuré toutes les 7 heures comme nous l'avons vu dans le Tableau 26. La différence du nombre d'heures de tests effectives permet de comparer la résistance à la corrosion des différents supports de catalyseur évalués.

VI.3. Résultats

Les tests de vieillissement ont été pratiqués sur des AME « optimisés » à partir des études réalisées dans les chapitres précédents : texture du support carboné, composition de la couche catalytique cathodique, méthode de dépôt du platine. Afin d'une part de valider notre protocole de vieillissement et d'autre part d'avoir une référence de vieillissement, dans un premier temps nous avons réalisé ces tests de vieillissement sur un AME contenant l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E avec du PTFE (en utilisant la quantité déterminée au chapitre IV) dans la couche catalytique cathodique.

VI.3.1. Analyse électrochimique du vieillissement d'un électrocatalyseur commercial

VI.3.1.1. Caractéristiques de l'AME

L'AME contenant l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E a été préparé en utilisant le protocole décrit dans les chapitres II et IV. L'encre catalytique cathodique a été préparée en utilisant un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) de 0.5 et un ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C) de 0.35. Ensuite l'AME a été fabriqué en suivant le protocole habituel décrit dans le chapitre II. L'AME ainsi préparé est référencé de la manière suivante : AME-TEC10E40E/(nombre d'heures de vieillissement)_h. La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est donnée dans le Tableau 28.

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en PTFE (mg/cm ²) ± 0.02
AME-TEC10E40E	0.22	0.39	0.19	0.14

Tableau 28: Composition de la couche catalytique cathodique de l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E

VI.3.1.2. Courbes de polarisation

La Figure 105 présente les courbes de polarisation obtenues pour cet AME après chaque journée de test de vieillissement. Pour l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, les tests de vieillissement ont duré 42 heures au bout desquelles la perte de surface de Pt actif était de 42 %. Ce résultat est cohérent avec ceux de Mathias et al. [278]: ils ont noté une perte de performance importante après 50 heures de tests de vieillissement similaires sur un électrocatalyseur standard à base de carbone et de Pt.

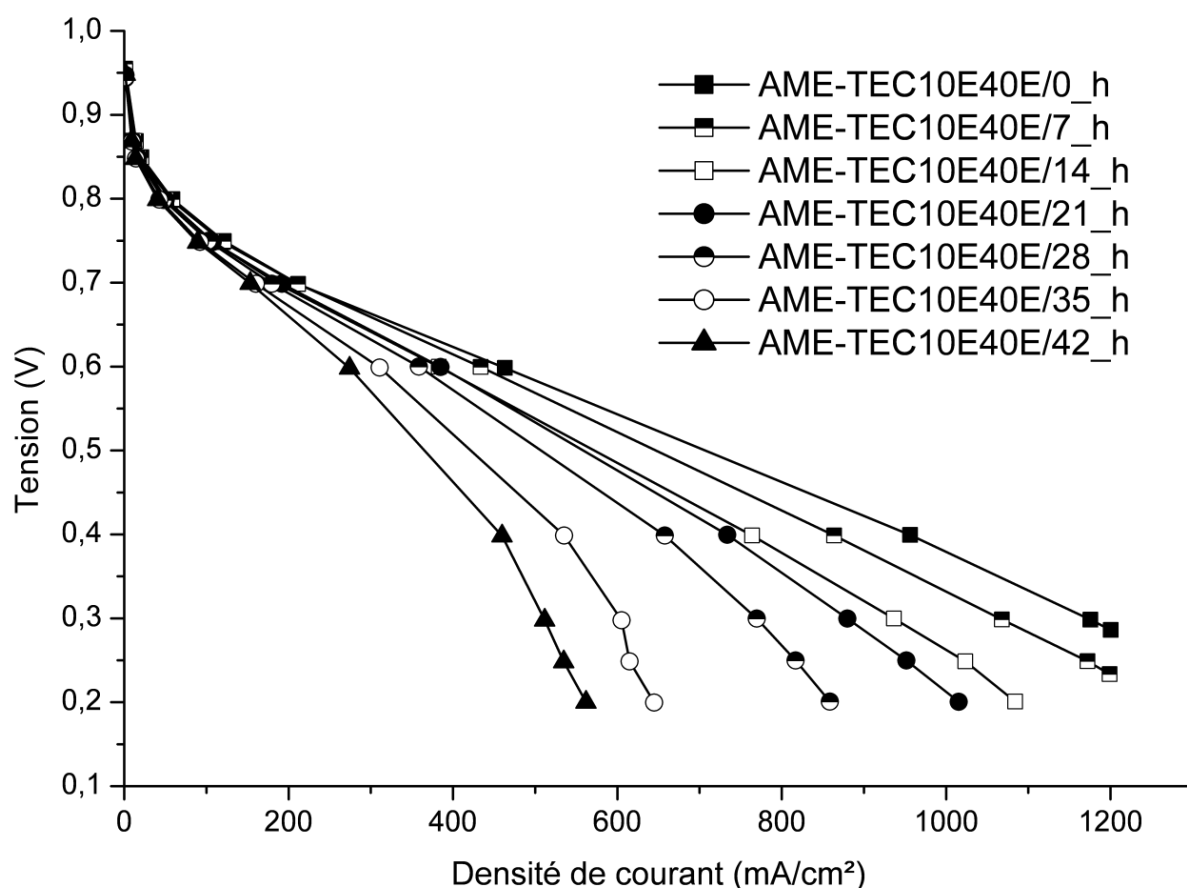


Figure 105: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement. Caractérisations réalisées avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

Sur la Figure 105, nous observons une perte de performance progressive mais importante notamment aux fortes densités de courant (≈ 8 mV/h à 550 mA/cm²). Aux faibles densités de courants, la perte de performance est beaucoup moins importante (≈ 1 mV/h à 200 mA/cm²). Ce résultat laisse supposer que nous avons bien dégradé le support de catalyseur. En se dégradant, la structure de la couche catalytique est modifiée et le carbone

peut perdre son hydrophobicité sous l'effet de la modification de sa chimie de surface [160],[280], ce qui expliquerait les pertes importantes aux fortes densités de courant. Le fait que les pertes de performance soient moins importantes aux faibles densités de courant semble indiquer que notre protocole de vieillissement ne dégrade pas trop les particules de catalyseur en elles-mêmes et que pour les particules de platine restants sur le support, la cinétique de réaction n'est pas significativement modifiée.

VI.3.1.3. Caractérisation de l'AME

L'évolution des caractéristiques dans le temps de l'AME, déterminées sur le banc monocellule grâce aux protocoles décrits au chapitre II, est donnée dans le Tableau 29.

AME	S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	C_{dl} (F/g_c) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega.cm^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ ($\mu A/cm^2_{Pt}$) $\pm 10 \%$
AME-TEC10E40E/0_h	56.9	96	- 87	0.22	0.6	1.7	22	38
AME-TEC10E40E/7_h	50.5	114	- 80	0.24	0.7	1.7	41	81
AME-TEC10E40E/14_h	46.9	123	- 86	0.27	0.9	1.6	34	72
AME-TEC10E40E/21_h	43.8	125	- 88	0.26	0.9	1.6	31	70
AME-TEC10E40E/28_h	41.4	127	- 92	0.31	1.0	1.5	32	76
AME-TEC10E40E/35_h	34.9	131	- 100	0.31	1.2	1.6	27	79
AME-TEC10E40E/42_h	32.9	131	- 93	0.35	1.2	1.5	26	80

Tableau 29: Evolution dans le temps des caractéristiques électrochimiques de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. S_{Pt} : surface de platine actif mesurée à la cathode par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V

La surface de platine actif diminue très progressivement (11 % le premier jour puis 6 % à chaque journée de test de vieillissement, Figure 106), sans doute sous l'effet de la dégradation du carbone.

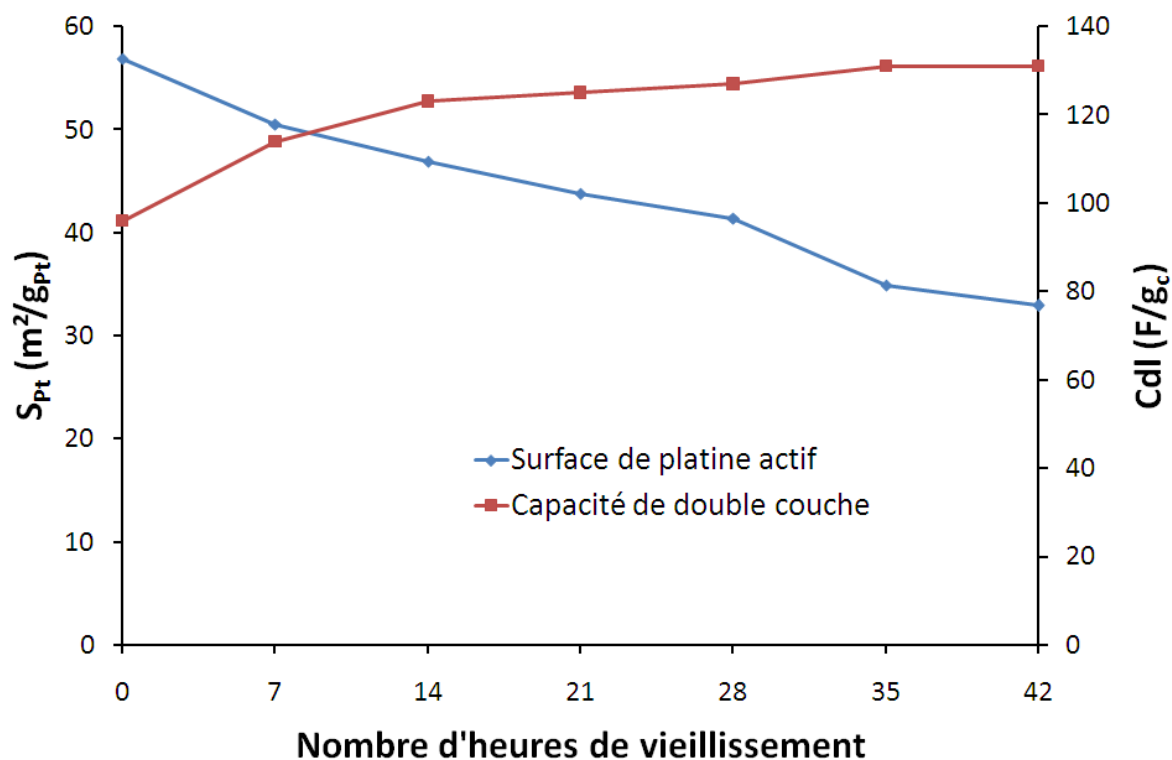


Figure 106: Evolution de la surface de platine actif (bleu) et de la capacité de double couche (rouge) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en fonction du nombre d'heures de vieillissement

Lorsque le carbone se dégrade, plusieurs mécanismes peuvent se produire.

Une perte de matière (carbone, Figure 107) peut résulter de l'oxydation électrochimique du carbone catalysée par le platine [128], conduisant à la production de CO_2 (cf. chapitre I):

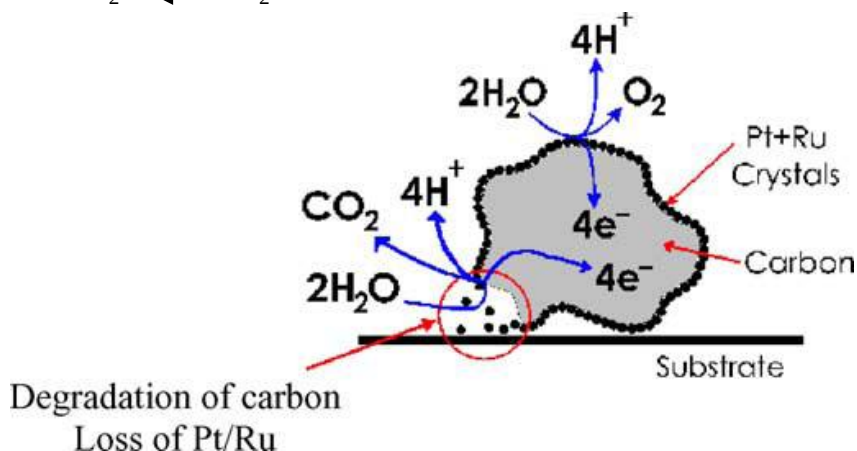


Figure 107 : Représentation schématisée de la dégradation du support carboné lors d'un fonctionnement avec de l'hydrogène appauvri [128] (simulé ici par l'utilisation d'un potentiel élevé)

Par conséquent les particules de catalyseur ne sont plus supportées, ce qui entraîne une diminution de la surface de platine actif [160] (Tableau 29) et peut également conduire à une agglomération des particules de platine. La perte de carbone augmente la porosité de la couche catalytique et peut finalement entraîner un effondrement de la structure si cette porosité devient trop importante.

Outre la dégradation du support carboné, la perte de surface de platine peut être due à la dissolution du platine suivant deux processus [163]: (i) les petites particules de platine sont dissoutes dans l'ionomère et se redéposent sur de plus grosses particules de platine situées à quelques nanomètres, (ii) les particules de platine dissoutes diffusent dans l'ionomère et sont réduites dans l'électrode (dans l'ionomère) ou dans la membrane par l'hydrogène qui a traversé la membrane.

Lors des tests de vieillissement, la surface du carbone est également oxydée (développement de groupements oxygénés : carboxyl, carbonyl [280]) sans perte de matière via la formation de radicaux [142], ce qui rend la surface du carbone plus hydrophile et donc augmente sa mouillabilité. Par conséquent, le contact carbone/naion[®] s'améliore et la capacité de double couche augmente (Figure 106). L'augmentation de la capacité de double couche peut également être due à une augmentation de la rugosité du support carboné [162].

L'étude des voltamétries cycliques permet non seulement de constater la perte de surface de platine actif mais aussi le développement de groupements oxygénés sur la surface du carbone (Figure 108) via l'augmentation du courant dans l'intervalle de potentiel 0.4 V-0.7 V, signe de la présence de groupements quinone/hydroquinone ou bien d'une activation du carbone [281]. Le développement de groupements oxygénés sur la surface du carbone lors d'études de vieillissement a déjà été observé dans d'autres articles [282-284]. Or la présence de groupements oxygénés affaiblit les interactions entre le support et le catalyseur, ce qui tend à accélérer la perte de surface de platine actif [285]. De plus, la présence de groupements quinone pourrait favoriser la formation de radicaux qui vont accélérer la dégradation du carbone [142].

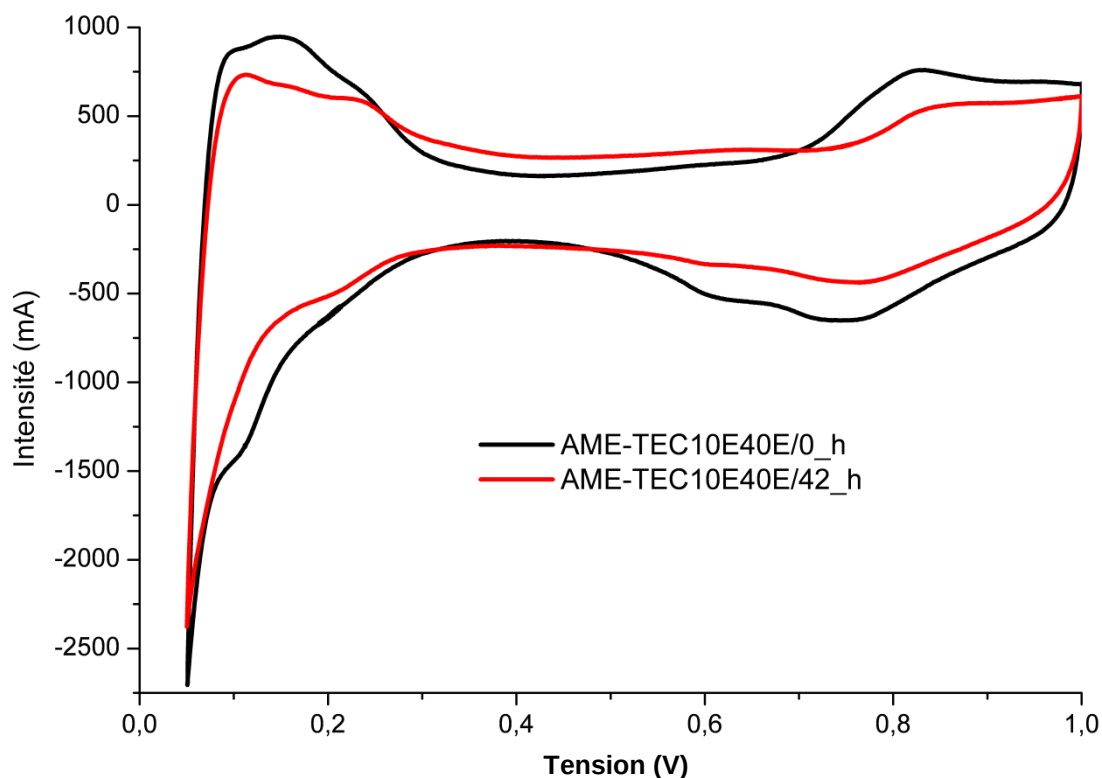


Figure 108: Courbes obtenues par voltamétrie cyclique avant (courbe noire) et après 42 heures de tests de vieillissement (courbe rouge) pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E

Nous constatons que les différentes valeurs de pente de Tafel ne varient pas significativement (les valeurs restent dans la marge d'erreur) donc le mécanisme réactionnel n'est pas modifié. D'après Smirnova et al. [41], cela signifie également que le contact membrane/couche catalytique n'est pas modifié. Cela implique une activité catalytique massique du platine qui varie peu (mis à part le premier jour où il est possible que l'AME n'était pas complètement conditionné ou suffisamment hydraté). Même si la surface de platine actif diminue, l'activité catalytique surfacique n'est pas modifiée de manière significative. Ces résultats signifient que malgré la perte de surface de platine actif, le platine restant sur le carbone conserve son activité.

En ce qui concerne les mesures de résistance (résistance de l'AME et résistance de polarisation), elles augmentent avec la durée de vieillissement (Figure 109).

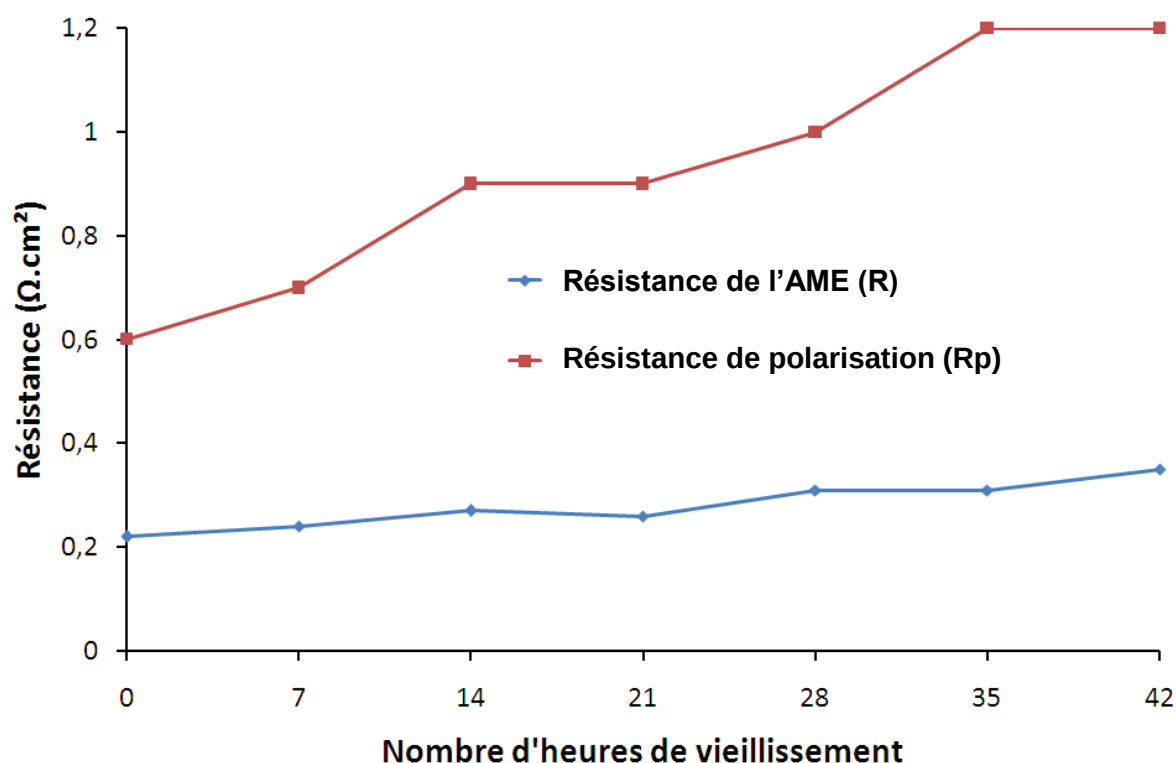


Figure 109: Evolution de la résistance de l'AME (bleu) et de la résistance de polarisation (rouge) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en fonction du nombre d'heures de vieillissement

L'augmentation de la résistance de l'AME est probablement due à la diminution de l'épaisseur de la couche catalytique (due à l'augmentation de la porosité puis à l'effondrement de la structure) qui dégrade les contacts électriques [162] mais aussi à l'augmentation du nombre de groupements oxygénés qui diminue la conductivité du support [284],[285]. La résistance de polarisation augmente quant à elle certainement en raison de la dégradation du support carboné et des polymères contenus dans la couche catalytique [286] (cf. VI.4.1), ce qui a pour conséquence de dégrader l'interface avec le platine. Il ne faut toutefois pas négliger un possible assèchement de la membrane en raison de la relativement faible humidité relative à la cathode. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la valeur du courant de crossover n'est pas significativement modifiée, ce qui indique que notre protocole de vieillissement n'affecte pas la membrane et se focalise, comme recherché, sur le carbone.

VI.3.1.4. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME

Afin d'analyser plus précisément les conséquences de la corrosion du carbone, nous avons identifié les différentes pertes liées au fonctionnement des AME en fonction du nombre d'heures de tests de vieillissement.

VI.3.1.4.1. Pertes d'activation

Comme nous pouvions nous y attendre à partir des données du Tableau 29, la Figure 110 ne permet pas de dire si les pertes d'activation sont significativement modifiées. Il semble toutefois y avoir une tendance à l'augmentation des pertes d'activation avec le nombre d'heures de vieillissement. Il est possible qu'à force de dégrader le support carboné, la cinétique de réaction soit modifiée ou plus simplement que la diminution de la surface active de Pt entraîne une augmentation de la densité de courant locale et par conséquent une augmentation des pertes d'activation.

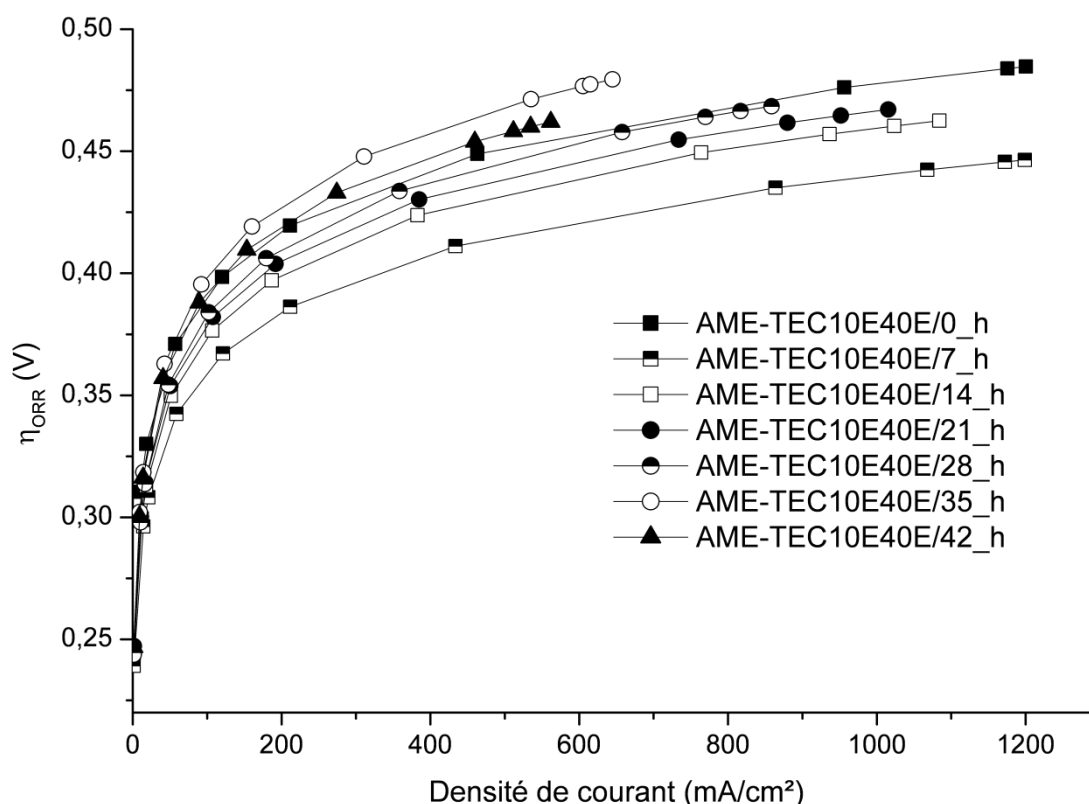


Figure 110: Pertes d'activation de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

VI.3.1.4.2. Pertes ohmiques

Comme nous l'avons vu dans le Tableau 29, la résistance de l'AME et par conséquent les pertes ohmiques (Figure 111) de l'AME augmentent avec le nombre d'heures de vieillissement.

Quand le carbone se corrode, le pourcentage relatif de matériau conducteur dans la couche catalytique diminue [287], ce qui augmente la résistance de la couche catalytique. Par ailleurs, la perte de carbone peut entraîner une diminution de l'épaisseur de la couche catalytique (due à l'augmentation de la porosité puis à l'effondrement de la structure) [162], ce qui dégrade les contacts électriques et participe également à l'augmentation de la résistance [287]. De plus cette perte de carbone peut dégrader le contact à l'interface membrane/électrode.

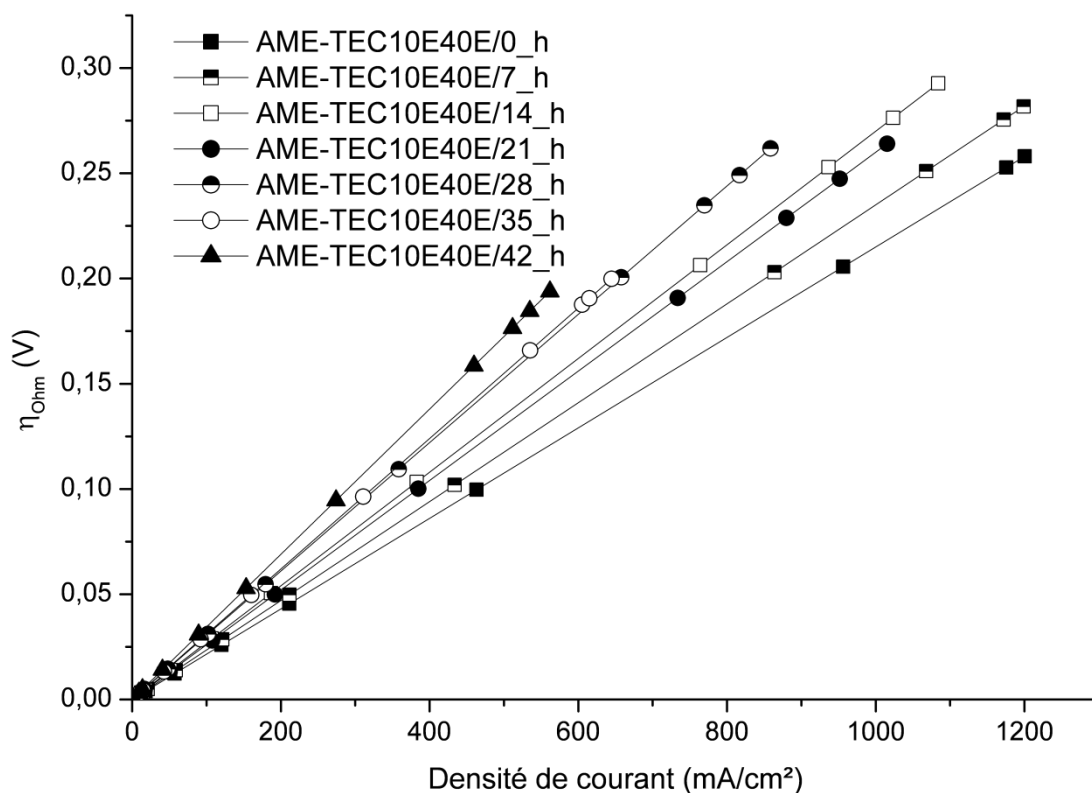


Figure 111: Pertes ohmiques de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $\text{H}_2/\text{air}=2/2.5$, $\text{HR}_{\text{anode}}=100$ %, $\text{HR}_{\text{cathode}}=50$ %).

VI.3.1.4.3. Pertes diffuses

L'analyse des pertes diffuses de l'AME (Figure 112) montre que les pertes de performance sont essentiellement dues à une augmentation des pertes diffuses. Cela peut

être le résultat de plusieurs phénomènes. Avec la dégradation du carbone, il a été montré que la structure de la couche catalytique a tendance à s'effondrer [288], ce qui diminue la porosité entre les grains de carbone et rend la diffusion des gaz plus difficile. Par ailleurs, en se corrodant, le carbone devient plus hydrophile (développement de groupements oxygénés : carboxyl, carbonyl, quinone, hydroquinone) [160],[280], ce qui permet l'accumulation de l'eau produite à la cathode et donc une augmentation des pertes diffusives.

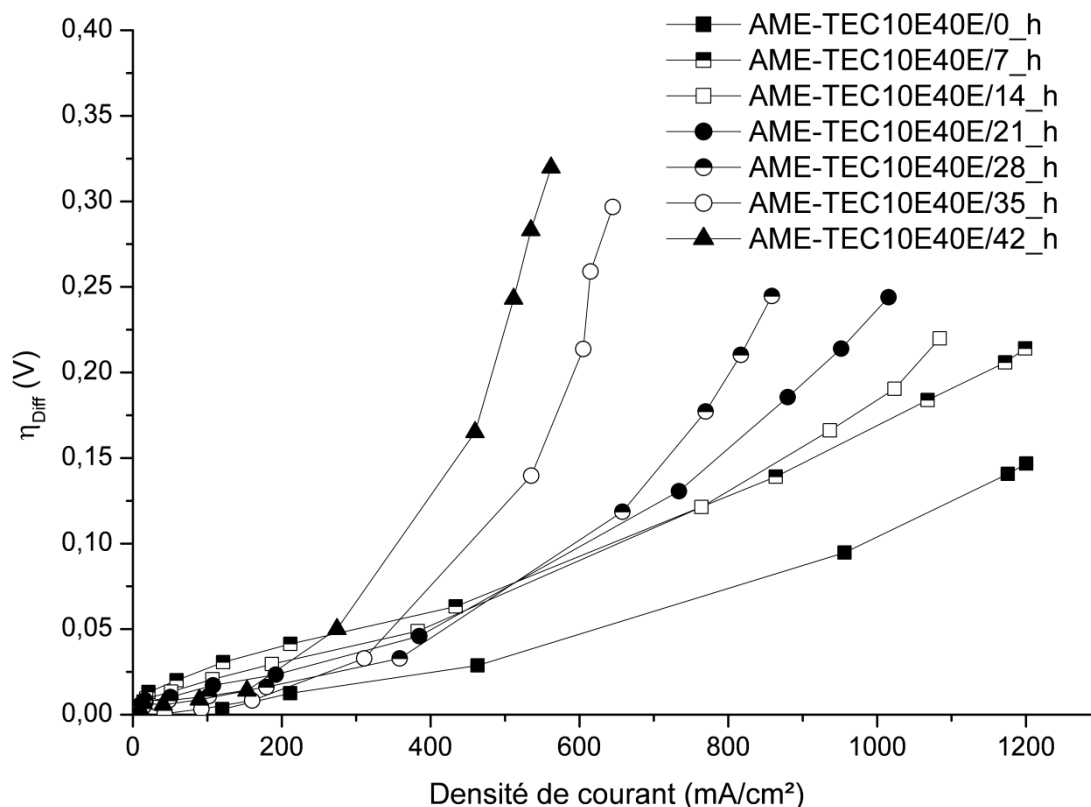


Figure 112: Pertes diffusives de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

VI.3.1.5. Validation du protocole de vieillissement

L'étude du vieillissement du support carboné de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E a permis de valider notre protocole de vieillissement. En effet, ce protocole permet de dégrader l'élément souhaité (le support de catalyseur) sans affecter de manière trop importante les autres éléments. Ainsi les pertes de performances liées à l'augmentation des pertes diffusives indiquent que le carbone est dégradé. Par ailleurs, nous n'avons pas noté de dégradation significative des performances aux faibles densités de courant ou de la pente de Tafel, ce qui indique que la cinétique de réaction n'a pas été modifiée par notre traitement.

Enfin l'intégrité de la membrane semble préservée puisque $i_{\text{crossover}}$ n'évolue pas. Nous avons donc décidé d'employer ce protocole de vieillissement pour les aérogels de carbone.

VI.3.2. Analyse électrochimique du vieillissement des aérogels de carbone

VI.3.2.1. Caractéristiques des AME

Les AME à base d'aérogels de carbone ont été préparés à partir de la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III (%sol=5, R/C=200). Le dépôt de platine a été réalisé à partir des deux meilleures méthodes déterminées au chapitre V à savoir la méthode dite de réduction forcée (méthode de référence) et la méthode dite de réduction contrôlée. Pour ces deux AME l'encre catalytique cathodique a été préparée en utilisant un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) de 0.5 et un ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C) de 0.35. Ensuite les deux AME ont été assemblés en suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Ils sont référencés de la manière suivante : AME-Réf/(nombre d'heures de vieillissement)_h pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur de référence et AME-Ctrl/(nombre d'heures de vieillissement)_h pour l'AME préparé avec le deuxième type d'électrocatalyseur (réduction chimique contrôlée). La composition de la couche catalytique cathodique de ces deux AME est donnée dans le Tableau 30.

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en PTFE (mg/cm ²) ± 0.02
AME-Réf	0.21	0.38	0.19	0.13
AME-Ctrl	0.35	1.58	0.79	0.55

Tableau 30: Composition de la couche catalytique cathodique des AME réalisés avec un aérogel de carbone et deux méthodes de dépôt de Pt (méthode de référence et méthode de réduction contrôlée)

VI.3.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour chaque AME après chaque journée de vieillissement sont regroupées sur la Figure 113. A partir de ces courbes, nous pouvons noter

que la résistance à la corrosion des aérogels de carbone est moins bonne que celle de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. En effet, le critère d'arrêt (perte de surface de Pt actif supérieure à 40 %) est atteint au bout de 14 heures pour les aérogels de carbone contre 42 heures pour l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (cf. VI.3.1.2).

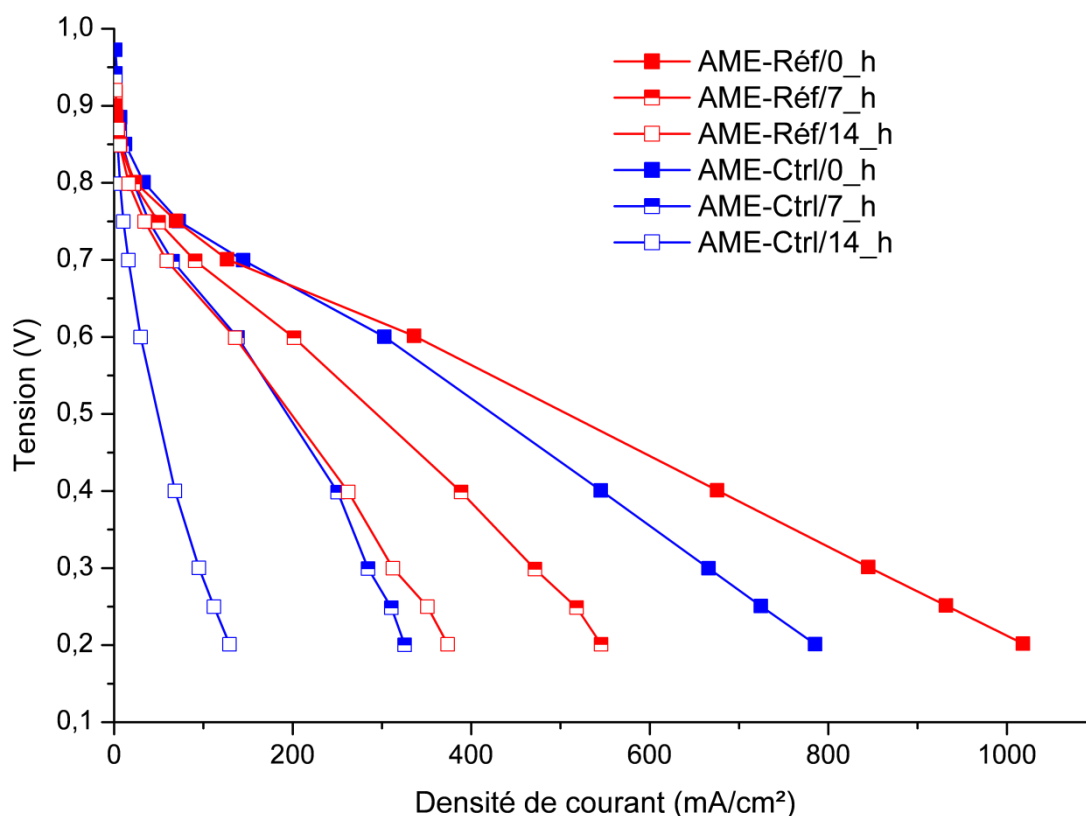


Figure 113: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement. Caractérisations réalisées avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$).

De la même manière que pour l'électrocatalyseur commercial, les pertes de performance les plus importantes ont lieu aux fortes densités de courant, signe que le support carboné s'est dégradé. Contrairement à ce qui a pu être observé avec le matériau commercial, dès la première journée de test les pertes de performance aux faibles densités de courant sont significatives. Nous supposons que cela est dû au fait que la vitesse de dégradation du carbone est plus importante dans le cas des aérogels de carbone que dans le cas de l'électrocatalyseur commercial en raison d'une différence de texture : les particules de noirs de carbone sont concentriques et présentent donc moins de bords de plans réactifs.

VI.3.2.3. Caractérisation des AME

L'évolution des caractéristiques dans le temps des deux AME déterminées sur le banc monocellule, grâce aux protocoles décrits au chapitre II, est donnée dans le Tableau 31.

AME	S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	C_{dl} (F/g_c) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega.cm^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ ($\mu A/cm^2_{Pt}$) $\pm 10 \%$
AME-Réf/0_h	21.5	81	- 135	0.24	1.7	1.5	17	78
AME-Réf/7_h	13.8	104	- 131	0.30	2.0	1.4	19	136
AME-Réf/14_h	9.4	121	- 139	0.37	3.0	1.3	18	194
AME-Ctrl/0_h	2.5	162	- 135	0.36	2.4	1.4	20	769
AME-Ctrl/7_h	NA	185	- 113	0.60	2.3	1.2	14	NA
AME-Ctrl/14_h	NA	158	- 218	1.75	15.6	1.2	10	NA

Tableau 31: Evolution dans le temps des caractéristiques électrochimiques sur le banc monocellule des AME préparés avec deux électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone. S_{Pt} : surface de platine actif mesurée à la cathode par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V

Pour les deux AME, nous constatons des comportements similaires à ceux déjà observés avec l'électrocatalyseur commercial en ce qui concerne la surface de platine actif et la capacité de double couche (Figure 114, cf. VI.3.1.3). Toutefois, la perte de surface de platine actif est beaucoup plus rapide pour l'AME-Réf que pour l'AME-TEC10E40E sans doute en raison de la moindre résistance à la corrosion des aérogels de carbone. Dans le cas de AME-Ctrl, la surface de Pt actif n'a pas pu être calculée à partir des courbes de voltamétrie cyclique (car aucun pic d'adsorption de l'hydrogène n'a été détecté), ce qui est un signe d'une diminution importante de la surface de platine actif due à l'agglomération des particules de Pt ou à leur dissolution et leur migration en dehors de la couche catalytique (dans la membrane par exemple [162]).

De la même manière que précédemment, la capacité de double couche tend à augmenter progressivement pour AME-Réf (Figure 114). Ce résultat pourrait être dû au développement de groupements oxygénés à la surface du carbone et donc à l'augmentation de son caractère hydrophile et de sa mouillabilité. Ou bien nous assistons à une « activation » du carbone qui peut être en partie liée à un décollement des particules de Pt. Dans le cas de

AME-Ctrl, étant donnée la difficulté à mesurer la surface de platine actif, les valeurs de capacité de double couche données ne sont pas nécessairement représentatives.

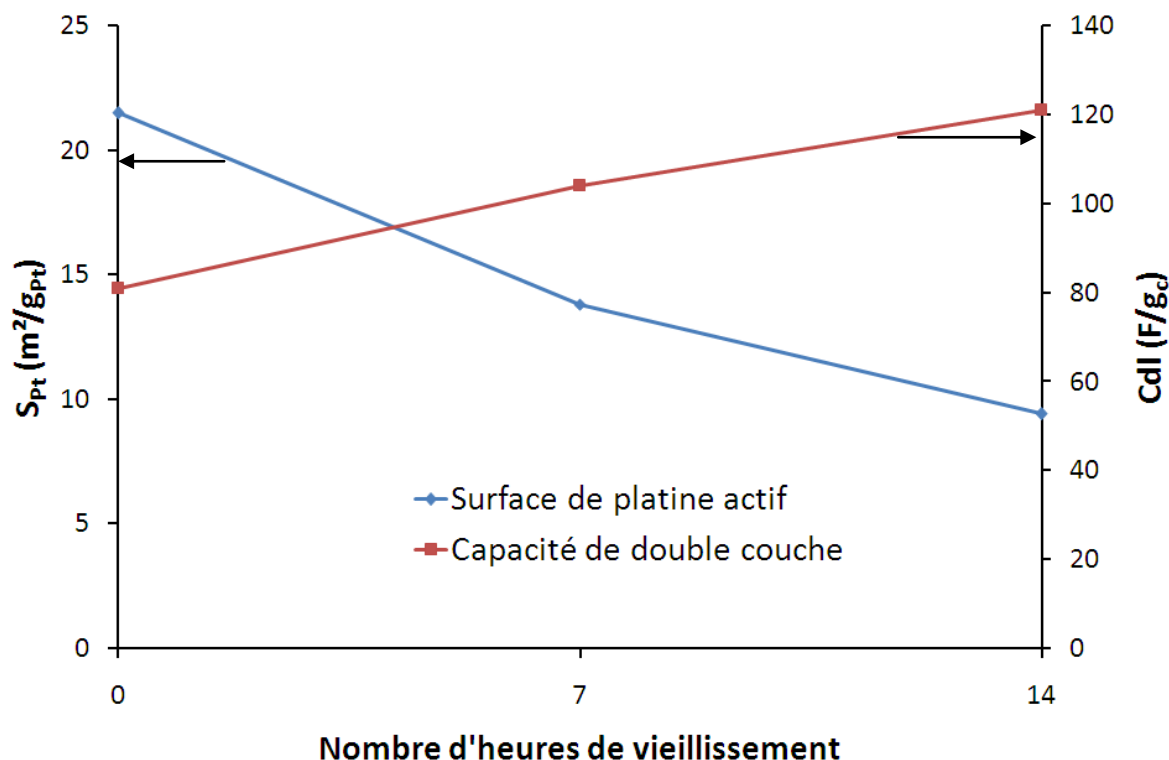


Figure 114: Evolution de la surface de platine actif (bleu) et de la capacité de double couche (rouge) de l'AME préparé avec un aérogel de carbone et la méthode de dépôt de platine de référence en fonction du nombre d'heures de vieillissement

En ce qui concerne les pentes de Tafel, les valeurs sont relativement élevées par rapport à la littérature [27] et aux chapitres précédents, et ce même avant les tests de vieillissement. Elles ne sont donc pas nécessairement représentatives. Toutefois, il est possible comme l'a suggéré Smirnova [41], que cela soit dû à un problème de contact entre la membrane et la couche catalytique qui crée des surtensions importantes. Afin de voir qualitativement si les pentes de Tafel ont évolué, nous avons tracé le graphique représentant la tension corrigée des pertes ohmiques en fonction du logarithme du courant effectif i_{eff} ($i_{eff} = i_{mesuré} + i_{crossover}$) soit $E + R \cdot i = f(\log(i_{eff}))$. Cette représentation de Tafel permet de comparer les pentes des courbes aux faibles densités de courant (Figure 115 et Figure 116).

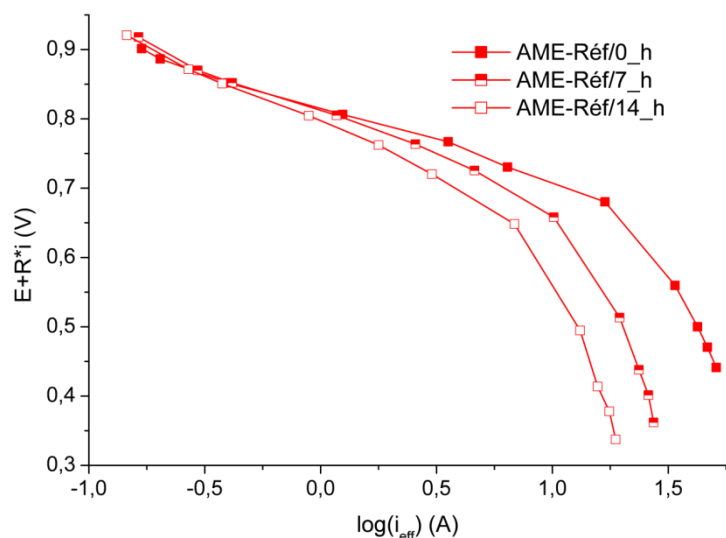


Figure 115: Représentation de Tafel des courbes de polarisation obtenues dans le temps pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur de référence

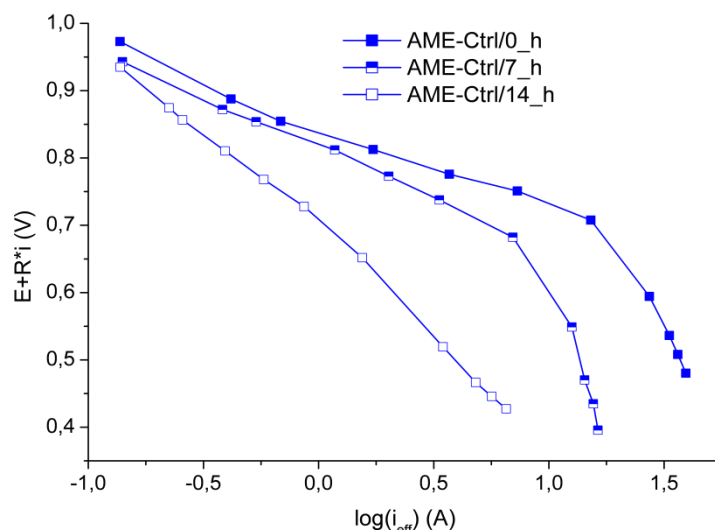


Figure 116: Représentation de Tafel des courbes de polarisation obtenues dans le temps pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur réalisé avec la méthode de réduction contrôlée

La représentation de Tafel des courbes de polarisation de AME-Réf sur la Figure 115 montre que la pente de Tafel n'évolue pas significativement dans le temps, ce qui est en accord avec les valeurs données dans le Tableau 31. Pour AME-Ctrl (Figure 116), il n'y a pas de modification notable de la pente de Tafel lors de la première journée de test de vieillissement. Par contre, la pente augmente significativement lors de la 2^e journée de test (AME-Ctrl/14_h). Ces tendances sont en accord avec les valeurs du Tableau 31. Ce résultat n'a pas été reproduit mais il est à supposer que l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée est moins résistant à la corrosion que celui préparé avec la méthode de référence. Dans la méthode de dépôt de platine de référence, l'électrocatalyseur est réduit thermiquement (350 °C), ce qui n'est pas le cas avec la méthode de réduction contrôlée ($T_{\max}$ atteinte = 100 °C). Cette réduction thermique a modifié la chimie de surface de l'aérogel de carbone le rendant plus résistant à la corrosion [95]. Ce traitement a également permis de nettoyer la surface des pollutions organiques (cf. chapitre V) et a rendu cette surface plus hydrophobe. Par ailleurs, l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée contient probablement plus de chlore (cf. chapitre V) qui favorise la réduction de l'oxygène via la formation de H_2O_2 , ce qui favorise la dégradation des AME en initiant la formation de radicaux (cf. chapitre I). Cette dégradation plus importante peut être également due à la charge en platine plus élevée dans AME-Ctrl car il a été montré que le platine peut participer à la formation de radicaux [142].

Pour les deux AME, la résistance de l'AME R augmente avec la durée des tests de vieillissement (Figure 117, Figure 118). Ce phénomène est certainement dû à l'amincissement de la couche catalytique sous l'effet de la corrosion du carbone (augmentation de la porosité et augmentation du nombre d'interfaces) et à l'oxydation du carbone. L'augmentation de la résistance de l'AME est plus importante pour AME-Ctrl que pour AME-Réf, ce qui laisse supposer que la corrosion du carbone est plus importante pour AME-Ctrl que pour AME-Réf. Etant donné que les deux électrocatalyseurs ont été préparés à partir de la même texture d'aérogel de carbone, ce résultat renforce l'hypothèse que le taux de corrosion dépend non seulement de la nature du carbone mais aussi du traitement appliqué lors du dépôt de platine. De plus, l'augmentation de la charge en platine augmente la vitesse de corrosion par catalyse de la réaction par le platine lui-même.

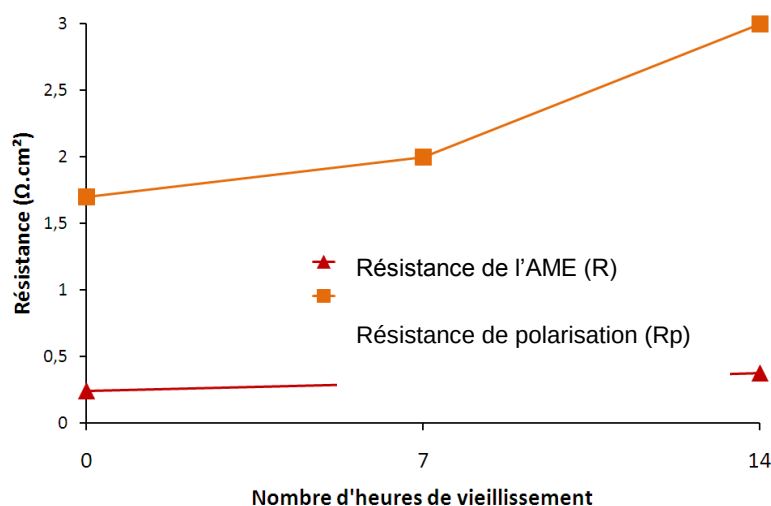


Figure 117: Evolution de la résistance de l'AME (rouge) et de la résistance de polarisation (orange) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur de référence en fonction du nombre d'heures de vieillissement

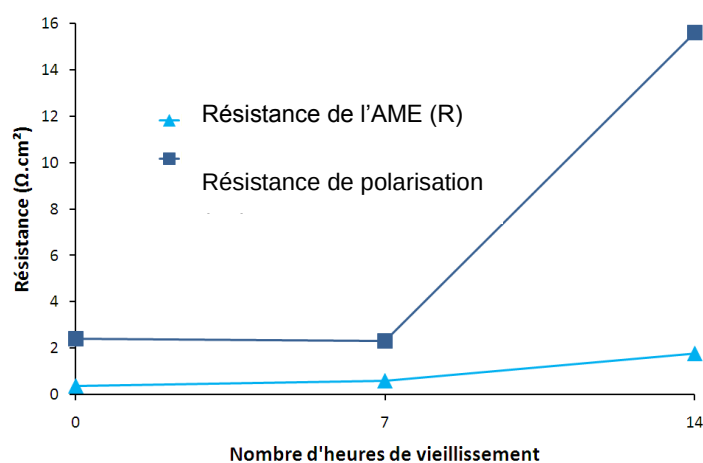


Figure 118: Evolution de la résistance de l'AME (bleu clair) et de la résistance de polarisation (bleu foncé) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur réalisé avec la méthode de réduction contrôlée en fonction du nombre d'heures de vieillissement

La résistance de polarisation R_p augmente également pour les deux AME et de manière vraiment significative lors de la deuxième journée de test de vieillissement (Figure 117, Figure 118). Ce résultat est probablement dû à la corrosion du carbone mais peut-être aussi à la dégradation du nafion[®] [289] (cf. VI.4, analyse des eaux de pile et clichés pris au MEB). En effet, le nafion[®] semble se dégrader également sous l'action du protocole de vieillissement et plus particulièrement au niveau des sites catalytiques, ce qui diminue la

conduction protonique dans la couche catalytique. La membrane nafion[®] ne semble pas dégradée car la valeur du courant de crossover reste stable (Tableau 31).

Les valeurs d'activité catalytique massique et surfacique sont données à titre indicatif puisqu'il est difficile d'obtenir une valeur fiable pour les pentes de Tafel. L'augmentation de l'activité catalytique surfacique pour AME-Réf n'est sûrement due qu'à la diminution de la surface de platine actif.

VI.3.2.4. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME

VI.3.2.4.1. Pertes d'activation et pertes ohmiques

Les pertes d'activation (Figure 119) calculées pour les deux AME résultent directement des pentes de Tafel données dans le Tableau 31. C'est à dire que les pertes d'activation n'augmentent pas significativement avec la durée des tests pour AME-Réf. Pour AME-Ctrl, les pertes d'activation augmentent significativement lors de la deuxième journée de test de vieillissement.

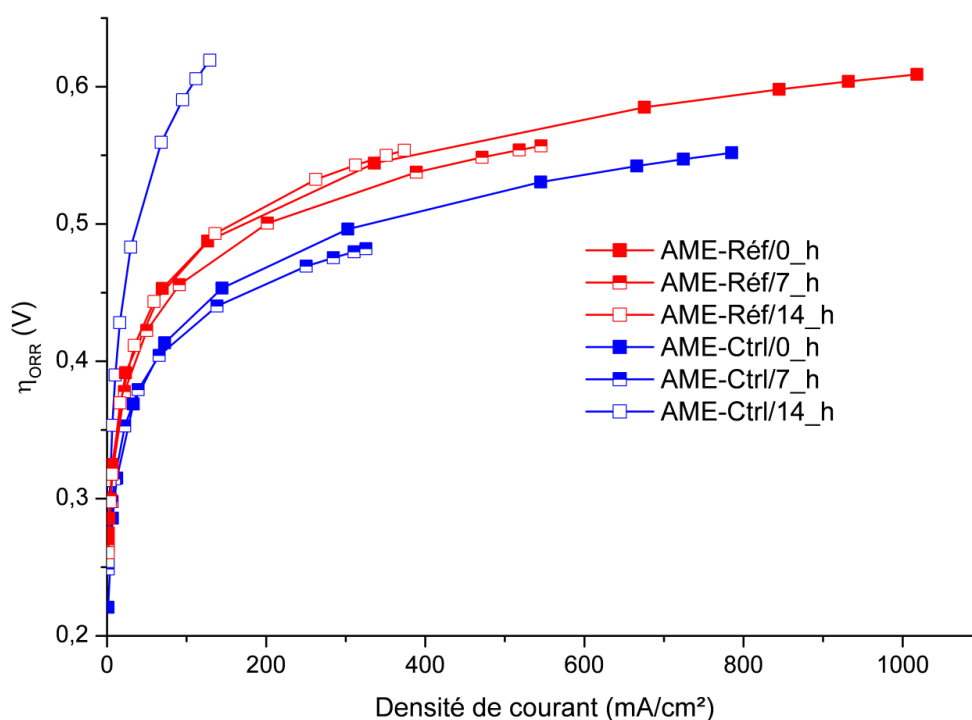


Figure 119: Pertes d'activation des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $\text{H}_2/\text{air}=2/2.5$, $\text{HR}_{\text{anode}}=100$ %, $\text{HR}_{\text{cathode}}=50$ %).

En ce qui concerne les pertes ohmiques (Figure 120), les mêmes conclusions que pour les valeurs de résistance de l'AME peuvent être établies: les pertes ohmiques augmentent sous l'effet de la corrosion du carbone car la structure du carbone (porosité et nombre d'interfaces) est modifiée et la surface du carbone est oxydée. Par ailleurs, l'élévation des pertes ohmiques est plus importante pour AME-Ctrl que pour AME-Réf, ce qui laisse supposer que la corrosion du carbone est plus sévère pour AME-Ctrl que pour AME-Réf.

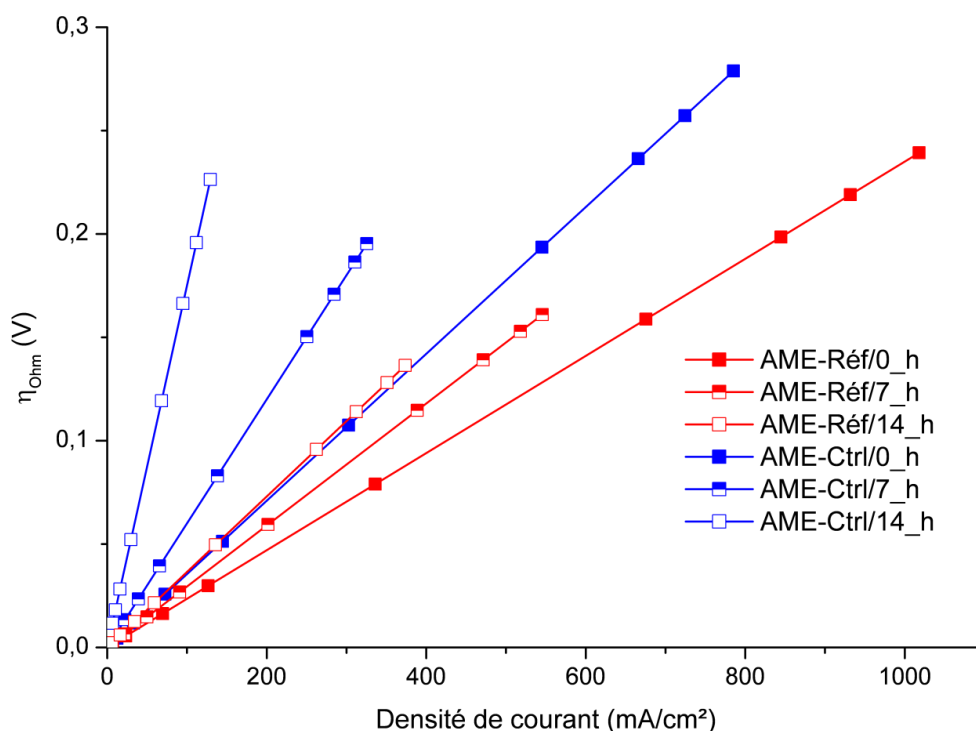


Figure 120: Pertes ohmiques des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=100$ %, $HR_{cathode}=50$ %).

VI.3.2.4.2. Pertes diffusives

Malgré l'incertitude sur la valeur réelle des pentes de Tafel, nous avons calculé les pertes diffusives pour les deux AME (Figure 121). L'erreur sur la pente de Tafel consisterait à surévaluer sa valeur et donc à minimiser les pertes diffusives qui sont déjà relativement élevées. Toutefois, le fait que les pertes diffusives sont déterminées à partir de valeurs de densités de courant importantes semble indiquer (dans certains cas) une mauvaise estimation de la pente de Tafel et donc des pertes d'activation.

Comme les courbes de polarisation semblaient l'indiquer (Figure 113), les pertes de performances sont majoritairement dues à l'augmentation importante des pertes diffusives. En se corrodant, les aérogels de carbone perdent probablement l'avantage de leur architecture contrôlée et optimisée. Sous l'effet de la corrosion, la distribution de taille de pores est très certainement modifiée. Or, dans le chapitre III nous avons montré que la modification de l'architecture du support influençait fortement les pertes diffusives en jouant sur la diffusion des gaz et sur l'engorgement des pores par l'eau. Le carbone se dégradant, la porosité de la structure augmente et peut conduire à un effondrement général conduisant à une diminution de l'épaisseur de la couche et de la taille globale des pores.

Par ailleurs, nous assistons à une perte de l'hydrophobicité de la couche catalytique cathodique du fait de l'oxydation du carbone mais peut-être également du fait de la dégradation du PTFE. Par conséquent, l'engorgement des pores par l'eau produite est favorisé, ce qui participe à l'augmentation des pertes diffusives.

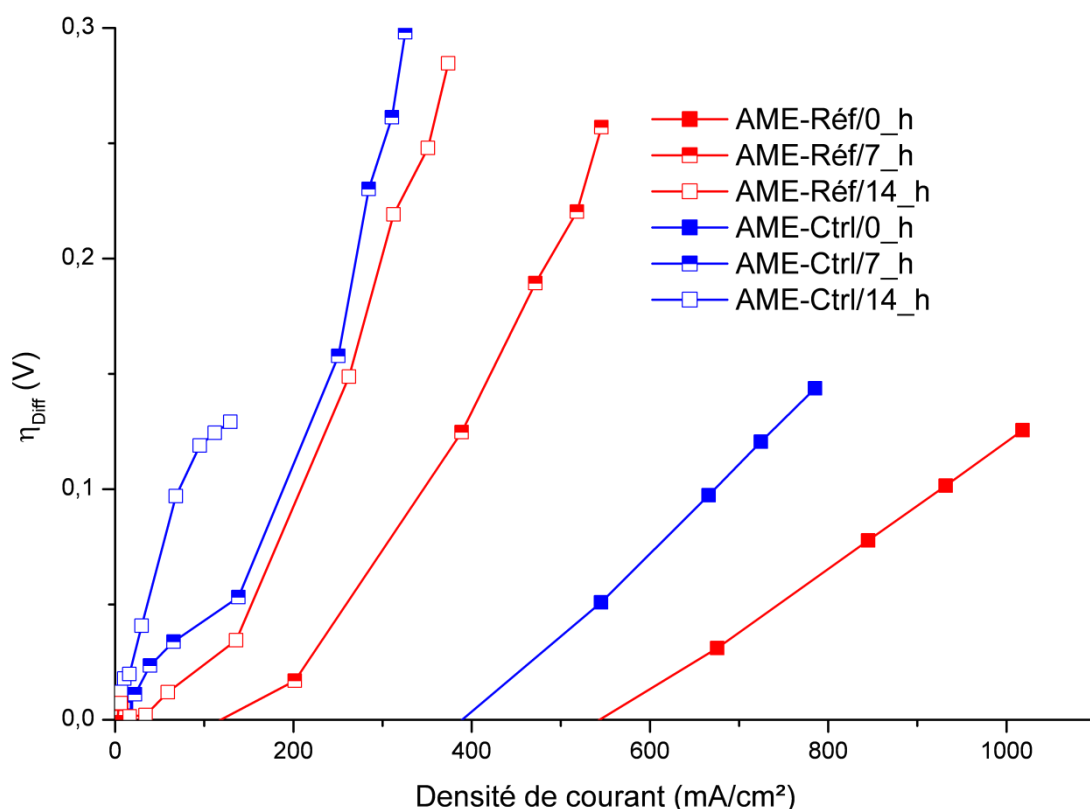


Figure 121: Pertes diffusives des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

VI.4. Analyses post-mortem

Afin d'avoir une meilleure compréhension des différents phénomènes de dégradation se déroulant dans la couche catalytique cathodique, nous avons réalisé plusieurs analyses sur les AME ayant subi les tests de vieillissement. Tout d'abord, nous avons analysé les eaux de pile produites à la cathode pour mesurer leur teneur en fluor. L'observation au microscope électronique en transmission de la couche catalytique cathodique a permis d'observer les modifications ayant eu lieu au niveau des particules de platine. Le microscope électronique à balayage nous a permis d'observer la tranche de l'AME et de constater la dégradation du carbone et des polymères présents dans la couche catalytique cathodique. Malheureusement, nous n'avons pas pu analyser les gaz en sortie de pile afin de quantifier la quantité de carbone dégagé via la formation de CO/CO₂ mais d'après More et al. [290], cette quantité n'est pas strictement représentative des pertes en pile.

VI.4.1. Analyse des eaux de pile

Après chaque journée de test de vieillissement et pour chaque AME, toute l'eau produite à la cathode a été recueillie et analysée par ionométrie à l'aide d'une électrode spécifique au fluor pour déterminer sa teneur en ion fluor (cf. chapitre II). La limite de détection est de 1.10^{-6} mol_{F⁻}/L.

Les valeurs de concentration en ion fluor données dans le Tableau 32 et le Tableau 33 correspondent aux concentrations obtenues après chaque journée de vieillissement. La mesure de ces valeurs a été reproduite plusieurs fois. A titre de comparaison, la teneur en ion fluor de l'eau déionisée utilisée pour l'humidification des gaz est donnée.

Pour les trois AME, la concentration en ion fluor dans l'eau produite est supérieure à celle de l'eau déionisée, ce qui signifie qu'il y a une dégradation des polymères utilisés dans l'AME. Etant donné qu'a priori il n'y a pas de perforation de la membrane (valeur du courant de crossover stable, cf. Tableau 29 et Tableau 31), il est très probable que ces valeurs de concentration en ion fluor soient dues à la dégradation du nafion[®] et/ou du PTFE contenus dans la couche catalytique cathodique. Les concentrations mesurées sont équivalentes pour tous les AME et tous les jours de test, ce qui indique que la dégradation des polymères est régulière.

AME	Concentration en ion F ⁻ (mol/L) $\pm 2.10^{-6}$
Eau déionisée	$0,8.10^{-5}$
AME-TEC10E40E/7_h	$1,8.10^{-5}$
AME-TEC10E40E/14_h	$1,8.10^{-5}$
AME-TEC10E40E/21_h	$2,5.10^{-5}$
AME-TEC10E40E/28_h	$1,7.10^{-5}$
AME-TEC10E40E/35_h	$1,8.10^{-5}$
AME-TEC10E40E/42_h	$2,2.10^{-5}$

Tableau 32: Concentration en ion fluor dans l'eau produite par l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, après chaque journée de test de vieillissement

AME	Concentration en ion F ⁻ (mol/L)
Eau déionisée	$0,8.10^{-5}$
AME-Réf/7_h	$1,4.10^{-5}$
AME-Réf/14_h	$1,3.10^{-5}$
AME-Ctrl/7_h	$2,0.10^{-5}$
AME-Ctrl/14_h	$1,8.10^{-5}$

Tableau 33: Concentration en ion fluor dans l'eau produite par les AME préparés avec les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, après chaque journée de test de vieillissement

VI.4.2. Observations au Microscope Electronique en Transmission (MET)

Pour observer la couche catalytique cathodique des AME, nous avons décollé la couche de diffusion cathodique puis gratté la couche catalytique cathodique qui est constituée de carbone, de platine, de nafion[®] et de PTFE. La poudre ainsi obtenue a été dispersée dans de

l'eau ultrapure par un bain d'ultrasons. L'encre ainsi obtenue a finalement été déposée sur une grille MET.

La Figure 122 montre l'impact des tests de vieillissement sur l'électrocatalyseur commercial puisqu'elle compare l'électrocatalyseur avant (cliché A à gauche) et après vieillissement (cliché B à droite) grâce à des clichés représentatifs. Dans un premier temps, nous pouvons noter une augmentation de la taille des particules de platine (2-3 nm avant vieillissement contre 4-5 nm après vieillissement). En second lieu, la diminution de la densité de population des particules de platine sous l'effet de la dégradation du carbone est visible sur ces clichés. Ces résultats expliquent la diminution de surface de platine actif.

Par ailleurs, il semble y avoir une dissolution du platine sous la forme d'ions Pt^{Z+} qui se déplacent dans le nafion[®] (flèches sur la Figure 123) même si le détachement d'un morceau de carbone platiné n'est pas exclu.

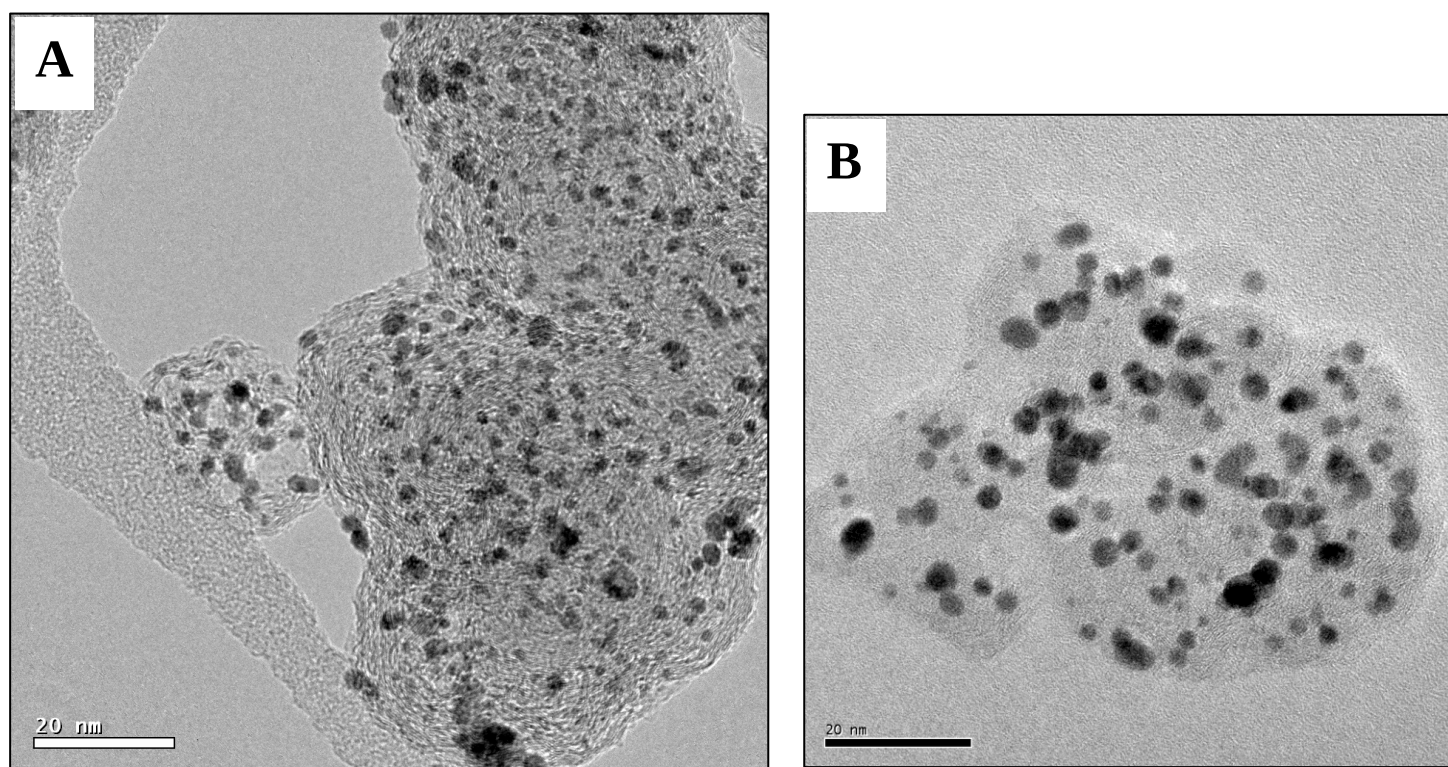


Figure 122: Clichés MET de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E avant (cliché A) et après vieillissement (cliché B)

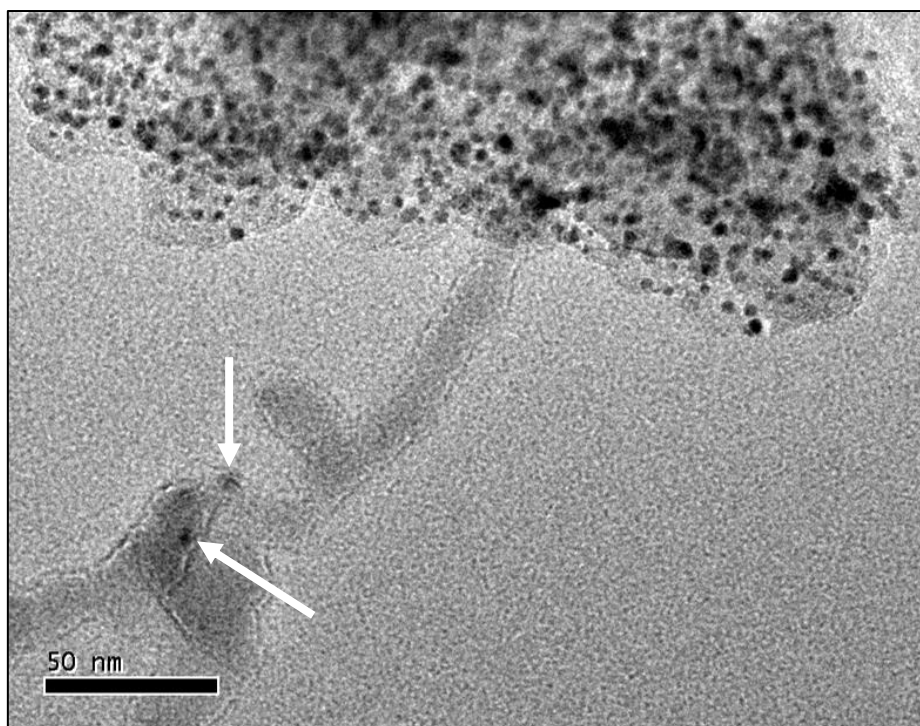


Figure 123: Clichés MET de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E mettant en évidence une possible dissolution du platine

Nous avons également observé la dégradation des électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone. La Figure 124 permet de comparer l'électrocatalyseur préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence avant (Figure 124A) et après vieillissement (Figure 124B et Figure 124C). Pour cet électrocatalyseur, il est intéressant de noter que dans l'échantillon qui a subi les tests de vieillissement, nous retrouvons des zones non dégradées (Figure 124B comparable à la Figure 124A) et des zones dégradées (Figure 124C). Cette observation, que nous avons également pu faire avec le microscope électronique à balayage (VI.4.3), est sans doute due au fait que certaines zones se sont décollées de la membrane ou n'étaient pas en contact avec l'ionomère initialement. Elles n'ont donc pas travaillé.

La comparaison de la Figure 124A et de la Figure 124C permet d'observer une diminution de la densité de population des particules de platine. Sous l'effet de la corrosion du carbone, les particules de platine se sont probablement dispersées et/ou agglomérées. Nous notons en effet la présence d'amas de platine. L'observation de l'image diffractée de ces amas de platine (Figure 125) montre la présence de platine polycristallin, ce qui est le signe de l'agglomération du platine sous l'effet de l'effondrement de la structure carbonée et/ou de sa dissolution/redéposition.

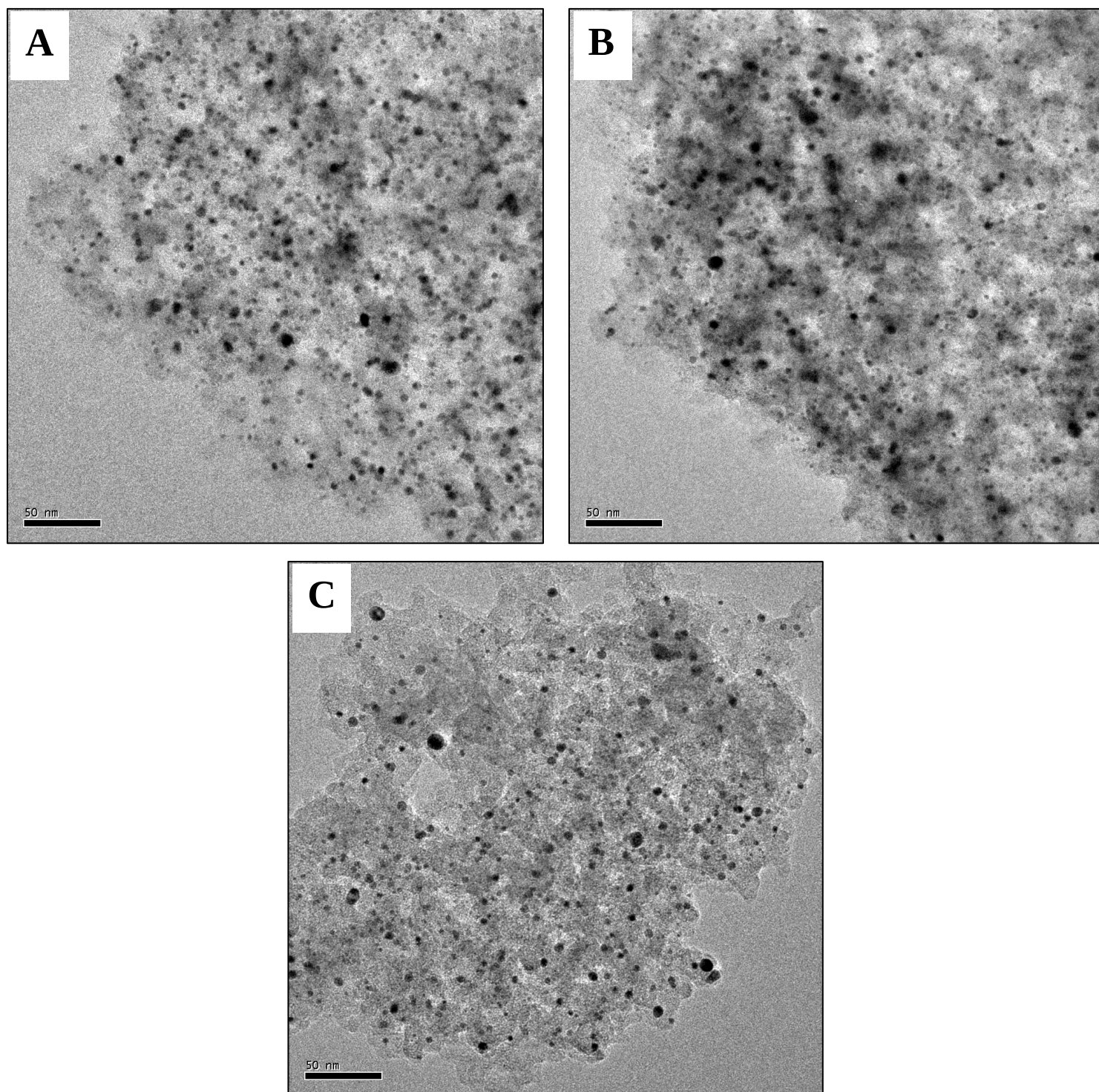


Figure 124: Clichés MET de l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence. A : avant vieillissement, B et C : après les tests de vieillissement

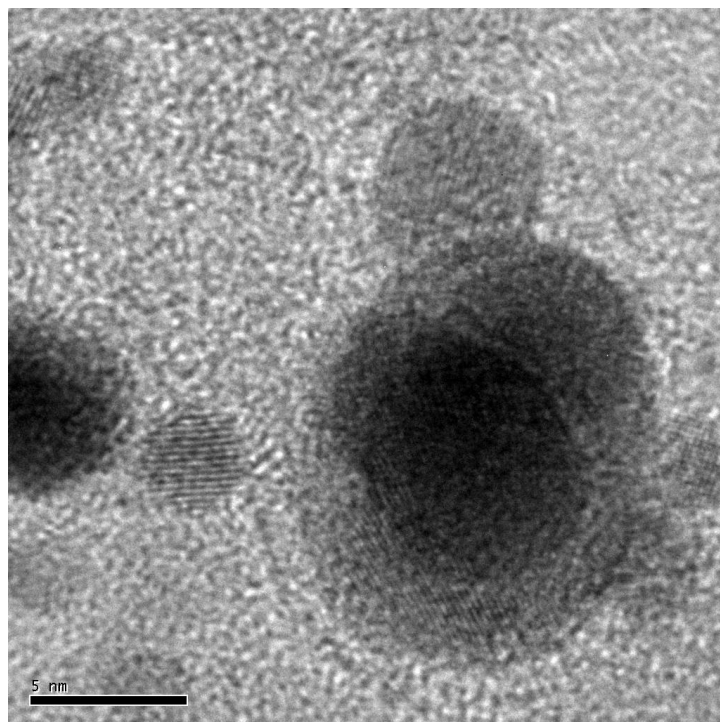


Figure 125: Cliché MET montrant l'image diffractée d'un amas de Pt sur l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence et ayant subi les tests de vieillissement

La Figure 126 est un cliché représentatif de l'électrocatalyseur préparé en utilisant la méthode de réduction contrôlée. Cet échantillon s'est avéré relativement difficile à observer car le carbone y était très dégradé. Après les tests de vieillissement, il est constitué de nombreux amas de platine de taille importante qui n'étaient pas aussi nombreux avant vieillissement. Il est probable que pour cet échantillon également, le platine ait été dissous suite à la corrosion du carbone. Il a pu se redéposer et s'agglomérer lors des caractérisations en fin de journée (lorsque le potentiel de la cellule est inférieur à 0.6 V). La taille de ces amas est beaucoup plus importante pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée (environ 30 nm) que pour l'électrocatalyseur préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence (environ 10 nm, Figure 124C).

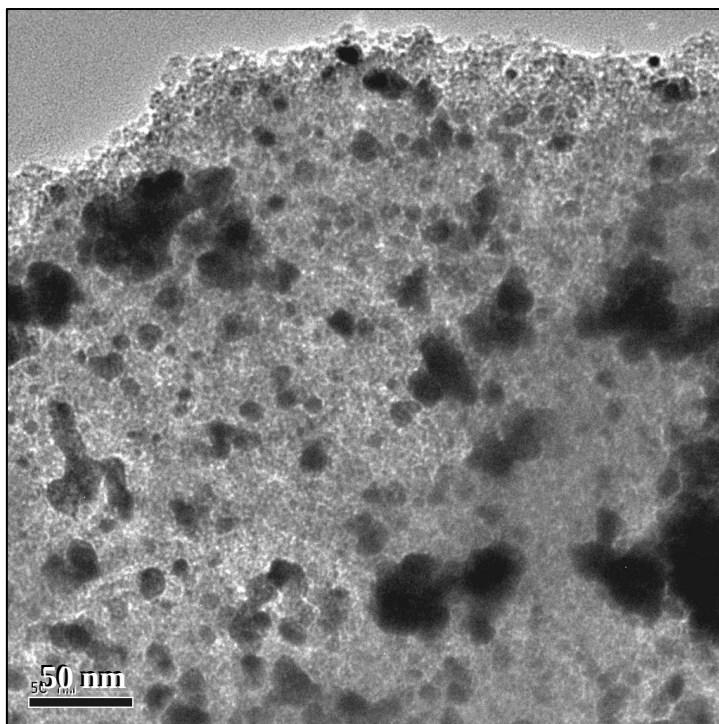


Figure 126: Cliché MET de l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé en utilisant la méthode de réduction contrôlée et ayant subi les tests de vieillissement

VI.4.3. Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons observé la tranche d'AME au microscope électronique à balayage. Pour ce faire, les couches de diffusion ont été décollées. Les éléments restant de l'AME ont ensuite été plongés dans de l'azote liquide afin de réaliser une cryofracture perpendiculaire aux canaux des plaques d'acheminement des gaz.

La Figure 127 montre le vieillissement de la couche catalytique cathodique préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. La corrosion du carbone n'est pas facilement visible même s'il existe des fissures dans la couche catalytique qui pourraient également provenir de la cryofracture ou être déjà présentes dans des couches non vieilles.

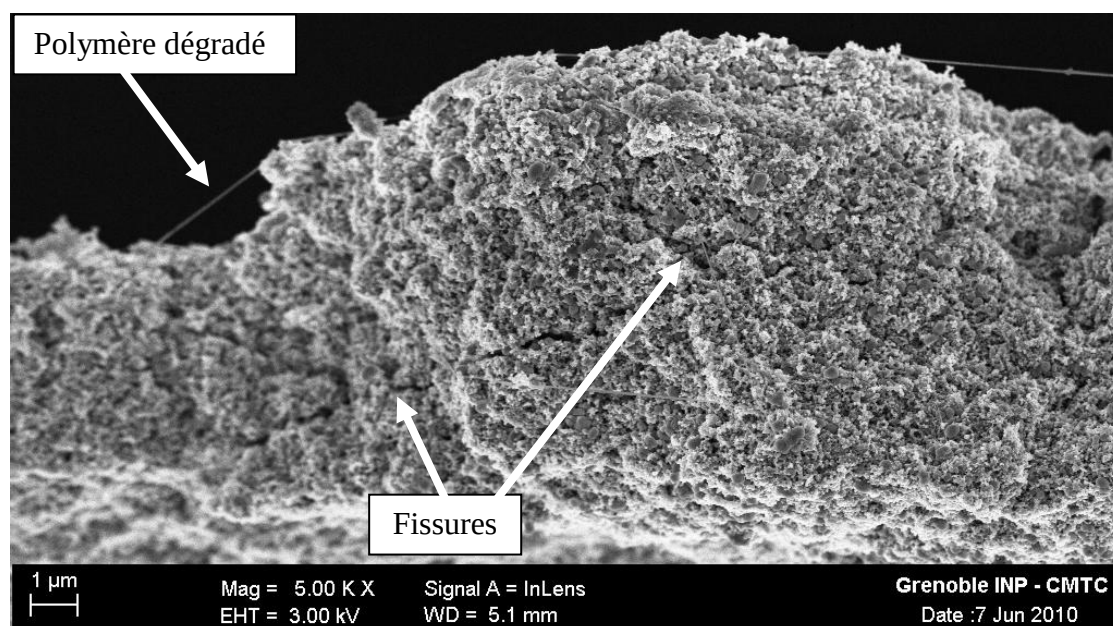


Figure 127: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillie préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, montrant la présence de fissures et de polymère dégradé

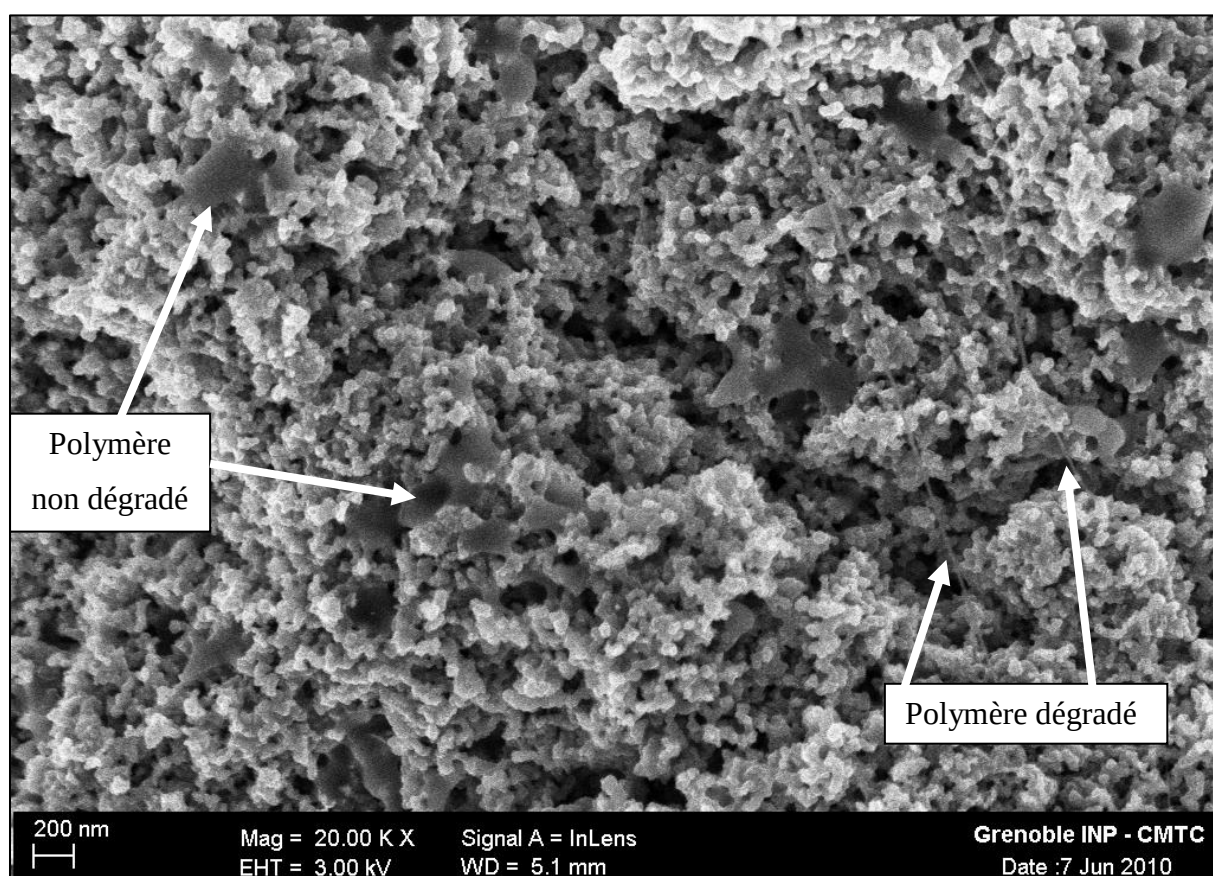


Figure 128: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillie préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, montrant le vieillissement du nafion® et/ou du PTFE

Sur la Figure 127 et la Figure 128, des « fils » de polymère sont visibles. Il est possible que ces fils apparaissent lors de la cryofracture mais s'ils sont présents sur un AME non vieilli, leur présence y est beaucoup moins marquée. Lorsque le polymère n'est pas dégradé, il forme une sorte de « nappe » (Figure 128). Ces fils semblent donc correspondre à une dégradation des polymères sous l'effet d'un étirement lors de la dégradation de la structure carbonée ou sous l'effet de l'existence de points chauds (la température de fusion du PTFE est de 327 °C). Cette hypothèse est renforcée par le fait que le PTFE n'est pas réticulé et donc potentiellement moins résistant au vieillissement.

L'observation d'images rétrodiffusées de la couche catalytique cathodique préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (Figure 129) confirme les observations réalisés au MET. Sur ce genre de cliché, les particules de platine apparaissent avec une couleur plus claire. Sur la Figure 129, les particules de platine sont petites et relativement bien réparties, ce qui indique un vieillissement moins important.

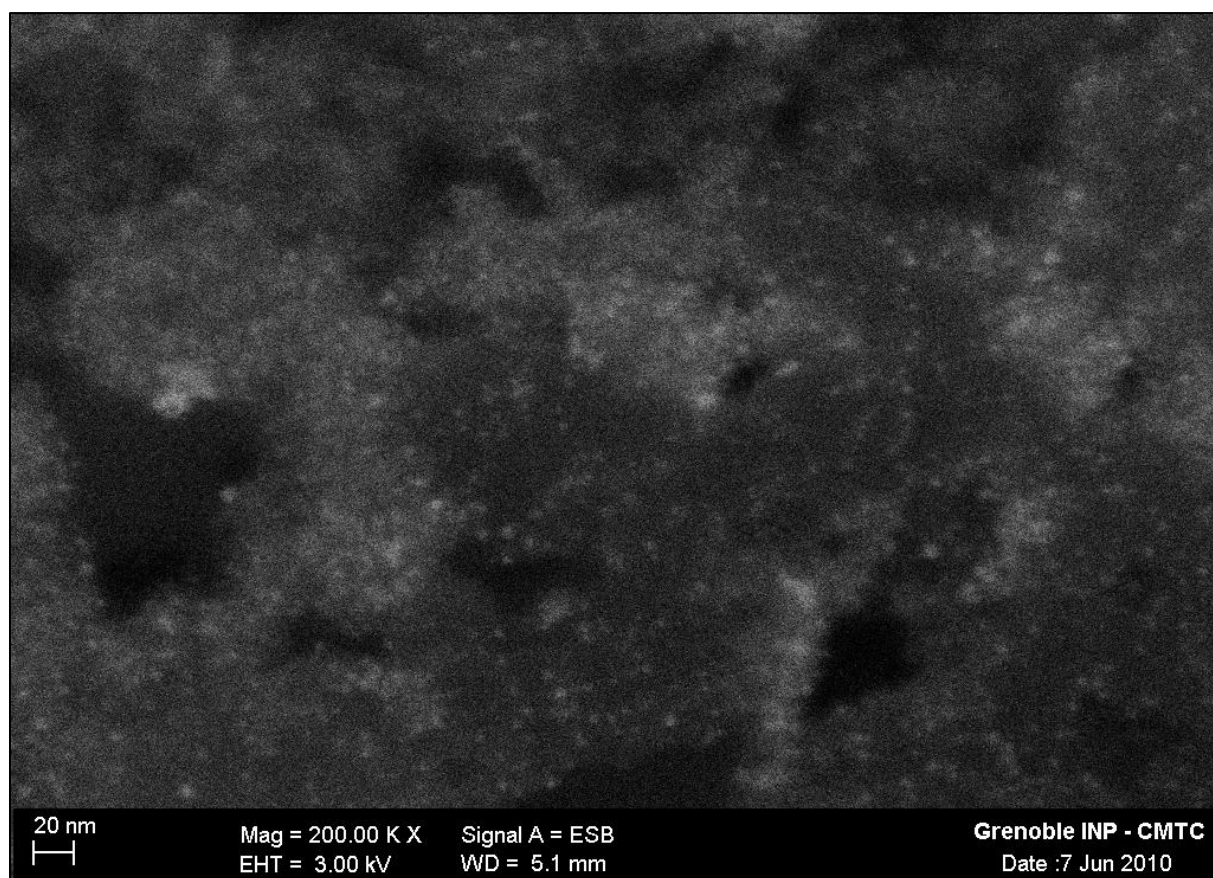


Figure 129: Cliché MEB montrant l'image rétrodiffusée de la couche catalytique cathodique vieillie préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E

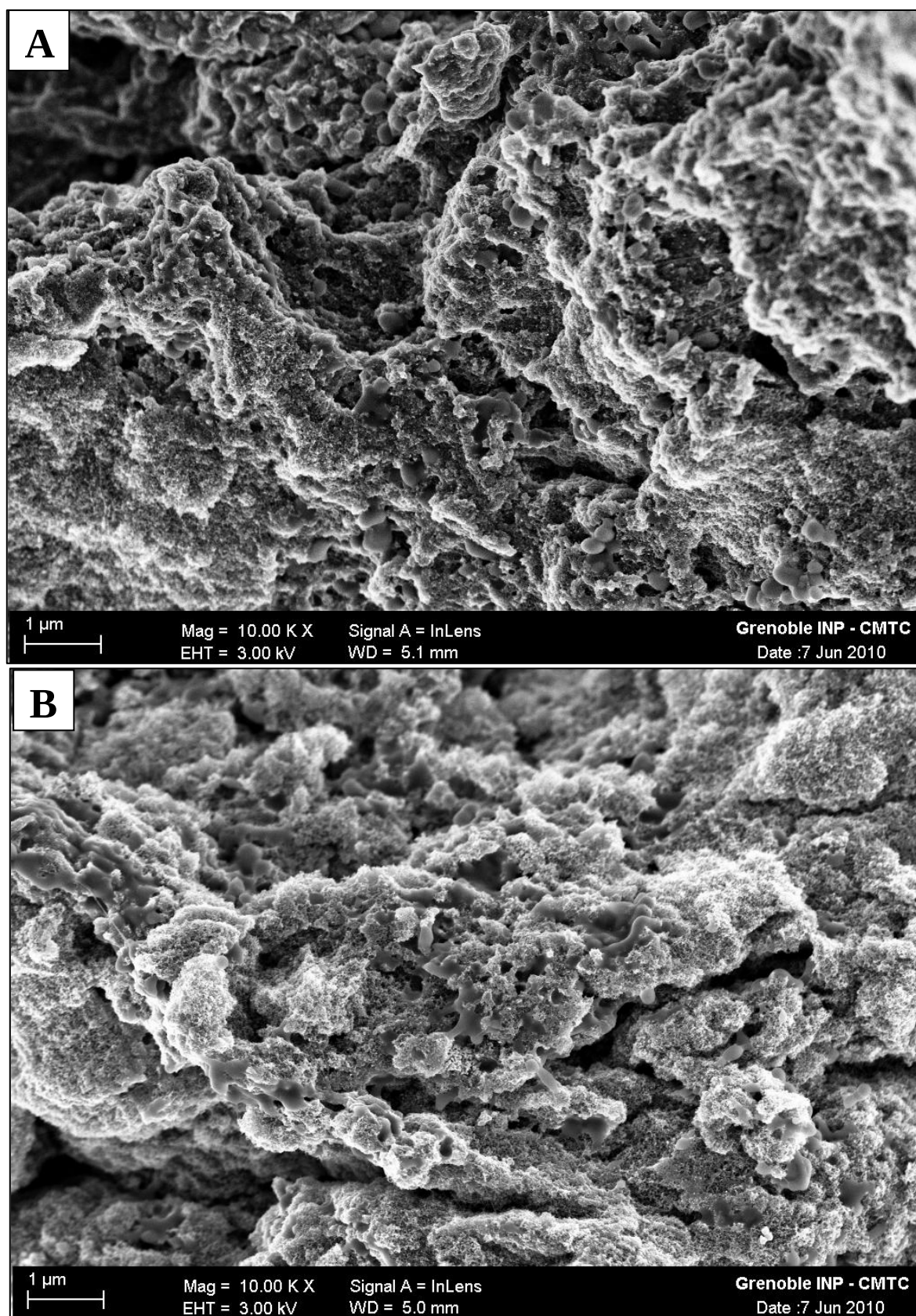


Figure 130: Clichés MEB de couches catalytiques cathodiques réalisées à partir d'un électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée vieillie (A) et à partir d'un électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence non vieillie (B).

Des observations MEB ont également été réalisées sur les AME à base d'aérogel de carbone vieillis (Figure 130A). Pour les deux AME, il ressort que contrairement au matériau commercial, le carbone est très sensible au faisceau du microscope et donc très réactif: nous assistons à la formation de trous sous l'action du faisceau. La dégradation du carbone est ici aussi difficile à observer. Le carbone des couches catalytiques vieilles semble moins anguleux (Figure 130A) et la mise au point se fait plus difficilement que pour une couche catalytique non vieillée (Figure 130B).

La Figure 131 nous a permis d'observer le décollement de la couche catalytique à certains endroits. L'existence de ces décollements peut expliquer la valeur élevée des pentes de Tafel (cf. VI.3.2.3). La Figure 132 représentant une couche catalytique non vieillée montre une couche catalytique cathodique collée à la membrane et d'épaisseur relativement uniforme. L'épaisseur de la couche catalytique non vieillée est quasiment égale à l'épaisseur de la zone décollée sur la Figure 131.

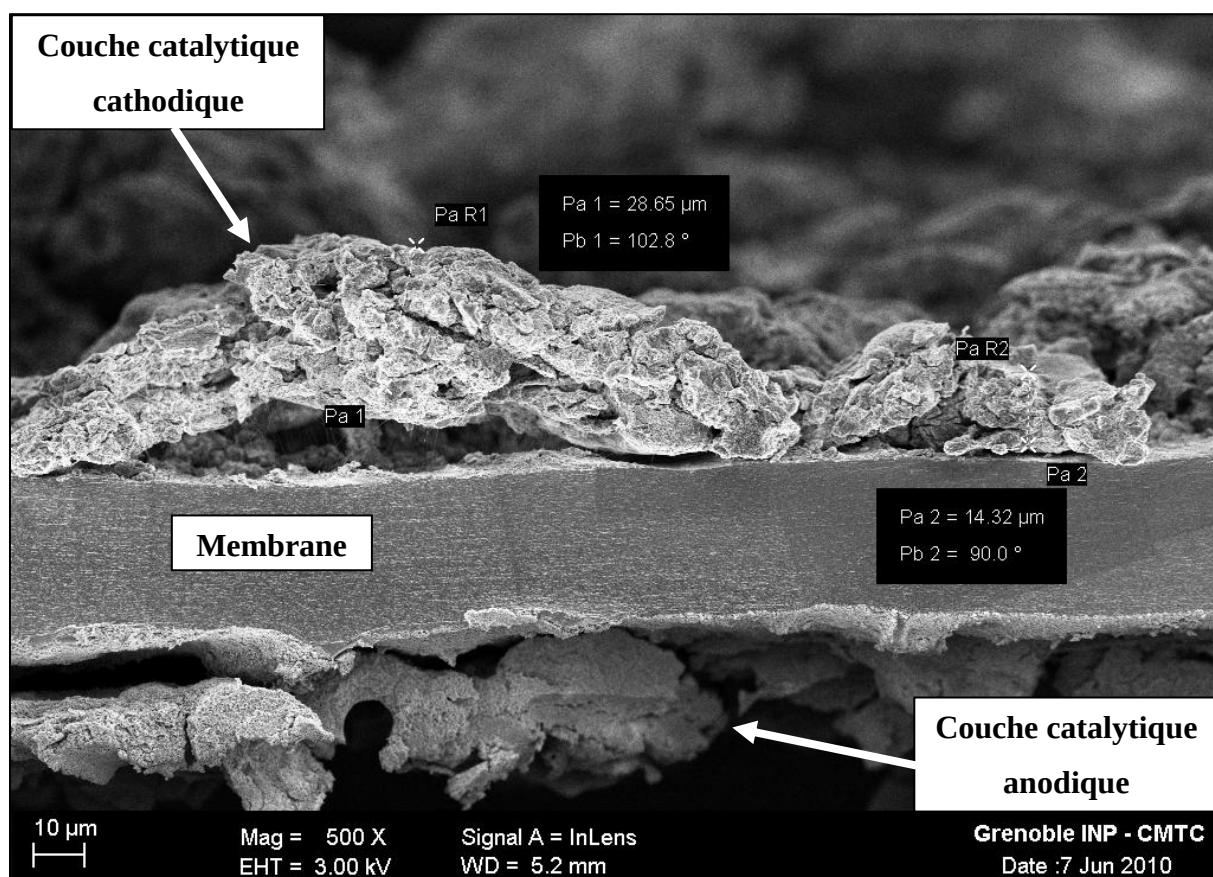


Figure 131: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillée réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant le décollement de certaines zones de la membrane

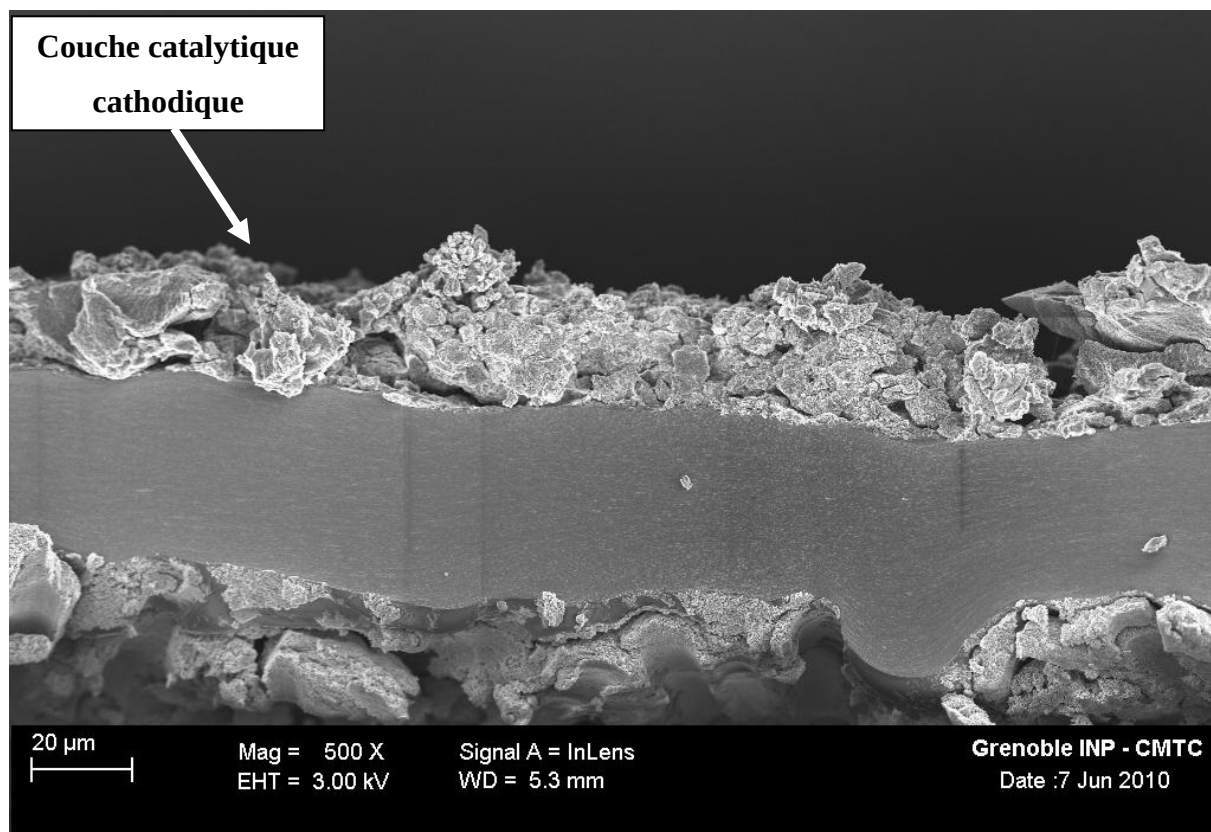


Figure 132: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique non vieillie réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant une couche catalytique non décollée et d'épaisseur relativement uniforme

Ces clichés permettent de voir l'effet de la corrosion du carbone sur l'épaisseur de la couche catalytique cathodique. En effet la zone décollée qui a la même épaisseur qu'une couche non vieillie, a peu ou moins vieilli et est deux fois plus épaisse que la zone non décollée (28 μm contre 14 μm). L'amincissement de la couche catalytique cathodique sous l'effet de la corrosion du carbone est ainsi confirmé.

Sur la Figure 133 montrant la zone restée collée à la membrane, le nafion[®] et/ou le PTFE sont fortement dégradés (présence de nombreux fils de polymère). Nous avons également observé une image rétrodiffusée d'une zone vieillie dans la couche catalytique cathodique (Figure 134). La présence d'importants amas de platine (pouvant aller jusqu'à plusieurs μm) est visible sur ce cliché contrairement à l'électrocatalyseur commercial (cf. Figure 129). Cette agglomération de platine explique la perte de surface de platine actif supérieure à 50 %. Ces observations concordent avec celles faites au MET (VI.4.2) ainsi qu'avec les performances mesurées sur le banc monocellule (VI.3.2.2 et VI.3.2.3).

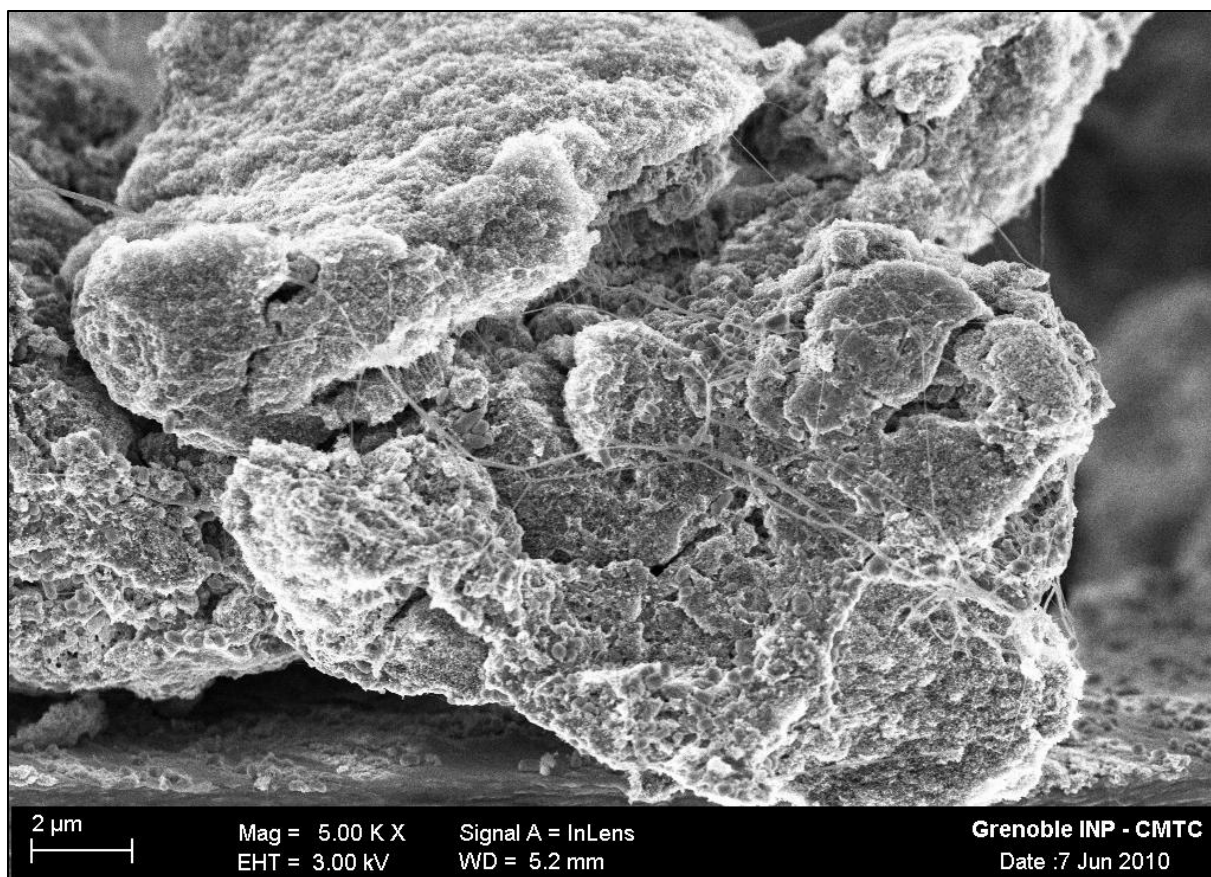


Figure 133: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillie réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant la dégradation du nafion® et/ou du PTFE

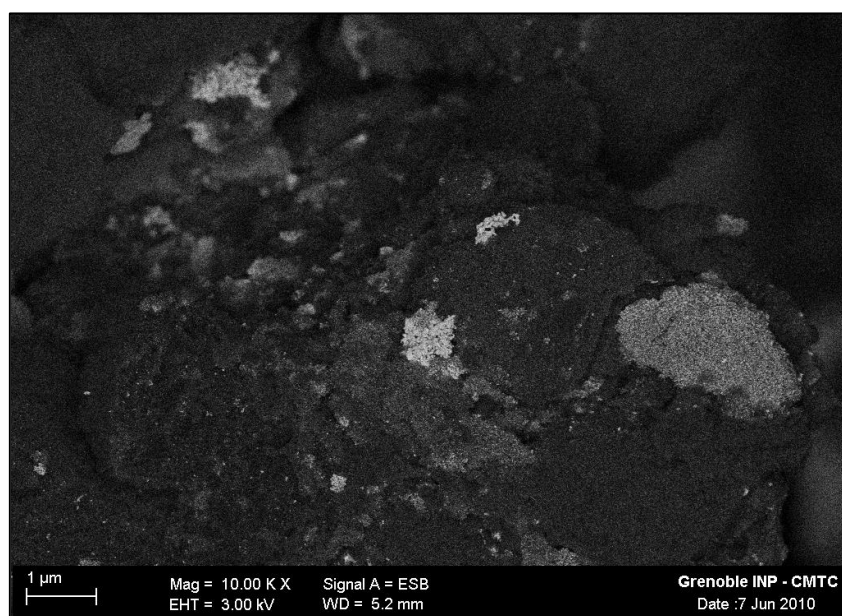


Figure 134: Cliché MEB montrant l'image rétrodiffusée de la couche catalytique cathodique vieillie réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant la présence d'amas de platine

VI.5. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés au vieillissement des aérogels de carbone puisque le développement de matériaux performants et durables est crucial pour espérer une commercialisation à grande échelle des piles à combustible de type PEM. Nous avons travaillé à partir des améliorations déterminées dans les chapitres précédents : architecture du support carboné, composition de la couche catalytique et méthode de dépôt de platine. Nous avons comparé le comportement au vieillissement des aérogels de carbone à celui de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E utilisé tout au long de ce travail.

La première partie de cette étude a été consacrée au choix de la méthode de vieillissement. Pour des raisons de temps et de coût, nous nous sommes tournés vers des tests de vieillissement accéléré et non pas vers des tests en continu longs et coûteux. Les conditions opératoires de ces tests de vieillissement (1.2 V pendant 7 heures sous H_2/N_2) ont été choisies de manière à favoriser la dégradation du support de catalyseur cathodique sans affecter de manière trop importante les autres composants de l'AME. Enfin, nous nous sommes basés sur les critères de performances du DOE pour définir les critères d'arrêt des tests de vieillissement. En pratique, les tests ont été arrêtés lorsque la perte de surface de platine actif était supérieure à 40 % de la valeur initiale.

La seconde partie de l'étude a consisté en la validation du protocole de vieillissement établi. Pour cela, nous avons utilisé l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E dans la couche catalytique cathodique en utilisant la composition la plus performante déterminée dans le chapitre IV ($N/C=0.5$, $PTFE/C=0.35$). Les tests ont été interrompus au bout de 42 heures, ce qui est insuffisant pour les critères de développement commercial (environ 200 heures). Ils ont permis de valider le protocole de vieillissement choisi puisque le carbone est corrodé (visible via l'augmentation des pertes diffusives) sans affecter de manière trop importante les particules de platine (activité catalytique conservée). Le protocole de vieillissement a donc été conservé et appliqué aux aérogels de carbone.

L'étude du vieillissement des aérogels de carbone a été réalisée sur deux électrocatalyseurs préparés avec deux méthodes de dépôt de platine différentes : la méthode de référence et la méthode de réduction contrôlée (cf. chapitre V). Quel que soit l'électrocatalyseur testé, les tests de vieillissement ont duré 14 heures. La corrosion des aérogels de carbone est donc beaucoup plus rapide que celle du matériau commercial. Ce

résultat est vraisemblablement dû au faible degré de graphitisation des aérogels de carbone, qui ne leur permet pas de résister aux conditions fortement oxydantes appliquées.

Le mécanisme de vieillissement pour les deux AME est quasiment identique à celui observé avec le matériau commercial : augmentation des pertes diffusives due à la perte de porosité et d'hydrophobicité, augmentation importante de la résistance de l'AME et de la résistance de polarisation. La hausse de la résistance de l'AME est le résultat conjugué de l'amincissement de la couche catalytique cathodique (accroissement de la porosité suivie d'un effondrement de la structure) et de l'augmentation du nombre de groupements oxygénés à la surface du carbone qui diminue la conductivité du carbone. Par ailleurs, une pollution de la membrane par du platine (qui diminuerait la conductivité de la membrane en raison de la formation de complexes liant les groupements sulfonate SO_3^- et le platine dissous [162]) n'est pas à exclure. L'augmentation de la résistance de polarisation est vraisemblablement due à la dégradation du nafion[®] de la couche catalytique cathodique. En ce qui concerne les pertes d'activation, deux comportements ont été observés. Les pertes d'activation sont restées stables pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence alors qu'elles ont augmenté lors de la deuxième journée de tests pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée. L'origine de cette différence n'a pu être établie avec certitude. La vitesse de corrosion du carbone est légèrement moins importante avec l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence. Cette différence peut être due à la méthode de dépôt de platine ou plus simplement à la différence de charge en platine puisque le platine catalyse la corrosion du carbone. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour déterminer la cause exacte. En tout cas, nous pouvons conclure que la résistance à la corrosion d'aérogels de carbone ayant été pyrolysés à 1050°C est beaucoup plus faible que celle du matériau commercial.

Enfin, les analyses sur les AME ayant subis les tests de vieillissement ont permis de confirmer les hypothèses émises. Malgré les précautions prises, dans tous les AME la dégradation des polymères de la couche catalytique cathodique (nafion[®] et/ou PTFE) est observée grâce aux clichés pris au MEB des AME et à l'analyse des eaux de pile produites. Sous l'effet de la corrosion du carbone, une partie du platine n'est plus supportée. Le platine peut également être dissous et réaggloméré ou dispersé dans l'ionomère (de la membrane ou de la couche catalytique). Par ailleurs, la corrosion du carbone est visible grâce à la densification de la structure (diminution de l'épaisseur de la couche catalytique). Une analyse par porosimétrie mercure permettrait d'évaluer l'étendue de cette dégradation et une analyse

des gaz émis pourrait permettre de quantifier la cinétique de dégradation du carbone en suivant le CO/CO₂ émis.

Finalement, ce chapitre a permis de montrer qu'en l'état actuel des choses, les aérogels de carbone synthétisé dans nos conditions d'étude (pyrolyse à 1050°C) sont moins performants que le matériau commercial testé en terme de durabilité. Cette moindre résistance à la corrosion des aérogels de carbone est probablement due au faible degré de graphitisation obtenu lors de la synthèse des aérogels de carbone. Il a en effet été montré que la graphitisation du carbone permettait d'augmenter la résistance à la corrosion du support carboné en diminuant les hétérogénéités de surface [146],[291-293].

Une étude de la « graphitisation » des aérogels de carbone (tout en conservant leurs performances en pile) serait à mener : Jin et al. ont en effet montré que la graphitisation d'un xérogel de carbone permettait de diminuer les pertes de performance lors de tests de vieillissement de près de 50 % par rapport à un noir de carbone de type Vulcan XC-72 [293]. De plus, du fait de la rapidité de la dégradation du carbone, il ne nous a pas été non plus possible de déterminer si la tortuosité de la structure des aérogels de carbone pouvait avoir un effet bénéfique pour retenir le platine.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse, basé sur l'expérimentation, s'est déroulé en trois grandes étapes visant à répondre au double objectif de la thèse : améliorer notre compréhension des phénomènes ayant lieu dans la couche catalytique cathodique d'une pile à combustible de type PEM lors de son fonctionnement et améliorer les performances des piles de type PEM en termes d'utilisation du platine, de densité de puissance et de durabilité. La démarche générale de la thèse a consisté à tester différentes configurations de couches catalytiques cathodiques d'Assemblages Membrane Electrodes (AME) à base d'aérogels de carbone en faisant varier un ou plusieurs paramètres puis à analyser leurs impacts sur les performances électrochimiques en pile obtenues sur un banc monocellule. La particularité de ce travail repose sur la maîtrise complète de la chaîne d'élaboration : depuis la synthèse de l'aérogel de carbone (support de catalyseur) jusqu'à la mise en œuvre en AME. Tout au long de ce travail, nous avons comparé les performances de nos matériaux considérés comme des matériaux modèles à celles du matériau commercial carboné TEC10E40E mis en œuvre dans les mêmes conditions. Ce dernier a été choisi pour ses excellentes performances en pile.

La première partie de l'étude (chapitre III) a été consacrée à la réalisation du premier objectif de la thèse. Pour ce faire nous avons préparé des couches catalytiques cathodiques avec des architectures d'aérogels de carbone variées que nous avons mises en œuvre en AME. Cette étude a permis de démontrer l'intérêt de la maîtrise de l'architecture du support carboné pour améliorer les performances électrochimiques. En effet, la texture poreuse à porosité ouverte et contrôlée de l'aérogel de carbone influence les pertes d'activation et les pertes diffusives. Tout d'abord, une structure dense conduit à la présence des particules de platine en surface des grains de carbone alors que le platine est présent dans la porosité dans des aérogels de carbone moins denses. Par ailleurs, nous avons constaté que la pénétration du nafion® dans la couche catalytique est liée à la distribution de taille de pores de l'aérogel de carbone : il pénètre préférentiellement dans les macropores et dans les grands mésopores. Par conséquent, la distribution de taille de pores doit être optimisée pour maximiser le nombre de triples contacts tout en évitant l'augmentation des pertes diffusives et l'isolation des particules de platine de la phase gazeuse, lorsque les pores sont trop larges, due à une épaisseur de nafion® trop importante. En outre, en fonction de la taille des pores, les gaz diffusent plus ou moins facilement dans la couche catalytique. Finalement, cette étude a conduit à la définition de paramètres permettant de maximiser les performances : une surface spécifique importante pour favoriser la dispersion du catalyseur, un grand volume poreux, une majorité de

mésopores et des macropores tout en conservant une distribution de taille de pores centrée autour de 25-30 nm, pour permettre une bonne diffusion des gaz. La maîtrise de l'architecture du support carboné a ainsi permis d'approcher les performances de l'électrocatalyseur commercial. Enfin, les aérogels de carbone peuvent être considérés comme des matériaux modèles avec une architecture parfaitement contrôlable, les paramètres définis sont donc transposables à d'autres matériaux utilisés comme support de catalyseur.

La seconde partie consacrée à l'amélioration des performances s'est déroulée en deux temps. Tout d'abord, nous avons travaillé sur la composition de la couche catalytique (chapitre IV) en utilisant la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée dans le chapitre III. La réduction de la quantité de nafion[®] introduite a permis de libérer la porosité de la couche catalytique tout en maintenant le nombre de triples contacts carbone/platine/nafion[®]. A partir de cette première amélioration, nous avons étudié l'ajout de PTFE dans la couche catalytique en raison de son caractère hydrophobe, l'objectif étant de réduire les pertes diffusives grâce à une meilleure évacuation de l'eau produite à la cathode. Cette étude a montré que malgré les propriétés apparemment défavorables du PTFE pour les performances (non conduction des protons), son utilisation était positive grâce à une diminution des pertes diffusives mais aussi grâce au maintien de la surface de platine actif. Ce résultat est attribué à des interactions particulières entre le nafion[®], le PTFE et le carbone. La composition de couche catalytique optimale déterminée dans cette étude (N/C=0.5, PTFE/C=0.35) pour nos matériaux a été appliquée à l'électrocatalyseur commercial. Les tests ont montré que l'utilisation de PTFE était également bénéfique pour d'autres matériaux que les aérogels de carbone. Finalement, nous avons constaté lors de cette étude que la composition de la couche catalytique devait être en adéquation avec les conditions de fonctionnement de la pile, en particulier en ce qui concerne l'humidité relative des gaz.

Après avoir travaillé sur la composition de la couche catalytique, nous nous sommes intéressés à la méthode de dépôt de platine (chapitre V). L'objectif était d'améliorer l'activité catalytique et la surface de platine actif de nos électrocatalyseurs qui n'étaient pas optimales avec notre méthode de dépôt de platine. Les défauts de nos électrocatalyseurs se situaient autour de la taille et de la répartition des particules de platine ainsi que dans la présence d'agglomérats. Trois méthodes de dépôt de platine alternatives ont ainsi été évaluées en modifiant les protocoles d'imprégnation et/ou de réduction. Nous avons étudié une méthode de réduction par UV qui n'a pas donné de résultats concluants : la quantité de platine réduit était trop faible pour avoir un électrocatalyseur exploitable. Les deux autres méthodes

étudiées se sont distinguées notamment par la méthode de réduction employée : chimique uniquement ou bien thermique uniquement. La méthode dite de réduction chimique contrôlée a montré de bonnes performances en AME (supérieures à l'électrocatalyseur de référence) malgré la probable pollution de l'électrocatalyseur par des éléments dont du chlore adsorbés sur les particules de platine. Cet électrocatalyseur se distingue de l'électrocatalyseur de référence par la réduction du nombre d'agglomérats et de la taille des particules de platine. La méthode utilisant uniquement la réduction thermique (méthode SEA pour « Strong Electrostatic Adsorption ») avait également la particularité d'avoir un protocole d'imprégnation favorisant les interactions électrostatiques entre le support carboné et les sels de platine. Cette méthode a conduit à de petites particules de platine de taille adaptée et bien réparties qui auraient dû favoriser les performances en AME grâce, notamment, à l'augmentation de la surface de platine actif. Cet électrocatalyseur n'a pas donné les résultats escomptés en raison d'une pollution par du chlore adsorbé sur les particules de platine, qui était d'autant plus sensible que les particules de platine étaient petites. Le chlore bloque les sites actifs et modifie le mécanisme réactionnel de la réaction de réduction de l'oxygène. Finalement, cette étude a permis de déterminer les deux meilleures méthodes de dépôt de platine pour les performances en pile et pour les supports de catalyseur étudiés : la méthode de référence et la méthode de réduction chimique contrôlée.

Enfin, la troisième partie de ce travail a été consacrée à l'étude du vieillissement des aérogels de carbone (chapitre VI). Pour cette étude, nous avons utilisé des tests de vieillissement accéléré favorisant la dégradation du support carboné à la cathode. Ce traitement a été appliqué aux aérogels de carbone (avec les deux meilleurs électrocatalyseurs) et à l'électrocatalyseur commercial afin de comparer les vitesses de dégradation. Cette étude a montré que ni les aérogels de carbone, ni le matériau commercial ne satisfont aux exigences de durabilité définies par le DOE pour une application automobile. De plus, la vitesse de dégradation des aérogels de carbone est beaucoup plus rapide que celle du matériau commercial quel que soit l'électrocatalyseur testé. Toutefois, l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence se dégrade un peu moins vite que l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction chimique contrôlée. La cause exacte de ce phénomène reste à déterminer. Le vieillissement rapide des aérogels de carbone est attribué à leur faible degré de graphitisation qui ne leur permet pas de résister aux conditions fortement oxydantes appliquées.

Finalement, ce travail de thèse a permis, grâce à l'utilisation de matériaux modèles que sont les aérogels de carbone, d'améliorer notre compréhension des phénomènes se déroulant

en pile. Grâce aux différentes améliorations réalisées (architecture du support carboné, composition de la couche catalytique, méthode de dépôt de platine), nous avons constaté que les aérogels de carbone pouvaient constituer une alternative intéressante aux matériaux commerciaux en termes de performance. Toutefois, leur développement commercial éventuel reste conditionné à une diminution de leur coût et à l'amélioration de leur résistance à la corrosion qui n'est pas encore suffisante lorsqu'ils sont pyrolysés à 1050 °C. En pyrolysant les aérogels de carbone à 1800 °C (graphitisation des aérogels de carbone), il serait possible de leur conférer une plus grande résistance à la corrosion qu'un noir de carbone de type Vulcan [293].

A la suite de cette étude, plusieurs perspectives de travail se dessinent. Tout d'abord, il est essentiel de travailler sur la durabilité des aérogels de carbone. Une piste intéressante est la graphitisation qui confère une meilleure résistance à la corrosion aux matériaux carbonés. Pour cela, il serait nécessaire de pyrolyser les aérogels de carbone à plus haute température tout en s'assurant que les performances en pile ne s'en trouvent pas affectées i.e. trouver les conditions permettant de conserver la bonne texture après une pyrolyse à haute température.

L'étude sur l'impact de l'architecture du support carboné (et par conséquent de la couche catalytique résultante) sur les performances peut constituer un point de départ intéressant pour établir des modèles physiques de couches catalytiques plus précis. Par ailleurs, cette étude a permis d'établir les caractéristiques finales souhaitées pour le support de catalyseur à ajuster en fonction des conditions de fonctionnement de la pile (humidification ou non des gaz,...). Il serait donc intéressant d'obtenir cette architecture avec des matériaux ayant un procédé de synthèse plus simple à mettre en œuvre tels que les xérogels de carbone, par exemple, permettant de s'affranchir du séchage supercritique.

Le travail sur l'impact de l'ajout de PTFE dans la couche catalytique a mis en lumière des interactions particulières entre le nafion[®], le PTFE et le carbone. Une étude approfondie des interactions entre ces deux polymères permettrait de mieux comprendre comment le remplacement d'une partie du Nafion par du PTFE a permis d'améliorer les performances alors que le PTFE ne conduit pas les protons au sein de la couche catalytique.

Enfin, l'étude sur la méthode de dépôt de platine a mis en évidence l'inconvénient lié à l'utilisation de sels platiniques chlorés. Différents sels de platine anioniques sans chlore

devraient être étudiés afin de maintenir (ou améliorer) les performances tout en s'affranchissant du problème de pollution par le chlore. Par ailleurs, à la suite de cette étude, il serait intéressant d'utiliser le point fort de chaque méthode testée pour améliorer encore les performances.

Index des figures

FIGURE 1: EVOLUTION CUMULEE DES EMISSIONS MONDIALES DE CO ₂ ENTRE 1971 ET 2007 EN FONCTION DU SECTEUR [12]	25
FIGURE 2: PROJECTION DES EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE AU COURS DU TEMPS EN FONCTION DE DIFFERENTS SCENARIOS DE DEVELOPPEMENT DE VEHICULES [13]	26
FIGURE 3: PRINCIPALES ORIGINES DE L'HYDROGENE PRODUIT AUJOURD'HUI DANS LE MONDE [17]	28
FIGURE 4: PERFORMANCES "DU Puits A LA ROUE" DES PRINCIPALES FILIERES HYDROGENE. MCI : MOTEUR A COMBUSTION INTERNE, PAC : PILE A COMBUSTIBLE, GN : GAZ NATUREL [17]	29
FIGURE 5: REPARTITION DES UNITES PEM INSTALLEES DANS LE MONDE EN FONCTION DE LEUR APPLICATION [19]	30
FIGURE 6: SCHEMA D'UN AME	33
FIGURE 7: SCHEMA D'UN STACK [26]	34
FIGURE 8: SCHEMATISATION DES DIFFERENTS PROCESSUS DE TRANSPORT A LA CATHODE [28]	35
FIGURE 9: CLICHE, OBTENU PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION, MONTRANT LE TRIPLE CONTACT CARBONE/PLATINE/NAFION [®] [31]	36
FIGURE 10: CLICHES, OBTENUS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION, DU NOIR DE CARBONE VULCAN XC-72 (GAUCHE) ET DU NOIR DE CARBONE TEC10E40E (DROITE, CONTIENT DU PLATINE)	37
FIGURE 11: CLICHE, OBTENU PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE, DE SUPPORTS DE CATALYSEUR DEVELOPPES PAR LA SOCIETE 3M [38]	39
FIGURE 12: CLICHE, OBTENU PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE, D'UN AEROGEL DE CARBONE [7]	40
FIGURE 13: STRUCTURE CHIMIQUE DU NAFION [®] [4]	43
FIGURE 14: ILLUSTRATION DE LA REACTION ENTRE LE RESORCINOL ET LE FORMALDEHYDE [77]	47
FIGURE 15: ILLUSTRATION DU MECANISME DE GELIFICATION [77]	48
FIGURE 16: DIAGRAMME DE PHASE DU CO ₂	49
FIGURE 17: COURBES COURANT-POTENTIEL DES COUPLES H ⁺ /H ₂ ET O ₂ /H ₂ O [105]	55
FIGURE 18: ILLUSTRATION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS AUX PERTES DE TENSION SUR UNE CELLULE PEM DE 50 cm ² SOUS H ₂ /AIR EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT. (O) TENSION DE LA CELLULE MESUREE, (Δ) TENSION DE CELLULE SANS LIMITATION DIFFUSIVE, (□) TENSION DE CELLULE SANS LIMITATION DIFFUSIVE NI OHMIQUE I.E. LIMITATION CINETIQUE PURE. P=1.5/1.5 BAR, T=80 °C, HUMIDITE RELATIVE=100 % [27]	56
FIGURE 19: COURBE INTENSITE-POTENTIEL (HAUT) ET REPRESENTATION DE TAFEL CORRESPONDANTE (BAS) [113]	67
FIGURE 20: SCHEMATISATION DU FRONT HYDROGENE/AIR ET DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES INDUITES [146]	81
FIGURE 21: ILLUSTRATION DE LA DIMINUTION DU CONTACT ENTRE LA MEMBRANE ET LA COUCHE CATALYTIQUE [167]	82
FIGURE 22: GELS RESORCINOL-FORMALDEHYDE DE DIFFERENTES COMPOSITIONS PLONGES DANS L'ACETONE APRES UNE SEMAINE A L'ETUVE. (A) %SOL=5, R/C=200, (B) %SOL=10, R/C=200, (C) %SOL=20, R/C=200, (D) %SOL=10, R/C=300, (E) %SOL=10, R/C=50.	90
FIGURE 23: BANC DE SECHAGE SUPERCRITIQUE [170]	91
FIGURE 24: AEROGELS ORGANIQUES RESORCINOL-FORMALDEHYDE OBTENUS APRES SECHAGE SUPERCRITIQUE DE GELS DE DIFFERENTES COMPOSITIONS. (A) %SOL=5, R/C=200, (B) %SOL=10, R/C=200, (C) %SOL=20, R/C=200, (D) %SOL=10, R/C=300, (E) %SOL=10, R/C=50.	92
FIGURE 25: SCHEMA DU PROGRAMME DE PYROLYSE DES AEROGELS ORGANIQUES	93
FIGURE 26: AEROGEL DE CARBONE OBTENU APRES PYROLYSE	93

FIGURE 27: REDUCTION DES SELS DE PLATINE PAR NABH_4	96
FIGURE 28: AEROGRAPHE.....	99
FIGURE 29: DEPOT PAR SPRAY DE LA COUCHE CATALYTIQUE SUR LE KAPTON®	100
FIGURE 30: ASSEMBLAGE POUR LA PREMIERE ETAPE DE PRESSAGE	101
FIGURE 31: AME PRET A ETRE TESTE	102
FIGURE 32: SCHEMA DU PROTOCOLE DE PREPARATION DES ASSEMBLAGES MEMBRANE ELECTRODES DEPUIS LA SYNTHESE DE L'AEROGEL DE CARBONE JUSQU'A LA MISE EN ŒUVRE EN AME	103
FIGURE 33: SCHEMA DE LA CELLULE DE MESURE ELECTROCHIMIQUE (LEPMI).....	109
FIGURE 34: VOLTAMOGRAMME TYPIQUEMENT OBTENU LORS DU 1 ^{ER} CYCLE DE CO STRIPPING.....	112
FIGURE 35: VOLTAMOGRAMME TYPIQUEMENT OBTENU LORS DU 2 ^E CYCLE DE CO STRIPPING.....	113
FIGURE 36: VOLTAMOGRAMME, OBTENU POUR UNE ELECTRODE DE PLATINE DANS UNE SOLUTION DE H_2SO_4 0.05 M, MONTRANT LE PRINCIPE DE CALCUL DE LA CHARGE ELECTRIQUE CORRESPONDANT A LA DESORPTION DE L'HYDROGENE (VITESSE DE BALAYAGE: 0.05 V/s) [184].....	114
FIGURE 37: PREMIER (LIGNE PLEINE) ET SECOND VOLTAMOGRAMME (LIGNE POINTILLEE), OBTENUS POUR UN ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE DANS UNE SOLUTION DE H_2SO_4 0.5 M (VITESSE DE BALAYAGE : 50 mV/s) APRES ADSORPTION DU CO [190]	116
FIGURE 38: MODELE DE LA COUCHE DE NERNST EN REGIME DE DIFFUSION CONVECTIVE. PROFIL DES CONCENTRATIONS DANS LE CAS D'UNE REACTION D'OXYDATION (CONSOMMATION DE L'ESPECE RED) [113].....	117
FIGURE 39: VOLTAMOGRAMME OBTENU LORS DES TESTS ORR POUR DIFFERENTES VITESSES DE ROTATION DE L'ELECTRODE.....	120
FIGURE 40: PENTE DE TAFEL OBTENUE A PARTIR DES TESTS ORR.....	120
FIGURE 41: BANC DE TEST MONOCELLULE.....	122
FIGURE 42: ILLUSTRATION DE LA GAMME DE FONCTIONNEMENT EN DENSITE DE COURANT (A/cm^2) DU BANC D'ESSAI (SURFACE ACTIVE DE 50 cm^2) PERMISE PAR LES DIFFERENTS APPAREILS (ROUGE: DEBITMETRES GAZ, BLEU: DEBITMETRES EAU)	123
FIGURE 43: CELLULE DE TEST.....	124
FIGURE 44: DIAGRAMME DE NYQUIST TYPIQUEMENT OBTENU LORS DES TESTS DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A 0.8 V	127
FIGURE 45: VOLTAMOGRAMME OBTENU LORS DES TESTS DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE SUR AME	129
FIGURE 46: COURBES DE POLARISATION OBTENUES LORS DES TESTS DE REPRODUCTIBILITE REALISES SUR LE BANC MONOCELLULE. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE ($P=1.3 \text{ BAR}$, $T=70^\circ\text{C}$, STOECHIOMETRIE $\text{H}_2/\text{AIR} = 2/2.5$).....	133
FIGURE 47: ILLUSTRATION DES PROPRIETES TEXTURALES DES AEROGELS DE CARBONE EN FONCTION DE LA DENSITE : (A) MESOPORE QUI REPRESENTE L'ESPACE ENTRE LES PARTICULES INTERCONNECTEES, (B) MICROPORE ENTRE LES PARTICULES, (C) PARTICULE ELEMENTAIRE DE CARBONE, (D) MICROPORE DANS UNE PARTICULE, (E) ZONE DE JONCTION ENTRE DEUX PARTICULES [78]... ..	140
FIGURE 48: COURBES D'ADSORPTION D'AZOTE OBTENUES POUR LES AEROGELS DE CARBONE A/10_050 ET A/10_300.....	143
FIGURE 49: DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORE DES SEPT AEROGELS DE CARBONE, OBTENUE PAR POROSIMETRIE MERCURE	145
FIGURE 50: ZOOM SUR LA DISTRIBUTION VOLUMIQUE DES MACROPORES OBTENUE PAR POROSIMETRIE MERCURE.....	145
FIGURE 51: VISUALISATION 3D DES PICS DE DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORES DES AEROGELS DE CARBONE TESTES EN FONCTION DU %SOL ET DE R/C.....	146

FIGURE 52: OBSERVATION MET DES ELECTROCATALYSEURS: (A) PT-A/05_200, (B) PT-A/10_300, (C) PT-A/20_200 ET (D) TEC10E40E	148
FIGURE 53: OBSERVATION MET DE L'ELECTROCATALYSEUR TEC10E40E	148
FIGURE 54: CLICHE OBTENU PAR MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE REALISEE A PARTIR DE PT-A/05_200.....	153
FIGURE 55: CLICHE OBTENU PAR MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE REALISEE A PARTIR DE PT-A/10_050.....	154
FIGURE 56: CLICHE OBTENU PAR MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE REALISEE A PARTIR DE PT-A/10_200.....	154
FIGURE 57: VISUALISATION 3D DES PICS DE DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORE DES COUCHES CATALYTIQUES EN FONCTION DU %SOL ET DE R/C (MESURES REALISEES PAR ADSORPTION D'AZOTE)	156
FIGURE 58: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME PREPARES A PARTIR DE DIFFERENTES TEXTURES D'AEROGELS DE CARBONE ET DE L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $HR_{ANODE} = HR_{CATHODE} = 100\%$)	159
FIGURE 59: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE L'ACTIVITE MASSIQUE DU PLATINE) DES AME PREPARES A PARTIR DE DIFFERENTES TEXTURES D'AEROGELS DE CARBONE ET DE L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $HR_{ANODE} = HR_{CATHODE} = 100\%$)	159
FIGURE 60: SCHEMATISATION DES AGREGATS DE NAFION® EN SOLUTION : (A) SCHEMA D'UN AGREGAT DE POLYMERE ETIRE REPRESENTE SOUS LA FORME D'UNE TIGE, LES GROUPES SULFONES ETANT SITUES A L'EXTERIEUR DU CYLINDRE, (B) SCHEMA D'UN AGREGAT DE POLYMERE ETIRE, REPRESENTE A PARTIR DES OBSERVATIONS FAITES AU MICROSCOPE, MONTRANT UNE OSCILLATION DE L'ARRANGEMENT DES CHAINES DE POLYMERES ALIGNEES, CERTAINES CHAINES ETANT ORIENTEES A L'EXTERIEUR DU CYLINDRE. SUR LES DEUX FIGURES LA SPIRALE GRISE PERMET DE VISUALISER EN 3D LA VARIATION DU DIAMETRE MOYEN LE LONG DE L'AGREGAT, QUI EST SOIT CONSTANT SUR LE SCHEMA (A) SOIT VARIABLE SUR LE SCHEMA (B) [217].....	162
FIGURE 61: SCHEMATISATION DE LA MEMBRANE NAFION® SOUS LA FORME DE PAQUETS DE TIGES, LA POSITION ET L'ORIENTATION DE CES PAQUETS DE TIGES EST VARIABLE, LEUR TAILLE EST EVALUEE A 50- 100 NM EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU [217].	163
FIGURE 62: SCHEMATISATION DU GONFLEMENT NANOSCOPIQUE ENTRE TROIS AGREGATS ET A L'INTERIEUR D'UN PAQUET DE TIGES SUR UNE LARGE GAMME DE TENEUR EN EAU, D'UNE MEMBRANE QUASI SECHE JUSQU'A UNE SOLUTION DILUEE [217]	163
FIGURE 63: DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORES DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE OBTENUE PAR POROSIMETRIE MERCURE POUR DIFFERENTES CHARGES EN NAFION® : (●) 10 %M, (+) 30 %M ET (o) 50 %M [56]	164
FIGURE 64: CAPACITE DE LA DOUBLE COUCHE A LA CATHODE, OBTENUE EN AME, EN FONCTION DU %SOL ET DE R/C	166
FIGURE 65: PERTES D'ACTIVATION DES AME PREPARES A PARTIR DE DIFFERENTES TEXTURES D'AEROGELS DE CARBONE ET DE L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $HR_{ANODE} = HR_{CATHODE} = 100\%$)	168
FIGURE 66: SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A 0.8 V (CORRIGEE DE LA RESISTANCE DE L'AME) DES AME PREPARES A PARTIR DE DIFFERENTES TEXTURES D'AEROGELS DE CARBONE ET D'UN ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $HR_{ANODE} = HR_{CATHODE} = 100\%$)	169
FIGURE 67: PERTES DIFFUSIVES DES AME PREPARES A PARTIR DE DIFFERENTES TEXTURES D'AEROGELS DE CARBONE ET DE L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $HR_{ANODE} = HR_{CATHODE} = 100\%$)	170

FIGURE 68: DENSITE DE COURANT OBTENUE POUR DES PERTES DIFFUSIVES DE 0.25 V EN FONCTION DE LA VALEUR DU PIC DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORES DES AEROGELS DE CARBONE BRUTS ($P=1.3$ BAR, $T=70$ °C, STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $HR_{ANODE} = HR_{CATHODE} = 100$ %)	171
FIGURE 69: SCHEMA D'UNE COUCHE CATALYTIQUE AVEC TROIS TAUX DE NAFION® DIFFERENTS. (A) LA CHARGE EN NAFION® EST TROP FAIBLE : TOUTES LES PARTICULES DE CATALYSEUR NE SONT PAS CONNECTEES A LA MEMBRANE PAR LE RESEAU DE NAFION®, (B) LA CHARGE EN NAFION® EST OPTIMALE : LE RESEAU DE NAFION® PERMET UNE BONNE CONDUCTION IONIQUE ET ELECTRIQUE, (C) LA CHARGE EN NAFION® EST TROP ELEVEE : CERTAINES PARTICULES DE CATALYSEUR SONT ISOLEES ELECTRIQUEMENT DE LA COUCHE DE DIFFUSION [53].....	178
FIGURE 70: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME REALISES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES NAFION®/CARBONE (N/C). TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE ($P=1.3$ BAR, $T=70$ °C, STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$).....	180
FIGURE 71: EVOLUTION SCHEMATIQUE DU PROCESSUS D'ADSORPTION DU NAFION® DANS LA COUCHE CATALYTIQUE. (A) QUANTITE DE NAFION® FAIBLE, (B) QUANTITE DE NAFION® MOYENNE, (C) QUANTITE DE NAFION® IMPORTANTE. D'APRES [226].....	182
FIGURE 72: PERTES D'ACTIVATION DES AME REALISES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES NAFION®/CARBONE (N/C). TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE ($P=1.3$ BAR, $T=70$ °C, STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$).	184
FIGURE 73: PERTES D'ACTIVATION DES AME REALISES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES NAFION®/CARBONE (N/C). TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET DE 50 % A LA CATHODE ($P=1.3$ BAR, $T=70$ °C, STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$).....	185
FIGURE 74: PERTES DIFFUSIVES DES AME REALISES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES NAFION®/CARBONE (N/C). TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE ($P=1.3$ BAR, $T=70$ °C, STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$).	186
FIGURE 75: PERTES DIFFUSIVES DES AME REALISES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES NAFION®/CARBONE (N/C). TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET DE 50 % A LA CATHODE ($P=1.3$ BAR, $T=70$ °C, STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$).	187
FIGURE 76: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME PREPARES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES PTFE/C. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C).....	193
FIGURE 77: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE L'ACTIVITE MASSIQUE DU PLATINE) DES AME PREPARES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES PTFE/C. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STœCHIOMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C).....	194
FIGURE 78: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME PREPARES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES PTFE/C. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STœCHIOMETRIE $H_2/O_2=2/12.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C).	194
FIGURE 79: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE L'ACTIVITE MASSIQUE DU PLATINE) DES AME PREPARES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES PTFE/C. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STœCHIOMETRIE $H_2/O_2=2/12.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C)	195
FIGURE 80: FORMULE CHIMIQUE DU NAFION® [4]	197

FIGURE 81: FORMULE CHIMIQUE DU PTFE	197
FIGURE 82: PERTES D'ACTIVATION DES AME REALISES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES PTFE/CARBONE (PTFE/C). TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STOECHIMETRIE $H_2/OXYGENE=2/12.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C).....	199
FIGURE 83: PERTES DIFFUSIVES DES AME REALISES AVEC DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES PTFE/CARBONE (PTFE/C). TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STOECHIMETRIE $H_2/OXYGENE=2/12.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C).....	200
FIGURE 84: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME PREPARES AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E ET DIFFERENTS RATIOS MASSIQUES N/C ET PTFE/C. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STOECHIMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C).....	202
FIGURE 85: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE L'ACTIVITE MASSIQUE DU PLATINE) DES AME PREPARES AVEC UN AEROGEL DE CARBONE (%SOL=5, R/C=200) ET L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E ET LES MEMES RATIOS MASSIQUES N/C=0.5 ET PTFE/C=0.35. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (STOECHIMETRIE $H_2/AIR=2/2.5$, $P=1.3$ BAR, $T=70$ °C).....	204
FIGURE 86: REPRESENTATION DE L'ADSORPTION DES GROUPEMENTS HYDRATES DE $[PtCl_6]^{2-}$ SUR UNE SURFACE CONTENANT 5 OH/NM ²	215
FIGURE 87: SCHEMA DU PROTOCOLE DE LA METHODE DE REFERENCE	218
FIGURE 88: SCHEMA DU PROTOCOLE DE LA METHODE DE REDUCTION CONTROLEE	218
FIGURE 89: SCHEMA DU PROTOCOLE DE LA METHODE SEA	219
FIGURE 90: SCHEMA DU PROTOCOLE DE LA METHODE DE REDUCTION UV	219
FIGURE 91: CLICHE OBTENU AU MET DE L'ELECTROCATALYSEUR REF/35_%M	220
FIGURE 92: CLICHE OBTENU AU MET DE L'ELECTROCATALYSEUR CTRL/23_%M	221
FIGURE 93: CLICHE OBTENU AU MET DE L'ELECTROCATALYSEUR SEA/20_%M	222
FIGURE 94: CLICHE OBTENU AU MET DE L'ELECTROCATALYSEUR UV/21_%M	223
FIGURE 95: DIFFRACTOGRAMMES OBTENUS POUR LES DIFFERENTS ELECTROCATALYSEURS SYNTHETISES : REF/35_%M (NOIR), CTRL/23_%M (BLEU), SEA/20_%M (ROUGE), UV/21_%M (VERT).....	224
FIGURE 96: VOLTAMOGRAMME OBTENU AVEC LE TEST DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE SOUS ARGON PRATIQUE SUR L'ELECTROCATALYSEUR UV/21_%M.....	225
FIGURE 97: CO STRIPPINGS SUCCESSIFS REALISES SUR SEA/20_%M.....	228
FIGURE 98: VOLTAMOGRAMMES OBTENUS LORS DES CO STRIPPINGS (1 ^{ER} CYCLE) REALISES SUR REF/35_%M (NOIR), CTRL/23_%M (BLEU), SEA/20_%M (ROUGE). LES VOLTAMOGRAMMES SONT CEUX UTILISES POUR CALCULER LA SURFACE DE PLATINE ACTIF S_{Pt-CO} PRESENTEE DANS LE TABLEAU 21.	229
FIGURE 99: SCHEMA MONTRANT LE SITE TRIPLE D'ADSORPTION DE L'HYDROGENE ET LE SITE D'ADSORPTION DU CO SUR LA FACETTE (111) DU PLATINE. D'APRES [264].....	230
FIGURE 100: MECANISME DE LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE SIMPLIFIE, PROPOSE PAR WROBLOWA ET AL. [268].....	232
FIGURE 101: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME REALISES AVEC LES ELECTROCATALYSEURS PREPARES AVEC DIFFERENTES METHODES DE DEPOT DE PLATINE. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE	

RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE ET UNE CHARGE EN PLATINE D'ENVIRON 0.2 MG/CM ² _{ELECTRODE} (STOECHIMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, P=1.3 BAR, T=70 °C).....	235
FIGURE 102: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME REALISES AVEC LES DIFFERENTS ELECTROCATALYSEURS. TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET DE 50 % OU 100 % A LA CATHODE, ET UNE CHARGE EN PLATINE D'ENVIRON 0.2 MG/CM ² _{ELECTRODE} (STOECHIMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, P=1.3 BAR, T=70 °C).	236
FIGURE 103: REPRESENTATION DE TAFEL DES COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DE L'AME REALISE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR CTRL/23_%M, OBTENUES SOUS AIR ET SOUS O ₂ . TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE H ₂ /O ₂ =2/12.5 ; H ₂ /AIR=2/2.5).	239
FIGURE 104: REPRESENTATION DE TAFEL DES COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DE L'AME REALISE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR SEA/20_%M, OBTENUES SOUS AIR ET SOUS O ₂ . TESTS REALISES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET A LA CATHODE (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE H ₂ /O ₂ =2/12.5 ; H ₂ /AIR=2/2.5).	239
FIGURE 105: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT. CARACTERISATIONS REALISEES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET DE 50 % A LA CATHODE (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5).....	253
FIGURE 106: EVOLUTION DE LA SURFACE DE PLATINE ACTIF (BLEU) ET DE LA CAPACITE DE DOUBLE COUCHE (ROUGE) DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E EN FONCTION DU NOMBRE D'HEURES DE VIEILLISSEMENT	255
FIGURE 107 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DEGRADATION DU SUPPORT CARBONE LORS D'UN FONCTIONNEMENT AVEC DE L'HYDROGENE APPAUVRI [128] (SIMULE ICI PAR L'UTILISATION D'UN POTENTIEL ELEVE)	255
FIGURE 108: COURBES OBTENUES PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE AVANT (COURBE NOIRE) ET APRES 42 HEURES DE TESTS DE VIEILLISSEMENT (COURBE ROUGE) POUR L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E.....	257
FIGURE 109: EVOLUTION DE LA RESISTANCE DE L'AME (BLEU) ET DE LA RESISTANCE DE POLARISATION (ROUGE) DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E EN FONCTION DU NOMBRE D'HEURES DE VIEILLISSEMENT	258
FIGURE 110: PERTES D'ACTIVATION DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, HR _{ANODE} =100 %, HR _{CATHODE} =50 %).	259
FIGURE 111: PERTES OHMIQUES DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, HR _{ANODE} =100 %, HR _{CATHODE} =50 %).	260
FIGURE 112: PERTES DIFFUSIVES DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT (P=1.3 BAR, T=70 °C, STOECHIMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, HR _{ANODE} =100 %, HR _{CATHODE} =50 %).	261
FIGURE 113: COURBES DE POLARISATION (EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT) DES AME PREPARES A PARTIR DE DEUX ELECTROCATALYSEURS A BASE D'AEROGEL DE CARBONE, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT.	

CARACTERISATIONS REALISEES AVEC UNE HUMIDITE RELATIVE DE 100 % A L'ANODE ET DE 50 % A LA CATHODE (P=1.3 BAR, T=70 °C, STœCHOMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5)	263
FIGURE 114: EVOLUTION DE LA SURFACE DE PLATINE ACTIF (BLEU) ET DE LA CAPACITE DE DOUBLE COUCHE (ROUGE) DE L'AME PREPARE AVEC UN AEROGEL DE CARBONE ET LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE DE REFERENCE EN FONCTION DU NOMBRE D'HEURES DE VIEILLISSEMENT	265
FIGURE 115: REPRESENTATION DE TAFEL DES COURBES DE POLARISATION OBTENUES DANS LE TEMPS POUR L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR DE REFERENCE	266
FIGURE 116: REPRESENTATION DE TAFEL DES COURBES DE POLARISATION OBTENUES DANS LE TEMPS POUR L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR REALISE AVEC LA METHODE DE REDUCTION CONTROLEE	266
FIGURE 117: EVOLUTION DE LA RESISTANCE DE L'AME (ROUGE) ET DE LA RESISTANCE DE POLARISATION (ORANGE) DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR DE REFERENCE EN FONCTION DU NOMBRE D'HEURES DE VIEILLISSEMENT	267
FIGURE 118: EVOLUTION DE LA RESISTANCE DE L'AME (BLEU CLAIR) ET DE LA RESISTANCE DE POLARISATION (BLEU FONCE) DE L'AME PREPARE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR REALISE AVEC LA METHODE DE REDUCTION CONTROLEE EN FONCTION DU NOMBRE D'HEURES DE VIEILLISSEMENT	267
FIGURE 119: PERTES D'ACTIVATION DES AME PREPARES A PARTIR DE DEUX ELECTROCATALYSEURS A BASE D'AEROGEL DE CARBONE, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT (P=1.3 BAR, T=70 °C, STœCHOMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, HR _{ANODE} =100 %, HR _{CATHODE} =50 %).	268
FIGURE 120: PERTES OHMIQUES DES AME PREPARES A PARTIR DE DEUX ELECTROCATALYSEURS A BASE D'AEROGEL DE CARBONE, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT (P=1.3 BAR, T=70 °C, STœCHOMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, HR _{ANODE} =100 %, HR _{CATHODE} =50 %).	269
FIGURE 121: PERTES DIFFUSIVES DES AME PREPARES A PARTIR DE DEUX ELECTROCATALYSEURS A BASE D'AEROGEL DE CARBONE, OBTENUES APRES CHAQUE JOURNEE DE TEST DE VIEILLISSEMENT (P=1.3 BAR, T=70 °C, STœCHOMETRIE H ₂ /AIR=2/2.5, HR _{ANODE} =100 %, HR _{CATHODE} =50 %).	270
FIGURE 122: CLICHES MET DE L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E AVANT (CLICHE A) ET APRES VIEILLISSEMENT (CLICHE B).....	273
FIGURE 123: CLICHES MET DE L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E METTANT EN EVIDENCE UNE POSSIBLE DISSOLUTION DU PLATINE	274
FIGURE 124: CLICHES MET DE L'ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE PREPARE EN UTILISANT LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE DE REFERENCE. A : AVANT VIEILLISSEMENT, B ET C : APRES LES TESTS DE VIEILLISSEMENT	275
FIGURE 125: CLICHE MET MONTRANT L'IMAGE DIFFRACTEE D'UN AMAS DE Pt SUR L'ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE PREPARE EN UTILISANT LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE DE REFERENCE ET AYANT SUBI LES TESTS DE VIEILLISSEMENT	276
FIGURE 126: CLICHE MET DE L'ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE PREPARE EN UTILISANT LA METHODE DE REDUCTION CONTROLEE ET AYANT SUBI LES TESTS DE VIEILLISSEMENT	277
FIGURE 127: CLICHE MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE VIEILLIE PREPAREE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E, MONTRANT LA PRESENCE DE FISSURES ET DE POLYMERE DEGRADE	278
FIGURE 128: CLICHE MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE VIEILLIE PREPAREE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E, MONTRANT LE VIEILLISSEMENT DU NAFION [®] ET/OU DU PTFE	278

FIGURE 129: CLICHE MEB MONTRANT L'IMAGE RETRODIFFUSEE DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE VIEILLIE PREPAREE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR COMMERCIAL TEC10E40E	279
FIGURE 130: CLICHES MEB DE COUCHES CATALYTIQUES CATHODIQUES REALISEE A PARTIR D'UN ELECTROCATALYSEUR PREPARE AVEC LA METHODE DE REDUCTION CONTROLEE VIEILLIE (A) ET A PARTIR D'UN ELECTROCATALYSEUR PREPARE AVEC LA METHODE DE REFERENCE NON VIEILLIE (B).	280
FIGURE 131: CLICHE MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE VIEILLIE REALISEE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE PREPARE AVEC LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE DE REFERENCE, MONTRANT LE DECOLLEMENT DE CERTAINES ZONES DE LA MEMBRANE.....	281
FIGURE 132: CLICHE MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE NON VIEILLIE REALISEE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE PREPARE AVEC LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE DE REFERENCE, MONTRANT UNE COUCHE CATALYTIQUE NON DECOLLEE ET D'EPAISSEUR RELATIVEMENT UNIFORME.....	282
FIGURE 133: CLICHE MEB DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE VIEILLIE REALISEE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE PREPARE AVEC LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE DE REFERENCE, MONTRANT LA DEGRADATION DU NAFION [®] ET/OU DU PTFE.....	283
FIGURE 134: CLICHE MEB MONTRANT L'IMAGE RETRODIFFUSEE DE LA COUCHE CATALYTIQUE CATHODIQUE VIEILLIE REALISEE AVEC L'ELECTROCATALYSEUR A BASE D'AEROGEL DE CARBONE PREPARE AVEC LA METHODE DE DEPOT DE PLATINE DE REFERENCE, MONTRANT LA PRESENCE D'AMAS DE PLATINE	283

Références bibliographiques

- [1] S. Tchung-Ming and S. Vinot, *Panorama 2009 - Défis et enjeux pour les transports de demain. Les énergies pour le transport: avantages et inconvénients*, IFP, 2009.
- [2] *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan*, U.S. Department Of Energy, 2007.
- [3] *DOE Hydrogen Program - 2009 Annual Progress Report*, U.S. Department Of Energy, 2009.
- [4] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, and N. Iwashita, "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation," *Chemical Reviews*, vol. 107, 2007, pp. 3904–3951.
- [5] L. Antoni, J. Poirot-Crouvezier, F. Roy, and X. Glipa, *Pile à combustible GENEPAC*, Techniques de l'Ingénieur, 2007.
- [6] J.V. Mierlo, G. Maggetto, and P. Lataire, "Which energy source for road transport in the future? A comparison of battery, hybrid and fuel cell vehicles," *Energy Conversion and Management*, vol. 47, 2006, pp. 2748–2760.
- [7] J. Marie, "Conception, étude et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrode de pile à combustible PEM à partir d'aérogel de carbone : mise en oeuvre en assemblage membrane/électrodes," Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [8] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, *Piles à combustible*, 2000.
- [9] *BP Statistical Review of World Energy*, 2008.
- [10] *Prix du pétrole et des matières premières importées - Mai 2009*, INSEE, 2009.
- [11] *Changements climatiques 2007 - Rapport de synthèse*, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), 2007.
- [12] I.E. Agency, *CO2 Emissions from Fuel Combustion- Highlights*.
- [13] C.S. Thomas, "Transportation options in a carbon-constrained world: Hybrids, plug-in hybrids, biofuels, fuel cell electric vehicles, and battery electric vehicles," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, pp. 9279–9296.
- [14] A. Maitre, V. Bonnetterre, L. Huillard, P. Sabatier, and R.D. Gaudemaris, "Impact of urban atmospheric pollution on coronary disease," *European Heart Journal Advance*, vol. 27, 2006, pp. 2275–2284.
- [15] *Worldwide Hydrogen Fueling Stations*, 2009.
- [16] N.Z. Muradov and T.N. Veziroglu, "From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, 2005, pp. 225–237.
- [17] S. His, *L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ?*, IFP, 2003.
- [18] *Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context*, EUCAR, JRC et CONCAWE, 2003.
- [19] G. Crawley, *Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells*, Fuel Cell Today, 2006.
- [20] A. Ohnsman, "Toyota Targets \$50,000 Range for Hydrogen Sedan Due by 2015," *Businessweek*, Mai. 2010.
- [21] *Canadian fuel cell commercialization roadmap update - Progress of Canada's hydrogen and fuel cell industry*, Government of Canada, Price Waterhouse Coopers et Hydrogen & Fuel Cells Canada, 2008.
- [22] R.V. Helmut and U. Eberle, "Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, System Efficiencies, Technology Development, and Demonstration Projects," *Hydrogen Technology*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 273–290.
- [23] *Compare Fuel Cell Vehicles Side-by-Side*, 2010.

- [24] A. Saniere, S. Vinot, and P. Christmann, *Li, Ni, Pt, Pd: des métaux "critiques"?*, IFP, 2009.
- [25] *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2005-2015. Technical plan - Fuel Cells.*, U.S. Department Of Energy, 2007.
- [26] V. Mehta and J.S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," *Journal of Power Sources*, vol. 114, 2003, pp. 32–53.
- [27] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, and F.T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 56, 2005, pp. 9–35.
- [28] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 130, 2004, pp. 61–76.
- [29] S.S. Kocha, "Principles of MEA preparation," *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications.*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 538–565.
- [30] S. Mukerjee, "Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 20, 1990, pp. 537–548.
- [31] K. More, R. Borup, and K. Reeves, "Identifying contributing degradation phenomena in PEM fuel cell membrane electrode assemblies via electron microscopy," *ECS Transactions*, 2006, pp. 717–733.
- [32] J. Donnet, R.C. Bansal, and M. Wang, *Carbon black: science and technology*, CRC Press, 1993.
- [33] N. Krishnankutty and M.A. Vannice, "Effect of Pretreatment on Surface Area, Porosity, and Adsorption Properties of a Carbon Black," *Chemistry of Materials*, vol. 7, 1995, pp. 754–763.
- [34] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, and M.A. Vorotyntsev, "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, 2000, pp. 2403–2421.
- [35] E. Antolini and E. Gonzalez, "Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 365, 2009, pp. 1–19.
- [36] E. Antolini and E. Gonzalez, "Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts," *Solid State Ionics*, vol. 180, 2009, pp. 746–763.
- [37] M.K. Debe, "Novel catalysts, catalysts supports and catalysts coated membrane methods," *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications.*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 577–589.
- [38] M.K. Debe, A.K. Schmoeckel, G.D. Vernstrom, and R. Atanasoski, "High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 161, 2006, pp. 1002–1011.
- [39] M.K. Debe, A. Steinbach, R. Atanasoski, G. Vernstrom, S. Hendricks, M. Kurkowski, A. Hester, and J. Larson, *Advanced cathode catalysts and supports for PEM fuel cells*, DOE, 2009.
- [40] E. Antolini, "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, 2009, pp. 1 – 24.
- [41] A. Smirnova, X. Dong, H. Hara, A. Vasiliev, and N. Sammes, "Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application," *Fuel Cells*, vol. 30, 2005, pp. 149–158.
- [42] J. Marie, R. Chenitz, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, N. Cornet, and P. Achard, "Highly porous PEM fuel cell cathodes based on low density carbon aerogels as Pt-

- support: Experimental study of the mass-transport losses,” *Journal of Power Sources*, vol. 190, 2009, pp. 423 – 434.
- [43] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, and P. Achard, “Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode,” *Energy Conversion and Management*, vol. 49, 2008, pp. 2461–2470.
- [44] B. Liu and S. Creager, “Carbon xerogels as Pt catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, pp. 1812–1820.
- [45] A.L. Dicks, “The role of carbon in fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 156, 2006, pp. 128 – 141.
- [46] Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, and J.Y. Lee, “Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 139, 2005, pp. 73–78.
- [47] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, and R.T.K. Baker, “Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, 2001, pp. 1115–1118.
- [48] S.L. Knupp, W. Li, O. Paschos, T.M. Murray, J. Snyder, and P. Haldar, “The effect of experimental parameters on the synthesis of carbon nanotube/nanofiber supported platinum by polyol processing techniques,” *Carbon*, vol. 46, 2008, pp. 1276–1284.
- [49] F. Yuan and H. Ryu, “The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibres with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell,” *Nanotechnology*, vol. 15, 2004, pp. S596–S602.
- [50] H. Rabat, C. Andreazza, P. Brault, A. Caillard, F. Béguin, C. Charles, and R. Boswell, “Carbon/platinum nanotextured films produced by plasma sputtering,” *Carbon*, vol. 47, 2009, pp. 209–214.
- [51] M. Watanabe, M. Uchida, and S. Motoo, “Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 229, 1987, pp. 395–406.
- [52] C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, and F. Vigier, “Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, 2008, pp. 6865–6880.
- [53] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi, “Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance,” *Electrochimica Acta*, vol. 46, 2001, pp. 799–805.
- [54] W. Sun, B.A. Peppley, and K. Karan, “An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, 2005, pp. 3359–3374.
- [55] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, and E. Passalacqua, “Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC,” *Journal of Power Sources*, vol. 77, 1999, pp. 136–142.
- [56] P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad, and G. Sundholm, “Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode,” *Electrochimica Acta*, vol. 48, 2003, pp. 4175–4187.
- [57] S.J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho, and T.H. Lee, “Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 43, 1998, pp. 3693–3701.
- [58] Y. Chun, C. Kim, D. Peck, and D. Shin, “Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 71, 1998, pp. 174–178.

- [59] O.J. Murphy, G. Hitchens, and D.J. Manko, "High power density proton-exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 47, 1994, pp. 353–368.
- [60] E.A. Ticianelli, "Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, 1988, p. 2209.
- [61] M.S. Wilson and S. Gottesfeld, "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 22, 1992, pp. 1–7.
- [62] M.S. Wilson, J.A. Valerio, and S. Gottesfeld, "Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers," *Electrochimica Acta*, vol. 40, 1995, pp. 355–363.
- [63] S. Shimpalee, U. Beuscher, and J.V. Zee, "Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance," *Electrochimica Acta*, vol. 52, 2007, pp. 6748–6754.
- [64] G. Park, Y. Sohn, T. Yang, Y. Yoon, W. Lee, and C. Kim, "Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 131, 2004, pp. 182–187.
- [65] Z. Qi and A. Kaufman, "Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 109, 2002, pp. 38–46.
- [66] S. Gottesfeld and T.A. Zawodzinski, "Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Advances in Electrochemical Sciences and Engineering*, Weinheim: Wiley, 1997, pp. 195–301.
- [67] J. St-Pierre, D. Wilkinson, S. Knights, and M. Bos, "Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 3, 2000, pp. 99–106.
- [68] M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 25, 2000, pp. 1463–1502.
- [69] X. Li and I. Sabir, "Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, 2005, pp. 359–371.
- [70] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, and E. Gülzow, "Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation," *Journal of Power Sources*, vol. 127, 2004, pp. 222–229.
- [71] S.S. Kistler, "Coherent Expanded Aerogels and Jellies," *Nature*, vol. 127, 1931, p. 741.
- [72] L. Kocon and J. Phalippou, *Aérogels - Aspects fondamentaux*, Techniques de l'Ingénieur, 2004.
- [73] R.W. Pekala and C.T. Alviso, "Carbon aerogels and xerogels," 1992.
- [74] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, and M. Okazaki, "Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels," *Carbon*, vol. 36, 1998, pp. 1257–1262.
- [75] V. Bock, A. Emmerling, and J. Fricke, "Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 225, 1998, pp. 69–73.
- [76] D.W. Schaefer, R. Pekala, and G. Beaucage, "Origin of porosity in resorcinol-formaldehyde aerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 186, 1995, pp. 159–167.
- [77] R. Pekala, "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde," *Journal of Materials Science*, vol. 24, 1989, pp. 3221–3227.
- [78] A.W.P. Fung, G.A.M. Reynolds, Z.H. Wang, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R.W. Pekala, "Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions," *Proceedings of the Fourth International Symposium on AEROGELS*, vol. 186, 1995, pp. 200–208.
- [79] G.A.M. Reynolds, A.W.P. Fung, Z.H. Wang, M.S. Dresselhaus, and R.W. Pekala, "The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels," *Journal of*

- Non-Crystalline Solids*, vol. 188, 1995, pp. 27–33.
- [80] N. Job, R. Pirard, J. Marien, and J. Pirard, “Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process,” *Carbon*, vol. 42, 2004, pp. 619–628.
 - [81] R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, T. Tillotson, S. Geis, and J. Fricke, “Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 221, 1997, pp. 144–150.
 - [82] T. Horikawa, J. Hayashi, and K. Muroyama, “Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel,” *Carbon*, vol. 42, 2004, pp. 1625–1633.
 - [83] S. Berthon-Fabry, O. Barbieri, F. Ehrburger-Dolle, E. Geissler, P. Achard, F. Bley, A. Hecht, F. Livet, G.M. Pajonk, N. Pinto, A. Rigacci, and C. Rochas, “DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogels,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 285, 2001, pp. 154–161.
 - [84] N. Job, F. Panariello, J. Marien, M. Crine, J. Pirard, and A. Léonard, “Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, 2006, pp. 24–34.
 - [85] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, and T. Suzuki, “Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors,” *Carbon*, vol. 38, 2000, pp. 1099–1105.
 - [86] L. Zubizarreta, A. Arenillas, J. Menéndez, J. Pis, J. Pirard, and N. Job, “Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, 2008, pp. 4024–4026.
 - [87] J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petricevic, and J. Fricke, “In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 225, 1998, pp. 58–63.
 - [88] M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, and H. Ebert, “Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, 2006, pp. 1826–1843.
 - [89] Y. Hanzawa, H. Hatori, N. Yoshizawa, and Y. Yamada, “Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment,” *Carbon*, vol. 40, 2002, pp. 575–581.
 - [90] A. Smirnova, T. Wender, D. Goberman, Y. Hu, M. Aindow, W. Rhine, and N. Sammes, “Modification of carbon aerogel supports for PEMFC catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, pp. 8992–8997.
 - [91] H. Boehm, “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons,” *Carbon*, vol. 32, 1994, pp. 759–769.
 - [92] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, and T. Tacke, “Carbons as supports for industrial precious metal catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 173, 1998, pp. 259–271.
 - [93] F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J.L.G. Fierro, and F. Rodriguez-Reinoso, “Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks,” *Langmuir*, vol. 10, 1994, pp. 750–755.
 - [94] A. Guha, W. Lu, T.A.Z. Jr, and D.A. Schiraldi, “Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells,” *Carbon*, vol. 45, 2007, pp. 1506–1517.
 - [95] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H.S. Liu, K.C. Lee, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H.J. Wang, and J.J. Zhang, “A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction,” *Journal of Power Sources*, vol. 173, 2007, pp. 891–908.
 - [96] H. Tamon and M. Okazaki, “Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics,” *Carbon*, vol. 34, 1996, pp. 741–746.
 - [97] X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, and R.W. Pekala, “Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels,” *Journal of Applied Physics*, vol. 73, 1993, p. 581.
 - [98] K. Kinoshita, “Physical properties,” *Carbon: electrochemical and physicochemical*

- properties*, New York: Wiley, 1988, p. 20.
- [99] J.F. Brillhac, F. Bensouda, P. Gilot, A. Brillard, and B. Stanmore, "Experimental and theoretical study of oxygen diffusion within packed beds of carbon black," *Carbon*, vol. 38, 2000, pp. 1011–1019.
 - [100] M. Uchida, "Improved Preparation Process of Very-Low-Platinum-Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, 1998, p. 3708.
 - [101] F. Rodríguez-reinoso, "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis," *Carbon*, vol. 36, 1998, pp. 159–175.
 - [102] A. Pandolfo and A. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 157, 2006, pp. 11–27.
 - [103] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M. Alexandre-Franco, and V. Gómez-Serrano, "Electrical conductivity of carbon blacks under compression," *Carbon*, vol. 43, 2005, pp. 741–747.
 - [104] S. Al-Muhtaseb and J. Ritter, "Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels," *Advanced Materials*, vol. 15, 2003, pp. 101–114.
 - [105] J. Scholta, L. Jörisen, W. Lehnert, and J. Garche, "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell introduction course," Ulm: WBZU, 2010.
 - [106] D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, "A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, 1992, p. 2477.
 - [107] H. Vömel, *Water Vapor Pressure Formulations*.
 - [108] J.A. Goff and S. Gratch, "Low-pressure properties of water from -160 to 212°F," *Transactions of the American society of heating and ventilating engineers*, New York: 1946, pp. 95–122.
 - [109] H.A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M.F. Mathias, and B. Sompalli, "Beginning-of-life MEA performance - Efficiency loss contributions," *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications.*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 593–610.
 - [110] D. Wilkinson and J. St-Pierre, "Durability," *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications.*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 611–626.
 - [111] M.L. Perry, J. Newman, and E.J. Cairns, "Mass Transport in Gas-Diffusion Electrodes: A Diagnostic Tool for Fuel-Cell Cathodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, 1998, p. 5.
 - [112] C. Boyer, S. Gamburgzev, O. Velez, S. Srinivasan, and A.J. Appleby, "Measurements of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 43, 1998, pp. 3703–3709.
 - [113] D. Devilliers, *Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques*, 2007.
 - [114] A. Damjanovic and V. Brusic, "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 12, 1967, pp. 615–628.
 - [115] A. Weber, R. Darling, J. Meyers, and J. Newman, "Mass transfer at two-phase and three-phase interfaces," *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 1: Fundamentals and Survey of Systems.*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 47–69.
 - [116] L. Jordan, A. Shukla, T. Behrsing, N. Avery, B. Muddle, and M. Forsyth, "Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30,

- 2000, pp. 641–646.
- [117] M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda, and A. Ohta, “Effects of Microstructure of Carbon Support in the Catalyst Layer on the Performance of Polymer-Electrolyte Fuel Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, 1996, p. 2245.
- [118] J. Pharoah, K. Karan, and W. Sun, “On effective transport coefficients in PEM fuel cell electrodes: Anisotropy of the porous transport layers,” *Journal of Power Sources*, vol. 161, 2006, pp. 214–224.
- [119] A.Z. Weber, R.M. Darling, and J. Newman, “Modeling Two-Phase Behavior in PEFCs,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, 2004, pp. A1715–A1727.
- [120] Z. Yu and R.N. Carter, “Measurement of effective oxygen diffusivity in electrodes for proton exchange membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, pp. 1079–1084.
- [121] Z. Ogumi, Z. Takehara, and S. Yoshizawa, “Gas Permeation in SPE Method,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, 1984, p. 769.
- [122] C.R. Wilke and P. Chang, “Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions,” *AIChE Journal*, vol. 1, 1955, pp. 264–270.
- [123] T. Richard, *Calculating the Oxygen Diffusion Coefficient in Water*, 2010.
- [124] T. Richard, *Calculating the Oxygen Diffusion Coefficient in Air*, 2010.
- [125] A.T. Haug and R.E. White, “Oxygen diffusion coefficient and solubility in a new proton exchange membrane,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, 2000, pp. 980–983.
- [126] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 2004.
- [127] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida, “A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies,” *Journal of Power Sources*, vol. 184, 2008, pp. 104–119.
- [128] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, and D.P. Wilkinson, “Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC,” *Journal of Power Sources*, vol. 127, 2004, pp. 127–134.
- [129] S. Cleghorn, D. Mayfield, D. Moore, J. Moore, G. Rusch, T. Sherman, N. Sisofo, and U. Beuscher, “A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation,” *Journal of Power Sources*, vol. 158, 2006, pp. 446–454.
- [130] M. Ciureanu and H. Wang, “Electrochemical Impedance Study of Electrode-Membrane Assemblies in PEM Fuel Cells: I. Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO Mixtures on Pt-Based Gas-Diffusion Electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, 1999, p. 4031.
- [131] K.K. Bhatia and C. Wang, “Transient carbon monoxide poisoning of a polymer electrolyte fuel cell operating on diluted hydrogen feed,” *Electrochimica Acta*, vol. 49, 2004, pp. 2333–2341.
- [132] Z. Qi and A. Kaufman, “CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 113, 2003, pp. 115–123.
- [133] F.A. Uribe, S. Gottesfeld, and T.A. Zawodzinski, “Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, 2002, p. A293.
- [134] R. Mohtadi, W. Lee, and J.V. Zee, “Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities,” *Journal of Power Sources*, vol. 138, 2004, pp. 216–225.
- [135] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. Liu, H. Wang, and J. Shen, “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation,” *Journal of Power Sources*, vol. 165, 2007, pp. 739–756.
- [136] N. Garland, *Fuel Cell Operation at Sub-Freezing Temperatures. DOE Program/Targets and Workshop Objectives.*, Phoenix: 2005.

- [137] Q. Guo and Z. Qi, "Effect of freeze-thaw cycles on the properties and performance of membrane-electrode assemblies," *Journal of Power Sources*, vol. 160, 2006, pp. 1269–1274.
- [138] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z. Liu, and S. Holdcroft, "High temperature PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 160, 2006, pp. 872–891.
- [139] A. Arico, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, and V. Antonucci, "Evaluation of high temperature degradation of Pt/C Catalysts in PEM fuel cells," *ECS Transactions*, 2006, pp. 765–774.
- [140] W. Schmittinger and A. Vahidi, "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 180, 2008, pp. 1–14.
- [141] X. Wang, R. Kumar, and D.J. Myers, "Effect of Voltage on Platinum Dissolution," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, 2006, pp. A225–A227.
- [142] M. Cai, M.S. Ruthkosky, B. Merzougui, S. Swathirajan, M.P. Balogh, and S.H. Oh, "Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts," *Journal of Power Sources*, vol. 160, 2006, pp. 977–986.
- [143] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, and M.A. Inbody, "PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements," *Journal of Power Sources*, vol. 163, 2006, pp. 76–81.
- [144] H. Xu, R. Kunz, and J.M. Fenton, "Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, 2007, pp. B1–B5.
- [145] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J. Sanchez, E. Rossinot, and E. Claude, "Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, 2007, pp. B1106–B1114.
- [146] P.T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F.T. Wagner, and H.A. Gasteiger, "The Impact of Carbon Stability on PEM Fuel Cell Startup and Shutdown Voltage Degradation," *ECS Transactions*, vol. 3, 2006, pp. 797–809.
- [147] M. Aoki, H. Uchida, and M. Watanabe, "New evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes," *ECS Transactions*, vol. 3, 2006, pp. 485–492.
- [148] J. Xie, D.L.W. III, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov, and R.L. Borup, "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, 2005, pp. A104–A113.
- [149] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, and K. Friedrich, "Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 52, 2007, pp. 2328–2336.
- [150] A. Collier, H. Wang, X.Z. Yuan, J. Zhang, and D.P. Wilkinson, "Degradation of polymer electrolyte membranes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, 2006, pp. 1838–1854.
- [151] E. Cho, J. Ko, H.Y. Ha, S. Hong, K. Lee, T. Lim, and I. Oh, "Effects of Water Removal on the Performance Degradation of PEMFCs Repetitively Brought to [less-than] 0[degree]C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, 2004, pp. A661–A665.
- [152] R. McDonald, C. Mittelsteadt, and E. Thompson, "Effects of Deep Temperature Cycling on Nafion® 112 Membranes and Membrane Electrode Assemblies," *Fuel Cells*, vol. 4, 2004, pp. 208–213.
- [153] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto, "Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, 2004, pp. A209–A211.

- [154] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, and M.E. Tisack, "Advanced materials for improved PEMFC performance and life," *Journal of Power Sources*, vol. 131, 2004, pp. 41–48.
- [155] T. Okada, "Effect of ionic contaminants," *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications.*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 628–646.
- [156] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi, "Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 51, 2006, pp. 5746–5753.
- [157] J. St-Pierre and N. Jia, "Successful Demonstration of Ballard PEMFCS for Space Shuttle Applications," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 5, 2002, pp. 263–271.
- [158] S. Zhang, X. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, and M. Schulze, "A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 194, 2009, pp. 588–600.
- [159] R. Dingreville, J. Qu, and M. Cherkaoui, "Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, 2005, pp. 1827–1854.
- [160] Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, "Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 171, 2007, pp. 558–566.
- [161] J. Xie, D.L. Wood, K.L. More, P. Atanassov, and R.L. Borup, "Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, 2005, pp. A1011–A1020.
- [162] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, and M. Chatenet, "Detection of Pt²⁺ Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, 2007, pp. B96–B105.
- [163] P.J. Ferreira, G.J.L. O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H.A. Gasteiger, "Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, 2005, p. A2256.
- [164] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki, "Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation," *Journal of Power Sources*, vol. 130, 2004, pp. 42–49.
- [165] L.M. Roen, C.H. Paik, and T.D. Jarvi, "Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, 2004, pp. A19–A22.
- [166] T.R. Ralph, S. Hudson, and D.P. Wilkinson, "Electrocatalyst Stability In PEMFCs And The Role Of Fuel Starvation And Cell Reversal Tolerant Anodes," *ECS Transactions*, vol. 1, 2006, pp. 67–84.
- [167] S. Kundu, M. Fowler, L. Simon, and S. Grot, "Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies," *Journal of Power Sources*, vol. 157, 2006, pp. 650–656.
- [168] M. Inaba, M. Sugishita, J. Wada, K. Matsuzawa, H. Yamada, and A. Tasaka, "Impacts of air bleeding on membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 178, 2008, pp. 699–705.
- [169] N. Cornet, M. Marchand, J. Marie, S. Berthon-Fabry, and P. Achard, *Procédé de préparation d'un matériau composite et un procédé de préparation d'électrodes pour piles à combustible à membrane et d'électrode à gaz contenant un tel matériau*

- composite, France: 2008.
- [170] Y. Masmoudi, "Etude du séchage au CO₂ supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés: application aux aérogels de silice monolithiques," Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
 - [171] J.F. Rivadulla, M.C. Vergara, M.C. Blanco, M.A. LopezQuintela, and J. Rivas, "Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, 1997, pp. 8997–9004.
 - [172] S. Adora, Y. Soldo-Olivier, R. Faure, R. Durand, E. Dartyge, and F. Baudalet, "Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites on Activated Carbon Studied by X-ray Absorption Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, 2001, pp. 10489–10495.
 - [173] S.R.D. Miguel, J.I. Vilella, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, C.S.D. Lecea, and A. Linares-Solano, "Preparation of Pt catalysts supported on activated carbon felts (ACF)," *Applied Catalysis A: General*, vol. 232, 2002, pp. 237–246.
 - [174] H.E.V. Dam and H.V. Bakkum, "Preparation of platinum on activated carbon," *Journal of Catalysis*, vol. 131, 1991, pp. 335–349.
 - [175] E. Antolini, "Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 38, 2003, pp. 2995–3005.
 - [176] S. Lee, T.L. Yu, H. Lin, W. Liu, and C. Lai, "Solution properties of nafion in methanol/water mixture solvent," *Polymer*, vol. 45, 2004, pp. 2853–2862.
 - [177] Z. Qi and A. Kaufman, "Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode," *Journal of Power Sources*, vol. 109, 2002, pp. 227–229.
 - [178] A.J. Lecloux, "Texture of catalysts," *Catalysis, Science and Technology*, J.R. Anderson and M. Boudart, Eds., Berlin: Springer, 1981, pp. 171–230.
 - [179] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, 1938, pp. 309–319.
 - [180] N. Job, R. Pirard, J.P. Pirard, and C. Alié, "Non intrusive mercury porosimetry: Pyrolysis of resorcinol-formaldehyde xerogels," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 23, 2006, pp. 72–81.
 - [181] E.W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 7, 1921, pp. 115–116.
 - [182] R. Pirard, C. Alié, and J. Pirard, "Specific behavior of sol-gel materials in mercury porosimetry: collapse and intrusion," *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Volume II: Characterization of Sol-Gel materials and Products*, London: Kluwer Academic Publishers, 2005, pp. 211–233.
 - [183] J.C.P. Broekhoff and J.H.D. Boer, "Studies on pore systems in catalysts : IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores A. Fundamental equations," *Journal of Catalysis*, vol. 9, 1967, pp. 8–14.
 - [184] F. Nart and W. Vielstich, "Normalization of porous active surfaces," *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 2: Electrocatalysis*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 302–315.
 - [185] F. Maillard, E.R. Savinova, and U. Stimming, "CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, 2007, pp. 221–232.
 - [186] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauf, and U. Stimming, "Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt

- nanoparticles in CO monolayer oxidation,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, 2005, pp. 385–393.
- [187] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, and U. Stimming, “Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility,” *Faraday Discussions*, vol. 125, 2004, pp. 357–377.
- [188] S. Gilman, “A study of the adsorption of carbon monoxide and oxygen on platinum. Significance of the "polarization curve",” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, 1962, pp. 2657–2664.
- [189] A. Chaparro, A. Martín, M. Folgado, B. Gallardo, and L. Daza, “Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, pp. 4838–4846.
- [190] H. Kim, W. Kim, T. Park, H. Park, and D.J. Suh, “Highly dispersed platinum-carbon aerogel catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Carbon*, vol. 46, 2008, pp. 1393–1400.
- [191] S. Trasatti and O. Petrii, “Real surface area measurements in electrochemistry,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 327, 1992, pp. 353–376.
- [192] C.A. Angelucci, F.C. Nart, E. Herrero, and J.M. Feliu, “Anion re-adsorption and displacement at platinum single crystal electrodes in CO-containing solutions,” *Electrochemistry Communications*, vol. 9, 2007, pp. 1113–1119.
- [193] A.J. Bard and L.R. Faulkner, “Methods involving forced convection - Hydrodynamics methods,” *Electrochemical methods. Fundamentals and applications.*, New York: Wiley, 1980, p. 291.
- [194] O. Antoine, Y. Bultel, and R. Durand, “Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, 2001, pp. 85–94.
- [195] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, and J. Zhang, “AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, 2007, pp. 4365–4380.
- [196] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, and H. Schichlein, “Electrochemical impedance spectroscopy,” *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. Volume 2: Electrocatalysis*, Chichester: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons Inc, 2003, pp. 220–235.
- [197] K. Cooper and M. Smith, “Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement,” *Journal of Power Sources*, vol. 160, 2006, pp. 1088–1095.
- [198] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, and F. Maillard, “The (electro)catalyst|membrane interface in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Similarities and differences with non-electrochemical Catalytic Membrane Reactors,” *Catalysis Today*, vol. 156, 2010, pp. 76–86.
- [199] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, and E. Lust, “Optimized Structure of Nanoporous Carbon-Based Double-Layer Capacitors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, 2005, p. E24.
- [200] G.C. Ruben, R.W. Pekala, T.M. Tillotson, and L.W. Hrubesh, “Imaging aerogels at the molecular-level,” *Journal of Materials Science*, vol. 27, 1992, pp. 4341–4349.
- [201] *Platinum and Platinum Ruthenium Alloy/Carbon Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEFC)*, 2010.
- [202] Y. Takasu, N. Ohashi, X.G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, and K. Yahikozawa, “Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen,” *Electrochimica Acta*, vol. 41, 1996, pp. 2595–2600.
- [203] K. Kinoshita, “Oxygen Electrochemistry,” *Electrochemical oxygen technology*, New

- York: Wiley-Interscience, 1992, pp. 19–112.
- [204] D. Thompsett, “Pt alloys as oxygen reduction catalysts,” *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger, Eds., Chichester: Wiley, 2003, p. 467.
 - [205] W.A. Spieker and J.R. Regalbuto, “A fundamental model of platinum impregnation onto alumina,” *Chemical Engineering Science*, vol. 56, 2001, pp. 3491–3504.
 - [206] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C.S.D. Lecea, H. Yamashita, and M. Anpo, “Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor,” *Carbon*, vol. 33, 1995, pp. 3–13.
 - [207] F. Maillard, S. Pronkin, and E.R. Savinova, “Influence of size on the electrocatalytic activities of supported metal nanoparticles in fuel cell-related reactions,” *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, New York: W. Vielstich, H. A. Gasteiger et H. Yokokawa, 2009, p. 91.
 - [208] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, and E. Chainet, “Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths,” *Aerogels 7. Proceedings of the 7th International Symposium on Aerogels*, vol. 350, 2004, pp. 88–96.
 - [209] N. Job, F. Maillard, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J. Pirard, and M. Chatenet, “Caractérisation électrochimique de catalyseurs Pt/xérogel de carbone et Pt/aérogel de carbone,” Chambon sur Lac, France: GFEC 2008, Journées scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, 2008.
 - [210] T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, and R.J. Behm, “The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 508, 2001, pp. 41–47.
 - [211] D. Strmcnik, M. Gaberscek, S. Hocevar, and J. Jamnik, “The effect of halide ion impurities and Nafion on electrooxidation of CO on platinum,” *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005, pp. 1759–1763.
 - [212] J. Marie, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, and P. Achard, “Platinum supported on resorcinol–formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, 2007, pp. 147–153.
 - [213] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, and F. Maillard, “Comparing the thin-film rotating disk electrode and the ultramicroelectrode with cavity techniques to study carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, 2007, pp. 111–120.
 - [214] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, and P. Ozil, “Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects,” *Electrochimica Acta*, vol. 43, Août. 1998, pp. 3681–3691.
 - [215] P. Aldebert, G. Gebel, B. Loppinet, and N. Nakamura, “Polyelectrolyte effect in perfluorosulfonated ionomer solutions,” *Polymer*, vol. 36, 1995, pp. 431–434.
 - [216] B. Loppinet, G. Gebel, and C.E. Williams, “Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, 1997, pp. 1884–1892.
 - [217] L. Rubatat, G. Gebel, and O. Diat, “Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions,” *Macromolecules*, vol. 37, 2004, pp. 7772–7783.
 - [218] V.I. Basura, P.D. Beattie, and S. Holdcroft, “Solid-state electrochemical oxygen reduction at Pt vertical bar Nafion (R) 117 and Pt vertical bar BAM3G (TM) 407 interfaces,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 458, 1998, pp. 1–5.
 - [219] K.C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark, and H.A. Gasteiger, “Cathode catalyst

- utilization for the ORR in a PEMFC - Analytical model and experimental validation,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, 2007, pp. B279–B287.
- [220] Z. Qi and A. Kaufman, “Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 113, 2003, pp. 37–43.
- [221] G. Sasikumar, J.W. Ihm, and H. Ryu, “Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading,” *Journal of Power Sources*, vol. 132, 2004, pp. 11–17.
- [222] A. Smirnova, X. Dong, H. Hara, and N. Sammes, “New Generation of Catalyst Layers for PEMFCs Based on Carbon Aerogel Supported Pt Catalyst (CASPC),” *Fuel Cell Technology*, N. Sammes, Ed., London: Springer, 2006, pp. 237–251.
- [223] G.C. Li and P.G. Pickup, “Ionic conductivity of PEMFC electrodes - Effect of Nafion loading,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, 2003, pp. C745–C752.
- [224] A.P. Saab, F.H. Garzon, and T.A. Zawosinski, “The effects of processing conditions and chemical composition on electronic and ionic resistivities of fuel cell electrode composites,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, 2003, pp. A214–A218.
- [225] J.M. Song, S.Y. Cha, and W.M. Lee, “Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method,” *Journal of Power Sources*, vol. 94, 2001, pp. 78–84.
- [226] Z. Poltarzewski, P. Staiti, V. Alderucci, W. Wieczorek, and N. Giordano, “Nafion Distribution in Gas Diffusion Electrodes for Solid-Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell Applications,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, 1992, pp. 761–765.
- [227] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, and A. Mazza, “A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 178, 2008, pp. 103–117.
- [228] W. Dai, H. Wang, X. Yuan, J.J. Martin, D. Yang, J. Qiao, and J. Ma, “A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, pp. 9461–9478.
- [229] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides, “A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization,” *Journal of Power Sources*, vol. 183, 2008, pp. 260–274.
- [230] W. He, G. Lin, and T.V. Nguyen, “Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells,” *AIChE Journal*, vol. 49, 2003, pp. 3221–3228.
- [231] A. Mughal and X. Li, “Experimental diagnostics of PEM fuel cells,” *International Journal of Environmental Studies*, vol. 63, 2006, pp. 377–389.
- [232] K. Tüber, D. Pócza, and C. Hebling, “Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 124, 2003, pp. 403–414.
- [233] C.R. Buie, J.D. Posner, T. Fabian, S. Cha, D. Kim, F.B. Prinz, J.K. Eaton, and J.G. Santiago, “Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping,” *Journal of Power Sources*, vol. 161, 2006, pp. 191–202.
- [234] X. Li, I. Sabir, and J. Park, “A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal,” *Journal of Power Sources*, vol. 163, 2007, pp. 933–942.
- [235] J. Soler, E. Hontañón, and L. Daza, “Electrode permeability and flow-field configuration: influence on the performance of a PEMFC,” *Journal of Power Sources*, vol. 118, 2003, pp. 172–178.
- [236] M. Eikerling, “Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, 2006, pp. E58–E70.
- [237] J. Liu and M. Eikerling, “Model of cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells: The role of porous structure and water accumulation,” *Electrochimica Acta*, vol.

- 53, 2008, pp. 4435–4446.
- [238] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, “Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-Loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, 1995, pp. 4143–4149.
- [239] E. Antolini, “Recent Developments in Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, 2004, pp. 563–576.
- [240] X. Cheng, B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao, and J. Yu, “Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 79, 1999, pp. 75–81.
- [241] Z.Q. Tian, X.L. Wang, H.M. Zhang, B.L. Yi, and S.P. Jiang, “Microwave-assisted synthesis of PTFE/C nanocomposite for polymer electrolyte fuel cells,” *Electrochemistry Communications*, vol. 8, 2006, pp. 1158–1162.
- [242] T.V. Nguyen, D. Natarajan, and R. Jain, “Optimized Catalyst Layer Structure for PEM Fuel Cells,” *ECS Transactions*, vol. 1, 2006, pp. 501–508.
- [243] A. Li, M. Han, S.H. Chan, and N. Nguyen, “Effects of hydrophobicity of the cathode catalyst layer on the performance of a PEM fuel cell,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, 2010, pp. 2706–2711.
- [244] Dupont, *Product information - Nafion PFSA Polymer Dispersions. DE 520/521, DE 1020/1021, DE 2020/2021.*, 2010.
- [245] K.A. Mauritz and R.B. Moore, “State of Understanding of Nafion,” *Chemical Reviews*, vol. 104, 2004, pp. 4535–4586.
- [246] S. Ma, Q. Chen, F.H. Jørgensen, P.C. Stein, and E.M. Skou, “¹⁹F NMR studies of Nafion(TM) ionomer adsorption on PEMFC catalysts and supporting carbons,” *Solid State Ionics*, vol. 178, 2007, pp. 1568–1575.
- [247] J. Xie, F. Garzon, T. Zawodzinski, and W. Smith, “Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, 2004, pp. A1084–A1093.
- [248] G. Lin and T.V. Nguyen, “Effect of Thickness and Hydrophobic Polymer Content of the Gas Diffusion Layer on Electrode Flooding Level in a PEMFC,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, 2005, pp. A1942–A1948.
- [249] N. Marković, H. Gasteiger, and P.R. Jr, “Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: Rotating ring diskPt(hkl) studies,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, 1996, pp. 6715–6721.
- [250] A. Stoyanova, V. Naidenov, K. Petrov, I. Nikolov, T. Vitanov, and E. Budevski, “Effect of preparation conditions on the structure and catalytic activity of carbon-supported platinum for the electrooxidation of methanol,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, 1999, pp. 1197–1203.
- [251] E. Antolini, F. Cardellini, E. Giacometti, and G. Squadrito, “Study on the formation of Pt/C catalysts by non-oxidized active carbon support and a sulfur-based reducing agent,” *Journal of Materials Science*, vol. 37, 2002, pp. 133–139.
- [252] S. Lambert, N. Job, L. D'Souza, M.F.R. Pereira, R. Pirard, B. Heinrichs, J.L. Figueiredo, J. Pirard, and J.R. Regalbuto, “Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method,” *Journal of Catalysis*, vol. 261, 2009, pp. 23–33.
- [253] J. Rooke, C. Matos, M. Chatenet, R. Sescousse, T. Budtova, S. Berthon-Fabry, R. Mosdale, and F. Maillard, “Elaboration and Characterizations of Platinum Nanoparticles Supported on Cellulose-Based Carbon Aerogel,” *ECS Transactions*, vol. 33, 2010, pp. 447–459.
- [254] J.R. Regalbuto, “A scientific method to prepare supported metal catalysts,” *Surface and*

- nanomolecular catalysis*, New York: CRC Press, 2006, pp. 161–194.
- [255] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, J.R. Regalbuto, and J. Pirard, “Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method,” *Catalysis Today*, vol. 150, 2010, pp. 119–127.
- [256] T. Abe, E. Suzuki, K. Nagoshi, K. Miyashita, and M. Kaneko, “Electron Source in Photoinduced Hydrogen Production on Pt-supported TiO₂ Particles,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, 1999, pp. 1119–1123.
- [257] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, and M. Haruta, “Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au—TiO₂ and Pt—TiO₂,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 89, 1995, pp. 177–189.
- [258] K. Nishijima, T. Kamai, N. Murakami, T. Tsubota, and T. Ohno, “Photocatalytic hydrogen or oxygen evolution from water over S- or N-doped TiO₂ under visible light,” *International Journal of Photoenergy*, 2008.
- [259] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, and Y. Li, “Synthesis of Titania-Supported Platinum Catalyst: The Effect of pH on Morphology Control and Valence State during Photodeposition,” *Langmuir*, vol. 20, 2004, pp. 9329–9334.
- [260] K. Kinoshita, “Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, 1990, pp. 845–848.
- [261] Y. Sun, L. Zhuang, J. Lu, X. Hong, and P. Liu, “Collapse in Crystalline Structure and Decline in Catalytic Activity of Pt Nanoparticles on Reducing Particle Size to 1 nm,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, 2007, pp. 15465–15467.
- [262] C.R. Henry, “Morphology of supported nanoparticles,” *Progress in Surface Science*, vol. 80, 2005, pp. 92–116.
- [263] N. Job, F. Maillard, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J. Pirard, and M. Chatenet, “Electrochemical characterization of Pt/carbon xerogel and Pt/carbon aerogel catalysts: first insights into the influence of the carbon texture on the Pt nanoparticle morphology and catalytic activity,” *Journal of Materials Science*, vol. 44, 2009, pp. 6591–6600.
- [264] G. Jerkiewicz, “Hydrogen sorption AT/IN electrodes,” *Progress in Surface Science*, vol. 57, 1998, pp. 137–186.
- [265] M. Teliska, W.E. O’Grady, and D.E. Ramaker, “Determination of H Adsorption Sites on Pt/C Electrodes in HClO₄ from Pt L23 X-ray Absorption Spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, 2004, pp. 2333–2344.
- [266] A.A. Holscher and W.M.H. Sachtler, “Chemisorption and surface corrosion in the tungsten + carbon monoxide system, as studied by field emission and field ion microscopy,” *Discussions of the Faraday Society*, vol. 41, 1966, pp. 29–42.
- [267] B. Andreatus, F. Maillard, J. Kocylo, E.R. Savinova, and M. Eikerling, “Kinetic Modeling of COad Monolayer Oxidation on Carbon-Supported Platinum Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, 2006, pp. 21028–21040.
- [268] N.M. Markovic and P.N. Ross, “Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts,” *Surface Science Reports*, vol. 45, 2002, pp. 117–229.
- [269] T.M. Arruda, B. Shyam, J.M. Ziegelbauer, S. Mukerjee, and D.E. Ramaker, “Investigation into the Competitive and Site-Specific Nature of Anion Adsorption on Pt Using In Situ X-ray Absorption Spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, 2008, pp. 18087–18097.
- [270] V. Stamenkovic, N.M. Markovic, and P.N. Ross, “Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and

- Pt(100) in solutions containing chloride ions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, 2001, pp. 44–51.
- [271] H.S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, and G. Razumney, “Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 69, 1976, pp. 195–201.
- [272] C.R. Henry, “Surface studies of supported model catalysts,” *Surface Science Reports*, vol. 31, 1998, pp. 231–325.
- [273] *EC JRC IE - Fuel Cell Testing and Standardisation*, 2010.
- [274] M.J. Heneka and E. Ivers-Tiffée, “Accelerated Life Tests for Fuel Cells,” *ECS Transactions*, Los Angeles, California: 2006, pp. 377–384.
- [275] M. Hicks, D. Pierpont, P. Turner, and T. Watschke, “Accelerated Testing and Lifetime Modeling for the Development of Durable Fuel Cell MEAs,” *ECS Transactions*, 2006, pp. 229–237.
- [276] S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, and J. Zhang, “A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, pp. 388–404.
- [277] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, and T.D. Jarvi, “A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, 2005, p. A273.
- [278] M.F. Mathias, R. Makharia, H.A. Gasteiger, J.J. Conley, T.J. Fuller, C.J. Gittleman, S.S. Kocha, D.P. Miller, C.K. Mittelsteadt, T. Xie, S.G. Yan, and P.T. Yu, “Two fuel cell cars in every garage?,” *The Electrochemical Society Interface*, vol. 14, 2005, pp. 24–35.
- [279] *DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells*, U.S. Department Of Energy, 2007.
- [280] K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, and T.D. Jarvi, “Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, 2004, pp. E125–E132.
- [281] K. Kinoshita, *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*, New York: Wiley, 1988.
- [282] J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, and Y. Gao, “Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst,” *Journal of Power Sources*, vol. 171, 2007, pp. 331–339.
- [283] Z. Wang, P. Zuo, Y. Chu, Y. Shao, and G. Yin, “Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, pp. 4387–4394.
- [284] Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, and Y. Gao, “Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, 2006, pp. 5853–5857.
- [285] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, and P. Shi, “Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, 2006, pp. A1093–A1097.
- [286] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott, “Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells,” *Fuel Cells*, vol. 5, 2005, pp. 302–308.
- [287] C. He, S. Desai, G. Brown, and S. Bollepalli, “PEM fuel cell catalysts: Cost, performance, and durability,” *Electrochemical Society Interface*, vol. 14, 2005, pp. 41–44.
- [288] Z.Y. Liu, B.K. Brady, R.N. Carter, B. Litteer, M. Budinski, J.K. Hyun, and D.A. Muller, “Characterization of Carbon Corrosion-Induced Structural Damage of PEM

- Fuel Cell Cathode Electrodes Caused by Local Fuel Starvation,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, 2008, pp. B979–B984.
- [289] B. Avasarala, R. Moore, and P. Haldar, “Surface oxidation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, 2010, pp. 4765–4771.
- [290] K.L. More, K. Perry, and M. Chi, “Carbon Support Structural Degradation Observed in Aged PEM Fuel Cells,” *218th ECS meeting*, Las Vegas: 2010.
- [291] D.A. Stevens, M.T. Hicks, G.M. Haugen, and J.R. Dahn, “Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, 2005, pp. A2309–A2315.
- [292] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten, “Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 176, 2008, pp. 444–451.
- [293] H. Jin, H. Zhang, Y. Ma, T. Xu, H. Zhong, and M. Wang, “Stable support based on highly graphitic carbon xerogel for proton exchange membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, pp. 6323–6328.

Elaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques cathodiques de piles à combustible PEM à partir d'aérogels de carbone

RESUME : Le développement de nouveaux convertisseurs énergétiques non polluants et non dépendants des énergies fossiles est un enjeu environnemental, économique et politique crucial auquel les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) pourraient répondre. La démocratisation de ces systèmes passe par l'amélioration de leurs performances, la réduction de leur coût lié essentiellement à l'utilisation de platine et par l'augmentation de leur durée de vie. Ce travail vise à améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu et à apporter une solution aux différents verrous technologiques en utilisant des matériaux modèles tels que les aérogels de carbone comme support de catalyseur dans les couches catalytiques cathodiques de piles à combustible PEM.

Pour répondre à ces objectifs, l'impact de la texture du support carboné sur les performances électrochimiques en Assemblage Membrane Electrodes (AME) a été étudié. Puis nous avons analysé l'influence de la composition de la couche catalytique cathodique sur les performances, comparé différentes méthodes de dépôt de platine et enfin étudié le vieillissement des aérogels de carbone en AME sur banc monocellule.

Ces études ont montré l'influence de l'architecture du support carboné sur les performances, l'impact positif de l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique cathodique ainsi que l'intérêt de valider le protocole de dépôt de platine en fonction des performances au temps $t=0$ et au cours du vieillissement. Enfin, l'étude de la tenue au vieillissement des aérogels de carbone a montré que des progrès restaient à faire dans ce domaine.

Mots clés : aérogel de carbone, pile à combustible PEM, couche catalytique cathodique, PTFE, dépôt de platine, vieillissement

Elaboration, characterization and optimization of PEM fuel cells cathode catalytic layers based on carbon aerogels

ABSTRACT: Developing new non-polluting and fossil fuel free energy converters is a big environmental, economical and political challenge that Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells could fulfil. Such systems could be widely distributed thanks to performance improvement, cost reduction (by reducing platinum quantity used) and durability increase. This thesis aims at (i) providing an answer to these problems and at (ii) enabling to study mechanisms taking place in Membrane Electrode Assembly (MEA) by using model materials like carbon aerogels as cathode catalyst supports in PEMFC.

To answer to these objectives, we studied the impact of the carbon support morphology on electrochemical performances in MEA. Then, we studied the impact of the cathode catalytic layer composition on performances, we compared various platinum deposit methods and finally we studied carbon aerogel ageing in MEA tested on a single cell bench.

These studies showed the influence of the carbon support architecture on performances, the positive impact of PTFE use in the cathode catalytic layer and also that the choice of the platinum deposit protocol should be established depending on performance at $t=0$ and during ageing tests. Finally, the carbon aerogel ageing study highlighted the progress remaining to do in term of durability.

Keywords : carbon aerogel, PEM fuel cell, cathode catalytic layer, PTFE, platinum deposit, ageing