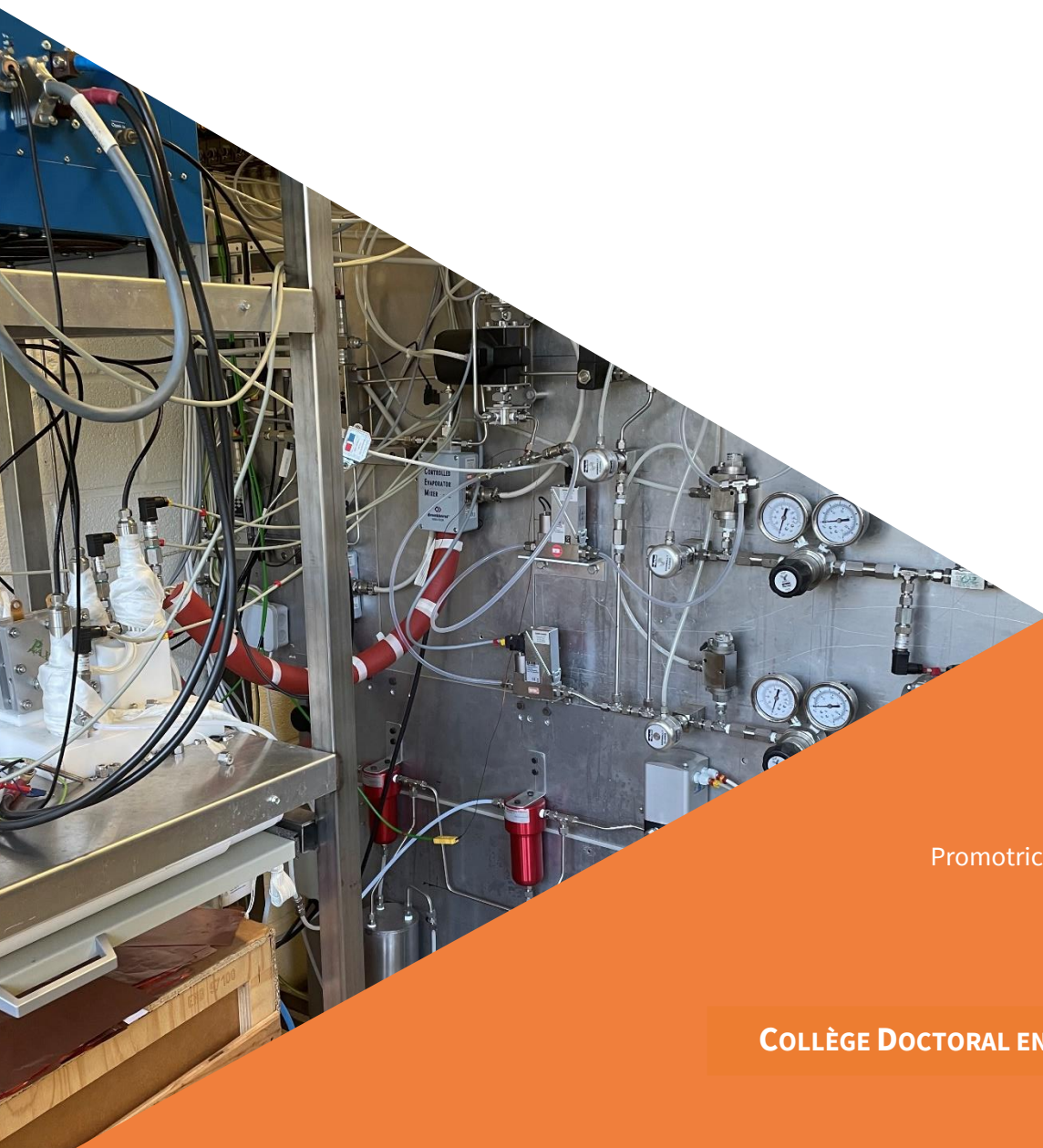


Mise au point de méthodes d'étude de catalyseurs supportés sur carbones nanostructurés pour piles à combustible à membrane échangeuse de protons

Une thèse présentée dans le respect partiel des exigences pour l'obtention du diplôme de docteur en philosophie (Phd) en sciences de l'ingénieur

Par

Fabien DESCHAMPS



Promotrice:

Nathalie Job

COLLÈGE DOCTORAL EN CHEMICAL ENGINEERING

MARS 2022

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au département de Chemical Engineering de l'université de Liège dans le groupe Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry (NCE). Je tiens tout d'abord à remercier le Prof. Nathalie Job et le Prof. Jean-Paul Pirard pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis de démarrer cette thèse sur les fonds du laboratoire de manière à pouvoir présenter ce projet au Fonds National de la Recherche Scientifique (FRS-FNRS). Je remercie également le FRS-FNRS pour le financement de cette thèse via une bourse FRIA.

Je remercie ma promotrice, le Prof. Nathalie Job, pour son encadrement et son soutien tout au long de cette thèse. Je remercie également les membres de mon comité de thèse, le Dr. Alexandre Léonard et le Prof. Dominique Toye. Plus précisément, je remercie le Dr. Alexandre Léonard pour son encadrement et son aide lors de la rédaction. Je remercie également le Prof. Dominique Toye pour son intérêt et ses idées lors de réunions de suivi, et ce, malgré que le sujet ne se soit finalement pas porté sur certaines thématiques liées à son domaine de recherche.

Je tiens également à remercier le Prof. Marian Chatenet de Grenoble-INP, le Prof. Gaël Maranzana de l'Université de Lorraine, le Prof. Thomas Doneux de l'Université Libre de Bruxelles, le Prof. Grégoire Léonard de l'Université de Liège, le Prof. Dominique Toye de l'Université de Liège et le Prof. Nathalie Job d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je tiens à remercier le Dr. Julien Mahy pour son aide et son soutien lors de la réaction de la thèse. Je tiens également à remercier Dr. Carlos Páez pour sa bonne humeur et sa bienveillance lors des expériences les plus mémorables que l'on a réalisé lors de la mise au point du robot spray. Je remercie aussi Mr. Giuseppe Caldarella pour son aide dès que j'en avais besoin, que ce soit pour des discussions au sujet de la thèse ou pour tout le matériel dont j'avais besoin. Je remercie aussi Mr. Jérémy Geens pour son aide au quotidien dans le laboratoire. Je remercie également le Prof. Benoit Scheid et le Dr. Adrien Dewandre de l'Université Libre de Bruxelles pour leur aide sur la microscopie 3D.

Je remercie tous les personnes du département et plus particulièrement le Dr. Marie-Laure Piedbœuf, le Dr. Anne De Lamotte, le Dr. Géraldine Léonard, le Dr. Julien Mahy, le Dr. Carlos Páez et le Dr. Pierre-Yves Olu pour leur soutien et leur bonne humeur. Pour finir, je remercie également ma famille pour leur soutien indéfectible tout au long de la thèse.

Résumé

L'objectif global de cette thèse est de mettre au point des méthodes permettant l'étude de nouveaux supports de catalyseurs pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, ou PEMFC). Les travaux se sont focalisés sur la mise au point de méthodes génériques de fabrication d'assemblage et de caractérisation, applicables à différents types de supports de catalyseurs. Ces méthodes seront appliquées à des supports classiques (noirs de carbone), mais également sur un support nanostructuré alternatif (xérogel de carbone). Cette thèse est divisée en cinq chapitres.

Le **premier chapitre** est tout d'abord consacré à (i) la synthèse de xérogels de carbone, (ii) leur broyage en particules micrométriques et (iii) au dépôt des nanoparticules de platine dans la porosité du support carboné. La deuxième partie porte sur l'étude de l'activité de ces catalyseurs en milieu électrolyte aqueux sur électrode à disque tournant. En effet, la caractérisation des catalyseurs en électrolyte liquide est généralement prérequis à leur mise en forme dans une électrode réelle : ces techniques de caractérisation permettent notamment de déterminer l'activité intrinsèque du catalyseur. L'étude présentée se focalise essentiellement sur la détermination des conditions dans lesquelles les catalyseurs supportés sur xérogel de carbone peuvent être étudiés en configuration de type électrode à disque tournant. En effet, la taille élevée des particules poreuses des xérogels de carbone entraînent des limitations diffusionnelles plus élevées que dans le cas de couches plus fines à base de noir de carbone. Le chapitre attire l'attention sur les difficultés et erreurs de mesure possibles, et se termine par des recommandations en termes de conditions de caractérisation.

Le **deuxième chapitre** porte sur la mise au point de dépôts de couches catalytiques pour PEMFC par spray et bar coater. Des dépôts ont été réalisés en utilisant du noir de carbone et du xérogel de carbone afin de déterminer la technique la plus adéquate à l'étude de différents types de support de catalyseur. Les dépôts ont été caractérisés par profilométrie et microscopie 3D afin de comparer l'homogénéité des dépôts. L'étape de pressage à chaud des couches de l'EME (électrode/membrane/électrode), des couches de diffusion et des joints est également étudiée. L'étude de la répartition de la pression durant le pressage ainsi que durant le serrage en cellule clôturent le chapitre.

Le **troisième chapitre** porte sur le développement d'un banc de caractérisation de pile à combustible PEMFC, depuis sa conception jusqu'à la réalisation de l'installation. Les domaines de fonctionnement possibles d'une pile à combustible de 25 cm² ont été évalués afin de dimensionner au mieux le banc pour des caractérisations dans des conditions variées et pour des mesures de longues durées.

Le **quatrième chapitre** concerne la mise au point d'un système de mesure de la résistivité ionique et électrique de couches catalytiques. Il a été validé sur des couches classiques à base de noir de carbone. Une modélisation du système a permis de mieux comprendre et de confronter les données expérimentales. Après validation sur des couches à base de noir de carbone, le dispositif de mesure a été appliqué à des couches à base de xérogels de carbone.

Le **cinquième chapitre** porte sur la réalisation de caractérisations préliminaires de piles fabriquées à base de catalyseur commercial et de xérogel de carbone afin d'obtenir une première idée des performances obtenues à partir des techniques de mise en forme utilisées dans les chapitres précédents. Ces caractérisations permettent également d'éprouver les méthodes de caractérisations en PEMFC sur deux types de supports très différents afin de mettre au point des protocoles de caractérisations de support de catalyseur plus efficaces et flexibles.

Abstract

The aim of the work is to develop the necessary methods to study the catalytic layers used in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). These layers are prepared from catalysts deposited on new nanostructured supports. This work focuses on the development of generic methods of manufacturing, assembly and characterization which will be applicable to different types of catalysts. These methods are then applied to conventional catalyst supports (*e.g.*, carbon blacks), but also to alternative catalyst supports (*e.g.*, carbon xerogel).

The **first chapter** covers firstly (i) the synthesis of carbon xerogels, (ii) their grinding into micrometric particles and (iii) the deposition of platinum nanoparticles in the porosity of the carbon support. The second part deals with the study of the activity of these catalysts in an aqueous electrolyte medium on a rotating disc electrode. Indeed, the characterization of catalysts in liquid electrolyte is a prerequisite for their shaping in a real electrode. Characterization techniques allow to determine the intrinsic activity of the catalyst. Furthermore, the presented study focuses on determining the conditions under which catalysts supported on carbon xerogel can be studied in a rotating disc electrode configuration. Large size of the porous particles of carbon xerogels leads to higher diffusion limitations compared to thinner layers based on carbon black. The chapter draws attention to possible measurement difficulties and errors, and ends with recommendations in terms of characterization conditions.

The **second chapter** deals with the development of catalytic layer deposits for PEMFC by spray and bar coater. Deposits have been made using carbon black and carbon xerogel to determine the most suitable technique to study different types of catalyst supports. The deposits are characterized by profilometry and 3D microscopy to compare the homogeneity of the deposits. The step of hot pressing the layers of the EME (electrode/membrane/electrode), diffusion layers and joints is also studied. In this chapter, the pressure distribution during pressing as well as the clamping in the cell are also investigated.

The **third chapter** deals with the development of a PEMFC fuel cell characterization bench, from its design to completion of the installation. The possible operating ranges of a 25 cm² fuel cell are evaluated to size the bench for characterization under various conditions and for long-term measurements.

The **fourth chapter** concerns the development of a system for measuring the ionic and electrical resistivity of catalytic layers. It has been validated on conventional coatings made using carbon black. Modeling of the system allows to compare simulated values with the experimental data. After validation on layers made from carbon black, the measuring device is applied to layers from carbon xerogels.

The **fifth chapter** deals with the realization of preliminary characterizations of cells manufactured from commercial catalyst and carbon xerogel to provide a first evaluation of the performances obtained from the forming techniques used in the previous chapters. These characterizations also allow testing of classical PEMFC characterization methods on two very different types of supports to develop more efficient and flexible catalyst support characterization protocols.

Table des matières

Remerciements	2
Résumé	3
Abstract	4
0. Introduction	10
0.1 Contexte	10
0.2 Fonctionnement d'une pile de type PEMFC.....	10
0.3 Composants d'une PEMFC.....	11
0.4 Répartition des coûts d'une PEMFC	14
0.5 Diminution des quantités de platine dans les électrodes	15
0.6 Xérogels de carbone	16
0.7 Objectifs de la thèse	17
0.8 Plan de la thèse	17
Références	18
1. Synthèse de catalyseurs supportés sur carbone nanostructuré	20
1.1 Introduction.....	20
1.1.1 Etat de l'art	20
1.1.2 Objectifs.....	27
1.2 Synthèse et broyage des xérogels de carbone	28
1.2.1 Synthèse des xérogels de carbone	28
1.2.1.1 Protocoles expérimentaux	28
1.2.1.2 Résultats	30
1.2.1.3 Conclusions.....	33
1.2.2 Broyage en voie liquide	33
1.2.2.1 Protocoles expérimentaux	35
1.2.2.2 Résultats	36
1.2.2.3 Conclusions.....	46
1.2.3 Broyage en voie sèche	47
1.2.3.1 Protocoles expérimentaux	47
1.2.3.2 Résultats	48
1.2.3.3 Conclusions.....	51
1.3 Dépôt de platine et caractérisation en électrode à disque tournant.....	52

1.3.1 Dépôt de platine par Strong Electrostatic Adsorption (SEA).....	52
1.3.1.1 Protocoles expérimentaux	53
1.3.1.2 Résultats	54
1.3.1.3 Conclusions.....	59
1.3.2 Influence de la quantité de catalyseur commercial déposée sur les mesures en Electrode à Disque Tournant (EDT)	60
1.3.2.1 Protocoles expérimentaux	61
1.3.2.2 Résultats	63
1.3.2.3 Conclusions.....	74
1.3.3 Caractérisation d'un catalyseur de platine supporté sur xérogel de carbone en EDT.....	75
1.3.3.1 Protocoles expérimentaux	75
1.3.3.2 Résultats	76
1.3.3.3 Conclusions.....	82
1.4 Conclusions.....	83
Références.....	84
2. Fabrication d'assemblages membrane-électrodes	91
2.1 Introduction.....	91
2.1.1 Etat de l'art	91
2.1.2 Objectifs.....	94
2.2 Dépôts de couches catalytiques	95
2.2.1 Mise au point des techniques de dépôts	95
2.2.1.1 Protocoles expérimentaux	95
2.2.1.2 Résultats	101
2.2.1.3 Conclusions.....	110
2.2.2 Dépôts de différents types de couches catalytiques par spray.....	112
2.2.2.1 Protocoles expérimentaux	112
2.2.2.2 Résultats	113
2.2.2.3 Conclusions.....	118
2.2.3 Microscopie à balayage laser 3D et comparaison avec les mesures de profilométrie par contact.....	118
2.2.3.1 Protocoles expérimentaux	118
2.2.3.2 Résultats	119
2.2.3.3 Conclusions.....	126
2.3 Pressage à chaud et mise en cellule de l'assemblage	127
2.3.1 Répartition de la force appliquée lors du pressage et du montage en cellule.....	127

2.3.1.1 Protocoles expérimentaux	127
2.3.1.2 Résultats	132
2.3.1.3 Conclusions.....	134
2.3.2 Influence de la force de pressage sur les performances en PEMFC.....	134
2.3.2.1 Protocoles expérimentaux	135
2.3.2.2 Résultats	136
2.3.2.3 Conclusions.....	138
2.4 Conclusions.....	138
Références	139
3. Conception et montage du banc de caractérisation de pile à combustible de type PEMFC	144
3.1 Introduction.....	144
3.1.1 Etat de l'art	144
3.1.2 Objectifs.....	145
3.2 Banc de caractérisation pour PEMFC	146
3.2.1 Cahier des charges.....	146
3.2.2 Description de l'installation.....	149
3.3 Conclusions.....	165
Références	166
4. Mise au point des mesures de résistivités ioniques et électriques	168
4.1 Introduction.....	168
4.1.1 Etat de l'art	168
4.1.2 Objectifs.....	173
4.2. Mise au point du protocole de mesure de résistivité électrique et ionique	173
4.2.1 Contraintes des dispositifs de mesure	174
4.2.2 Description et mise au point des dispositifs expérimentaux	174
4.2.3 Protocole de mesure et validation des dispositifs expérimentaux	178
4.3 Application du dispositif de mesure à différents types de couches Nafion®/Carbone.....	181
4.3.1 Etude de couches avec différents ratios de Nafion®/carbone XC-72R	181
4.3.1.1 Protocoles expérimentaux	181
4.3.1.2 Résultats	183
4.3.1.3 Conclusions.....	199
4.3.2 Etude de couches à base de xérogel de carbone	200
4.3.2.1 Protocoles expérimentaux	200
4.3.2.2. Résultats	200

4.3.2.3 Conclusions.....	205
4.3.3 Exemple d'application du modèle de transmission de ligne.....	206
4.4 Conclusions.....	209
Références.....	210
5. Caractérisations en pile à combustible	213
5.1 Introduction.....	213
5.1.1 Etat de l'art.....	213
5.1.2 Objectifs.....	223
5.2. Caractérisations préliminaires en PEMFC.....	224
5.2.1 Couches catalytiques cathodiques à base de catalyseur commercial.....	224
5.2.1.1 Protocoles expérimentaux	224
5.2.1.2 Résultats	226
5.2.1.3 Conclusions.....	236
5.2.2 Couches catalytiques cathodiques à base de xérogel de carbone.....	237
5.2.2.1 Protocoles expérimentaux	237
5.2.2.2 Résultats	238
5.2.2.3 Conclusions.....	244
5.3 Protocole de caractérisation de performance	244
5.3.1 Mise au point des caractérisations U-I dynamiques en mode H ₂ /air.....	245
5.3.1.1 Protocoles expérimentaux	245
5.3.1.2 Résultats	246
5.3.2 Procédure de caractérisation complète et reproductibilité.....	252
5.3.2.1 Protocoles expérimentaux	252
5.3.2.2 Résultats	256
5.4 Conclusions.....	258
Références.....	259
Conclusion	264
Annexes	270
A.1.1 Montage à trois électrodes et électrode à disque tournant.....	271
A.1.2 Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote	274
A.1.3 Porosimétrie au mercure	277
A.1.4 Granulométrie à diffraction laser.....	279
A.1.5 Spectrométrie plasma à couplage inductif optique.....	280

A.1.6 CO stripping.....	281
A.1.7 Voltammétrie cyclique sous gaz inerte	283
A .1.8 Voltammétrie cyclique sous O ₂	286
A.1.9 Courant de diffusion-convection en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'EDT.....	288
A.1.10 Profilométrie sur électrode à disque tournant	290
A.1.11 Calcul de coefficient de diffusion effectif dans un milieu à deux niveaux de porosité.....	295
A.2.1 Annexe Spray robotisé	298
A.2.2 Description du programme permettant le parcours du spray.....	311
A.2.3 Influence du flux d'air du spray sur la couche catalytique.....	317
A.2.4 Mise au point des dépôts par spray.....	320
A.2.5 Algorithme de correction de profil du à la forme de la pointe du profilomètre	323
A.2.6 Enduction de couches à base de noir de carbone avec et sans flux d'air	326
A.2.7 Simulation du passage d'une pointe sphérique d'un profilomètre sur les profils réalisés par microscopie 3D	328
A.4.1 Calcul des résistances liées au Nafion et aux pistes de platine dans les modèles complets .	330
A.5.1 Mesure de l'offset en courant de potentiostats	332

0. Introduction

0.1 Contexte

Le changement climatique et la diminution des réserves de combustibles fossiles entraînent la nécessité de trouver de nouvelles sources de production d'énergie pour les réseaux électriques et le transport. Dans ce contexte, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est une voie très prometteuse pour atteindre les objectifs de diminution de la consommation des ressources fossiles. En effet, la production d'électricité par les énergies renouvelables est en forte progression, mais ces sources d'énergies sont généralement intermittentes (éoliennes, panneaux solaires, centrales solaires). Afin d'optimiser grandement l'utilisation de ces énergies lorsque les demandes sont faibles, le stockage de l'énergie est nécessaire. L'électrolyse de l'eau pour former de l'hydrogène est une solution flexible pour convertir l'énergie électrique, difficilement stockable en énergie chimique, facilement stockable [1]. L'hydrogène peut ensuite être utilisé dans différents secteurs de la chimie, ou converti en électricité par une pile à combustible.

Une pile à combustible est un générateur électrochimique capable de convertir directement un combustible, notamment l'hydrogène (mais également d'autres, comme le méthanol ou le méthane) en électricité et en chaleur, tout en rejetant uniquement de l'eau si l'hydrogène est utilisé comme combustible. Le secteur des piles à combustible est en forte progression [2]; ce dernier est notamment poussé par le secteur automobile. Cependant, ce type de générateur électrochimique peut également constituer une solution pour des applications portables (production d'électricité délocalisée pour le camping, voiliers, camping-cars *etc.*), stationnaires (alimentation de maisons individuelles) ou pour d'autres types de transports (bus, trains, *etc.*) [3]. Suivant l'application, la conception des piles peut fortement varier, ce qui permet une très grande latitude dans la taille, et donc dans la puissance délivrée. Les piles à combustibles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du type d'électrolyte et de leur température de fonctionnement. Cependant, la pile à membrane échangeuse de protons (« Proton Exchange Membrane Fuel Cell, ou PEMFC) est actuellement la plus étudiée car elle est la mieux adaptée à beaucoup de secteurs, dont le secteur automobile.

0.2 Fonctionnement d'une pile de type PEMFC

Une PEMFC (« Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») est une pile à combustible composée d'un électrolyte solide permettant la conduction des protons entre les deux électrodes (Figure 0.1). A l'anode, l'hydrogène est oxydé en protons et en électrons (Figure 0.1). Les protons peuvent traverser l'électrolyte, une membrane polymère (généralement du Nafion[®]) conductrice de protons. En revanche, l'électrolyte étant un isolant électrique, les électrons passent par le circuit externe, ce qui permet de produire le courant électrique. A la cathode, les électrons, les protons et l'oxygène de l'air réagissent pour former de l'eau (Figure 0.1). Le flux continu d'air permet d'évacuer l'eau produite.

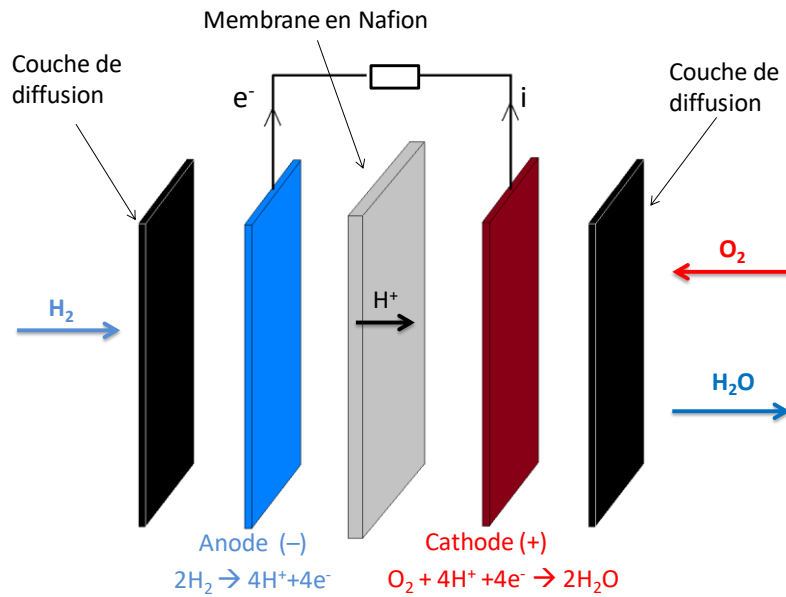


Figure 0.1 : Schéma général de fonctionnement d'une PEMFC.

0.3 Composants d'une PEMFC

- Membrane conductrice protonique

Les fonctions de cette membrane sont (i) de séparer l'hydrogène de l'air, (ii) d'isoler électriquement l'anode de la cathode et (iii) de permettre les protons de passer de l'anode à la cathode. Les types de membranes le plus répandus sont les membranes Nafion® [4]. Ces membranes sont composées d'un polymère fluoré de type PTFE avec des groupements se terminant par des fonctions SO₃⁻ ; ce sont ces groupements qui permettent la conduction des protons (Figure 0.2). La conductivité ionique de ces membranes augmente fortement avec le taux d'humidité de celles-ci. Ce polymère est très stable chimiquement, ce qui conduit à une dégradation très modérée au cours de l'utilisation malgré un environnement agressif. En effet, la température de fonctionnement d'une PEMFC est de l'ordre de 80°C, le milieu est humide, oxydant au niveau de la cathode et réducteur au niveau de l'anode.

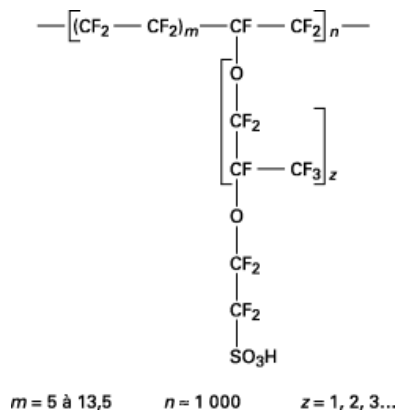


Figure 0.2: Formule chimique du Nafion®.

- Couches catalytiques

L'oxydation de l'hydrogène et, surtout, la réduction de l'oxygène, sont des réactions complexes et donc assez lentes. Elles sont donc catalysées, généralement par des métaux nobles, pour atteindre des vitesses de réaction (et donc des courants) raisonnables. Afin d'accélérer les vitesses des réactions anodique et cathodique, des couches catalytiques (Figure 0.3) sont placées de chaque côté de la membrane en Nafion[®]. Ces couches sont généralement composées de nanoparticules de platine déposées sur des particules de noir de carbone ; ces dernières sont mélangées avec un ionomère conducteur protonique, typiquement un polymère de type Nafion[®] [5], afin d'obtenir une électrode composite. Les nanoparticules de platine, d'environ 3 à 4 nm de diamètre, permettent de catalyser les réactions. Les noirs de carbone utilisés sont composés de nodules de carbone de quelques dizaines de nanomètres de diamètre liés entre eux par des liaisons covalentes fortes, et formant ainsi des agrégats. Ils permettent de conférer à la couche catalytique une porosité suffisante pour garantir l'accès des gaz au platine et l'évacuation de l'eau produite. Ils rendent également la couche catalytique suffisamment conductrice électrique, ce qui permet aux électrons, nécessaires aux réactions électrochimiques, de circuler dans la couche. L'ionomère conducteur protonique, généralement composé de filaments de Nafion[®], permet quant à lui d'acheminer les protons vers les sites catalytiques à travers la couche catalytique.

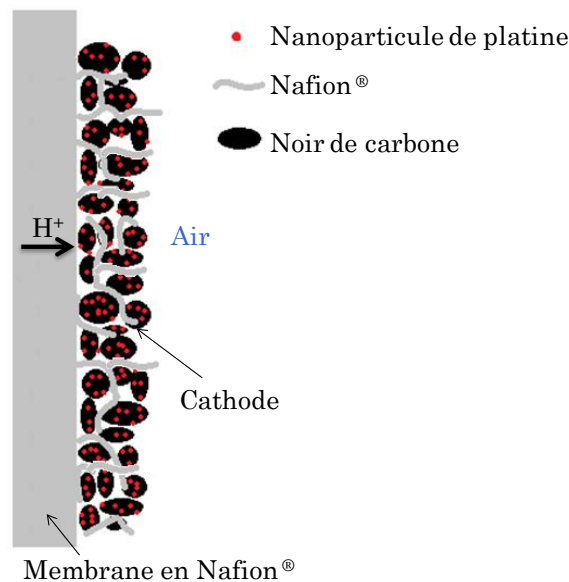


Figure 0.3 : Schéma d'une couche catalytique de PEMFC.

- Couches de diffusion

Les couches de diffusion (« Gas Diffusion Layer », ou GDL) (Figure 0.4), accolées à chacune des couches catalytiques, permettent le transport des réactifs provenant des plaques bipolaires jusqu'aux couches catalytiques. Elles doivent également présenter une résistance électrique de contact faible avec la plaque bipolaire et les couches catalytiques. La résistivité électrique de la couche elle-même doit également être faible. Ces couches de diffusion jouent également un rôle très important dans la conservation de l'humidité dans le cœur de pile et l'évacuation de l'eau produite en surplus. En effet, d'une part, le Nafion[®] nécessite un niveau d'humidité élevé pour conserver une bonne conductivité ionique. D'autre part, l'excès d'eau liquide limite l'accès des réactifs aux sites actifs : dans certains cas, le courant décroît fortement suite à une mauvaise évacuation de l'eau produite (noyage de la pile).

Les GDL sont généralement des matériaux poreux d'environ 100 à 300 μm d'épaisseur [5], préparés à base de carbone sous forme de feutres ou de fibres, tissées ou non. Une couche de carbone microporeux est souvent ajoutée à la face en contact avec la couche catalytique afin d'améliorer la gestion de l'eau dans cette dernière. Les GDL et les couches microporeuses sont souvent imprégnées de PTFE afin d'augmenter leur hydrophobicité et ainsi permettre une meilleure évacuation de l'eau produite.

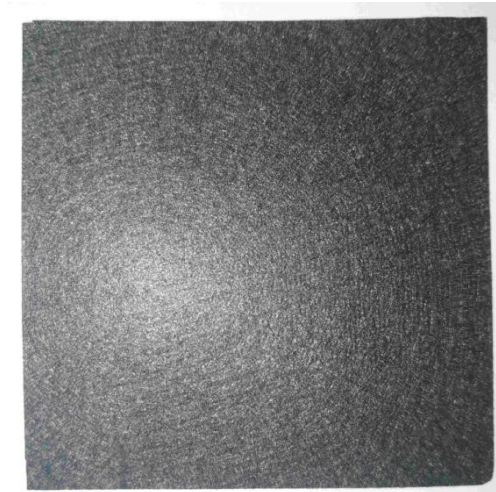


Figure 0.4 : Exemple d'une couche de diffusion pour PEMFC.

- *Plaques bipolaires*

Les plaques bipolaires (Figure 0.5) sont des éléments présentant des canaux ouverts sur chaque face. Ces canaux permettent d'alimenter chaque cœur de pile en gaz (hydrogène et air). La mise en série alternée des plaques bipolaires et des cœurs de piles s'appelle un stack. Cet agencement permet d'augmenter la tension du dispositif proportionnellement au nombre d'éléments. Sans passage de courant, la tension de chaque cellule est d'environ 1 V et est comprise entre 0,5 et 0,8 V lors du fonctionnement. La mise en série de plusieurs dizaines, voire centaines d'éléments permet d'obtenir des tensions de quelques dizaines à quelques centaines de Volts. La plaque bipolaire doit être conductrice électrique pour permettre le passage du courant entre chaque cœur de pile. Ces plaques possèdent généralement un système de canaux internes permettant le refroidissement du stack par un liquide de refroidissement lors de son fonctionnement.

Historiquement, ces plaques bipolaires étaient fabriquées en graphite usiné, car ce matériau présente une excellente résistance à la corrosion, ainsi que des conductivités thermique et électrique élevées. Cependant, sa mise en forme en plaque nécessite un usinage excessivement coûteux, qui requiert par ailleurs des plaques relativement épaisses (plusieurs millimètre); ceci pose des problèmes de compacité et de poids, spécialement dans le cas des applications automobiles. Les plaques actuellement utilisées ou en développement sont généralement en métal (acier inoxydable revêtu ou titane, essentiellement) ou en matériaux composites à base de polymère et de carbone par exemple [6].

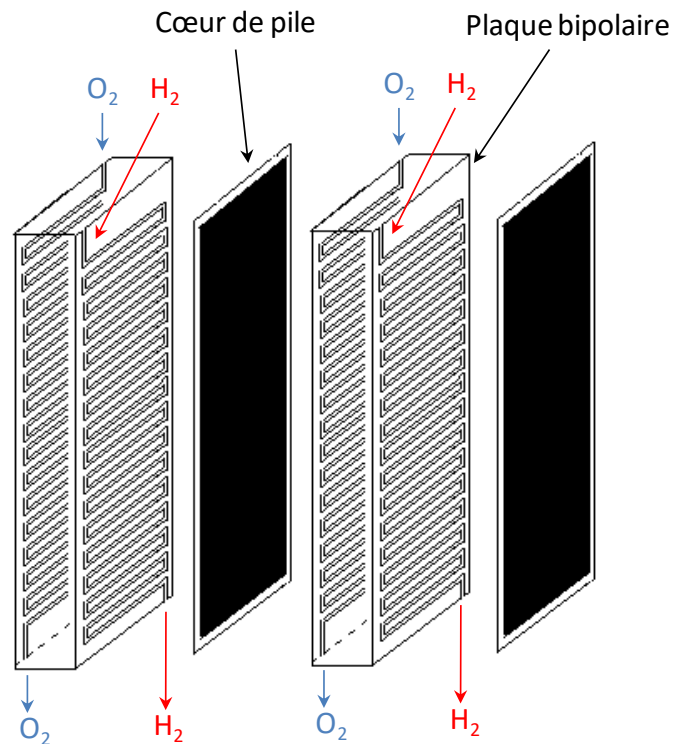


Figure 0.5 : Schéma d'un stack de PEMFC, composé d'une succession de cœurs de piles et de plaques bipolaires en série.

0.4 Répartition des coûts d'une PEMFC

L'industrie des PEMFCs est en constante progression depuis de nombreuses années [2]. Le secteur automobile commercialise des véhicules à hydrogène en série depuis 2010 au Japon et aux États-Unis, avec la Honda Clarity. En 2015, la Toyota Mirai est le premier le véhicule à hydrogène commercialisé dans un nombre élevé de pays. Les coûts de productions sont cependant encore très élevés en comparaison avec les moteurs thermiques (environ 80 k€ pour une Toyota Mirai, dont 35 k€ pour la seule pile à combustible). Ce coût élevé provient en grande partie des faibles volumes de production. Cependant, des améliorations technologiques sont également nécessaires pour atteindre des prix similaires à ceux des moteurs thermiques.

Le département de l'énergie des Etats-Unis (Department Of Energy - DOE) fixe régulièrement des cibles en termes de performances et de coût pour les différents éléments d'un stack correspondant à une application pour un véhicule (80 kW). Ces estimations de coûts sont effectuées sur des projections de vente de 500 000 unités par an, ce qui représente de très grandes extrapolations par rapport aux volumes actuels. En effet, la Toyota Mirai s'est par exemple vendue à environ 2300 exemplaires en 2019 et le Nexa de Hyundai à environ 4500 exemplaires sur la même période. Cependant, ces extrapolations permettent de définir des estimations de coût pour une production de masse.

En 2015, l'estimation de coût dans le cas d'une application d'environ 80 kW était estimée à 17 \$.kW⁻¹ pour le cœur de pile, et à 26 \$.kW⁻¹ pour le stack complet. Le cœur de pile correspond à 65 % du prix

du stack, d'après ces estimations. Ces dernières ont été réalisées en considérant qu'une quantité de platine de $0,16 \text{ g}_{\text{Pt}} \cdot \text{kW}^{-1}$ était nécessaire. Le prix du platine est très élevé et peut varier fortement au cours du temps. En effet, le cours du platine est à environ $37 \text{ \$} \cdot \text{g}^{-1}$ en mars 2022, mais il a atteint $59,4 \text{ \$} \cdot \text{g}^{-1}$ en 2011. Dans ces conditions, le coût du platine correspond à environ 26,8 % du coût du stack pour un cours à $28 \text{ \$} \cdot \text{g}^{-1}$ et à 37 % pour un cours à $59,4 \text{ \$} \cdot \text{g}^{-1}$.

Par ailleurs, une production de masse de véhicules à piles à combustible, en l'état actuel de la technologie, pourrait résulter en une pression extrêmement importante sur le cours du platine. En effet, la production annuelle mondiale de platine est d'environ $180 \text{ T} \cdot \text{an}^{-1}$. En considérant, comme hypothèse, une quantité de platine de $0,16 \text{ g}_{\text{Pt}} \cdot \text{kW}^{-1}$ et une puissance moyenne de stack de 80 kW, la totalité de la production annuelle de platine permettrait la production d'environ 14 millions de véhicules par an, c'est-à-dire à seulement 16 % de la production mondiale de véhicules. Une production de véhicules à hydrogène de quelques millions d'unités semble difficilement envisageable dans ces conditions. Une diminution drastique de la quantité de platine sur les électrodes est donc nécessaire au développement à très grande échelle de cette technologie.

0.5 Diminution des quantités de platine dans les électrodes

Cette problématique des PEMFC est fortement étudiée selon plusieurs axes de recherche, et ce depuis de nombreuses années.

La première méthode a consisté à utiliser des nanoparticules de platine afin d'augmenter la surface réactive tout en diminuant la masse de métal précieux utilisé. La taille optimum de ces nanoparticules est d'environ 3-4 nm car l'activité moyenne des atomes de platine à la surface des nanoparticules diminue fortement lorsque la taille décroît en dessous de cette valeur [7].

L'introduction de Nafion[®] directement dans les couches catalytiques a également permis d'augmenter sensiblement l'activité des couches catalytiques de par l'augmentation du taux d'utilisation du platine [8]. En effet, pour qu'il soit actif, le platine doit être en contact proche avec le milieu conducteur de protons.

Certaines études portent également sur la fabrication de couches à très faiblement chargement en platine, mais les performances et la durabilité obtenues sont généralement plus faibles. En effet, une diminution de l'ordre de 20% du courant produit n'est, par exemple, pas acceptable pour une application réelle même si elle entraîne une diminution de la quantité de platine utilisée d'un facteur 5. Cette diminution de la quantité de platine utilisée induit à son tour une augmentation de la taille du stack de 20 % et également du coût de tous les autres composants. La diminution de la quantité de platine dans les électrodes doit donc se faire en conservant les performances presque constantes, voire même en les augmentant.

Parallèlement, de nombreuses recherches ont porté sur la synthèse de catalyseurs sans métaux nobles [9–11]. Cependant, leur activité ou durabilité ne leur permettent pas pour l'instant de rivaliser avec les catalyseurs de type platine sur carbone. Alternativement à leur suppression complète, les métaux nobles peuvent être utilisés sous forme d'alliages, ce qui permet une diminution significative de la quantité nécessaire. Ainsi, des avancées importantes ont eu lieu ces 20 dernières années dans

le domaine des composés bimétalliques Pt_xNi_y ou Pt_xCo_y , sous forme de nanoparticules toujours supportés sur carbone. Ces matériaux permettent d'atteindre des performances plus élevées que les nanoparticules de platine pur, mais des dégradations de performances plus rapides sont souvent observées [8,12]. Certains de ces composés bimétalliques sont cependant employés dans applications réelles.

Paradoxalement, les recherches au niveau du support de catalyseur ou sur l'architecture des couches catalytiques sont beaucoup moins nombreuses. Cependant, ces voies de recherches peuvent également permettre une amélioration significative des performances ou de la durabilité. D'une part, l'accès des réactifs (O_2 et H^+) et l'évacuation de l'eau produite dépendent directement de l'architecture de la couche catalytique. D'autre part, le support de catalyseur joue un rôle très important dans la durabilité des catalyseurs.

Bien que moins nombreuses, ces recherches portent essentiellement sur l'utilisation de nouveaux supports de catalyseur afin de remplacer les noirs de carbone, très largement utilisés. Une part de ces recherches porte sur des matériaux carbonés nanostructurés : nanotubes, nanofibres, graphène, carbones mésoporeux ou gels de carbone [13–15]. D'autres travaux, plus exploratoires, concernent des matériaux à base de titane, d'iridium, de tungstène, de silicium ou d'étain, généralement sous forme d'oxyde ou éventuellement associé à un autre élément [14,15]. Cependant, les résultats en termes de performances ou de durabilité n'atteignent généralement pas celles des matériaux carbonés.

L'architecture des couches catalytiques est fortement modifiée lorsque le support de catalyseur change, car ce support correspond à la fraction volumique la plus grande de la couche. Son choix impacte fortement le volume poreux et la taille des pores de la couche catalytique, ainsi que les contacts électriques et ioniques : de manière générale, toutes les propriétés de transport des couches catalytiques (électrique, ionique et de diffusion des gaz) dépendent du carbone support utilisé. Les techniques de dépôts des couches catalytiques peuvent également modifier fortement l'architecture des couches catalytiques pour un même carbone de base [16,17]. Dans les deux cas, les liens entre la modification de l'architecture et les performances en pile sont difficiles à comprendre précisément car : (i) la répartition du carbone/platine/ionomère/pores à l'échelle nanométrique et micrométrique est difficile à caractériser finement et (ii) la modélisation de tous les phénomènes dans la couche catalytique impactant les performances est particulièrement complexe. Les études portant sur les supports de catalyseur en PEMFC ou sur l'impact des conditions de dépôt sont donc généralement limitées à une comparaison des performances en pile. Les liens entre les performances et l'architecture ne sont généralement pas mis en évidence avec certitude.

0.6 Xérogels de carbone

Les xérogels de carbone sont des matériaux carbonés nanostructurés développés au laboratoire. Ils sont synthétisés par polymérisation de résorcinol et de formaldéhyde en solution aqueuse, puis par séchage et pyrolyse. Les variables de synthèse des gels permettent de contrôler la texture poreuse finale du matériau carboné obtenu [18]. Ces matériaux ont tout d'abord été envisagés au laboratoire pour des applications en catalyse hétérogène [19], puis pour des applications en PEMFC [20,21]. La particularité de ce type de matériau est qu'il se présente initialement sous forme de monolithe poreux. Les monolithes doivent être broyés pour obtenir une poudre conservant une porosité

interne. La tailles des ce ces particules peuvent être plus volumineuses (quelques μm) que celles des agrégats de noirs de carbone utilisés en PEMFC. En effet, les noirs de carbone sont seulement composés de nodules de quelques dizaines de nm liés entres eux par des liaisons covalentes fortes formant des agrégats, puis des agglomérats.

0.7 Objectifs de la thèse

L'objectif global de cette thèse est de mettre au point les méthodes nécessaires à l'étude de couches catalytiques préparées à partir de catalyseurs déposés sur de nouveaux supports nanostructurés. Les travaux se sont focalisés sur la mise au point de méthodes génériques de fabrication d'assemblage et de caractérisation, applicables à différents types de catalyseurs. Ces méthodes seront appliquées à des supports de catalyseurs classiques (noirs de carbone), mais également sur un support de catalyseur alternatif (xérogel de carbone). Cette démarche permet de valider l'intérêt de ces méthodes génériques sur deux supports de catalyseurs très différents. De plus, l'étude de xérogels de carbone permet d'appréhender les difficultés de mises en œuvre et de caractérisation de catalyseurs et de couches catalytiques préparés en utilisant des particules de support poreux volumineuses.

0.8 Plan de la thèse

Le **premier chapitre** est tout d'abord consacré à (i) la synthèse de xérogels de carbone, (ii) leur broyage en particules micrométriques et (iii) le dépôt des nanoparticules de platine dans la porosité du support carboné. La deuxième partie porte sur l'étude de l'activité de ces catalyseurs en milieu électrolyte aqueux sur électrode à disque tournant. En effet, la caractérisation des catalyseurs en électrolyte liquide est un prérequis à leur mise en forme dans une électrode réelle : les techniques de caractérisation permettent notamment de déterminer l'activité intrinsèque du catalyseur. L'étude présentée se focalise essentiellement sur la détermination des conditions dans lesquelles les catalyseurs supportés sur xérogel de carbone peuvent être étudiés en configuration de type électrode à disque tournant. En effet, la taille élevée des particules poreuses des xérogels de carbone entraînent des limitations diffusionnelles plus élevées que dans le cas de couches plus fine à base de noir de carbone. Le chapitre attire l'attention sur les difficultés et erreurs de mesure possibles, et se termine par des recommandations en termes de conditions de caractérisation.

Le **deuxième chapitre** porte sur la mise au point de dépôts de couches catalytiques pour PEMFC par spray et bar coater. Des dépôts ont été réalisés en utilisant du noir de carbone et du xérogel de carbone afin déterminer la technique la plus adéquate à l'étude de différents types de support de catalyseur. Les dépôts ont été caractérisés par profilométrie et microscopie 3D afin comparer l'homogénéité des dépôts. L'étape de pressage à chaud des couches de l'EME (électrode/membrane/électrode), des couches de diffusion et des joints est également étudiée. L'étude de la répartition de la pression durant le pressage ainsi que le serrage en cellule clôturent le chapitre.

Le **troisième chapitre** porte sur le développement d'un banc de caractérisation de pile à combustible PEMFC, depuis sa conception jusqu'à la réalisation de l'installation. Les domaines de fonctionnement

possibles d'une pile à combustible de 25 cm² ont été évalués afin de dimensionner au mieux le banc pour des caractérisations dans des conditions variées et pour des mesures de longues durées.

Le **quatrième chapitre** concerne la mise au point d'un système de mesure de la résistivité ionique et électrique de couches catalytiques. Il a été validé sur des couches classiques à base de noir de carbone. Une modélisation du système a permis de confronter les valeurs simulées aux données expérimentales. Après validation sur des couches à base de noir de carbone, le dispositif de mesure a été appliqué à des couches à base de xérogels de carbone.

Le **cinquième chapitre** porte sur la réalisation de caractérisations préliminaires de piles fabriquées à base de catalyseur commercial et de xérogel de carbone afin d'obtenir une première idée des performances obtenues à partir des techniques de mise en forme utilisées dans les chapitres précédents. Ces caractérisations permettent également d'éprouver les méthodes de caractérisations en PEMFC classiques sur deux types de supports très différents afin de mettre au point des protocoles de caractérisations de support de catalyseur plus efficaces et flexibles. Ces protocoles sont aujourd'hui mis en œuvre au laboratoire pour de nouvelles études sur les couches catalytiques de piles à combustible de type PEMFC présentant des architectures complexes.

Références

- [1] R. Moradi, K.M. Groth, Hydrogen storage and delivery : Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 12254–12269. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.041.
- [2] N. Guerrero Moreno, M. Cisneros Molina, D. Gervasio, J.F. Pérez Robles, Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost, *Renew. Sustain. Energy Rev*. 52 (2015) 897–906. doi:10.1016/j.rser.2015.07.157.
- [3] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*. 88 (2011) 981–1007. doi:10.1016/j.apenergy.2010.09.030.
- [4] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications — a review, *J. Memb. Sci.* 259 (2005) 10–26. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.035.
- [5] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources*. 130 (2004) 61–76. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.055.
- [6] R. Taherian, A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell : Materials , fabrication , and material selection, *J. Power Sources*. 265 (2014) 370–390. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.081.
- [7] K. Kinoshita, Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845–848. doi:10.1149/1.2086566.
- [8] F. Maillard, N. Job, M. Chatenet, Basics of PEMFC Including the Use of Carbon-Supported Nanoparticles, Error, Elsevier B.V., 2013. doi:10.1016/B978-0-444-53874-1.00018-4.
- [9] a. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 371–388.

doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.031.

- [10] H. a. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 9–35. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.021.
- [11] Z.-F. Ma, X.-Y. Xie, X.-X. Ma, D.-Y. Zhang, Q. Ren, N. Heß-Mohr, et al., Electrochemical characteristics and performance of CoTMPP/BP oxygen reduction electrocatalysts for PEM fuel cell, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 389–394. doi:10.1016/j.elecom.2005.12.018.
- [12] W. Li, R. Lin, Y. Yang, One simple method to mitigate the structure degradation of alloy catalyst layer in PEMFC, *Electrochim. Acta.* 323 (2019) 134823. doi:10.1016/j.electacta.2019.134823.
- [13] S. Shahgaldi, J. Hamelin, Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 705–728. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.055.
- [14] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources.* 208 (2012) 96–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
- [15] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, T.K. Lee, J. Sunaro, S.T. Chong, et al., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2017) 7823–7854. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.154.
- [16] F. Mack, M. Klages, J. Scholta, L. Jörissen, T. Morawietz, R. Hiesgen, et al., Morphology studies on high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes, *J. Power Sources.* 255 (2014) 431–438. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.032.
- [17] B. Millington, S. Du, B.G. Pollet, The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance, *J. Power Sources.* 196 (2011) 9013–9017. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.043.
- [18] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard, Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 619–628. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.072.
- [19] N. Job, B. Heinrichs, S. Lambert, J.-P. Pirard, Carbon Xerogels as Catalyst Supports: Study of Mass Transfer, *AIChE J.* 52 (2006) 2663–2676.
- [20] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, et al., Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method, *Catal. Today.* 150 (2010) 119–127. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.022.
- [21] N. Job, S.D. Lambert, A. Zubiaur, C. Cao, J. Pirard, Design of Pt/Carbon Xerogel Catalysts for PEM Fuel Cells, *Catalysts.* 5 (2015) 40–57. doi:10.3390/catal5010040.

1. Synthèse de catalyseurs supportés sur carbone nanostructuré

1.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'obtention de catalyseurs Pt supportés sur des particules de carbone de porosité variable et dont la taille est contrôlée. Le but final est de permettre la fabrication de couches catalytiques présentant une porosité intra-particulaire contrôlée et un deuxième niveau de porosité correspondant aux vides inter-particulaires. En effet, la texture poreuse du support et de la couche catalytique joue un rôle clé dans les performances finales de la pile, et ce via les propriétés de transport (diffusion, conduction électrique et conduction ionique).

Pour ce faire, des xérogels de carbone présentant des tailles des pores différentes ont été synthétisés. Deux méthodes de broyages ont été étudiées et comparées afin de définir une méthode permettant un broyage contrôlé des xérogels de carbone en particules de taille micrométrique. Un dépôt de nanoparticules de platine a ensuite été réalisé dans la porosité des grains de carbone par une méthode d'imprégnation en utilisant un sel de platine comme précurseur, suivie de la réduction de celui-ci en phase aqueuse. Ce catalyseur a été caractérisé par des méthodes physico-chimiques. Des caractérisations électrochimiques sur électrode à disque tournant (EDT) ont également été réalisées. Plus particulièrement, l'étude a été effectuée afin de connaître les conditions dans lesquelles l'activité du catalyseur peut être mesurée en EDT. En effet, l'utilisation de particules poreuses d'une taille de plusieurs microns entraîne des limitations diffusionnelles lors des caractérisations électrochimiques. Enfin, des mesures similaires ont été réalisées sur un catalyseur commercial avec deux épaisseurs différentes afin d'étudier l'impact de ces limitations diffusionnelles sur un catalyseur connu.

1.1.1 Etat de l'art

Les catalyseurs cathodiques de piles PEMFC

Dans les conditions de température, de pression et d'acidité d'une pile à combustible de type PEMFC, la réduction du dioxygène est une réaction intrinsèquement très lente [1]. L'utilisation d'un catalyseur permettant d'augmenter la vitesse de cette réaction est nécessaire afin de limiter la surtension cinétique dans la pile à combustible. Une couche catalytique cathodique d'une pile à combustible PEMFC est donc généralement constituée d'un mélange de catalyseur solide et d'un polymère conducteur protonique, le Nafion®, comme schématisé à la Figure 1.1. Le catalyseur lui-même est composé de nanoparticules de platine déposées sur un noir de carbone. Il est établi que le diamètre optimal des particules de platine est d'environ 3 à 4 nm [2] ; cet optimum permet de limiter la quantité de platine utilisé, et par conséquent, de limiter le coût de la pile à combustible. En effet, plus les particules de platine sont petites, plus elles développent une surface active importante par

rapport à la masse de platine utilisée. Cependant, la réduction de la taille des nanoparticules s'accompagne également d'une perte d'activité spécifique des atomes de platine de surface [2] : la réaction de réduction de l'oxygène est en effet sensible à la structure cristallographique du Pt, raison pour laquelle une taille minimale est nécessaire.

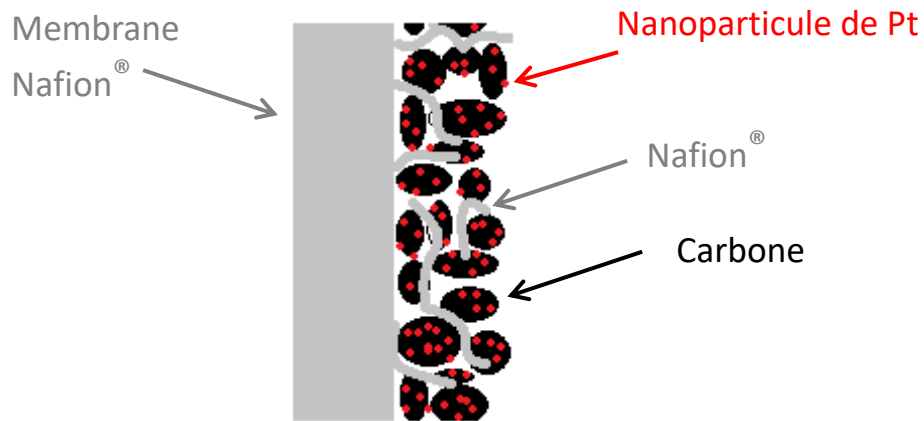


Figure 1.1 : Schéma d'une couche catalytique de PEMFC.

Par ailleurs, ce catalyseur doit également présenter une très bonne stabilité dans le temps car la durée de vie cible d'une pile à combustible pour une application en véhicule électrique est d'environ 5 000 h [3,4]. Cette durée correspond à 1 h de fonctionnement par jour sur une période de quinze ans. Pour les applications stationnaires, la durée de vie nécessaire est d'environ 40 000 h [3,4]. En outre, une cathode de pile à combustible est un milieu agressif comprenant de l'eau, de l'air, des protons provenant du Nafion®, et sa température nominale de fonctionnement est d'environ 70°C. Bien que le platine soit un métal noble, sa configuration en nanoparticules fait qu'il se dégrade au cours du temps par différents mécanismes [5–7] : (i) dissolution du platine suivie d'une re-déposition dans la membrane en Nafion® sous forme de nanoparticules [8,9], (ii) dissolution des plus petites particules au profit des plus grandes selon le phénomène de maturation d'Ostwald [10], (iii) agglomération ou coalescence de nanoparticules de platine [11]. Ce dernier phénomène provient du fait que les nanoparticules ont une tendance naturelle à s'agglomérer pour diminuer leur surface libre. En outre, la corrosion du carbone favorise très fortement le phénomène d'agglomération des nanoparticules de platine [12–14].

D'autres matériaux aux propriétés catalytiques sont envisagés afin de limiter ou d'éliminer le platine utilisé à la cathode. En effet, l'application à grande échelle des PEMFC dans les véhicules est conditionnée par une diminution des quantités de métaux nobles dans les PEMFC [15]. On peut distinguer deux grandes familles de catalyseurs alternatifs. Premièrement, les catalyseurs à base d'alliage comme $Pt_{1-x}Ni_x$, $Pt_{1-x}Co_x$, $Pt_{1-x}Cr_x$, $Pt_{1-x-y}Fe_xNi_y$, $Pt_{1-x-y}Fe_xCo_y$, utilisent généralement les propriétés catalytiques du platine et les améliorent en modifiant le paramètre de maille des nanoparticules par adjonction d'un second métal [16]. Dans de nombreux cas, les performances sont meilleures par rapport à l'utilisation du platine seul, mais l'espèce non noble se dissout au cours du fonctionnement en PEMFC. C'est le cas du $Pt_{1-x}Co_x$, qui est le plus étudié [1,17,18]. Ces matériaux binaires ou ternaires peuvent former des catalyseurs cœur-coquille (ou « core-shell »), la coquille étant essentiellement composée de platine tandis que le cœur est un alliage Pt-M [19]. Certaines recherches ont également pour but de modifier la forme des nanoparticules : par exemple, des nanoparticules creuses [20] ou octaédriques [21] ont été obtenues à partir de $Pt_{1-x}Ni_x$. D'autres

catalyseurs ne contenant pas de platine sont aussi à l'étude, mais leur stabilité ou leurs propriétés catalytiques ne sont pour l'instant pas suffisantes pour envisager leur utilisation dans des applications commerciales. Par exemple, les macrocycles carbonés avec un métal de transition en leur centre, comme les tétraméthoxyphényl porphyrine de cobalt (CoTMPP) [22], possèdent de bonnes propriétés catalytiques mais une stabilité faible en fonctionnement PEMFC. Pour plus de détails concernant les différents types de catalyseurs étudiés dans la littérature, le lecteur peut se référer aux articles de référence de H. Gasteiger *et al.* [1], A. Bouzgou *et al.* [16] et J. Stacy *et al.* [23].

Les supports de catalyseurs

Le support carboné sur lequel sont déposées les particules de platine doit assurer plusieurs fonctions. Il doit tout d'abord conférer à la couche catalytique une conductivité électrique suffisante car les particules de platine sont actives uniquement si les électrons venant du circuit électrique peuvent les atteindre. Ensuite, il doit apporter à la couche catalytique une porosité adéquate, permettant l'accès de l'air et l'évacuation de l'eau produite. Enfin, l'état de surface du carbone, comme sa structure cristallographique ou sa composition, a un impact sur la stabilité des particules de platine. Il faut donc choisir un support dont les caractéristiques limitent au maximum l'agglomération des particules de Pt durant la réaction. De plus, tout comme les particules de platine, le support carboné est soumis aux mêmes conditions oxydantes de la cathode. Dans ces conditions, le carbone n'est pas thermodynamiquement stable. En effet, le potentiel de l'électrode est systématiquement supérieur au potentiel d'oxydation du carbone ($E_{\text{CO}_2/\text{C}}^0 = 0,207 \text{ V}_{\text{ENH}}$ à 298 K). Le support carboné se dégrade donc au cours du temps, ce qui accélère la dégradation du platine [12–14]. Néanmoins, à l'heure actuelle, les matériaux carbonés demeurent des candidats de choix. En effet, d'autres matériaux comme les oxydes de titane ou de tungstène font l'objet d'étude mais leurs performances en PEMFC sont à ce jour plus faibles [24,25], en grande partie à cause de leur conductivité électrique plus faible.

Les noirs de carbone sont les supports carbonés les plus utilisés en pile à combustible actuellement. Parmi les différents types de noirs de carbone, le carbone Vulcan® XC-72 de la société Cabot reste le matériau de référence dans la littérature des PEMFC. Ce carbone sera donc également utilisé comme support de référence tout au long de ce travail. Il est composé de nodules de carbone d'environ 20-30 nm de diamètre, dont la structure est essentiellement amorphe [26]. Les nodules sont liés entre eux par des liaisons covalentes fortes, si bien qu'il est parfois difficile de distinguer chaque nodule individuellement. Ces nodules interconnectés forment des agrégats de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres de diamètre. Des agglomérats de ces agrégats peuvent ensuite se former par interactions de type Van der Waals (Figure 1.2). Cependant, ces agglomérats peuvent facilement être brisés, par traitement aux ultrasons notamment [12,27]. Le Vulcan XC-72 possède une surface spécifique BET d'environ $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [24]. Il existe d'autres noirs de carbone fréquemment utilisés, comme le Ketjen Black® 600JD, le Ketjen Black® 600J ou le Black Pearl® 2000, qui développent respectivement une surface spécifique respective de $1270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [24,28].

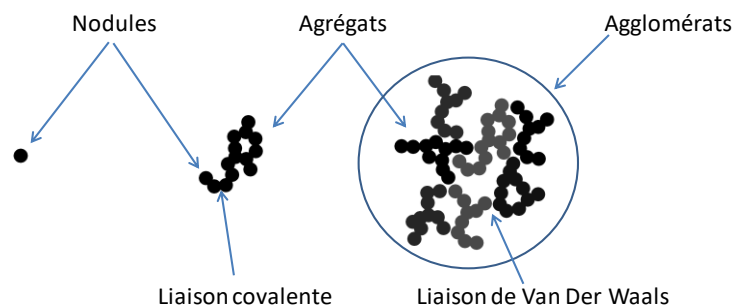


Figure 1.2 : Schéma de nodules, agrégats et agglomérats de noir de carbone.

Outre les noirs de carbone, d'autres matériaux carbonés, essentiellement synthétiques, sont à l'étude. Les principaux objectifs sont l'optimisation de l'architecture de l'électrode, l'optimisation de l'interaction carbone/catalyseur et la diminution de la dégradation du carbone pendant la réaction. Les principaux matériaux carbonés étudiés sont les nanotubes, nanosphères et nanofibres de carbone, ainsi que le graphène, les carbones mésoporeux ordonnés (OMC, ou « Ordered Mesoporous Carbons ») et les gels de carbone [24,28–30].

Méthodes de dépôt du platine sur le carbone

Il existe plusieurs méthodes de dépôt du platine, et plus généralement d'alliages aux propriétés catalytiques [31].

Tout d'abord, les méthodes d'imprégnation consistent à déposer un précurseur ionique à base de platine sur le support par voie liquide. L'imprégnation est dite « humide » si elle a lieu dans un volume de solvant permettant la dispersion du carbone. Si la quantité de solvant utilisée permet uniquement de remplir les pores du matériau, l'imprégnation est dite « sèche » ou « à volume poreux ». Dans tous les cas, le carbone imprégné est ensuite séché, puis une étape de réduction permet de former les nanoparticules de platine métallique.

Les carbones possèdent un grand nombre de groupements oxygénés de surface comme des lactones, quinones et hydroxyles [32] (Figure 1.3a). En fonction du pH, ces espèces peuvent charger positivement ou négativement la surface carbone. Le PZC (Point of Zero Charge) correspond au pH auquel la surface n'est chargée ni positivement, ni négativement comme montré à la Figure 1.3b. Il peut être modifié en modifiant la chimie de surface, par oxydation ou réduction par exemple [33,34]. En effet, une oxydation augmente le nombre d'espèces oxygénées en surface, ce qui entraîne une diminution du PZC. Inversement, une réduction diminue le nombre d'espèces oxygénées ce qui augmente le PZC [34]. Les interactions électrostatiques entre le précurseur ionique et le support carboné peuvent être favorisées en modifiant le PZC du carbone et en ajustant le pH de la solution d'imprégnation. Par exemple, en diminuant le pH de la solution en-dessous du PZC du carbone, les espèces de surface du carbone se protonent, ce qui favorise l'adsorption d'anions, comme PtCl_6^{2-} ; à l'inverse, une augmentation du pH permet de favoriser l'adsorption de cations comme $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [34]. Cette méthode, appelée « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA), permet d'augmenter la teneur en platine des supports sans altérer la dispersion du platine. Le platine peut être ensuite directement réduit en voie liquide, avec du NaBH_4 [35] ou de l'acide formique [36] par exemple, ou bien séché puis réduit en voie gazeuse sous H_2 entre 200°C et 450 °C [37]. Dans les deux cas, cette

réduction entraîne la formation de nanoparticules de platine métalliques. Dans le cas d'une réduction sous H_2 ou sous acide formique, les nanoparticules sont bien dispersées, contrairement à la réduction sous $NaBH_4$ où la présence d'agrégats de nanoparticules de platine est fréquente [38]. Ce principe peut également être appliqué pour former des catalyseurs bimétalliques [39,40].

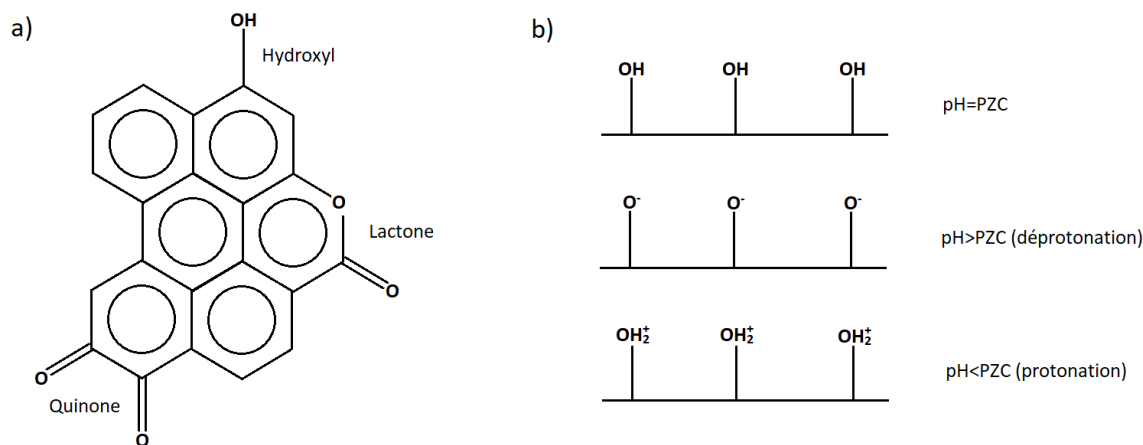


Figure 1.3 : (a) Exemple de groupes fonctionnels à la surface du carbone. (b) Influence du pH sur la protonation/déprotonation de groupes fonctionnels à la surface du carbone en fonction du PZC.

Les méthodes de dépôt par voie colloïdale sont également fréquemment utilisées, surtout pour la synthèse de catalyseurs bimétalliques [18,20,21] mais également dans le cas du platine pur [41]. Cette méthode consiste à former des nanoparticules en suspension par réduction d'un sel précurseur, puis généralement à les stabiliser par l'intermédiaire d'un composé organique ou un surfactant pour éviter leur agglomération. Le support carboné est ensuite mis en contact avec la solution de nanoparticules métalliques. Ces dernières se déposent généralement de façon spontanée par interaction de type Van der Waals. Le composé organique peut ensuite être éliminé par traitement thermique, par exemple.

D'autres techniques, comme le dépôt par pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, ou l'électrodéposition sont également étudiées [24, 38]. La pulvérisation cathodique consiste à imposer une différence de potentiel entre une cible composée de platine et une atmosphère raréfiée, ce qui entraîne le bombardement de la cible par des ions provenant de l'atmosphère. Ces ions provoquent l'éjection d'atomes de platine qui vont ensuite se déposer sur un support carboné ou directement sur une couche de diffusion. Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à imposer un flux de gaz porteur et de précurseur de platine sur l'échantillon. Les conditions de température et de pression imposées mènent à une réaction ou une décomposition du précurseur de platine à la surface du support carboné. Enfin, l'électrodéposition consiste à imposer une différence de potentiel entre la couche catalytique et une source de platine [43], ce qui permet la migration des ions précurseurs de platine à travers le Nafion[®], puis une réduction de ces derniers en nanoparticules. Toutes les particules de la couche catalytique sont donc en contact avec le Nafion[®].

La méthode de dépôt de métal par SEA sera utilisée dans cette thèse car elle permet, *a priori*, un dépôt homogène du métal sur toute la surface (interne et externe) des particules de carbone, quelle que soit leur taille. De plus, elle permet de déposer de grandes quantités de métal sans altérer la dispersion de ce dernier [37,44]. Par ailleurs, c'était la technique de dépôt la mieux maîtrisée au

laboratoire au moment de ces travaux de thèse. Le présent travail se limitera à l'utilisation de platine seul car son comportement est le mieux connu.

Caractérisations de catalyseurs platine sur carbone

Les catalyseurs sont généralement caractérisés par différentes techniques physiques classiques afin de déterminer précisément les caractéristiques du catalyseur obtenu. Les principales méthodes utilisées sont l'ICP (Inductively Coupled Plasma), la MET (Microscopie Electronique à Transmission) et la DRX (Diffraction des Rayon X). Ils sont ensuite caractérisés électrochimiquement en Electrode à Disque Tournant (EDT, Annexe A.1.1) afin de mesurer l'activité du catalyseur et la surface de platine électrochimiquement active dans un milieu très contrôlé [45,46]. Ces caractérisations sont également plus rapides et nécessitent moins de catalyseur que les caractérisations en pile à combustible. Par ailleurs, les mesures en EDT utilisent un électrolyte liquide permettant en principe un meilleur contact avec les particules de platine que le Nafion® dans les piles à combustible. On fait dès lors l'hypothèse que toutes les particules de platine sont actives car en contact direct avec l'électrolyte et le carbone.

Les mesures en EDT de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu acide sont fréquemment réalisées pour évaluer les performances des catalyseurs dans l'application finale. Les valeurs d'activité mesurées peuvent cependant varier fortement d'une équipe à l'autre [47], étant donné que cette caractérisation est très sensible aux variables opératoires. En effet, la réaction de réduction de l'oxygène à la surface du platine ou d'autres catalyseurs métalliques dépend fortement de l'électrolyte utilisé [45] et des impuretés [48]. La cellule électrochimique est donc généralement nettoyée durant plusieurs heures dans un milieu acide et oxydant comme un mélange concentré de H₂SO₄/H₂O₂ par exemple [37], puis rincée vigoureusement avec de l'eau ultrapure (MilliQ 18,2 MΩ). Les dernières impuretés sont finalement éliminées en portant de l'eau ultrapure à ébullition dans la cellule. Le nombre de mises en ébullition, puis rinçages, peut également avoir une légère influence sur l'activité mesurée [48].

De plus, le chargement en platine [49], l'homogénéité [45,49] et la composition [49,50] de la couche catalytique peuvent conduire à des variations significatives des valeurs d'activité mesurées, en augmentant notamment les limitations diffusionnelles dans la couche catalytique. Le chargement en platine sur l'électrode devrait idéalement être de l'ordre de 7 à 30 μg_{Pt}.cm⁻². Différentes techniques de dépôts sur les électrodes ont donc été étudiées afin d'optimiser l'homogénéité de ces derniers [47,51].

Les matériaux de référence

Le support carboné commercial de référence utilisé durant toute l'étude sera essentiellement le carbone XC-72R de la société Cabot, car c'est le support carboné le plus utilisé dans la littérature scientifique concernant les PEMFC. La différence entre le XC-72 et le XC-72R provient du conditionnement. Le XC-72 est conditionné sous forme de petites billes de quelques centaines de micromètres de diamètre. Le XC-72R est directement conditionné sous forme d'une poudre finement divisée ; il est donc plus pulvérulent mais peut être directement mis en suspension dans un solvant.

En ce qui concerne les catalyseurs de platine supporté sur carbone, les références choisies sont des catalyseurs Tanaka®. Deux matériaux de référence de teneur en platine différente ont été choisis. Le

premier (référence TEC10E40E) présente une teneur massique en platine d'environ 37 % en poids ; le second (référence TEC10E70TPM) est chargé à 66,7 % en poids. Les supports de ces deux catalyseurs sont des carbones à haute surface spécifique sans que la nature n'en soit précisée par le fournisseur. Les deux catalyseurs Tanaka ont été sélectionnés parce qu'ils sont également utilisés pour réaliser les assemblages commerciaux complets choisis comme référence (assemblages produits par la société Paxitech). En effet, Paxitech utilise essentiellement ces catalyseurs dans ses assemblages électrode-membrane-électrode (EME) standards.

Les xérogels de carbone

Les xérogels de carbone sont composés de nodules de carbone amorphe présentant de petits domaines graphitiques. Ces nodules sont accolés les uns aux autres par des liaisons covalentes entre atomes de carbone. Le tout forme un monolithe poreux dont il est possible de contrôler la texture poreuse. Ils peuvent donc être considérés comme de bons matériaux modèles pour étudier l'influence de la taille des pores des supports carbonés dans les piles à combustible car, contrairement aux couches catalytiques à base de noirs de carbone, dont la porosité dépend de l'espace entre les différents agrégats, la texture poreuse des xérogels de carbone est fixée par la synthèse et donc indépendante du mode de préparation de la couche catalytique.

Historiquement, R.W. Pekala fut le premier, dans les années 1990, à synthétiser des gels de carbone par polymérisation de résorcinol et de formaldéhyde en solution aqueuse [52,53]. Cette polymérisation entraîne la formation d'un gel, c'est-à-dire d'un réseau polymérique tridimensionnel gorgé de solvant (eau). Dans la méthode originale de Pekala, le gel est ensuite séché en conditions supercritiques après échange de solvant (eau-acétone) afin d'éviter la contraction du polymère poreux lors du séchage. Dans ce cas, le polymère obtenu est nommé « aérogel ». Il est cependant possible de réaliser un séchage par simple évaporation en préservant, au moins partiellement, la texture poreuse du polymère ; le matériau obtenu par séchage évaporatif est généralement appelé un « xérogel » [54]. Cependant, des matériaux présentant à la fois une très faible densité et des pores de très petites tailles (< 20 nm) ne peuvent être obtenus que par voie supercritique [55]. La taille des pores dépend essentiellement de la composition, et surtout du pH de la solution de départ. Un pH bas entraîne une taille des pores plus élevée [56], comme le montre la Figure 1.4. Le pH peut par exemple être ajusté par ajout de carbonate de sodium à la solution de résorcinol-formaldéhyde. Le volume poreux dépend à la fois du pH et du taux de dilution choisis. Plus la quantité d'eau est importante, plus le volume poreux du polymère augmente, mais ce phénomène est limité par la contraction du gel durant le séchage. Durant la pyrolyse sous azote, le matériau subit une perte de masse d'environ 50 %, menant à l'obtention d'un carbone poreux de texture contrôlable. Le xérogel, pyrolysé ou non, peut être utilisé comme adsorbant [57–59]. Après pyrolyse, il devient conducteur électrique et il est donc possible de l'utiliser pour des applications en électrochimie, en tant qu'électrode ou support d'électrocatalyseur. Différents travaux ont par exemple été réalisés dans le domaine des supercapacités [60–63], des batteries lithium-ion [64] ou des supports pour catalyseur de pile PEM [34,35,65–67]. Par ailleurs, les applications en catalyse au sens large sont les plus fréquentes pour les xérogels de carbone [68] ou plus généralement pour les gels de carbone [69].

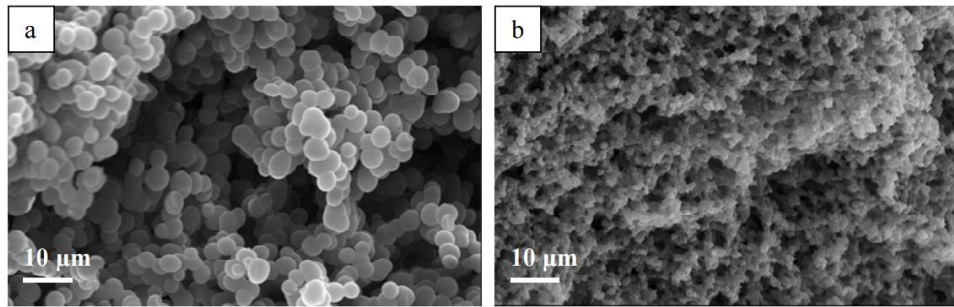


Figure 1.4 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage pour des xérogels de carbone obtenus après séchage. Gels préparés avec des pH différents [54] : (a) pH = 2 et (b) pH = 4.

Broyage des xérogels de carbone

Les xérogels de carbone sont généralement synthétisés sous la forme de monolithes. Il est nécessaire de les broyer avant leur utilisation en pile à combustible car l'épaisseur d'une couche catalytique est d'environ 10 µm. Dans le cas d'autres matériaux, comme les noirs de carbone ou les nanotubes de carbone, le broyage n'est pas nécessaire car la taille des particules est imposée par la synthèse du matériau. *A contrario*, les matériaux synthétisés sous forme de monolithes ou de particules de grandes tailles (> 10 µm) doivent être broyés. C'est généralement le cas des gels de carbone ou du graphite, mais la taille des particules obtenues n'est presque jamais contrôlée dans les études disponibles [60, 62, 65, 66]. Or, la taille des particules après broyage aura inévitablement une influence sur la texture poreuse de l'électrode finale et donc sur les performances en pile à combustible. En effet, l'espace inter-particulaire permet de développer un deuxième niveau de porosité, en plus de la porosité intra-particulaire. Il est donc nécessaire de contrôler cette variable notamment pour mieux contrôler l'architecture de ces couches catalytiques et mieux comprendre les limitations diffusionnelles qui pourraient apparaître.

Le broyage des matériaux carbonés est souvent manuel, ce qui peut compromettre la reproductibilité des résultats. Dans certains cas, le broyage est réalisé dans un broyeur planétaire, par exemple pour le graphite [72], le graphène [73] ou les xérogels et cryogels de carbone [74] mais sans vérification de la taille finale des particules. Il est possible de trouver des études concernant l'influence du broyage planétaire sur les propriétés du graphite pour des applications en PEMFC [75]. Dans cette étude, la taille des cristallites de graphite, le niveau de désordre du carbone et la surface spécifique ont été étudiés en fonction de la durée du broyage, mais la taille des particules n'a pas été directement mesurée. Une étude récente, réalisée dans notre laboratoire, a porté sur l'influence du temps de broyage des xérogels non pyrolysés sur la taille des particules [76]. Cette méthode de broyage a montré que, pour des xérogels de différentes tailles des pores, il est possible d'obtenir des particules d'environ 7 µm de diamètre et de distribution de tailles des particules étroite.

1.1.2 Objectifs

L'objectif global de ce chapitre est le développement et la caractérisation d'un catalyseur platine sur carbone présentant une structure poreuse interne, utilisable pour la fabrication de couches catalytiques avec une architecture contrôlée et deux niveaux de porosité : le premier niveau correspond à la porosité intra-particulaire et le second aux vides inter-particulaires.

Pour ce faire, des xérogels de carbone monolithiques de tailles des pores variables ont tout d'abord été synthétisés (section 1.2.1), afin d'obtenir des matériaux carbonés de texture poreuse contrôlée. Puis, deux méthodes de broyage de ces monolithes (section 1.2.2 et 1.2.3) ont été étudiées afin de développer une méthode adéquate d'obtention de particules poreuses de taille contrôlée, et compatible avec l'épaisseur des couches catalytiques de PEMFC (~10 μm).

Une méthode de dépôt par imprégnation, puis réduction de sel de platine a été ensuite utilisée (section 1.3.1) afin d'obtenir un dépôt homogène de nanoparticules de platine dans la porosité des particules de xérogels de carbone broyés. Le chargement en platine doit être suffisamment élevé (≥ 30 % en poids) pour permettre une caractérisation réaliste en PEMFC, et le diamètre moyen des particules doit être proche de l'optimum (3-4 nm pour les PEMFC [2]).

La caractérisation de l'activité intrinsèque de ce catalyseur en électrode à disque tournant (EDT) nécessite des modifications des protocoles classiques du fait de la taille élevée des particules de xérogels de carbone par rapport aux catalyseurs classiques fabriqués à partir de noirs de carbone. L'influence de l'épaisseur de la couche d'un catalyseur commercial a été étudiée, de manière à simuler le comportement d'une couche à base de xérogel de carbone : ainsi, les propriétés de deux couches d'épaisseur différentes ont été étudiées en EDT (section 1.3.2) et comparées aux résultats obtenus avec les xérogels de carbone (section 1.3.3). L'objectif des sections 1.3.2 et 1.3.3 est de mettre en évidence les difficultés expérimentales de caractérisations en EDT pour les xérogels de carbone est d'y apporter des solutions afin de permettre une caractérisation appropriée.

1.2 Synthèse et broyage des xérogels de carbone

1.2.1 Synthèse des xérogels de carbone

Les xérogels de carbone sont les supports de carbone nanostructurés sélectionnés pour cette étude car il est possible de contrôler la texture poreuse de ce matériau en modifiant les variables de synthèse. En particulier, la taille des méso-macropores, qui a une influence prépondérante sur le transport de matière et le contact carbone-électrolyte, peut être ajustée dans une large gamme. L'objectif est de synthétiser trois xérogels de carbone avec des tailles des pores croissantes en restant dans la gamme des tailles de pores présentes dans les couches catalytiques réalisées avec des supports de catalyseurs commerciaux [77,78]. Le volume méso-macroporeux des xérogels de carbone peut également être ajusté en modifiant les variables de synthèse, mais ce paramètre ne sera pas étudié dans ce travail.

1.2.1.1 Protocoles expérimentaux

Synthèse des xérogels de carbone

La première étape de la synthèse des xérogels de carbone consiste à faire polymériser du résorcinol (Merck®, pour synthèse) avec du formaldéhyde (solution aqueuse Aldrich®, 37 % en poids, stabilisé par 10 à 15 % en poids de méthanol) dans un solvant (eau ultrapure (MilliQ 18,2 MΩ)). Pour cette synthèse, plusieurs variables ont une importance. Tout d'abord, le rapport molaire de Résorcinol/Formaldéhyde (R/F) est généralement maintenu constant à la valeur de 0,5 car cela correspond à la stœchiométrie théorique de la réaction, bien que cette stœchiométrie varie en réalité avec le pH de synthèse choisi. Ensuite, la quantité de solvant permet de modifier le volume poreux final du xérogel de carbone. Elle peut être fixée *via* le taux de dilution, D, correspondant au rapport molaire solvants/réactifs. Ce dernier a été choisi égal à 5,7 et ajusté avec de l'eau ultrapure pour tous les échantillons selon des études précédentes. Enfin, le pH initial de la solution est la variable qui permet de moduler la taille des pores [56,79]. A taux de dilution et rapport R/F constants, il est possible de fixer le pH (*via* le rapport molaire Résorcinol/Carbonate de sodium, R/C). Ce dernier détermine en effet la manière dont les précurseurs (résorcinol et formaldéhyde) vont polymériser, notamment au niveau du taux de réticulation, ce qui, *in fine*, détermine la taille des pores du matériau final.

Les compositions des solutions de synthèse sont présentées dans le Tableau 1.1. Trois gels résorcinol-formaldéhyde ont été synthétisés avec des valeurs de R/C égales à 750, 1500 et 2000. Les solutions de synthèse sont nommées respectivement X45, X85 et X195. Les numérotations 45, 85 et 195 correspondent à la taille en nanomètre des mésopores ou des macropores de ces échantillons après pyrolyse (Figure 1.5 et Tableau 1.2).

Tableau 1.1 : Composition des solutions de synthèse des xérogels de carbone.

	R/C	Résorcinol (g)	Solution de Formaldéhyde* (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	Eau (g)
		± 0,1	± 0,1	± 0,001	± 0,1
X45	750	114,7	169,1	0,147	214,5
X85	1500	114,7	169,1	0,074	214,5
X195	2000	79,3	117,0	0,038	150,4

* 37 % en poids dans l'eau, stabilisé par 10-15 % en poids de méthanol.

Les solutions ont été préparées dans des flacons de synthèse scellés et placés dans une étuve à 85°C durant 72 h afin d'aboutir à la formation d'un gel solide. Ces gels ont ensuite été séchés sous vide par une diminution progressive de la pression de 10⁵ Pa jusqu'à 10³ Pa à 60°C durant environ 12 h. Le séchage a ensuite été poursuivi à 10³ Pa et 150°C pendant 30 h. Au terme de cette étape, un polymère monolithique poreux et sec a été obtenu. Ce dernier a ensuite été brisé en petits morceaux pour l'extraire du flacon de synthèse. Les polymères secs provenant des synthèses X45, X85 et X195 sont respectivement nommés X45s, X85s et X195s.

Ces polymères ont ensuite été pyrolysés sous flux d'azote dans un four tubulaire. La pyrolyse est une étape qui permet la décomposition thermique du polymère en carbone. La procédure de montée en température a été fixée suivant une étude précédente [54] :

- Rampe à 1,7°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C ;
- Palier à 150°C durant 15 min ;
- Rampe à 5°C.min⁻¹ jusqu'à 400°C ;
- Palier à 400°C durant 1 h ;

- Rampe à 5°C.min⁻¹ jusqu'à 800°C ;
- Palier à 800°C durant 2 h.

Les échantillons ont été récupérés sous forme de fragments monolithiques après refroidissement naturel sous flux d'azote jusqu'à une température inférieure à 150°C. Les gels pyrolysés provenant des synthèses X45, X85 et X195 sont respectivement nommés X45p, X85p et X195p.

Caractérisations des xérogels synthétisés

Afin de caractériser la texture poreuse de ces matériaux, des mesures d'adsorption-désorption d'azote et de porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisées en utilisant respectivement un analyseur ASAP 2420 de Micromeritics et un porosimètre Pascal 140/Pascal 240 de ThermoScientific. Ces techniques et les méthodes d'analyse des résultats sont respectivement décrites en Annexes A.1.2 et A.1.3. Les différents échantillons avant et après pyrolyse ont également été photographiés pour montrer leur aspect visuel.

1.2.1.2 Résultats

Caractérisations visuelles

La Figure 1.5 montre l'aspect de ces monolithes avant leur pyrolyse. La couleur varie de brun foncé à orange clair à mesure que la taille des pores augmente. La taille des monolithes dépend de la manière dont les xérogels ont été brisés pour être extraits du flacon de synthèse. En effet, dans le flacon de synthèse, chaque xérogel ne forme qu'un seul monolithe avec éventuellement quelques fissures.

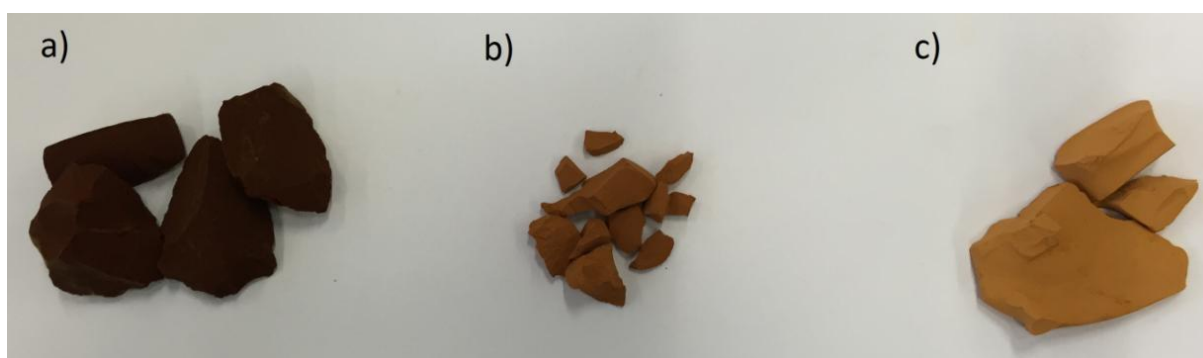


Figure 1.5 : Photographie de polymères secs de tailles des pores croissantes de gauche à droite : (a) X45s, (b) X85s et (c) X195s.

La Figure 1.6 montre l'aspect des xérogels carbone, obtenus après pyrolyse. Ils sont uniformément noirs et ont un aspect plus mat lorsque les pores sont de plus grande taille.

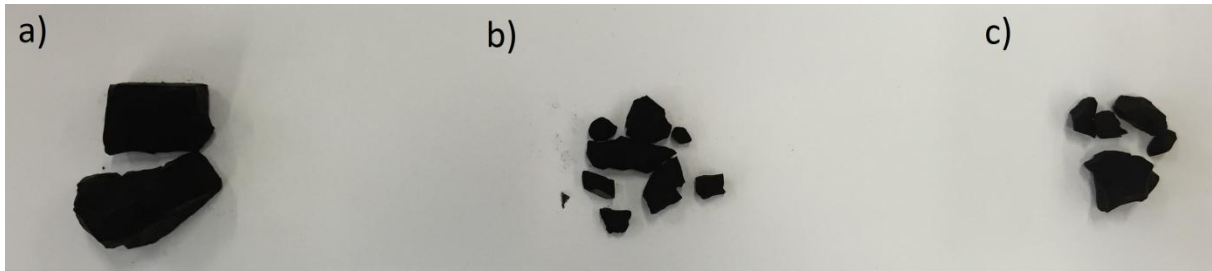


Figure 1.6 : Photographie de xérogels de carbone pyrolysés de tailles des pores croissantes de gauche à droite : (a) X45p, (b) X85p et (c) X195p.

Caractérisations de la texture poreuse

La combinaison des mesures d'adsorption-désorption d'azote et de porosimétrie au mercure est nécessaire pour caractériser la texture poreuse de ces xérogels de carbone. En effet, les mesures d'adsorption-désorption d'azote permettent de caractériser la surface spécifique de l'échantillon, les micropores (pores de taille inférieure à 2 nm) et les mésopores (pores de taille comprise entre 2 et 50 nm). La porosimétrie au mercure permet quant à elle de caractériser les pores de taille supérieure à 7 nm, pour un appareillage dont la pression maximale d'intrusion est de 200 MPa.

La Figure 1.7 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des différents xérogels de carbone monolithiques. La partie basse pression montre que le volume microporeux (< 2 nm) de ces matériaux est similaire pour tous les échantillons. La forme de ces isothermes est une combinaison des types I et II selon la classification BDDT [80], ce qui correspond à des matériaux micro-macroporeux comme confirmé plus loin par les mesures de porosimétrie au mercure. Globalement, les pores de tous ces xérogels sont plus grands ou trop proches de la valeur limite de 50 nm. De ce fait, des mesures par intrusion de mercure sont nécessaires.

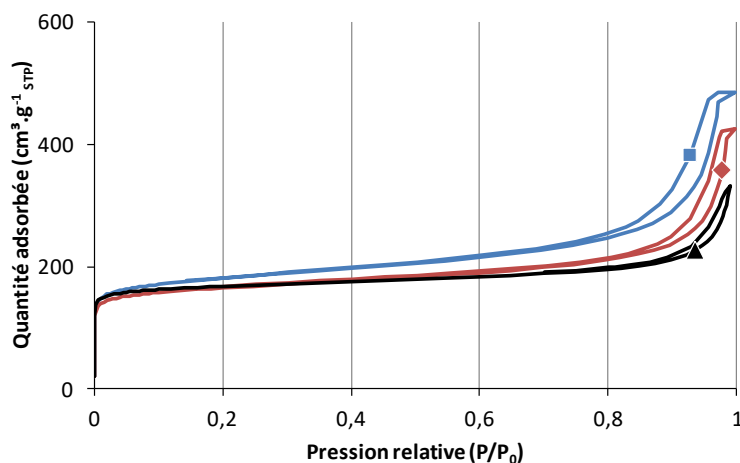


Figure 1.7 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour des xérogels de carbone monolithiques : (■) X45p, (◆) X85p et (▲) X195p.

La Figure 1.8 représente les courbes d'intrusion de mercure pour les différents xérogels de carbone, caractérisés sous forme monolithique. De manière générale, l'échantillon est mis sous vide, puis du mercure est injecté dans la cellule de mesure. L'échantillon est donc complètement entouré de mercure. Cependant, ce dernier ne peut accéder à l'intérieur des pores car le mercure ne mouille pas spontanément le carbone. Il est donc nécessaire d'appliquer une pression afin de forcer le mercure à entrer dans les pores. Plus la pression appliquée est importante, plus le mercure pourra accéder à des pores de petites tailles. La relation de Washburn (Equation 1.1) permet de calculer la pression minimale nécessaire pour qu'un liquide entre dans un pore cylindrique d'une taille donnée :

$$\Delta P = -\frac{4\gamma \cos \theta}{d} \quad (1.1)$$

où ΔP correspond à la différence entre la pression qu'exerce le mercure à l'extérieur du pore et la pression dans le pore en MPa, γ correspond à la tension de surface du mercure ($\gamma_{\text{Hg}} = 0,485 \text{ N.m}^{-1}$ à 298 K), θ correspond à l'angle de contact solide/mercure ($120^\circ < \theta < 150^\circ$) et d correspond au diamètre du pore en nm. Cette relation est généralement utilisée (Equation 1.2) en fixant θ à $140,6^\circ$ afin d'obtenir une équation simplifiée :

$$d = \frac{1500}{P} \quad (1.2)$$

où d est le diamètre du pore en nm, et P est la pression d'intrusion de mercure en MPa. La mesure d'intrusion commence à basse pression, ce qui correspond aux grandes tailles des pores sur les courbes montrées à la Figure 1.8. Lorsque la pression augmente, des pores de plus en plus petits deviennent accessibles. Dans le cas du xérogel X45p, en suivant la courbe de droite à gauche, le volume d'intrusion n'augmente que légèrement jusqu'à 60 nm ; cette première partie correspond à la compression du matériau ou éventuellement à la présence de quelques grands pores. Ensuite, le volume d'intrusion augmente fortement à partir de 60 nm et jusqu'à 20 nm. Ce saut correspond à l'intrusion du mercure dans la porosité du matériau. C'est cette valeur qui est prise en compte pour estimer le volume méso/macroporeux du matériau comme montré à la Figure 1.8. Entre 10 nm et 20 nm, le volume poreux n'évolue presque plus, car aucune porosité n'est présente dans cette gamme.

La relation de Washburn (Equation 1.2) permet de calculer une distribution de taille des pores centrée sur 45 nm, 85 nm et 195 nm pour les échantillons préparés avec des valeurs de R/C respectivement de 750, 1500 et 2000. L'échantillon X45p possède un volume poreux plus petit que les autres échantillons malgré un taux de dilution identique. Ceci provient d'un rétrécissement du volume poreux durant le séchage à cause des forces de capillarité. Ce phénomène est d'autant plus important que la taille des pores est petite, et devient négligeable au-delà de 60 nm [54,56]. C'est la raison pour laquelle les volumes poreux des échantillons X85p et X195p sont presque identiques.

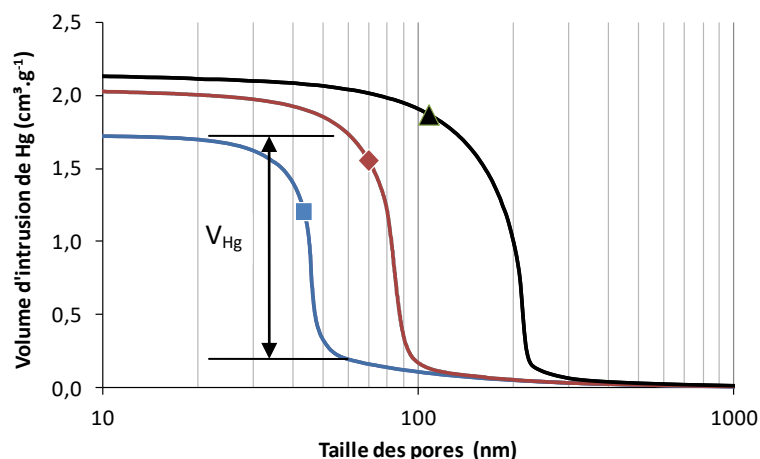


Figure 1.8 : Courbes de porosimétrie au mercure de xérogels de carbone monolithiques : (■) X45p, (◆) X85p et (▲) X195p.

Le Tableau 1.2 rassemble les valeurs calculées des paramètres texturaux des différents xérogels de carbone monolithiques. La surface spécifique (S_{BET}) et le volume microporeux (V_{DUB}) diminuent légèrement lorsque la taille des pores augmente, mais les valeurs restent très proches. La principale différence entre ces xérogels de carbone est donc bien la taille de leurs méso-macropores.

Tableau 1.2 : Paramètres texturaux pour les xérogels de carbone monolithiques.

	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{DUB}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Hg}^{c} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{p}^{c} (nm)
	$\pm 5\%$	$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	$\pm 5\%$
X45p	686	0,27	1,5	45
X85p	648	0,26	1,8	85
X195p	610	0,24	1,9	195

^a Calculé par la théorie BET [80].

^b Calculé par la théorie de Dubinin-Radushkevich [80].

^c Mesuré au niveau du saut d'intrusion, à partir de la relation de Washburn (Equation 1.1).

1.2.1.3 Conclusions

Dans cette partie, trois xérogels de carbone ont été synthétisés. La principale différence entre ces xérogels de carbone est leur taille de méso-macropores, respectivement de 45 nm, 85 nm et 195 nm, puis dans une moindre mesure, leur volume méso-macroporeux de respectivement $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Leurs volumes microporeux sont très similaires. Ces matériaux seront utilisés dans la suite de la thèse comme supports de catalyseurs de platine.

1.2.2 Broyage en voie liquide

Comme décrit ci-avant, la synthèse en tant que telle mène à la formation de monolithes de carbone nanostructuré. L'utilisation des xérogels de carbone comme support de catalyseur pour pile à

combustible nécessite dès lors un broyage contrôlé de ces derniers, car la taille des particules aura une forte influence sur l'architecture de la couche catalytique. En effet, la taille des pores et/ou le volume poreux entre les particules de xérogel de carbone dans la couche catalytique dépendent fortement de la taille de ces particules. L'objectif est de mettre au point une méthode de broyage reproductible permettant d'obtenir une distribution de taille des particules la plus étroite possible. Afin de conserver la porosité interne des gels et d'obtenir finalement une porosité à deux niveaux dans la couche catalytique (porosité inter-particulaire et intra-particulaire), le diamètre moyen minimal des particules a été fixé à 5 fois le diamètre des pores de cette particule, soit 425 nm pour le xérogel X85p. Le diamètre moyen maximal doit être inférieur à l'épaisseur d'une couche catalytique classique de PEMFC, soit environ 10 μm . Si possible, cette méthode de broyage doit permettre d'ajuster la taille des particules en fonction d'une variable expérimentale, comme le temps de broyage par exemple. La mise au point de cette méthode a été réalisée uniquement sur le xérogel X85p afin de limiter le nombre d'expériences.

Les tamis métalliques ne permettant pas de descendre en dessous de 25 μm , un broyage manuel associé à un tamisage entre deux tamis de granulométries différentes n'est pas possible. L'utilisation d'un broyeur planétaire peut permettre un broyage efficace et reproductible du matériau à broyer. Ce dispositif (Figure 1.9) est composé d'une jarre fermée contenant des billes et le matériau à broyer. Un solvant peut également être ajouté dans la jarre. Cette dernière est déposée sur un dispositif lui permettant de tourner autour d'un axe fixe et sur elle-même dans le sens opposé. Ce mouvement (Figure 1.9) entraîne la mise en mouvement des billes, ce qui libère de l'énergie lors des impacts et des phénomènes de friction avec la jarre ou entre les billes, entraînant ainsi le broyage du matériau à broyer.

Deux méthodes de broyage ont donc été étudiées afin d'établir un protocole efficace permettant d'obtenir des particules de xérogel de carbone d'environ 1 à 10 μm de diamètre. Dans les deux cas, un broyage contrôlé est réalisé en utilisant un broyeur planétaire (Figure 1.9). La première méthode étudiée dans cette section consiste en un broyage direct du xérogel de carbone en voie liquide. La deuxième méthode, étudiée dans la section 1.2.3 (« Broyage en voie sèche »), consiste en un broyage avant pyrolyse et sans utilisation de solvant, la poudre obtenue étant pyrolysée par la suite.

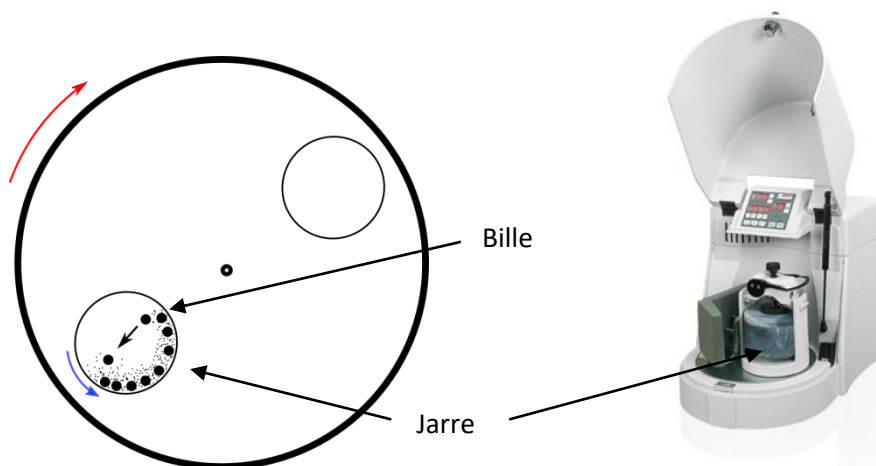


Figure 1.9 : Schéma et photo d'un broyeur planétaire.

1.2.2.1 Protocoles expérimentaux

Broyage des xérogels de carbone en voie liquide

La première étape consiste à broyer manuellement le xérogel de carbone pyrolysé X85p en utilisant un mortier en agate. La poudre est ensuite tamisée à plusieurs reprises entre deux tamis métalliques de 100 et 250 μm afin de récupérer (i) des particules de granulométrie comprise entre ces deux valeurs et (ii) des particules de taille inférieure à 100 μm , comme illustré à la Figure 1.10. L'objectif est de commencer le broyage planétaire avec une distribution de taille des particules resserrée et connue. Deux types de broyages en voie liquide ont ensuite été réalisés : (i) en utilisant les particules de granulométrie comprise entre 100 et 250 μm (expérience Liq250) et (ii) en sélectionnant les particules de granulométrie inférieure à 100 μm (expérience Liq100).

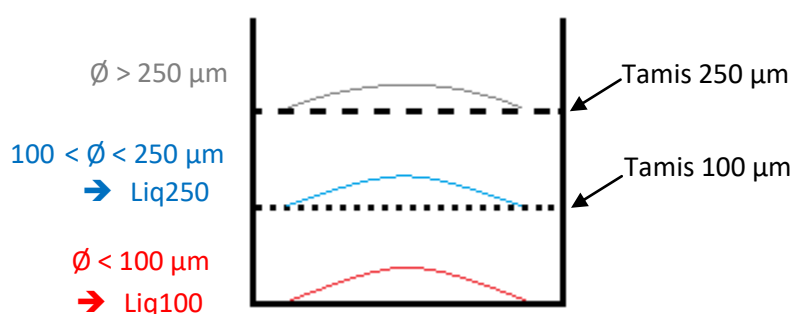


Figure 1.10 : Schéma du tamisage entre 100 et 250 μm .

Les broyages en voie liquide ont été réalisés dans une jarre en oxyde de zirconium à une vitesse de rotation de 400 rpm en utilisant un broyeur Retsch PM 400. Les compositions des mélanges à broyer pour les deux expériences sont reprises dans le Tableau 1.3. Le choix du solvant s'est porté sur l'isopropanol étant donné que ce dernier disperse bien les particules de xérogel de carbone et est compatible avec les joints des jarres de broyage. Durant les expériences, le broyeur a été arrêté fréquemment afin de prélever environ 1 mL de la dispersion de xérogel de carbone dans l'isopropanol. Ces prélèvements successifs ont été caractérisés en fonction du temps par granulométrie à diffraction laser (Annexe A.1.4) en utilisant un appareillage Mastersizer 2000 de Malvern Instruments en mode liquide Hydro 2000.

Tableau 1.3 : Composition à l'intérieur des jarres en oxyde de zirconium.

	Composition billes et jarres	Diamètre des billes (mm)	Masse des billes (g)	Masse isopropanol (g)	Masse X85p (g)	Taille initiale (μm)
		$\pm 0,1$	± 1	$\pm 0,1$	$\pm 0,01$	
Liq250	ZrO ₂	1,5	99	33,0	1,00	100-250
Liq100	ZrO ₂	1,5	99	33,0	1,00	<100

A l'issue du broyage, la dispersion de carbone dans l'isopropanol a été filtrée avec un tamis de 250 μm afin de récupérer les billes en ZrO₂. La jarre et le tamis ont ensuite été rincés à l'isopropanol afin de récupérer le xérogel de carbone restant. Le volume de la dispersion de xérogel de carbone était d'environ 300 mL après cette étape. La dispersion a été décantée dans un bécher durant plusieurs

heures afin d'éliminer la majorité de l'isopropanol par pipetage. Le xérogel de carbone a ensuite été séché durant 2 h à 120°C.

Un échantillon de xérogel séché a ensuite été de nouveau dispersé manuellement dans de l'isopropanol. L'échantillon a ensuite été caractérisé par granulométrie laser après des durées croissantes sous ultrasons en utilisant une sonde à ultrasons Hielster UP400S afin de déterminer si les particules broyées sont agrégées ou susceptibles d'être brisées lorsqu'elles sont soumises à des ultrasons. En effet, les ultrasons sont fréquemment utilisés pour disperser les poudres en milieu liquide ; il est donc intéressant de caractériser leur influence sur la granulométrie des poudres. Les paramètres de la sonde à ultrasons sélectionnés correspondent à 90 % de l'amplitude maximale et la valeur « cycle » de 45 % correspond à des cycles de marche et d'arrêt de respectivement 45 % et 55 % du temps total.

Caractérisation des particules broyées

Afin d'étudier l'influence du broyage sur les textures poreuses, le monolithe X85p, la poudre tamisée à 100-250 μm et la poudre après broyage planétaire (expérience Liq250) ont été caractérisés par des mesures d'adsorption-désorption d'azote et de porosimétrie par intrusion au mercure. La poudre tamisée à 100-250 μm et la poudre après broyage planétaire (expérience Liq250) ont également été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un appareil JEOL JSM 840. Les échantillons ont été préparés par dispersion aux ultrasons de la poudre dans de l'éthanol, puis par dépôt d'une goutte de cette dispersion sur un ruban adhésif de carbone conducteur AGG3939 (Agar scientifique). Les échantillons ont ensuite été métallisés par un dépôt PVD (Physical Vapor Deposition) d'environ 10 nm de platine.

1.2.2.2 Résultats

Evolution de la taille des particules durant le broyage

La Figure 1.11 montre l'évolution de la taille des particules par granulométrie à diffraction laser lors du broyage planétaire des particules de diamètre compris entre 100 et 250 μm (expérience Liq250). Avant le début du broyage, les mesures de granulométrie confirment une distribution de taille des particules comprise entre 100 et 250 μm après tamisage (Figure 1.11a). Après 12 min, deux pics additionnels apparaissent : un premier centré sur 1 μm et un second centré sur 10 μm (Figure 1.11b). Après 22 min, une contribution autour de 0,1 μm est observée, alors que la distribution initiale est fortement réduite. A mesure que le broyage est prolongé, la contribution centrée sur 1 μm prend de plus en plus d'importance. Ceci indique que des particules de cette taille semblent se former directement et préférentiellement durant ce type broyage. Notons que les particules autour de 0,1 μm ne sont pas souhaitées car l'objectif de ce broyage est de conserver la texture poreuse interne du matériau, ce qui n'est pas possible lorsque la taille des particules est du même ordre de grandeur que la taille des pores (85 nm pour le matériau choisi). Cependant, une taille des particules de 1 μm permet en théorie de préserver la texture poreuse interne car la taille des pores est dix fois plus petite que la taille des particules.

Le Tableau 1.4 discrétise la distribution de taille des particules du broyage Liq250 en quatre composantes. La composante 0,2-4,0 μm correspond au pic centré sur 1 μm ; les valeurs chiffrées

confirment que ce pic prend graduellement de l'importance. Ce tableau montre également le « span » de la distribution (Equation 1.3). Cette valeur est un indicateur de la dispersion de la distribution de la taille des particules. Le « span » est calculé par :

$$Span = \frac{d^v_{0,9} - d^v_{0,1}}{d^v_{0,5}} \quad (1.3)$$

où $d^v_{0,1}$, $d^v_{0,5}$ et $d^v_{0,9}$ sont les diamètres en-dessous desquels le volume des particules représente respectivement 10%, 50% et 90% du volume total.

Le span est faible à 0 min de broyage (1,2), indiquant une distribution resserrée. Il augmente ensuite fortement pour atteindre son maximum à 22 min (48,7), puis diminue de nouveau fortement pour atteindre 1,9 après 63 min de broyage. Ce résultat montre qu'il n'est pas possible de diminuer la taille des particules de manière progressive avec les variables opératoires de broyages sélectionnées.

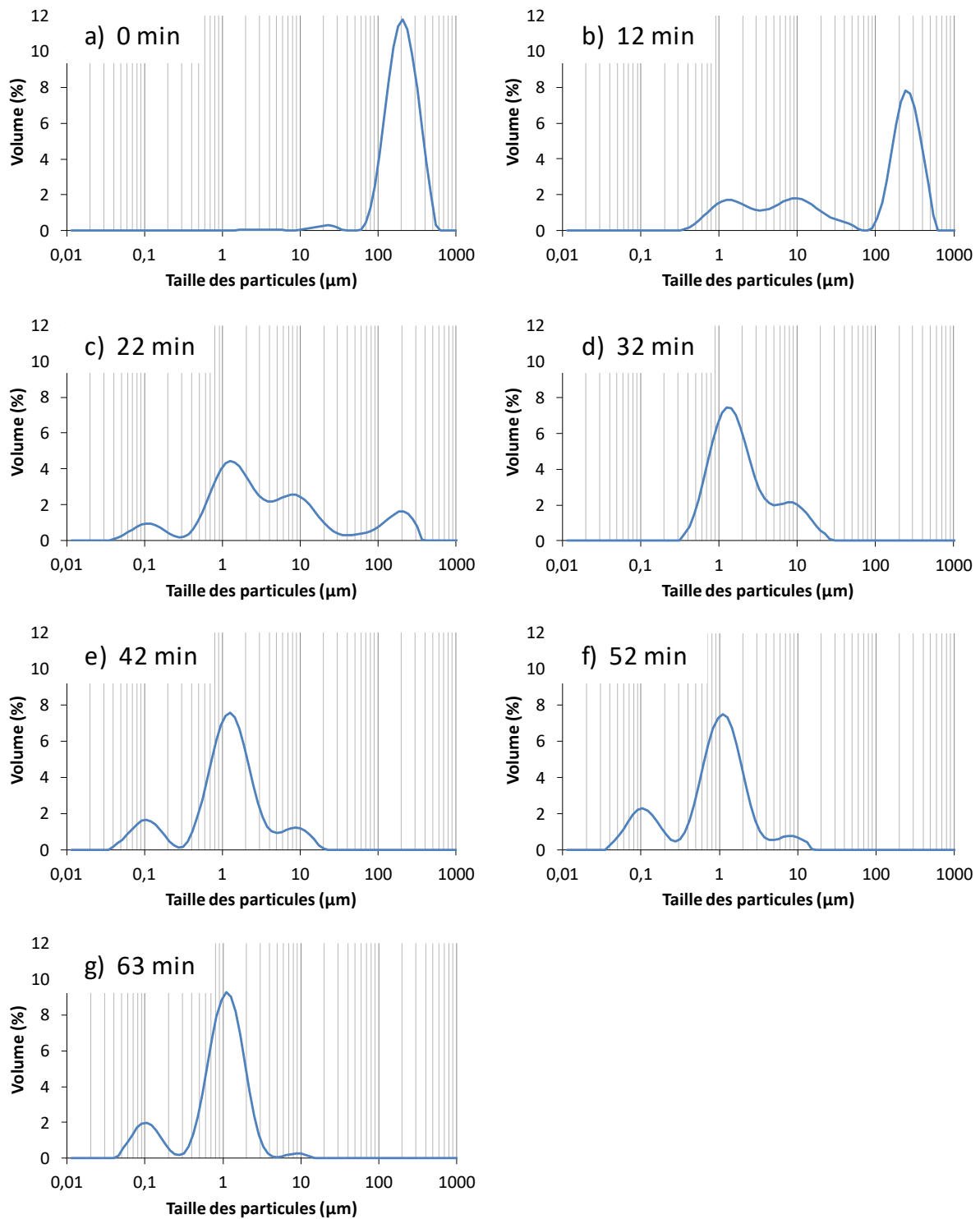


Figure 1.11: Evolution de la taille des particules durant le broyage liquide, mesurée par granulométrie laser (expérience Liq250).

Tableau 1.4 : Distribution de taille des particules durant le broyage Liq250.

	% vol ^a (0,0-0,2 µm) (%)	% vol ^a (0,2-4,0 µm) (%)	% vol ^a (4,0-60 µm) (%)	% vol ^a (60-1000 µm) (%)	$d'_{0,5}$ ^b (µm)	Span ^c (-)
0 min	0	0	2	98	187	1,2
12 min	0	20	22	58	151	2,2
22 min	7	51	28	13	2,3	48,7
32 min	0	78	21	0	1,5	4,7
42 min	13	77	10	0	1,1	3,4
52 min	18	77	6	0	0,9	2,5
63 min	14	85	1	0	0,9	1,9

^a % en volume des particules compris entre les deux bornes.

^b Diamètre sous lequel les particules représentent 50% du volume total.

^c Calculé à partir de l'Equation 1.3.

Un broyage a également été réalisé avec des particules dont la taille de départ est inférieure à 100 µm (expérience Liq100). L'évolution du broyage est similaire au cas de la Figure 1.11 (expérience Liq250). Toutefois, la durée est plus courte car le point de départ correspond à une taille des particules plus petite. Une distribution de taille des particules similaire à l'expérience Liq250 après 63 min de broyage est obtenue dans le cas du broyage Liq100 après seulement 53 min, comme le montre la Figure 1.12. La granulométrie de départ a donc peu d'impact sur la granulométrie finale de l'échantillon mais modifie le temps de broyage nécessaire.

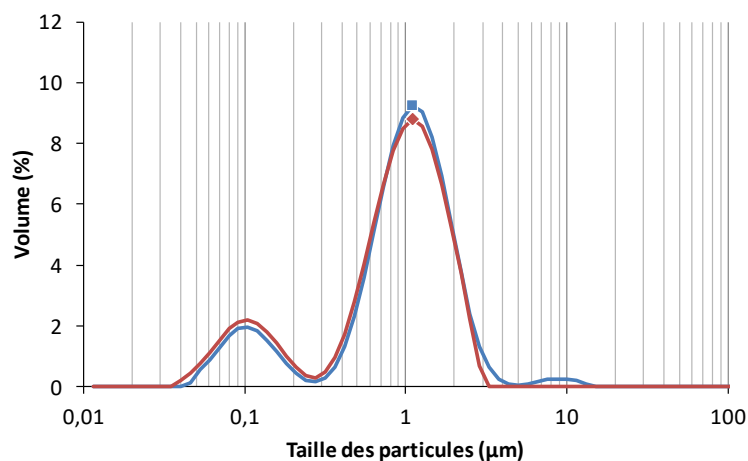


Figure 1.12 : Granulométrie en fin de broyage : (■) Liq250 après 63 min de broyage, (◆) Liq100 après 53 min de broyage.

Après broyage planétaire, la poudre est récupérée par décantation, puis séchée sous air dans une étuve à 120°C. Une partie de cette poudre a ensuite été re-dispersée dans de l'isopropanol afin de vérifier si l'étape de séchage a une influence sur la granulométrie de la poudre. La Figure 1.13

compare la granulométrie du xérogel de carbone avant et après séchage et montre que cette étape n'affecte pas la distribution de la taille des particules finale.

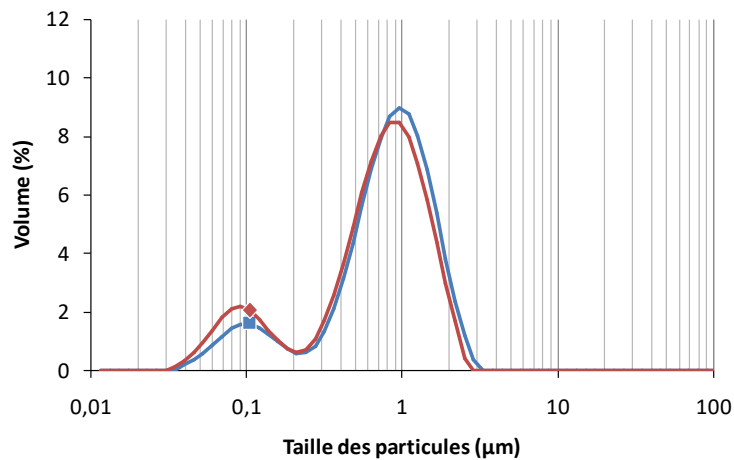


Figure 1.13 : Distribution de taille des particules avant/après séchage : (■) Liq100 avant séchage, (◆) Liq100 après séchage et re-dispersion dans de l'isopropanol.

La poudre séchée a également été soumise, sous forme de suspension dans l'isopropanol, à des durées croissantes de traitement sous ultrasons afin de déterminer si les particules broyées sont agrégées ou si elles se brisent lors de l'utilisation d'ultrasons. Les résultats (Figure 1.14 et Tableau 1.5) indiquent que l'utilisation des ultrasons permet, après seulement 40 s, de diminuer sensiblement la taille des particules. En effet, la proportion volumique de particules de taille inférieure à 200 nm passe de 16 % à 20 % entre 0 et 40 s d'ultrasons, puis elle se stabilise autour de 30 % et n'évolue plus à partir de 10 min. Ceci indique que les ultrasons ne permettent pas de broyer directement les particules mais peuvent désagréger ou éventuellement fracturer certaines particules fragilisées par le broyage. La distribution de la taille des particules la plus représentative est probablement celle après traitement aux ultrasons car elle est plus stable. Il serait intéressant de réaliser d'autres expériences entre 40 s et 10 min afin de déterminer le temps minimum nécessaire à la stabilisation de la granulométrie.

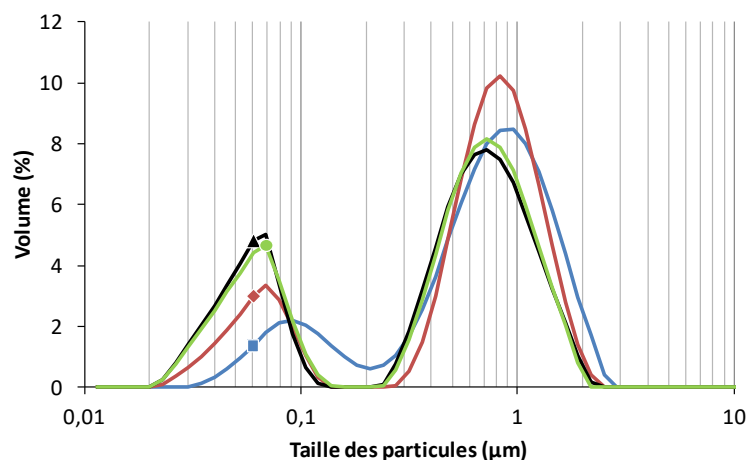


Figure 1.14 : Distribution de taille des particules en fonction de la durée des ultrasons : (■) 0 s, (◆) 40 s, (▲) 10 min et (●) 25 min.

Tableau 1.5 : Distribution de la taille des particules en fonction de la durée du traitement aux ultrasons.

	% vol ^a (0,0-0,2 µm) (%)	% vol ^a (0,2-4,0 µm) (%)	% vol ^a (4,0-60 µm) (%)	% vol ^a (60-1000 µm) (%)	d _v 0,5 ^b (µm)	Span ^c (-)
0 s	16	84	0	0	0,7	1,9
40 s	20	80	0	0	0,7	1,8
10 min	30	70	0	0	0,5	2,1
25 min	30	70	0	0	0,5	2,0

^a % en volume des particules compris entre les deux bornes.

^b Diamètre sous lequel les particules représentent 50 % du volume total.

^c Calculé à partir de l'Equation 1.3.

Le monolithe X85p, la poudre tamisée à 100-250 µm et la poudre broyée au broyeur planétaire (expérience Liq250) ont été caractérisés par MEB, porosimétrie au mercure, et adsorption-désorption d'azote afin de vérifier si les particules broyées conservent leur porosité interne. La Figure 1.15a confirme que les particules, anguleuses, ont une taille comprise entre 100 et 250 µm avant broyage planétaire. Les Figures 1.15c et 1.15d montrent, après 63 min de broyage, la présence de particules de taille proche de 1 µm mais également de particules d'environ 0,1 µm, comme l'indiquent les mesures de granulométrie par diffraction laser. Il n'est cependant pas possible de réaliser une distribution de taille des particules par MEB car la méthode de dépôt utilisée entraîne l'agglomération de la grande majorité des particules. De plus, il s'agit d'une méthode locale et réalisée sur un volume très faible d'échantillon. Les Figures 1.15b et 1.15d semblent également indiquer que les particules d'environ 1 µm conservent une porosité interne proche des particules broyées manuellement entre 100 et 250 µm. Dans la Figure 1.15c, les particules d'une centaine de nm de diamètre sont apparemment composées d'un ou de quelques nodules et ne possèdent donc plus de réelle macroporosité interne.

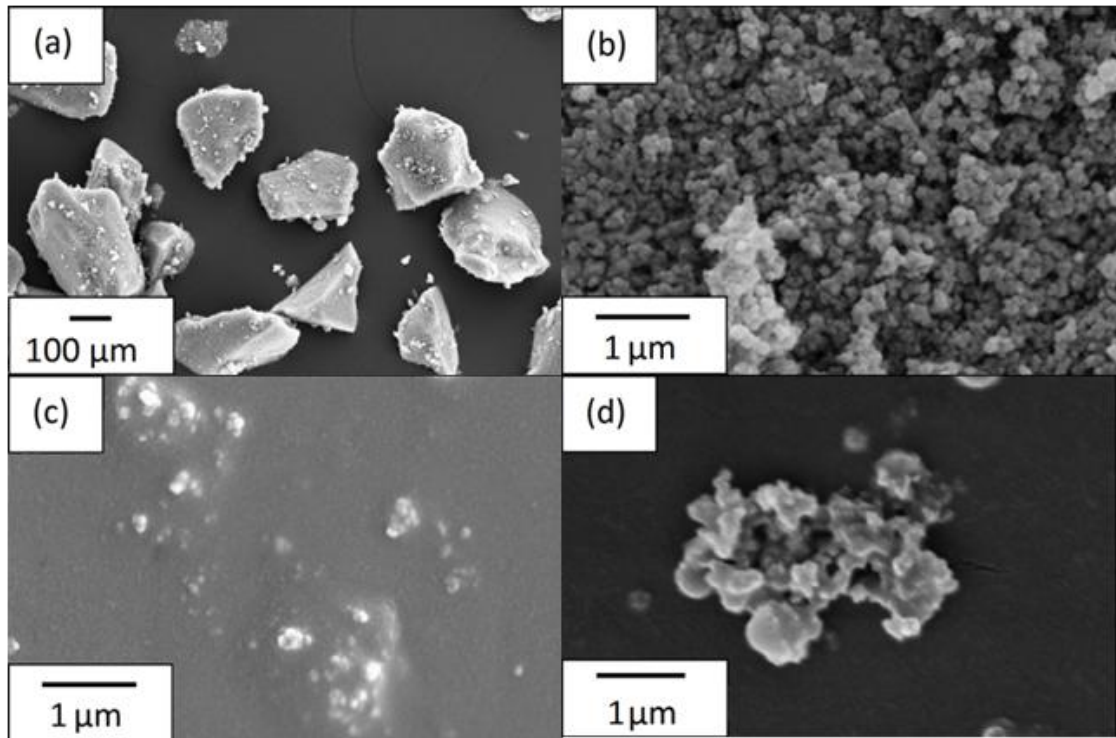


Figure 1.15 : Micrographies MEB du xérogel de carbone X85p : (a) et (b) après broyage manuel et tamisage entre 100 et 250 μm ; (c) et (d) après broyage planétaire durant 63 min.

Etude de la texture poreuse par porosimétrie au mercure

L'influence du broyage sur les paramètres texturaux a été vérifiée par des mesures de porosimétrie d'intrusion de mercure. La caractérisation de poudres micrométriques est cependant beaucoup plus complexe que celle de monolithes. En effet, le fait que l'échantillon se trouve sous forme de poudre broyée entraîne des différences importantes dans les courbes d'intrusion du mercure par rapport à celles obtenues sur les monolithes correspondants. Les quatre phénomènes suivants peuvent expliquer en grande partie ces différences :

(i) La compaction des particules entraîne une augmentation du volume « consommé » lorsque la pression de mercure augmente en diminuant l'espace entre les particules comme illustré à la Figure 1.16 [81].

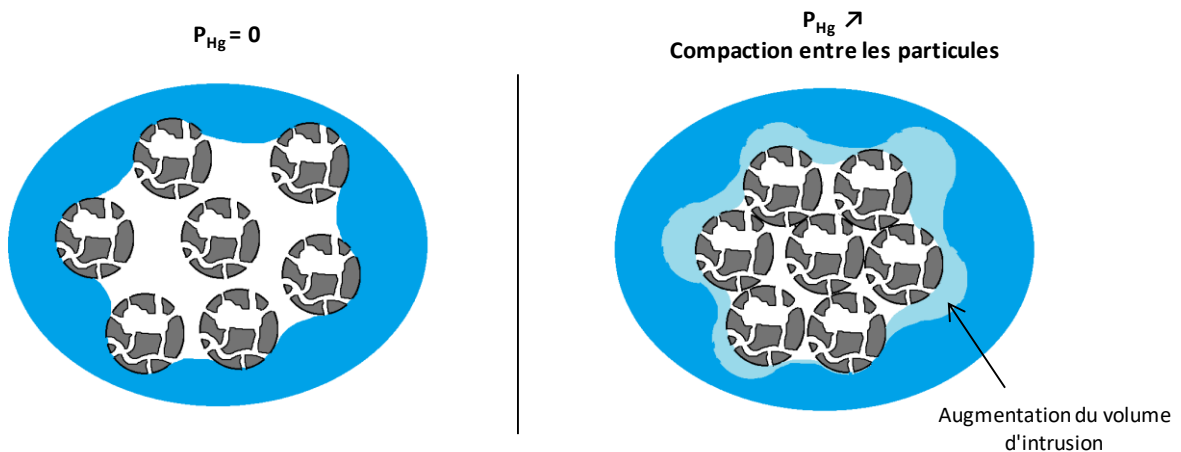


Figure 1.16 : Schéma de l'influence de la compaction des particules sur les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure. Le mercure est représenté en bleu.

(ii) Le vide entre les particules compactées peut être modélisé comme des pores en suivant l'équation de Washburn (Equation 1.1). Dans l'hypothèse de sphères identiques agencées de façon hexagonale, le diamètre des particules est environ sept fois plus grand que cet espace entre particules [76]. Ce phénomène est illustré à la Figure 1.17.

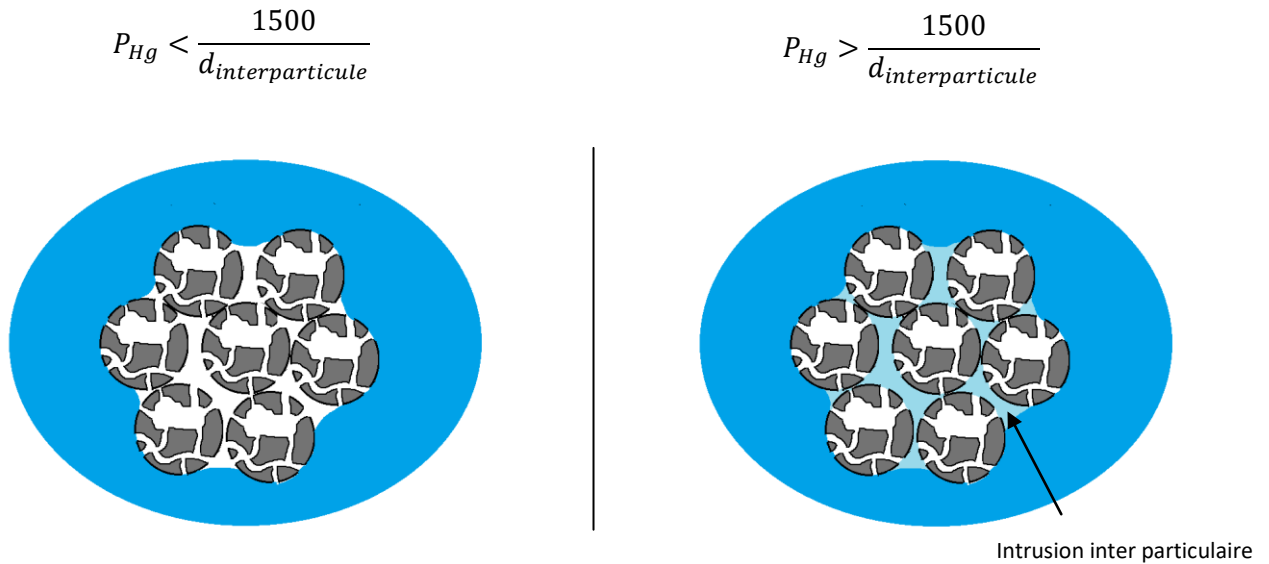


Figure 1.17 : Schéma de l'impact des vides interparticulaires sur les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure. Le mercure est représenté en bleu.

(iii) L'intrusion dans la porosité de surface des particules n'a pas lieu à une pression spécifique dépendant de la taille du pore, comme indiqué par l'Equation 1.1. Au contraire, le mercure s'introduit graduellement dans le pore en formant un ménisque dont le diamètre diminue lorsque la pression augmente (Figure 1.18). Ce volume n'est négligeable que si la taille des pores est très petite par rapport à la taille des particules.

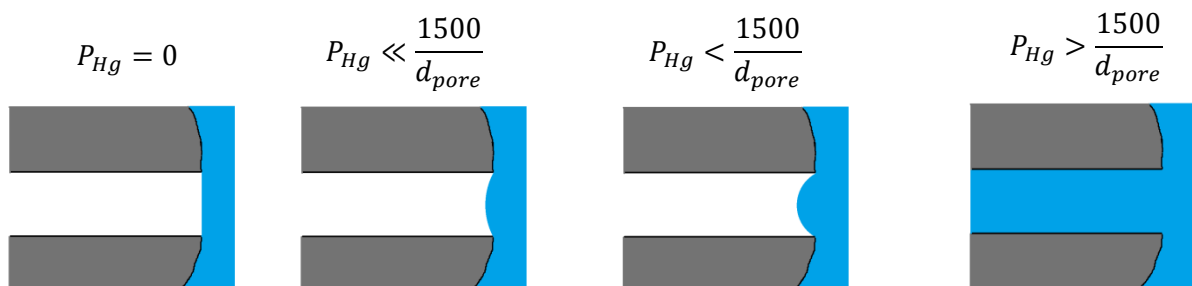


Figure 1.18 : Intrusion du mercure dans un pore au niveau de la surface d'après la loi de Washburn.

(iv) Un pore de grande taille dans le cœur d'un monolithe est rempli uniquement si la pression de mercure est suffisamment grande pour passer à travers le goulot d'étranglement le plus petit permettant de relier la surface du monolithe au pore à l'intérieur de celui-ci [81]. En d'autres termes, si un pore de grande taille ne peut être atteint qu'en passant au travers d'un pore de plus petite taille, il ne sera accessible qu'à la pression de mercure correspondant à ce pore de plus petite taille. En suivant ce raisonnement, dans le cas d'un monolithe réduit en poudre, certains pores de grandes tailles peuvent être atteints à une pression plus faible car le chemin entre ce pore et la surface est plus court et donc moins susceptible d'être limité d'être limité par un pore de petite taille. La Figure 1.19 illustre ce phénomène.

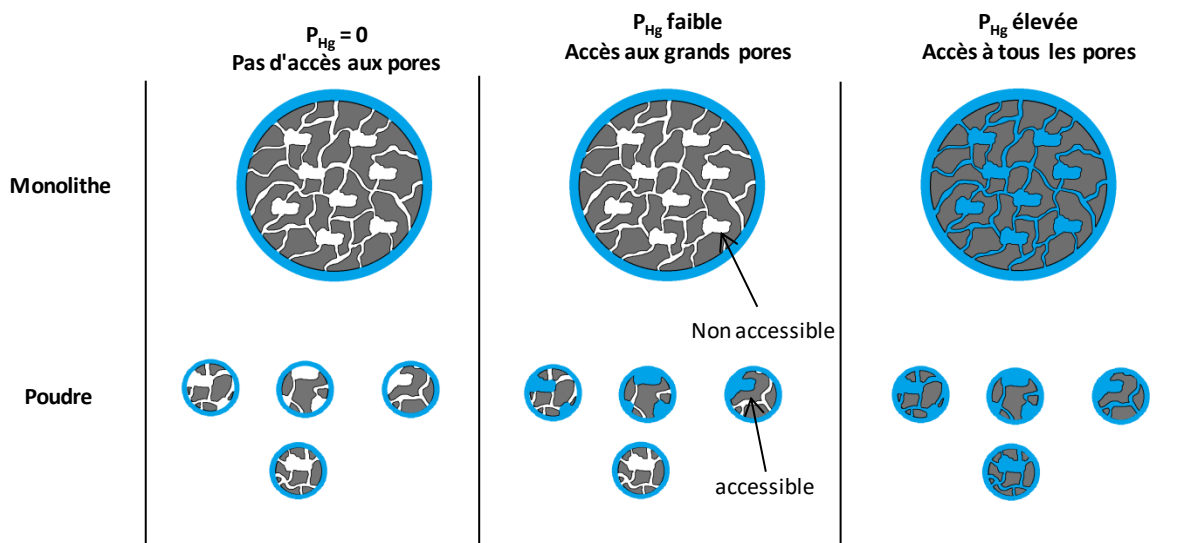


Figure 1.19 : Schéma de l'accessibilité de pores de deux tailles différentes en porosimétrie par intrusion de mercure pour un monolithe et une poudre. Le mercure est représenté en bleu.

La Figure 1.20 compare l'intrusion de mercure dans le monolithe, dans les poudres obtenues après le premier broyage manuel (particules tamisées entre 100 et 250 μm), et dans les poudres obtenues après le broyage planétaire (particules d'environ 1 μm). Les volumes macroporeux sont mesurés au niveau du saut d'intrusion. La valeur mesurée dans le cas du monolithe est de 1,8 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et la taille moyenne des pores est de 85 nm (Figure 1.20). L'échantillon broyé manuellement montre une légère augmentation du volume d'intrusion à faible pression, ce qui correspond probablement à une compaction des particules, comme illustré la Figure 1.16. Le volume poreux est identique à celui du monolithe mais la taille moyenne des pores mesurée augmente légèrement, à environ 100 nm. L'ouverture de la porosité par le broyage pourrait expliquer cette différence. En effet, comme détaillé à la Figure 1.19, le broyage du monolithe en fines particules peut permettre au mercure d'accéder à des pores de grandes tailles à des pressions plus faibles, entraînant l'obtention d'une taille moyenne des pores plus élevée dans le cas de la poudre que dans le cas du monolithe.

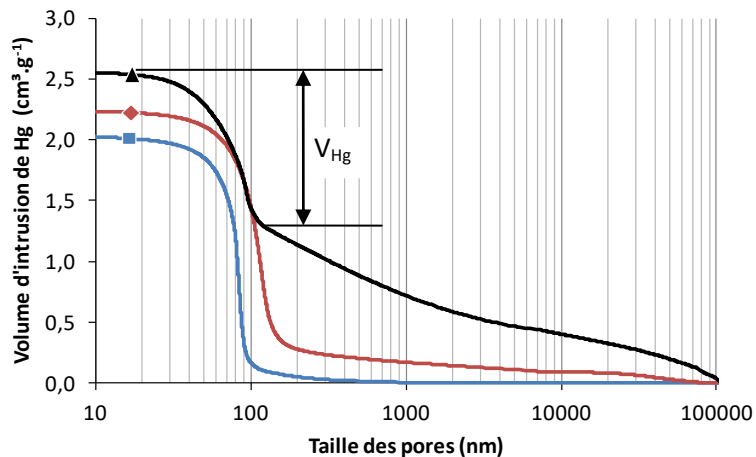


Figure 1.20 : Courbes de porosimétrie par intrusion de mercure de l'échantillon X85p : (■) sous forme de monolithe, (◆) après broyage manuel entre 100 et 250 μm , (▲) après broyage planétaire durant 63 min (particules d'environ 1 μm).

Les échantillons broyés à 1 μm présentent des pores de l'ordre de 70 nm, et un volume poreux de 1,2 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ est détecté entre 35 nm et 110 nm (Figure 1.20). Cependant, à basse pression de mercure, le volume d'intrusion augmente lentement de 0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ jusqu'à 1,3 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ces différences entre le monolithe et la poudre broyée à 1 μm peuvent être expliquées par plusieurs phénomènes. Une partie de ces différences provient du procédé de broyage : ce dernier produit en effet des particules d'environ 100 nm et donc sans porosité interne. Il est donc normal que le volume poreux soit plus petit. Cependant, une grande partie de ces différences est probablement due à la taille micrométrique des particules qui peut modifier les mesures *via* les quatre phénomènes expliqués ci-avant (Figure 1.17 à 1.19).

Tout d'abord, l'augmentation du volume d'intrusion avant 100 nm pourrait être expliquée par la compaction des particules (Figure 1.16). Une intrusion peut également avoir lieu entre des agglomérats de particules. En effet, la poudre caractérisée est sèche et donc fortement agglomérée.

Ensuite, l'intrusion inter-particulaire (Figure 1.17) entraîne une augmentation du volume de mercure à une pression correspondant à $1/7^{\text{e}}$ de la taille des particules dans le cas de sphères monodisperses. Dans le cas présent, la taille moyenne des particules est d'environ 0,7 μm ce qui correspondrait à une intrusion de mercure à environ 100 nm. Par ailleurs, cette distribution n'est pas monodisperse ; les plus petites particules peuvent donc s'intercaler dans les espaces localisés entre les plus grandes particules. Ce phénomène tend à diminuer l'espace inter-particulaire. Il est donc probable que cette intrusion ait lieu en-dessous de 100 nm et se confonde avec l'intrusion dans les macropores des particules. Ceci pourrait expliquer pourquoi la taille des pores semble diminuer de 85 à 70 nm entre le monolithe et la poudre finement broyée. Ceci montre que la valeur du volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure sur une poudre doit être interprétée avec précaution.

Le phénomène d'intrusion progressive du mercure à l'entrée des pores de surface (Figure 1.18) n'est pas négligeable lorsque le diamètre des particules devient proche de la taille des pores. Dans le cas de sphères de 1 μm de diamètre possédant des pores d'une taille de 100 nm, on peut estimer que l'épaisseur de la porosité de surface est identique au diamètre des pores (100 nm). En calculant le volume de la sphère de 1 μm et le volume de la couche externe, on en déduit que ce dernier

correspond à 49 % du volume total. Ce phénomène s'applique donc sur une proportion importante de l'échantillon et pourrait expliquer une partie de l'augmentation du volume d'intrusion de mercure avant 100 nm et la diminution du volume d'intrusion autour de 85 nm.

Le phénomène de non-accessibilité à faible pression de grands pores dans le cas de monolithes à cause de goulots d'étranglements (Figure 1.19) peut également entraîner des différences entre le monolithe et la poudre finement broyée.

Les valeurs chiffrées du volume macroporeux (V_{Hg}) et de la taille moyenne des macropores (d_p) pour le xérogel X85p (i) sous forme de monolithe, (ii) après broyage primaire et (iii) après broyage secondaire sont regroupées dans le Tableau 1.6. Ce tableau reprend également la surface spécifique et le volume microporeux calculés à partir de mesures par adsorption-désorption d'azote. Ces résultats montrent que le broyage manuel et le broyage planétaire n'ont pas d'influence significative sur la surface spécifique, les écarts étant de l'ordre de grandeur de la précision de la mesure.

Tableau 1.6 : Paramètres texturaux du xérogel de carbone X85p en fonction de son état de broyage.

	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{DUB}^b ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{Hg}^c ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p^c (nm)
	$\pm 5 \%$	$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	$\pm 5 \%$
Monolithe	646	0,26	1,8	85
Broyage manuel (100-250 μm)	638	0,26	1,8	110
Broyage planétaire ($\approx 1 \mu m$)	620	0,25	1,2 ^d	70

^a Calculé par la théorie BET [80].

^b Calculé par la théorie de Dubinin-Radushkevich [80].

^c Mesuré au niveau du saut d'intrusion à partir de la relation de Washburn (Equation 1.1).

^d Peu précis (*cf.* hypothèse (iv), ci-dessus).

1.2.2.3 Conclusions

Le broyage en voie sèche, à partir de xérogels pyrolysés, a conduit à une proportion d'environ 30 % en volume de particules sans réelle porosité interne du fait de leur taille inférieure à 0,2 μm (Figure 1.14 et Tableau 1.5). En arrêtant le broyage plus tôt, ou en séparant les deux populations de particules par centrifugation, il serait possible de fortement diminuer cette proportion de petites particules, mais le procédé resterait fastidieux. Par ailleurs, cette méthode ne permet pas de sélectionner une taille des particules spécifique, mais impose un broyage jusqu'à environ 1 μm pour atteindre une distribution relativement étroite. En effet, dès le début, la distribution de taille des particules ne diminue pas de façon homogène, mais produit directement une population importante de particules autour de 1 μm de diamètre. Cependant, cette technique a l'avantage de permettre l'obtention de particules dont la taille avoisine 1 μm , ce qui est un très bon compromis entre porosité interne et homogénéité d'une couche d'environ 10 μm .

1.2.3 Broyage en voie sèche

Cette méthode de broyage a été développée au sein du laboratoire afin de trouver une alternative plus rapide et permettant d'obtenir une distribution de particules ajustable en opposition au broyage en voie liquide. Une étude réalisée récemment a montré qu'un broyage du polymère sec (avant pyrolyse) permet d'obtenir une distribution de la taille des particules plus étroite qu'un broyage du xérogel pyrolysé [76]. Cette méthode a été appliquée au xérogel de carbone X85s. Comme expliqué dans la section précédente, la taille moyenne des particules après broyage doit être comprise entre 0,5 μm et 10 μm afin de combiner la conservation de la porosité interne des particules et le dépôt d'une couche catalytique d'environ 10 μm d'épaisseur à partir de ces particules.

1.2.3.1 Protocoles expérimentaux

Broyage des xérogels de carbone

La méthode consiste à réaliser un premier broyage manuel des monolithes non pyrolysés. La poudre est ensuite tamisée au travers d'un tamis de 1 mm. Cette poudre tamisée est ensuite soumise à un broyage dans un broyeur planétaire Fritsch mono mill P6 à 400 rpm durant 30 min en utilisant une jarre en agate, des billes en agate et en l'absence de tout solvant. Les paramètres du broyage sont détaillés dans le Tableau 1.7.

Tableau 1.7 : Configuration du broyage.

Composition billes et jarres	Diamètre des billes (mm)	Nombre de billes (-)	Masse isopropanol (g)	Masse xérogel (g)	Taille initiale (μm)
	$\pm 0,1$	-	$\pm 0,1$	$\pm 0,01$	
SiO ₂	10,0	20	0,0	3,00	< 1000

Les trois xérogels X45s, X85s et X195s ont été broyés avant pyrolyse en utilisant cette méthode. Les poudres broyées ont ensuite été pyrolysées en suivant le programme habituel (*cf.* section 1.1.2). Les xérogels ont été caractérisés après broyage et après pyrolyse par granulométrie laser en utilisant un granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instruments en mode liquide Hydro 2000. Ces xérogels ont été préalablement dispersés dans de l'eau distillée en utilisant une sonde à ultrasons Hielster UP400S. Dans le cas des xérogels non pyrolysés, les variables de la sonde sont : amplitude 40 %, cycle 30 % durant 20 s, afin de permettre leurs dispersions tout en évitant la fracture des particules. Dans le cas des dispersions de xérogels pyrolysés, les conditions de dispersion sont plus sévères (amplitude 90 %, cycle 45 % durant 120 s) car les xérogels de carbone ne se brisent pas facilement durant le traitement aux ultrasons, contrairement aux xérogels non pyrolysés.

Caractérisation des particules broyées

Afin d'étudier l'influence du broyage sur la texture poreuse, les trois échantillons broyés et pyrolysés ont été caractérisés par des mesures d'adsorption-désorption d'azote et de porosimétrie par intrusion de mercure en utilisant respectivement un analyseur ASAP 2420 de Micromeritics et un porosimètre Pascal 140/Pascal 240 de ThermoScientific.

1.2.3.2 Résultats

Evolution de la taille des particules durant le broyage

La Figure 1.21, extraite d'une publication [76], montre l'évolution de la taille des particules en fonction de la durée de broyage dans le cas d'un xérogel sec similaire à X85s. En effet, il présente une taille de pore de 90 nm au lieu de 85 nm et a été synthétisé avec le même type de procédé. La distribution de la taille des particules reste étroite et se décale progressivement durant le broyage, contrairement au cas du broyage en voie liquide (Figure 1.8) qui produit directement des particules d'environ 1 μm . Cependant, cette méthode ne permet pas d'atteindre des tailles des particules inférieures à 5 μm même en augmentant fortement le temps de broyage. Cela peut provenir de la taille des billes plus élevée ou du fait que ce broyage est réalisé en voie sèche.

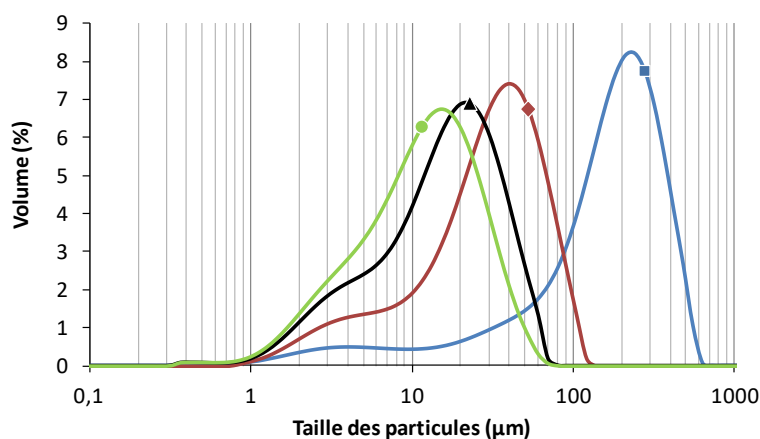


Figure 1.21 : Evolution de la taille des particules d'un gel sec de 90 nm de taille des pores lors d'un broyage en voie sèche [76] : (■) 0 min, (◆) 6 min, (▲) 18 min et (●) 30 min.

Cette méthode a été utilisée sur les trois xérogels (X45s, X85s et X195s) non pyrolysés, broyés et tamisés manuellement sous 1 mm. La Figure 1.22 et le Tableau 1.8 montrent que cette méthode permet d'obtenir une distribution de la taille des particules très proche pour les différents xérogels, avant (Figure 1.22a) et après pyrolyse (Figure 1.22b). Le diamètre moyen des particules, $d_{0,5}$, est respectivement de 7,5 μm , 7,9 μm et 7,4 μm pour les xérogels X45s, X85s et X195s avant pyrolyse. Le « span » (Equation 1.3), qui permet de quantifier la dispersion de la taille des particules, reste à peu près constant entre les différents xérogels avant pyrolyse. La pyrolyse entraîne ensuite une légère diminution de la taille des particules à respectivement 6,9 μm , 7,2 μm et 5,5 μm pour ces mêmes xérogels (Figure 1.22b). Ceci provient certainement de la perte de masse et de volume durant la pyrolyse, comme régulièrement observé dans la littérature dans le cas des monolithes [56]. Cette technique permet donc d'obtenir des distributions de la taille des particules très similaires pour des xérogels de carbone possédant des tailles de pores différentes. Par ailleurs, la pyrolyse n'entraîne qu'un léger décalage de la distribution de la taille des particules vers des valeurs plus petites.

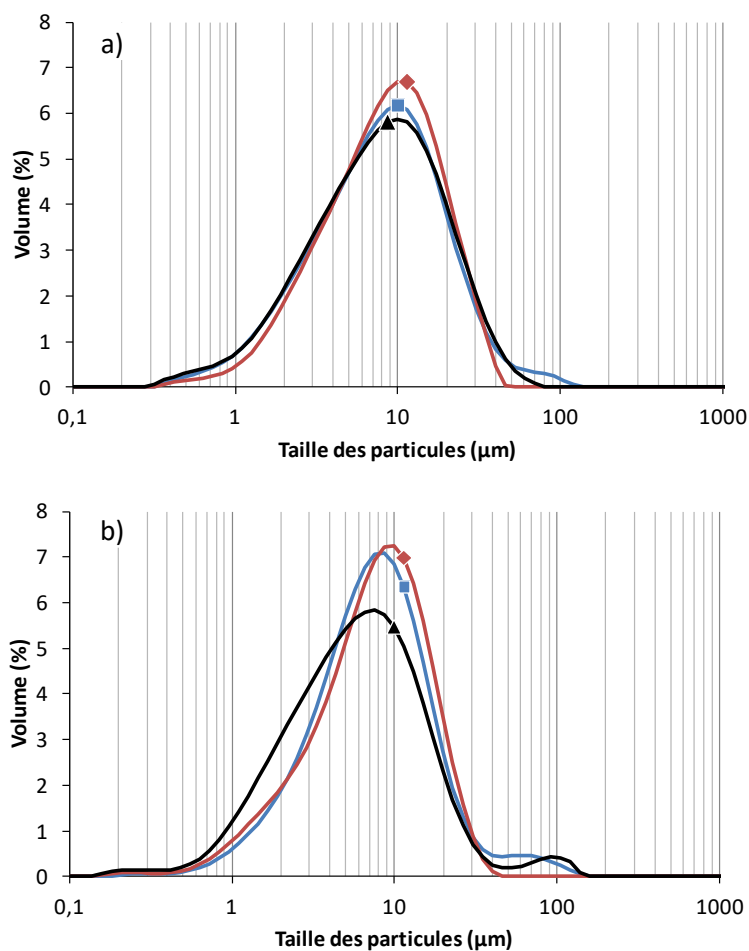


Figure 1.22 : Distribution de la taille des particules des xérogels après broyage en voie sèche : (a) avant pyrolyse et (b) après pyrolyse. (■) X45, (◆) X85, (▲) X195.

Tableau 1.8 : Valeurs numériques des distributions de particules des xérogels X45, X85 et X195 après broyage en voie sèche.

	Etat	$d^{v0,1^a}$ (µm)	$d^{v0,5^b}$ (µm)	$d^{v0,9^c}$ (µm)	Span ^d (-)
X45	Non pyrolysé	1,9	7,5	21,3	2,6
	Pyrolysé	2,2	6,9	18,1	2,3
X85	Non pyrolysé	2,3	7,9	19,8	2,2
	Pyrolysé	1,9	7,2	16,8	2,1
X195	Non pyrolysé	1,9	7,4	21,3	2,6
	Pyrolysé	1,5	5,5	16,6	2,7

^a Diamètre sous lequel les particules représentent 10 % du volume total.

^b Diamètre sous lequel les particules représentent 50 % du volume total.

^c Diamètre sous lequel les particules représentent 90 % du volume total.

^d Calculé à partir de l'Equation (1.3).

Etude de la texture par porosimétrie par intrusion de mercure

L'influence du broyage sur les paramètres texturaux a également été vérifiée par des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure et d'adsorption-désorption d'azote. La Figure 1.23 compare l'intrusion de mercure pour les poudres des différents échantillons obtenues par broyage en voie sèche puis pyrolysées. Les courbes montrent, dès les basses pressions, une forte augmentation presque linéaire du volume d'intrusion. Ceci peut provenir d'une compaction des particules, comme expliqué à la Figure 1.16. Ce phénomène semble beaucoup plus important que dans le cas du broyage en voie humide (Figure 1.20). Entre 600 et 1500 nm, un saut d'intrusion est détecté sur les trois échantillons. Ce saut correspond à l'intrusion inter-particulaire. Comme expliqué dans la section précédente, dans l'hypothèse de sphères identiques agencées de façon hexagonale, le diamètre des particules est environ sept fois plus grand que cet espace entre particules. La taille des particules étant d'environ 7 μm pour les échantillons X45p et X85p, un saut d'intrusion à 1 μm est parfaitement cohérent. La taille des particules mesurée pour l'échantillon X195p est un peu plus petite (5,5 μm), ce qui explique que le saut commence vers 700 nm. Ensuite, un second saut d'intrusion est détecté à plus forte pression pour l'échantillon X45p et X85p, à respectivement 38 et 80 nm. Ces sauts correspondent à la porosité intra-particulaire. Le saut aux alentours de 195 nm est difficilement détectable dans le cas du xérogel X195p car il se confond avec la fin du saut inter-particulaire et avec la ligne de base provenant de la compaction des particules.

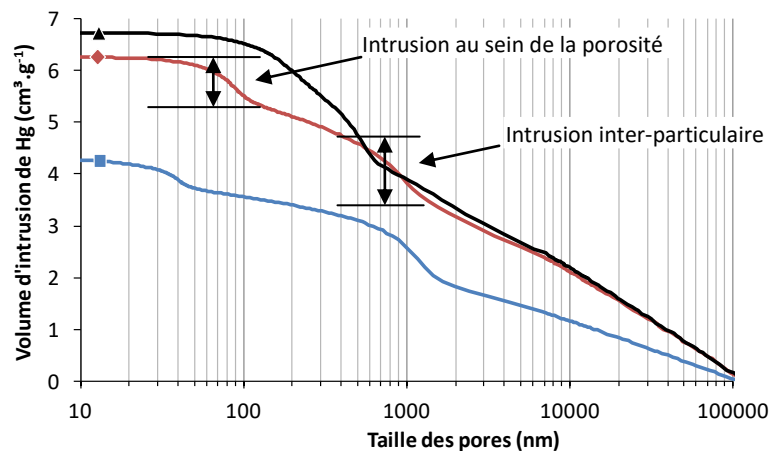


Figure 1.23 : Courbes de porosimétrie au mercure après broyage en voie sèche et pyrolyse. (■) X45p, (◆) X85p, (▲) X195p.

Les valeurs mesurées des volumes poreux de ces poudres sont bien plus petites que les valeurs des volumes poreux des monolithes, comme le montre le Tableau 1.9. Ce phénomène n'est pas très bien compris. Il peut provenir d'une modification texturale provenant du broyage en voie sèche ou des différences qu'entraîne l'application de la porosimétrie au mercure aux poudres par rapport aux monolithes. En effet, le broyage a été réalisé sur le xérogel non pyrolysé ; une diminution du volume poreux due aux impacts lors du broyage est envisageable, car le xérogel non pyrolysé (polymère) est probablement plus déformable que le xérogel pyrolysé (carbone). Cependant, macroscopiquement, les xérogels même non pyrolysés se brisent et ne semblent pas se déformer lors des broyages manuels. Comme mentionné dans les Figures 1.16 à 1.19, des différences importantes lors des

mesures par porosimétrie au mercure peuvent être observées entre un monolithe poreux et une poudre de même porosité. Cependant, le phénomène d'intrusion progressive du mercure à l'entrée des pores de surface (Figure 1.18) n'a que peu d'influence dans ce cas présent, car la taille des particules est grande par rapport à la taille des pores.

Tableau 1.9 : Paramètres texturaux des xérogels de carbone X45p, X85p et X195p avant et après broyage en voie en sèche.

Etat		$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{DUB}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Hg}^{c} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p^{c} (nm)
		$\pm 5\%$	$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	$\pm 5\%$
X45p	Monolithe	686	0,27	1,5	45
	Poudre	683	0,27	0,3	38
X85p	Monolithe	648	0,26	1,8	85
	Poudre	669	0,27	0,8	80
X195p	Monolithe	610	0,24	1,9	200
	Poudre	656	0,26	- ^e	250

^a Calculé par la théorie BET [80].

^b Calculé par la théorie de Dubinin-Radushkevich [80].

^c Mesuré au niveau du saut d'intrusion, et calculé à partir de la relation de Washburn (Equation 1.1).

^e Non mesurable car l'intrusion intra-particulaire se confond avec l'intrusion inter-particulaire.

1.2.3.3 Conclusions

Le broyage en voie sèche permet de sélectionner la taille des particules souhaitée en ajustant la durée du broyage. Il est donc possible d'obtenir une même taille des particules pour des xérogels de carbone présentant des tailles de pores très différentes. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir des particules de diamètre moyen inférieur à 5 μm , même après plusieurs heures de broyage. A l'inverse, le broyage en voie liquide n'a pas permis une diminution progressive et resserrée de la distribution de taille des particules mais il est plus puissant et permet de descendre en dessous de 5 μm , 1 μm en l'occurrence. Ce broyage entraîne néanmoins une proportion importante de particules de taille inférieure à 200 nm, environ 30% en volume.

Le choix s'est donc porté sur le broyage en voie sèche afin d'accentuer les différences et les modifications qu'impliquent l'utilisation des xérogels de carbone par rapport aux noirs de carbone. Par ailleurs, une partie de la thèse consiste à comprendre et à résoudre les difficultés qu'entraînent l'utilisation de particules poreuses et volumineuses. Il semble donc plus judicieux de choisir des particules autour de 7 μm par rapport à des particules plus petites (1 μm).

D'autres variables de broyage en voie liquide ou en voie sèche ont été étudiées au sein du laboratoire avec plus ou moins de succès et donnant des résultats très différents. Par exemple, l'optimisation de la vitesse de rotation ou des proportions liquide/xérogels/billes pourrait donner de meilleurs résultats. L'objectif de cette partie n'est cependant pas de déterminer quelle méthode (broyage en voie sèche ou en voie liquide) est la plus adaptée, mais plutôt de comparer deux méthodes de broyage ayant chacune leurs avantages et inconvénients pour le conditionnement des xérogels de carbone et d'expliquer pourquoi le choix final s'est porté sur la méthode en voie sèche.

La méthode de broyage idéale pour l'étude des xérogels de carbone en pile à combustible devrait permettre la diminution progressive et resserrée de la distribution de taille des particules jusqu'aux valeurs désirées. Un diamètre de 1 à 3 μm semble être une valeur à atteindre intéressante. En effet, il est nécessaire, durant le dépôt de la couche catalytique d'environ 10 μm , d'empiler au moins quelques particules de carbone afin d'obtenir une couche homogène. D'autre part, des particules de grande taille permettent d'avoir de grands volumes (dans chaque particule) où la porosité est contrôlée et donc de s'approcher d'un concept de "micro-monolithe". Un diamètre de 1 à 3 μm serait donc un bon compromis entre ces deux nécessités.

1.3 Dépôt de platine et caractérisation en électrode à disque tournant

1.3.1 Dépôt de platine par Strong Electrostatic Adsorption (SEA)

L'objectif de cette section est de réaliser un dépôt de nanoparticules de platine de façon homogène dans les particules de xérogel de carbone broyées par voie sèche. Le diamètre moyen des particules doit être proche de l'optimum de 3-4 nm pour les PEMFC [2] et le chargement doit être supérieur à 30 % en poids afin de permettre une activité correcte du catalyseur en PEMFC. L'utilisation de supports carbonés présentant une texture poreuse interne impose une méthode permettant un dépôt homogène de nanoparticules de platine au sein de ces pores. Beaucoup de méthodes ne permettent pas d'atteindre cet objectif. Par exemple, le dépôt en phase vapeur PVD [82] ne dépose généralement le platine qu'en surface. Les méthodes colloïdales [83,84] consistent à synthétiser les nanoparticules de platine en solution aqueuse, puis à introduire le support carboné sous agitation magnétique. Pour des matériaux poreux, il est possible que les nanoparticules de platine s'accrochent préférentiellement à la surface externe des particules de carbone plutôt qu'au cœur de la porosité. Dans le cas de matériaux poreux, les techniques d'imprégnation semblent donc plus indiquées *a priori*, bien qu'il ne soit pas exclu que d'autres méthodes puissent conduire à des résultats satisfaisants. Dans le cadre de cette thèse, les catalyseurs supportés sur xérogel de carbone ont été préparés par la méthode dite de « Strong Electrostatic Adsorption » (SEA).

La SEA [34,67,70,85], une méthode largement utilisée au laboratoire, consiste à favoriser l'interaction entre un ion à base de platine et le support carboné en modifiant le pH de la solution aqueuse. Dans le cas, du PtCl_6^{2-} , le pH optimum favorisant l'interaction avec un xérogel de carbone est de 2,4 - 2,5 [34]. En général, le carbone imprégné est ensuite séché puis réduit sous hydrogène à une température comprise entre 200°C et 450°C, ou directement réduit en phase liquide par un agent réducteur (NaBH_4 ou acide formique par exemple). Afin d'atteindre des chargements proches de catalyseurs commerciaux (généralement entre 35 à 70 % en poids), des imprégnations successives peuvent être réalisées car chaque imprégnation entraîne un dépôt d'environ 6 à 8 % en poids [37]. Une des principales limitations est la durée totale de la synthèse. En effet, les étapes de séchage et de réduction en voie gazeuse limitent le nombre d'imprégnations à une ou deux par jour. Dans l'hypothèse d'un dépôt de 6 % en poids pour chaque imprégnation, sept imprégnations sont nécessaires pour atteindre 30 % en poids et trente imprégnations sont nécessaires pour atteindre 66% en poids. Une alternative en voie liquide donc été utilisée afin de diminuer grandement le temps d'imprégnation.

La méthode consiste globalement à réaliser une imprégnation du carbone par une solution aqueuse de H_2PtCl_6 ; la suspension est ensuite filtrée et rincée, puis le platine est réduit par une solution aqueuse d'un réducteur (NaBH_4). Ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois afin d'augmenter la teneur en platine. Il faut cependant noter que des études postérieures aux expériences réalisées dans cette partie de la thèse ont montré que l'utilisation d'acide formique comme réducteur permet une meilleure dispersion des nanoparticules de platine [44].

1.3.1.1 Protocoles expérimentaux

Dépôt de platine sur le xérogel de carbone

L'imprégnation est réalisée de manière à pouvoir filtrer la suspension et à la rincer aisément. Une photographie du dispositif expérimental est montrée à la Figure 1.24. Celui-ci est composé d'un dispositif pour filtration Büchner classique avec un papier filtre de $0,2 \mu\text{m}$ GH polypro de Pall Laboratory. Ce filtre est bloquant si la différence de pression entre les deux parois est faible. La solution d'imprégnation et le carbone en suspension peuvent donc être conservés dans le réservoir de l'entonnoir Büchner (au dessus du filtre) durant l'imprégnation en arrêtant la pompe à vide, puis le mélange est filtré en activant le vide afin d'ajouter ensuite la solution de réduction (NaBH_4 , Merck, granulés fins pour synthèse). La solution est mélangée par agitation mécanique. Le sel de platine utilisé est l'acide hexachloroplatinique hexahydraté ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,9%).

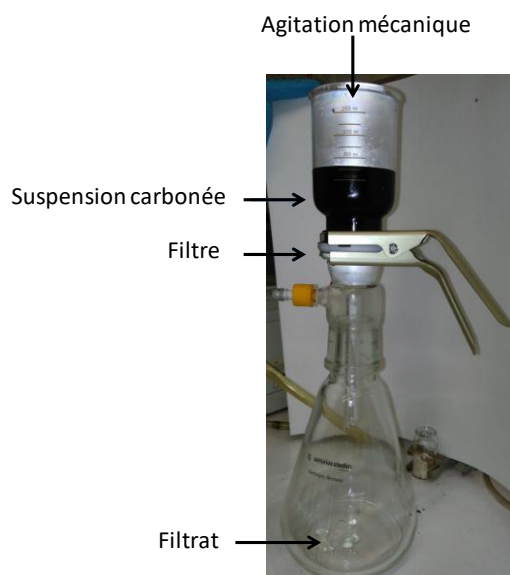


Figure 1.24 : Dispositif expérimental pour SEA multiple en filtration Büchner.

Les différentes étapes de la synthèse sont les suivantes :

- 1) Ajout de 1 g de xérogel de carbone dans l'entonnoir Büchner ;
- 2) Rinçage, puis filtration du xérogel de carbone à l'eau distillée ;
- 3) Ajout de 200 ml de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($24,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), puis agitation durant 1 min ;
- 4) Ajustement du pH entre 2,4 et 2,5 avec HCl ou NaOH (0,5 M) ;
- 5) Agitation durant 28 min (phase d'imprégnation), puis filtration ;

- 6) Rinçage du carbone avec 125 mL d'une solution de HCl à pH = 2,5 ;
- 7) Ajout d'une solution de HCl à pH = 2,5;
- 8) Ajout de 0,25 g de NaBH₄ dans la solution de HCl à pH = 2,5 (phase de réduction) ;
- 9) Agitation durant 4 min, puis filtration ;
- 10) Rinçage cinq fois avec 125 mL d'eau ultrapure (MilliQ 18,2 MΩ) ;
- 11) Ajout de la solution de H₂PtCl₆ récupérée lors de l'imprégnation précédente ;
- 12) Retour à l'étape 4 (8 cycles au total).

Caractérisation du catalyseur

Le catalyseur a tout d'abord été caractérisé par granulométrie à diffraction laser afin de vérifier la taille des particules de xérogel de carbone après dépôt de platine en utilisant un granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instruments en mode liquide Hydro 2000.

Le chargement en platine a été mesuré par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) ICAP 6500 THERMO (principe de fonctionnement et protocole de mesure en Annexe A.1.5). Le chargement en platine a également été mesuré de manière indirecte par mesure de l'évolution de la concentration de sel de platine avec un spectromètre UV visible Genesys 10S UV-Vis de Thermo Scientific à une longueur d'onde de 453 nm.

La distribution de la taille des particules de platine a été mesurée par microscopie électronique en transmission (MET) JEOL 2010 à 200 kV. Pour chaque échantillon, une zone carrée avec un contraste élevé entre les particules de platine et le support carboné a été sélectionnée, puis tous les diamètres des particules de cette zone ont été mesurés manuellement ; ensuite, une autre zone (ou image) est sélectionnée jusqu'à atteindre un nombre minimum de particules mesurées de 200. Le diamètre moyen des particules a ensuite été comparé aux mesures de DRX réalisées avec un diffractomètre de rayons X Siemens D5000 goniomètre en utilisant la raie Cu_{Kα} (fibre Ni). Ces valeurs ont également été comparées aux mesures de CO stripping réalisées durant les caractérisations électrochimiques décrites dans les sections 1.3.2 et 1.3.3. Ces mesures permettent de connaître la surface totale de platine électrochimiquement active par unité de masse de catalyseur, et permettent ainsi de déduire une taille moyenne des particules de platine.

1.3.1.2 Résultats

Contrôle de la taille des particules de xérogel de carbone après imprégnation

Un total de huit imprégnations a été réalisé en suivant le protocole décrit ci-avant. Le xérogel de carbone utilisé est le X85p broyé en voie sèche dans des conditions identiques à celles expliquées à la section 1.2.3 à l'exception du temps de broyage qui a été augmenté à 70 min afin d'obtenir des particules d'environ 5 μm de diamètre. La granulométrie de ce xérogel, avant et après imprégnation, est présentée dans la Figure 1.25 et le Tableau 1.10. Les résultats montrent que cette méthode de dépôt de platine n'a pas d'influence significative sur la taille des particules de carbone. Les très légères différences observées peuvent provenir de la précision de la mesure ou de l'échantillonnage.

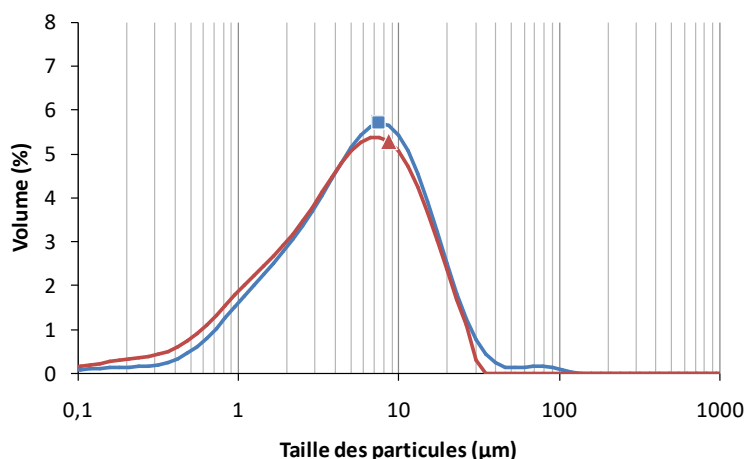


Figure 1.25 : Distribution de taille des particules avant et après dépôt de Pt par SEA multiple en filtration Büchner.

Tableau 1.10 : Distribution de la taille des particules avant et après dépôt de Pt par SEA multiple en filtration Büchner.

Support	Etat	$d^{v0.1^a}$ (μm)	$d^{v0.5^b}$ (μm)	$d^{v0.9^c}$ (μm)	Span ^d (-)
X85p	Avant imprégnation	1,1	5,4	15,9	2,8
	Après imprégnation	0,9	4,7	14,2	2,9

^a Diamètre sous lequel les particules représentent 10 % du volume total.

^b Diamètre sous lequel les particules représentent 50 % du volume total.

^c Diamètre sous lequel les particules représentent 90 % du volume total.

^d Calculé à partir de l'Equation (1.1-1.3).

Mesure de la masse de platine déposée après imprégnations

Pour chaque imprégnation, la même solution de H_2PtCl_6 est réutilisée car, d'après une étude précédente [34], la quantité de platine déposée sur le carbone ne dépend pas de la concentration de la solution d'imprégnation tant que celle-ci est supérieure à 6 mmol.L^{-1} . En choisissant judicieusement la concentration de départ, la même solution de H_2PtCl_6 peut être utilisée, ce qui permet de limiter les pertes de platine. Des échantillons de la solution d'imprégnation ont été prélevés après 0, 3, 6 et 8 imprégnations, puis analysés avec l'aide d'un spectromètre UV visible à 453 nm après étalonnage des absorbances avec des solutions de H_2PtCl_6 de concentrations connues. La Figure 1.26 montre que l'évolution de la concentration résiduelle de la solution d'imprégnations en fonction du nombre d'imprégnation est linéaire. La même quantité de PtCl_6^{2-} est donc bien déposée sur le support carboné à chaque imprégnation, ce qui confirme les résultats d'une étude précédente [34]. La pente de la courbe permet de déduire une perte de masse de 99 mg de platine dans la solution après chaque imprégnation. Après 8 imprégnations, la masse théoriquement déposée est donc de 792 mg par g de xérogel de carbone. Ceci conduit à un chargement théorique en platine sur carbone de 44 % en poids de platine. Cette valeur est surestimée car une partie des ions PtCl_6^{2-} est perdue durant le rinçage avant la réduction et la solution initiale est partiellement diluée lors de l'ajustement du pH (étape 4) par une solution de HCl à 0,5 M.

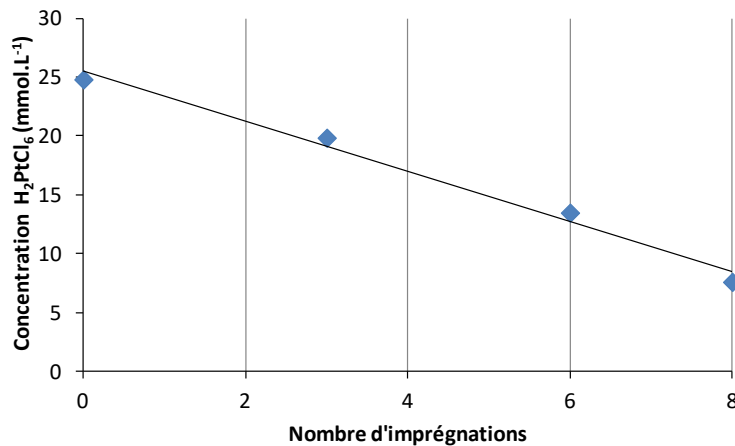


Figure 1.26 : Evolution de la concentration molaire en platine de la solution d'imprégnation en fonction du nombre d'imprégnations.

Le pourcentage massique en platine du catalyseur après huit imprégnations a été mesuré par différence entre la masse d'échantillon avant et après les imprégnations. Ces mesures donnent une valeur de chargement en platine sur carbone de 34 % en poids. Des mesures de chargements par ICP-AES ont également été réalisées en complément et donnent des valeurs de 27 % en poids de platine. Cette valeur pourrait être sous-estimée suite à l'adsorption d'eau sur le carbone entre l'imprégnation et le traitement de l'échantillon pour l'ICP. Pour la suite de la thèse, la valeur de 34 % en poids a été retenue car la mesure par différence de masse a été réalisée sur la totalité de l'échantillon et directement après le séchage du catalyseur en étuve à 60°C. Une étude pour comprendre l'origine de ces différences pourrait cependant être intéressante.

Mesures de la taille des particules de platine

La Figure 1.27 compare les images réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) du catalyseur supporté sur xérogel de carbone avec un catalyseur commercial Tanaka 37 % en poids. Les particules sont mieux dispersées dans le cas du catalyseur commercial : le catalyseur supporté sur xérogel de carbone montre un nombre d'agrégats plus important. La réduction au $NaBH_4$ entraîne habituellement ce phénomène [38], et ce dernier est d'autant plus important que huit imprégnations ont été réalisées successivement, favorisant ainsi la formation croissante d'agrégats. Cependant, cette méthode était la seule maîtrisée au laboratoire permettant d'obtenir un chargement élevé, nécessaire pour une application en PEMFC, lors du démarrage des travaux présentés. Depuis, d'autres méthodes permettant l'obtention de catalyseurs beaucoup mieux dispersés ont été développées au laboratoire [83].

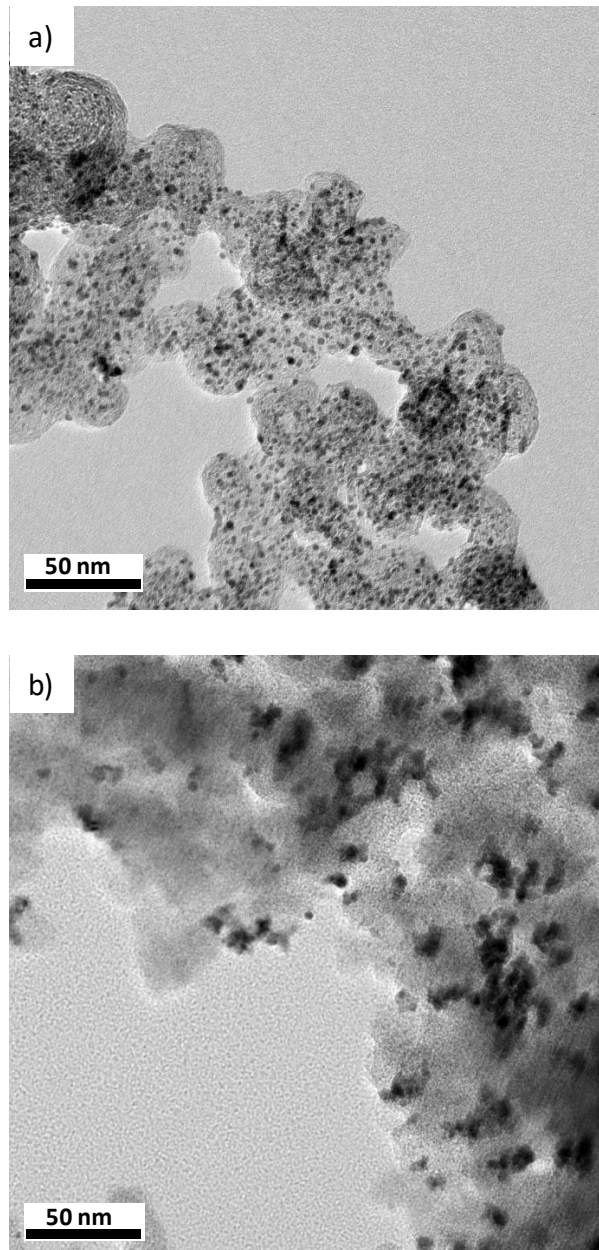


Figure 1.27 : Images MET. (a) Catalyseur commercial Tanaka 37 % en poids, (b) catalyseur supporté sur xérogel de carbone 34 % en poids.

En dépit de la présence d'agrégats, la distribution de la taille des particules de platine (Figure 1.28) est tout de même centrée autour de 4-5 nm pour l'échantillon à base de xérogel de carbone. En effet, les agrégats sont composés de particules de quelques nanomètres de diamètre, agrégées entre elles. La distribution de la taille des particules de platine a été réalisée en mesurant la taille de chaque particule et en considérant également les particules discernables dans les agrégats (et non pas en mesurant la taille des agrégats). Ces valeurs ont été comparées avec les tailles calculées à partir des diffractogrammes RX (Figure 1.29) *via* la formule de Scherrer :

$$d_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1.4)$$

Où d_{DRX} est le diamètre moyen des cristallites en nm, k est le facteur de forme sans dimension et égal à 0,89 dans le cas de particules sphériques, λ est la longueur d'onde du rayon incident (1,546 nm

dans ce cas-ci), β est la largeur du pic de diffraction à la moitié de son intensité maximale et θ est l'angle de Bragg en rad. Le calcul de la taille des cristallites a été réalisé à partir du pic de diffraction le plus grand (40°) pour les deux échantillons.

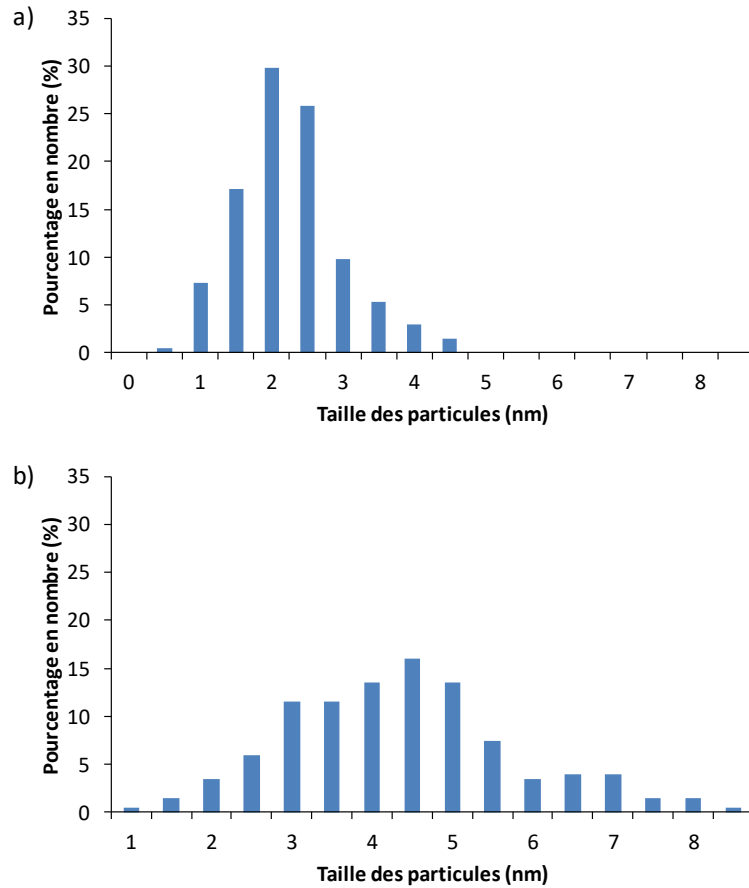


Figure 1.28 : Distribution de la taille des particules à partir d'images MET. (a) Catalyseur commercial Tanaka 37 % en poids, (b) catalyseur supporté sur xérogel de carbone 34 % en poids.

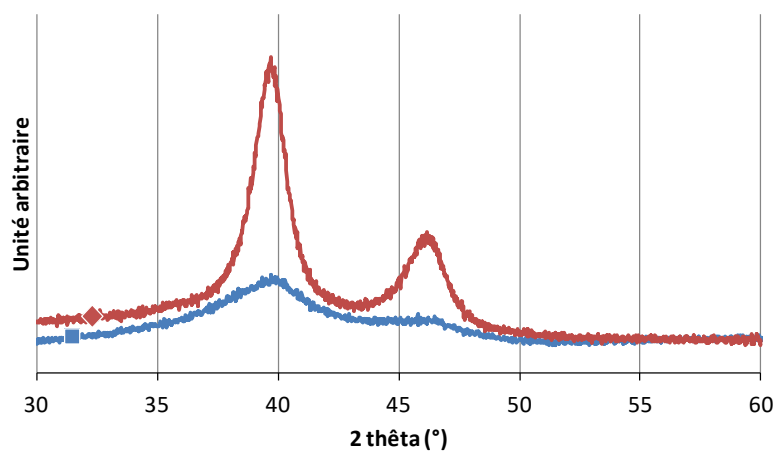


Figure 1.29 : Diffractogramme RX. (■) Catalyseur commercial Tanaka 37 % en poids, (◆) catalyseur supporté sur xérogel de carbone 34 % en poids.

Le diamètre des cristallites de platine calculé par l'équation de Scherrer, d_{DRX} , est égal à 2,7 nm pour le catalyseur Tanaka et à 5,4 nm pour le catalyseur supporté sur xérogel de carbone. Ces résultats doivent être comparés avec le diamètre moyen pondéré en volume des particules, d_v , et non pas directement avec le diamètre moyen arithmétique des particules, d_{MET} , car le diamètre calculé par l'équation de Scherrer est également une valeur pondérée en volume [44]. Cette valeur peut être obtenue par :

$$d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (1.5)$$

où n_i est le nombre de particules de diamètre d_i mesurées à partir des images TEM.

Les valeurs de d_v et de d_{DRX} sont très proches pour les deux échantillons (Tableau 1.11), et peuvent donc être considérées comme correctes. Les diamètres de particules obtenus peuvent aussi être comparés avec les résultats issus de caractérisations électrochimiques des catalyseurs (sections 1.3.2 et 1.3.3). En effet, un diamètre moyen de la taille des particules, d_{CO} , peut être calculé à partir de la surface de platine électrochimiquement active mesurée par CO stripping, S_{CO} (Annexe A.1.6). Ce diamètre d_{CO} doit être comparé au diamètre moyen pondéré en surface des particules, d_s , car d_{CO} est calculé à partir de la surface totale de platine par gramme de platine. L'Equation 1.6 permet de déterminer d_s à partir de la distribution de la taille des particules mesurée par MET :

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (1.6)$$

où n_i est le nombre de particules de diamètre d_i mesuré à partir des image TEM.

Les valeurs de d_s et de d_{CO} sont identiques pour le catalyseur commercial Tanaka. Dans le cas de l'échantillon supporté sur xérogel de carbone, les différences peuvent provenir d'une population de particules de diamètre inférieur à 1 nm difficilement visible par MET, car la qualité des images MET de cet échantillon était moins bonne.

Tableau 1.11 : Diamètre moyen des particules de platine déterminé par MET, DRX et CO stripping.

	d_{MET} (nm)	σ^a (nm)	d_s (nm)	d_v (nm)	d_{DRX} (nm)	d_{CO} (nm)
Tanaka	2,2	0,7	2,7	3,0	2,7	2,7
Pt/Xérogel	4,4	1,4	5,3	5,7	5,4	3,9

^a Ecart-type du diamètre mesuré par MET.

1.3.1.3 Conclusions

Le catalyseur de platine supporté sur xérogel de carbone X85p broyé à environ 5 μm de diamètre, synthétisé par imprégnation de sel de platine puis réduction sous NaBH_4 , possède un chargement de 34 % en poids, compatible avec une utilisation en PEMFC. La méthode de dépôt de platine utilisée a permis la synthèse de nanoparticules de Pt d'un diamètre moyen d'environ 4,5 nm, ce qui est légèrement plus élevé mais proche de l'optimum de 3 à 4 nm recherché pour les PEMFC. La présence d'agrégats observée peut limiter l'efficacité des nanoparticules de Pt dans le catalyseur lors d'une

application en pile à combustible. Néanmoins, cette méthode permet de déposer le métal de manière homogène dans la porosité, ce qui est le facteur le plus important pour la suite de l'étude. Le catalyseur obtenu convient donc pour l'étude de l'utilisation des xérogels de carbone comme support du platine dans les couches catalytiques de piles PEM.

Il faut noter que cette méthode a également été appliquée à des particules de xérogel de carbone tamisées entre 75 et 200 μm [37], et des chargements similaires ont été obtenus. Ce résultat montre que la méthode de dépôt est indépendante de la taille des particules de xérogel et donc que le dépôt des nanoparticules de platine est homogène dans tout le volume de la particule de carbone poreux. Une méthode de dépôt par imprégnation utilisant une étape de réduction par acide formique a depuis été mise au point au laboratoire et permet de réaliser des dépôts de nanoparticules similaires mais sans agrégats [83].

1.3.2 Influence de la quantité de catalyseur commercial déposée sur les mesures en Electrode à Disque Tournant (EDT).

Dans la littérature, l'activité des catalyseurs destinés aux applications en pile à combustible est tout d'abord évaluée en milieu électrolyte liquide, sur une électrode à disque tournant (EDT - Annexe A.1.1). D'une part, ce type d'expérience est beaucoup plus simple, et moins chronophage, que la réalisation de piles complètes. D'autre part, le fait d'utiliser un électrolyte liquide permet en principe de garantir que le platine est bien en contact avec l'électrolyte, et que l'activité rapportée par unité de masse de métal n'est pas artificiellement diminuée par le manque de contact Pt-Nafion[®] rencontré dans les assemblages membrane-électrodes. Typiquement, ces mesures sont réalisées sur une couche de catalyseur déposée sur une EDT en carbone vitreux ; elles permettent de déterminer la surface de platine électrochimiquement active et l'activité intrinsèque du catalyseur. Elles sont habituellement réalisées avec des quantités de platine sur l'électrode comprises entre 10 et 30 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ [45,86], ce qui correspond généralement à une épaisseur de couche inférieure à 1 μm .

Dans le cas de xérogels de carbone broyés à une granulométrie moyenne de 5 μm , une couche homogène de 1 μm d'épaisseur ne peut évidemment pas être réalisée. Deux options sont possibles : (i) réaliser une couche continue et relativement homogène, d'une épaisseur correspondant au minimum à trois fois la taille moyenne des particules (soit environ 15 μm) et étudier l'influence d'une épaisseur élevée, ou (ii) réaliser une couche de 10 à 30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ composée de particules d'environ 5 μm , isolées et/ou agglomérées et étudier l'influence de cet agencement. La première option a été choisie. Cependant, dans tous les cas, l'influence d'une épaisseur de couche élevée sur un support de référence doit être étudiée car, même lorsque que les particules sont isolées, le diamètre de chaque particule est élevé. Même après broyage, 10 % du volume des particules possède un diamètre supérieur à 20 μm (Figure 1.25), ce qui peut entraîner des limitations diffusionnelles élevées lors de la réduction de l'oxygène.

Le but de cette section du travail est de réaliser sur EDT, à partir d'un catalyseur commercial (Tanaka 37 %), des dépôts de même composition mais d'épaisseurs différentes et donc avec une quantité de catalyseur différente. Les dépôts seront analysés par des méthodes électrochimiques et les résultats seront ensuite comparés entre eux pour mettre en évidence les difficultés rencontrées lorsqu'une

quantité de catalyseur élevée est utilisée. Ensuite, des modifications du protocole de mesures seront envisagées afin de permettre des caractérisations pertinentes de couches catalytiques avec une quantité de platine élevée en utilisant les xérogels de carbone comme support de catalyseur (section 1.3.3). Enfin, des recommandations quant à la manière de réaliser correctement les mesures avec des particules de support carboné de grande taille seront déduites des résultats obtenus.

1.3.2.1 Protocoles expérimentaux

Les catalyseurs ont été caractérisés sur électrode tournante et en électrolyte liquide ; ces caractérisations ont consisté en (i) la mesure de la surface de Pt électrochimiquement active par CO stripping, (ii) la mesure de l'activité du catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR – Oxygen Reduction Reaction). Les protocoles de caractérisation de catalyseurs par EDT peuvent varier fortement d'une étude à l'autre. Les variables de cette étude correspondent à celles utilisées dans des travaux précédents [86] à l'exception de trois différences : (i) des quantités de platine déposées sur l'électrode plus élevées ont été utilisées (objectif de l'étude), (ii) la durée d'adsorption du CO lors du CO stripping a été augmentée afin de permettre une adsorption totale du CO à la surface du platine malgré les quantités plus élevées déposées sur l'électrode, (iii) une voltammétrie cyclique sous argon a également été réalisée avant les mesures d'ORR afin d'établir une ligne de base, et ce de manière à limiter l'influence du support sur les mesures d'ORR.

Choix de la masse de catalyseur déposée sur les électrodes

Les mesures de profilométrie et de microscopie 3D (Chapitre 3, section 2.2.3) réalisées sur des couches catalytiques pour PEMFC à base de xérogel de carbone X85p et préparées avec un rapport massique de Nafion®/carbone égal à 1 ont montré qu'une épaisseur de 10,1 μm était obtenue pour un dépôt de 0,488 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de carbone. Afin d'obtenir une couche de 15 μm , un dépôt sur l'EDT d'environ 0,725 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ est donc nécessaire. D'après le protocole utilisé dans la littérature [86], le ratio Nafion®/carbone sur les dépôts d'EDT est de 0,295, plus faible que la valeur de 1 utilisée en couche catalytique de PEMFC ; cette différence a été négligée car (i) la masse volumique du Nafion® (2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) est élevée en comparaison avec celle du xérogel de carbone (0,64 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), (ii) le Nafion® comble probablement en grande partie la porosité et les espaces interparticulaires des particules de xérogel et n'a pas un impact important sur l'épaisseur du dépôt. Le catalyseur supporté sur xérogel de carbone étant chargé à 34 % en poids, la quantité de platine déposée sur l'électrode est de 373 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche catalytique préparée à base d'un catalyseur commercial, un matériau de chargement similaire a été choisi (Tanaka TEC10E40E, 37 % en poids de platine sur un carbone à haute surface spécifique). De manière à obtenir une couche épaisse comparable à celle normalement préparée avec le catalyseur Pt/xérogel de carbone, la quantité de platine sur l'électrode a été fixée à 373 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour comparaison, des couches fines ont été réalisées en déposant 37,3 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$; cette seconde valeur peut être considérée comme acceptable pour la réalisation de mesures classiques en EDT [49].

Préparation de l'encre

La composition de l'encre est conditionnée par le chargement en platine du catalyseur et par la quantité de platine souhaitée sur l'électrode.

- La masse de catalyseur dans l'encre est fixée par la masse finale de platine sur l'électrode ($37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ par exemple) pour un dépôt d'une goutte de $10 \mu\text{L}$ sur l'électrode à partir d'un volume d'encre de 5 mL ;
- La quantité de Nafion[®] est fixée pour obtenir un rapport massique Nafion[®]/Carbone de 0,295 en utilisant une dispersion de Nafion[®] LQ 1105 à 5 % en poids dans un mélange eau/isopropanol ;
- La quantité d'eau (ultrapure MilliQ $18,2 \text{ M}\Omega$) est fixée pour obtenir un volume d'eau total de $3,6 \text{ mL}$ en comptant l'eau contenue dans la dispersion de Nafion[®] ;
- La quantité d'isopropanol (Acros Organics, 99,5 %, Extra sec, sur tamis moléculaire) est fixée afin d'obtenir un volume total d'isopropanol de $1,4 \text{ mL}$ en comptant la quantité contenue dans la dispersion de Nafion[®].

Dépôt de l'encre sur l'électrode

L'électrode (EDT), constituée d'un bloc cylindrique de carbone vitreux de 5 mm de diamètre enchâssé dans un support en PTFE, est préalablement nettoyée dans un bain à ultrasons :

- 5 min dans de l'acétone technique ;
- 5 min dans un mélange 50:50 eau ultrapure/éthanol pour analyse ;
- 15 min dans l'eau ultrapure.

La couche catalytique sur l'EDT est réalisée par dépôt d'une goutte d'encre de $10 \mu\text{L}$ lorsque l'EDT est en rotation à 500 rpm . Le séchage est ensuite accéléré par un flux d'air chaud parallèle à la surface de dépôt (sèche-cheveux à 30 cm de la surface).

Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est décrite dans l'Annexe A.1.1. Avant toute mesure, la cellule est systématiquement nettoyée pendant une nuit dans un mélange de H_2SO_4 (97 % en poids, p.a., Merck) et H_2O_2 (30% en poids, p.a., Merck) en proportion 50:50 en volume. La contre-électrode en platine est immergée seulement 20 min dans ce mélange car le platine dégrade le H_2O_2 de la solution. L'ensemble est ensuite rincé vigoureusement puis placé dans de l'eau portée à ébullition afin d'éliminer toute trace d' H_2SO_4 . Après rinçage, l'électrolyte constitué d'une solution $0,1 \text{ M}$ de HClO_4 (Merck Suprapur[®]) est ajouté. Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT 204. Durant tous les travaux en EDT, le potentiel est mesuré par rapport à une Electrode Relative à Hydrogène (ERH), cette dernière se différenciant d'une Electrode Normale à Hydrogène (ENH) par le fait que le pH de la solution est supérieur à un dans ces travaux.

Spectroscopie d'impédance électrochimique haute fréquence

Les voltammétries cycliques (activation) et les mesures de CO stripping doivent être corrigées de la chute ohmique. Afin d'effectuer la correction, la résistance à haute fréquence est mesurée par impédance électrochimique haute fréquence. L'atmosphère de la cellule est purgée par un flux d'argon durant 20 min . Une mesure d'impédance à haute fréquence est ensuite réalisée entre 100 Hz et 100 kHz avec une amplitude de 10 mV . La correction réalisée est arbitrairement fixée à 85 % de la

résistance à haute fréquence mesurée par impédance afin d'être certain de ne pas imposer une correction de chute ohmique supérieure à la valeur réelle.

Activation

Toujours sous flux d'argon, 50 cycles de voltammétrie cyclique entre 0,05 et 1,23 $V_{/ERH}$ à 500 mV.s^{-1} sont réalisés afin de nettoyer la surface du catalyseur ; ensuite, trois cycles à 20 mV.s^{-1} sont effectués entre les mêmes bornes de potentiel. Le principe de cette technique et les résultats que l'on peut en déduire sont décrits dans l'Annexe A.1.7.

Mesure de la surface active (CO stripping)

Le descriptif de cette technique est présenté dans l'Annexe A.1.6. Le potentiel est tout d'abord fixé à $0,1 V_{/ERH}$ et un bullage de monoxyde de carbone est appliqué durant 10 min afin d'adsorber le CO à la surface de platine. Notons que le temps a été augmenté par rapport au protocole habituel [86] afin de permettre l'adsorption complète du CO dans le cas d'une couche épaisse. Le monoxyde non adsorbé est ensuite purgé durant 30 min par bullage d'argon. Une voltammétrie cyclique entre 0,05 et 1,23 $V_{/ERH}$ est ensuite réalisée à 20 mV.s^{-1} (3 cycles).

Mesure de l'activité du catalyseur

Une voltammétrie cyclique entre 0,2 et 1,05 $V_{/ERH}$ à 5 mV.s^{-1} à 1600 rpm est tout d'abord réalisée sous flux d'argon afin de soustraire la ligne de base provenant du support des mesures sous oxygène. Après bullage sous oxygène durant 20 min, six voltammétries cycliques entre 0,2 et 1,05 $V_{/ERH}$ à 5 mV.s^{-1} sont réalisées avec des vitesses de rotation variables (400, 400, 900, 1600, 2500 puis 400 rpm). Cette méthode est complètement décrite dans l'Annexe A.1.8. Les deux premières et la dernière mesure à 400 rpm permettent de vérifier la reproductibilité de la mesure.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures d'impédance électrochimique sont ensuite réalisées sous bullage d' O_2 . Le protocole de mesure consiste à imposer un potentiel de $0,4 V_{/ERH}$ durant 5 min puis à stabiliser le système au potentiel désiré durant 10 min avant chaque mesure d'impédance. Ces dernières ont été réalisées pour différents potentiels ($0,90 V_{/ERH}$, $0,90 V_{/ERH}$, $0,93 V_{/ERH}$, $0,95 V_{/ERH}$, $0,98 V_{/ERH}$ et $0,90 V_{/ERH}$) entre 10 Hz et 10 kHz à une amplitude 10 mV. La stabilisation préalable à $0,4 V_{/ERH}$ permet de réduire la surface de platine et donc de partir du même état « réduit » avant de commencer la stabilisation au potentiel élevé.

1.3.2.2 Résultats

Les mesures en EDT nécessitent un grand nombre de manipulations et un niveau d'impureté dans la cellule très faible. La reproductibilité des mesures peut donc dépendre de l'opérateur, des méthodes de préparation ou de la phase de nettoyage. Au moins trois échantillons ont été caractérisés dans chaque cas afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

CO stripping

La Figure 1.30 compare les voltammétries cycliques lors du premier cycle de la mesure de CO stripping pour des électrodes à base de catalyseur Tanaka 37 % en poids avec une quantité de platine

déposée sur l'électrode de $37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les pics d'oxydation du CO sont beaucoup plus reproductibles dans le cas de la couche fine ($37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) par rapport à la couche épaisse ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$). L'origine des fluctuations observées pour les échantillons à $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ n'a pas été encore déterminée et ne semble pas provenir d'une variation de la masse déposée sur l'électrode étant donné que les capacités de double-couche associées (Tableau 1.12 et Figure 1.31), qui dépendent théoriquement de la masse de carbone présente, sont presque identiques pour toutes les couches contenant $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Par ailleurs, la Figure 1.30 montre que le pic d'oxydation du CO commence au même potentiel pour les deux types d'échantillons, mais s'étale vers des potentiels plus élevés à $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci provient peut-être de l'épaisseur plus élevée de la couche ; en effet, une couche plus épaisse peut induire des limitations diffusionnelles, ce qui pourrait entraîner une concentration plus élevée en espèce produite (CO_2) dans la couche. Ceci pourrait peut-être ralentir la cinétique de la réaction d'oxydation du CO en CO_2 . L'aire du pic de CO est calculée par soustraction du premier cycle de voltammétrie cyclique après bullage de CO (Figure 1.30) au troisième cycle (Figure 1.31) afin de s'affranchir des effets du support carboné et de l'oxydation de la surface de platine. La charge du pic d'oxydation du CO permet de calculer la surface électrochimiquement active de platine, S_{CO} , en considérant que l'oxydation d'une monocouche de CO adsorbé à la surface des nanoparticules de Pt nécessite une charge de $4,20 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ [87]. Les valeurs de S_{CO} obtenues sont respectivement de 105 et de $70 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'échantillon à $37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ et celui à $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Théoriquement, ces valeurs devraient être identiques. Ce résultat a peut être un lien avec la difficulté à obtenir une mesure précise pour les couches épaisses ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$).

A partir des valeurs de S_{CO} , un diamètre moyen des particules de platine, d_{CO} , peut être calculé en faisant l'hypothèse que toute la surface de platine correspond à des sphères de même diamètre. En effet :

$$d_{\text{CO}} = \frac{6 \times 10^{-3}}{\rho_{\text{Pt}} S_{\text{CO}}} \quad (1.7)$$

où d_{CO} est le diamètre moyen des particules en nm, ρ_{Pt} est la masse volumique du platine en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, et S_{CO} est la surface de platine calculée à partir de la mesure de CO stripping, en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. L'Equation 1.7 conduit à un diamètre moyen de $2,7$ nm et de $4,0$ nm pour, respectivement, la couche fine ($37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) et celle plus épaisse ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$). La taille des particules a été également déterminée à partir de micrographies MEB dans la section 1.3.1. Elles montrent que le diamètre pondéré en surface est de $2,7$ nm. Ce résultat confirme l'exactitude de la mesure réalisée sur la couche fine ($37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) et que celle obtenue avec une couche épaisse ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) est entachée d'erreurs.

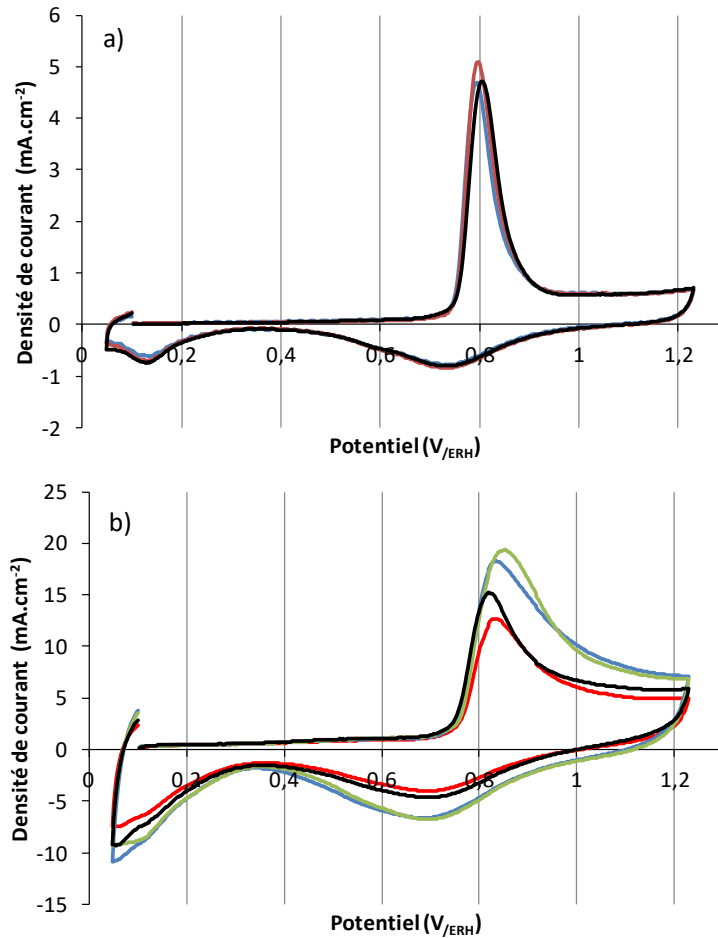


Figure 1.30 : Premier cycle de voltammétrie cyclique à 20 mV.s^{-1} après 10 min sous CO et 30 min sous argon à $0,1 \text{ V}_{\text{ERH}}$. Reproductibilité des mesures avec les électrodes contenant (a) $37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt.cm}^{-2}}$ et (b) $373 \mu\text{g}_{\text{Pt.cm}^{-2}}$.

Tableau 1.12 : Caractéristiques du catalyseur commercial obtenues *via* les mesures en EDT.

	S_{CO} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	C_{dc} ($\text{F}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,95 \text{ aller}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,95 \text{ retour}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,90 \text{ aller}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,90 \text{ retour}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)
Tanaka 37 % 37,3 $\mu\text{g}_{\text{Pt.cm}^{-2}}$	$105 \pm 2,1 \%$	$99 \pm 5,5 \%$	$27 \pm 7,6 \%$	$8,0 \pm 7,9 \%$	$101 \pm 7,2 \%$	$46 \pm 6,9 \%$
Tanaka 37 % 373 $\mu\text{g}_{\text{Pt.cm}^{-2}}$	$70 \pm 17 \%$	$180 \pm 4,3 \%$	$10 \pm 0,3 \%$	$4,1 \pm 1,4 \%$	$14 \pm 2,4 \%$	$11 \pm 2,7 \%$

Moyennes calculées sur trois à quatre échantillons.

Erreur type de la moyenne exprimée en pourcentage : $E\% = s_{\bar{x}} \frac{100}{\bar{x}}$, $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$, $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

Voltammétries cycliques sous argon

La capacité de double-couche, C_{dc} , est mesurée par voltammétrie cyclique à environ $0,4\text{-}0,5 \text{ V}_{\text{ERH}}$ (description en Annexe A.1.7). La Figure 1.31 et le Tableau 1.12 montrent que les capacités de double-couche sont très proches pour plusieurs mesures effectuées avec la même quantité de catalyseur sur l'électrode, ce qui montre une bonne reproductibilité de la masse déposée sur les échantillons quelle que soit la configuration (couche mince ou épaisse). En effet, cette capacité de

double-couche devrait être proportionnelle à la surface de carbone en contact avec l'électrolyte. Par contre, le calcul de la capacité de double-couche conduit à une valeur moyenne de $99 \text{ F.g}_{\text{carbone}}^{-1}$ et de $180 \text{ F.g}_{\text{carbone}}^{-1}$ pour, respectivement, les échantillons à faible et forte épaisseur. Les valeurs de capacités de double-couche mesurées ne sont donc pas proportionnelles à la masse déposée. Ceci pourrait peut-être s'expliquer par une répartition différente entre le carbone et le Nafion[®] durant l'étape de séchage de l'électrode. En effet, l'étape de séchage de l'électrode est fortement impactée par l'épaisseur de la couche (facteur 10 entre les deux couches).

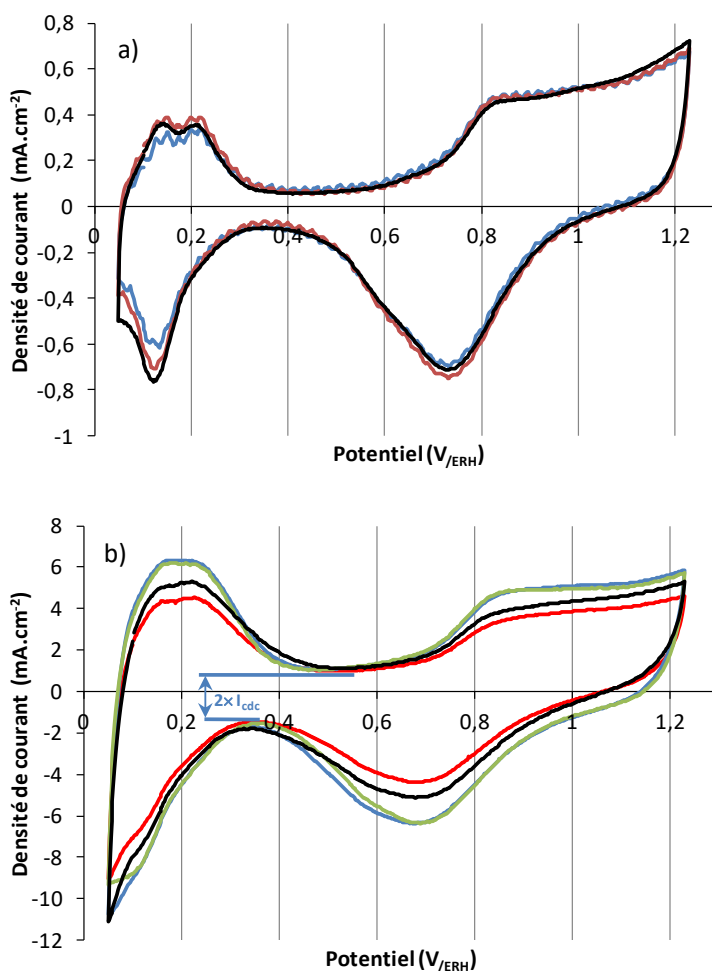


Figure 1.31 : Troisième cycle de voltammétrie cyclique à 20 mV.s^{-1} après 10 min sous CO et 30 min sous argon. Reproductibilité des mesures avec les électrodes contenant (a) $37,3 \text{ µg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et (b) $373 \text{ µg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$.

Voltammétries cycliques sous oxygène

La Figure 1.32 montre les voltammétries cycliques sous O_2 pour une électrode contenant $37,3 \text{ µg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et l'autre contenant $373 \text{ µg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ à différentes vitesses de rotation de l'électrode. Ces courbes sont corrigées de la chute ohmique mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour l'échantillon à faible quantité de platine (Figure 1.32a), les paliers de diffusion-convection à l'aller et au retour, à bas potentiel, sont identiques car le courant n'est contrôlé que par l'apport de réactif à la surface de l'électrode par diffusion-convection. Pour l'échantillon plus épais (Figure 32b), les paliers de diffusion à l'aller et au retour ne sont pas identiques (Figure 1.31) car le

courant capacitif est élevé et de signe contraire lors de l'aller et du retour. Pour les deux échantillons, le courant limite de diffusion à bas potentiel est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode (Annexe A.1.9), comme décrit par l'équation de Levich (Equation 1.8) :

$$i_l = 0.62nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (1.8)$$

où i_l est le courant limite (A), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹), S l'aire géométrique de l'électrode (cm²), D_0 le coefficient de diffusion de l'oxygène (cm².s⁻¹), ω la vitesse angulaire (rad.s⁻¹), ν la viscosité cinématique de l'électrolyte (cm².s⁻¹) et C_0^* la concentration en oxygène dissous dans la solution (mol.cm⁻³).

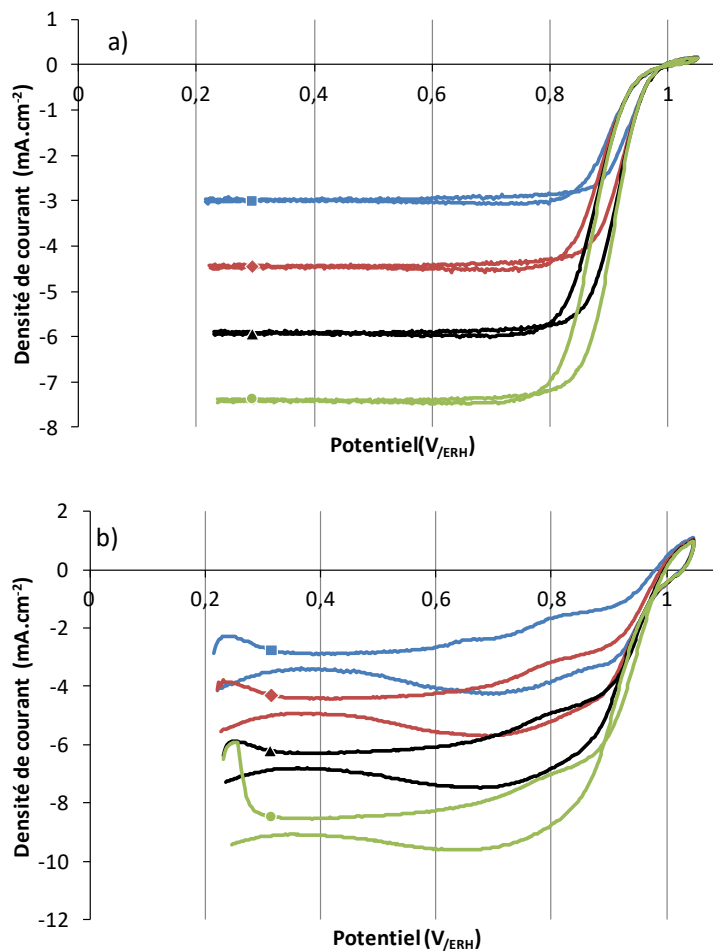


Figure 1.32 : Voltammétrie cyclique sous O₂ à 5 mV.s⁻¹ entre 0,2 et 1,05 V_{ERH}. Electrode contenant (a) 37,3 µg_{Pt}.cm⁻² et (b) 373 µg_{Pt}.cm⁻². (■) 400 rpm, (◆) 900 rpm, (▲) 1600 rpm, (●) 2500 rpm.

La Figure 1.33 montre les courbes de voltammétrie cyclique à 1600 rpm sous O₂ pour l'électrode contenant 37,3 µg_{Pt}.cm⁻² et celle contenant 373 µg_{Pt}.cm⁻². Après correction de la chute ohmique, ces courbes de voltammétrie cyclique sous O₂ (en rouge) peuvent encore être partiellement corrigées par l'effet capacitif du support carboné et du courant provenant de l'oxydation de la surface de platine en soustrayant à cette courbe celle d'une voltammétrie cyclique réalisée dans les mêmes conditions mais sous Ar (en bleu sur la Figure 1.33). Pour une quantité de catalyseur faible, la

correction n'a presque aucun effet car le courant capacitif est très petit ; la correction permet néanmoins d'améliorer la précision de la mesure d'activité à 0,95 $V_{/ERH}$. Dans le cas d'une couche plus épaisse, en revanche, l'effet capacitif est très prononcé. Sans correction (en rouge), les paliers de diffusion à bas potentiel ne sont pas égaux, l'hystérèse normalement observée entre 0,8 et 1,0 $V_{/ERH}$ est fortement modifiée, et le courant mesuré à très haut potentiel est positif. Après correction, la courbe prend une allure plus proche de celle observée pour l'échantillon contenant 37,3 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. Cependant, entre 0,2 et 0,4 $V_{/ERH}$, la correction entraîne la formation d'un pic provenant de l'adsorption/désorption des protons sous argon. De plus, à très haut potentiel, le courant ne tend pas vers 0 $\text{mA}.\text{cm}^{-2}$. Les valeurs à très haut potentiel sont donc toujours partiellement modifiées par les phénomènes capacitif et/ou du courant produit lors de l'oxydation de la surface de platine, même si la correction est appliquée. Une vitesse de balayage plus lente, à 1 ou 0,5 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$, aurait été nécessaire afin de limiter ce problème.

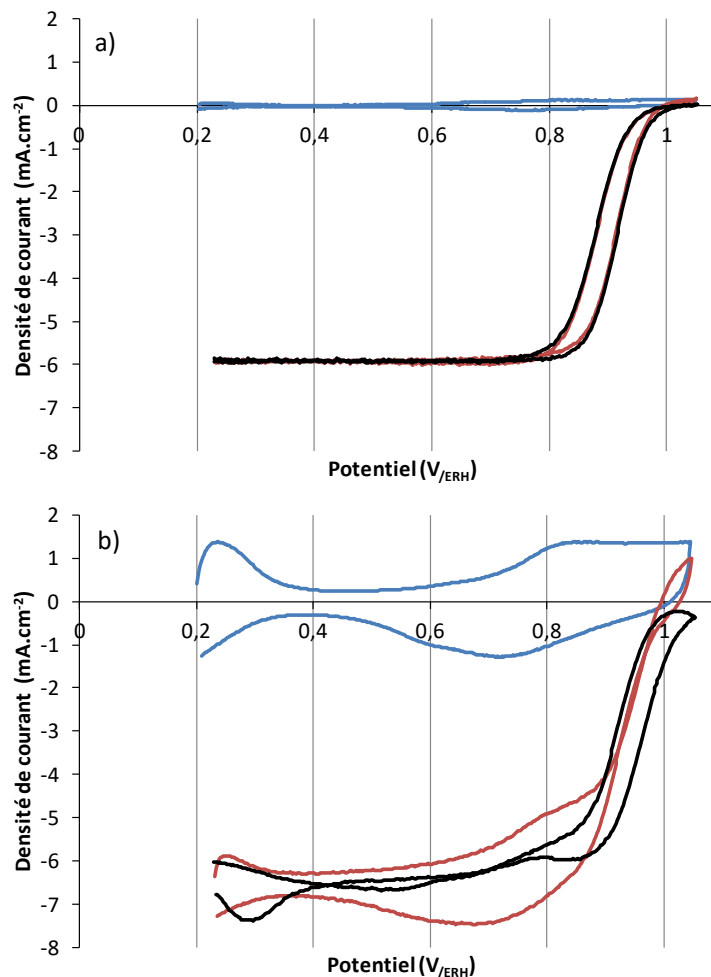


Figure 1.33 : Voltammétrie cyclique entre 0,20 et 1,05 $V_{/ERH}$ à $5 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ et 1600 rpm. Electrode contenant (a) $37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et (b) $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. (—) Sous Ar, (—) sous O_2 , (—) courbe sous O_2 corrigée (par soustraction de la courbe sous Ar).

Chronoampérométries sous oxygène

Des chronoampérométries à $0,90 V_{/ERH}$, $0,93 V_{/ERH}$, $0,95 V_{/ERH}$ et $0,98 V_{/ERH}$ ont été réalisées sous O_2 durant 10 min afin de stabiliser le courant avant les mesures d'impédance électrochimique. Les résultats de ces dernières n'ont pas permis d'obtenir des résultats concluants et ne sont donc pas présentés. Toutefois, les valeurs de courant mesurées par les chronoampérométries réalisées préalablement à chaque mesure d'impédance (Figure 1.34) permettent de s'affranchir de l'effet capacitif et de stabiliser le système à un potentiel donné. Le courant ne se stabilise pas complètement car la surface de platine s'oxyde ou se dégrade lentement, même après plusieurs heures de chronoampérométrie ; cependant, l'état d'oxydation est normalement identique pour les deux configurations d'électrode ($37,3 \mu g_{Pt} \cdot cm^{-2}$ et $373 \mu g_{Pt} \cdot cm^{-2}$) après 10 min au même potentiel. Les valeurs obtenues par chronoampérométrie ont donc été comparées avec les courbes « retour » (potentiels décroissants) de voltammétrie cyclique après correction (courbes noires, Figure 1.33). Par rapport aux valeurs issues des voltammétries cycliques, les courants obtenus à même potentiel après stabilisation durant 10 min sont plus petits. De plus, la divergence entre les deux séries de données s'accroît avec une quantité de platine plus élevée, probablement à cause de l'effet capacitif, plus prononcé.

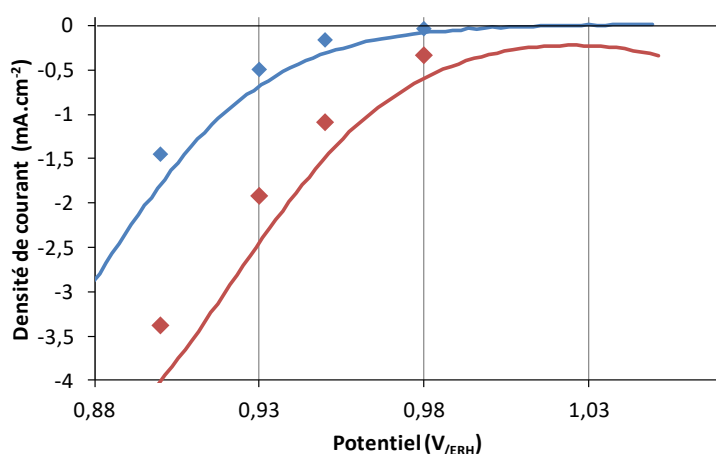


Figure 1.34 : Comparaison des voltammétries cycliques (courbes continues) et stabilisation par palier de 10 min (◆) sous O_2 . En bleu : $37,3 \mu g_{Pt} \cdot cm^{-2}$; en rouge : $373 \mu g_{Pt} \cdot cm^{-2}$.

Pour deux couches catalytiques réalisées à partir du même catalyseur, mais avec des épaisseurs de couches catalytiques différentes, le courant est théoriquement proportionnel à la quantité de platine sur l'électrode à un potentiel donné si le courant n'est limité que par la cinétique de la réaction. En effet, dans ce cas, le courant produit peut être décrit par la relation de Tafel (Equation 1.9) :

$$i = S j_0 e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta} \quad (1.9)$$

où i est le courant (A), S est la surface électrochimiquement active (cm^2), j_0 la densité de courant d'échange ($A \cdot cm^{-2}$), α le coefficient de transfert (sans dimensions), F la constante de Faraday ($96485 C \cdot mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T la température (K), et η la surtension d'activation (V).

La seule variable qui change entre les deux cas est la surface, S . Elle est normalement proportionnelle à la quantité de platine déposée sur l'électrode si la couche est préparée à partir du même catalyseur. Dans le Tableau 1.13, les valeurs d'intensité par unité de masse de platine, issues des chronoampérométries, sont reprises pour la suite des calculs. Les mesures de voltammétries cycliques n'ont pas été considérées car ces dernières sont entachées d'erreurs dues à la capacité de double-couche. Le courant par unité de masse de platine devrait être identique, quelle que soit la quantité de platine, si le courant est uniquement limité par la cinétique. Or, ce n'est pas le cas pour les valeurs de potentiel habituellement sélectionnées pour comparer l'activité de différents catalyseurs ($0,90V_{/ERH}$ ou $0,95V_{/ERH}$). En effet, à respectivement $0,90V_{/ERH}$ et $0,95V_{/ERH}$, le courant par unité de masse de l'électrode possédant une faible quantité de platine est respectivement 4,29 et 1,49 fois plus grand que celui de l'électrode plus épaisse. Ces valeurs ne peuvent donc pas être utilisées car, à ces potentiels, le courant est également limité par la diffusion pour les couches épaisses ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ces résultats sont cohérents avec une étude précédente [49], qui montre qu'à partir de 50 à $100 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'intensité par gramme de platine mesurée à $0,90 V_{/ERH}$ décroît fortement. En effet, lorsque la quantité de catalyseur utilisé augmente, l'épaisseur de la couche catalytique à traverser pour l' O_2 est plus élevée ; de plus, la vitesse de consommation d' O_2 augmente, ce qui favorise l'apparition de limitations diffusionnelles.

Néanmoins, à $0,98 V_{/ERH}$, les valeurs d'intensité par unité de masse de platine sont similaires pour les deux échantillons, ce qui indique que les limitations diffusionnelles sont faibles à partir de ce potentiel.

Tableau 1.13 : Comparaison des courants par unité de masse de platine lors de chronoampérométries sous O_2 pour un catalyseur Tanaka 37 % en poids ; électrodes contenant $37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

	$i_{37,3}$ ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	i_{373} ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	$i_{37,3}/i_{373}$ (-)
$E = 0,90 V_{/ERH}$	38,9	9,06	4,29
$E = 0,93 V_{/ERH}$	13,3	5,15	2,58
$E = 0,95 V_{/ERH}$	4,34	2,92	1,49
$E = 0,98 V_{/ERH}$	0,96	0,90	1,07

Les limitations diffusionnelles sous O_2 en EDT de catalyseurs sont fréquemment corrigées partiellement par l'équation de Koutecki-Levich [88] :

$$I_k = \frac{I_{lim} \times I}{I_{lim} - I} \quad (1.10)$$

où I_k est le courant cinétique (A), I_{lim} le courant limite de diffusion-convection (A) et I le courant mesuré (A). Cette correction permet dans certains cas de corriger les limitations diffusionnelles à partir du courant limite de diffusion-convection [89]. Cette méthode a été appliquée aux valeurs de chronoampérométries sous O_2 . Les valeurs corrigées par l'Equation 1.10 sont présentées dans le Tableau 1.14 et montrent que cette correction ne rectifie que très partiellement les écarts d'activité

par unité de masse entre les deux échantillons. Par exemple, à 0,95 V_{ERH}, le rapport des courants par unité de masse passe à 1,27 après correction au lieu de 1,49 avant la correction.

Tableau 1.14 : Comparaison des courants cinétiques par unité de masse de platine après correction par l'Equation 1.10 lors de chronoampérométries sous O₂ pour un catalyseur Tanaka 37 % en poids ; électrodes contenant 37,3 μg_{Pt}.cm⁻² et 373 μg_{Pt}.cm⁻².

	$i_{k37,3}$ (A.g ⁻¹)	i_{k373} (A.g ⁻¹)	$i_{k37,3}/i_{k373}$ (-)
E=0,90 V _{ERH}	51,6	18,7	2,76
E=0,93 V _{ERH}	14,5	7,29	1,99
E=0,95 V _{ERH}	4,46	3,50	1,27
E=0,98 V _{ERH}	0,97	0,95	1,02

Les valeurs de courant à 0,95 V_{ERH} ne sont donc pas exploitables avec certitude pour des mesures d'activité de couches catalytiques de 15 μm d'épaisseur et/ou une quantité de platine élevée (373 μg_{Pt}.cm⁻²). Le potentiel de référence doit être ajusté en fonction de l'épaisseur et de la quantité de platine afin d'assurer la pertinence de l'interprétation des résultats.

Limitations de diffusion-convection en fonction de l'épaisseur de la couche

Les mesures de l'activité du catalyseur doivent être réalisées dans des conditions telles que la concentration en oxygène dans la couche est égale à celle dans l'électrolyte. Lors des mesures d'activité, les limitations peuvent tout d'abord provenir d'un renouvellement insuffisant de l'oxygène à la surface de l'électrode à cause d'une vitesse de rotation de l'électrode trop lente. C'est pour cela qu'une vitesse élevée de 1600 rpm est utilisée pour ces mesures. A cette vitesse, le palier de diffusion-convection est atteint, d'après l'Equation 1.8 et la Figure 1.33, pour une valeur de 6 mA.cm⁻². En-dessous de 10 % de cette valeur (0,6 mA.cm⁻²), les limitations de diffusion-convection à la surface de l'électrode peuvent être supposées suffisamment faibles pour être négligées. D'après la Figure 1.34, lors des mesures de chronoampérométrie, les phénomènes de diffusion-convection à la surface de la couche catalytique ne peuvent être négligés qu'à partir de 0,98 V_{ERH} pour l'échantillon avec une quantité de platine élevée (373 μg_{Pt}.cm⁻²). Cette gamme peut être élargie à des valeurs entre 0,93 et 0,98 V_{ERH} pour l'échantillon avec une quantité de platine faible (37,3 μg_{Pt}.cm⁻²).

Un second type de limitations diffusionnelles peut être rencontré à l'intérieur des couches catalytiques. En faisant l'hypothèse que seuls des phénomènes diffusifs y ont lieu, la loi de Fick (Equation 1.11) permet de modéliser les limitations diffusionnelles dans la couche catalytique :

$$J = -D\nabla C \quad (1.11)$$

où J est le flux molaire (mol.cm⁻².s⁻¹), D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte (cm².s⁻¹) et C la concentration d'oxygène dans l'électrolyte (mol.cm⁻³).

En appliquant cette équation à une dimension, et sur toute l'épaisseur de la couche catalytique, l'Equation 1.12 est obtenue :

$$J = D_{eff} \frac{C^* - C_0}{h} \quad (1.12)$$

où J est le flux molaire ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D_{eff} le coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C^* la concentration en oxygène dans l'électrolyte à la surface de la couche catalytique (mol.cm^{-3}), C_0 la concentration en oxygène dans l'électrolyte à l'interface carbone vitreux/couche catalytique (mol.cm^{-3}) et h l'épaisseur de la couche catalytique (cm). Dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion est remplacé par un coefficient de diffusion effectif qui tient compte de la tortuosité et de l'espace occupé par le solide poreux.

Les limitations diffusionnelles dans la couche peuvent être négligées si C^* est proche de C_0 , c'est-à-dire si :

$$\frac{C^* - C_0}{C^*} \ll 1 \quad (1.13)$$

Pour la suite de ce chapitre, une valeur de 0,1 sera considéré comme suffisamment faible pour que les limitations diffusionnelles internes puissent être négligées. En effet, cette valeur correspond à un écart entre C^* et C_0 de 10 %. Or, d'après (1.12) :

$$\frac{Jh}{C^*D_{eff}} = \frac{C^* - C_0}{C^*} \quad (1.14)$$

Donc, les limitations diffusionnelles sont négligées si :

$$\frac{Jh}{C^*D_{eff}} < 0,1 \quad (1.15)$$

Notons que :

- J est imposé par le courant produit par unité de surface d'électrode (consommation d'oxygène). Ces deux grandeurs peuvent être reliées en utilisant la loi de Faraday :

$$Q = nFe \quad (1.16)$$

où Q est la charge échangée lors de la réaction (C), n le nombre de moles de réactif transformé (mol), F la constante de Faraday (C.mol^{-1}), et e le nombre d'électrons échangés par molécule ayant réagi. En divisant Q et n par le temps, l'Equation 1.17 est obtenue :

$$J = \frac{I/cm^2}{Fe} \quad (1.17)$$

- h correspond à l'épaisseur de la couche. Des mesures de profilométrie ont été réalisées sur les électrodes à disque tournant afin d'estimer l'épaisseur des couches catalytiques. La forte rugosité du dépôt rend les mesures d'épaisseur très peu précises : l'épaisseur de la couche épaisse a été mesurée égale à 20 μm alors que celle avec une faible épaisseur n'a pas pu être estimée. Cependant, la composition des deux dépôts étant identique, l'épaisseur moyenne du dépôt devrait être 10 fois plus petite, soit environ 2 μm . Ces valeurs sont uniquement des ordres de grandeur et leur calcul est détaillé dans l'Annexe A.1.10.
- C^* correspond à la concentration en oxygène dans l'électrolyte (eau) : 1,35 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C et 1 bar [90].
- D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux (18) [91] :

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (1.18)$$

où ε est la fraction de vide de la couche catalytique (sans dimensions), τ sa tortuosité (sans dimensions) et D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte (considéré comme étant de l'eau).

La tortuosité d'un milieu poreux peut être approximée comme étant l'inverse de sa fraction de vide [91]. On obtient donc :

$$D_{eff} = \varepsilon^2 D \quad (1.19)$$

La fraction de vide de la couche catalytique peut être facilement estimée à partir de l'épaisseur de la couche, de la masse des constituants de la couche, et des masses volumiques des différents constituants :

$$\varepsilon = \frac{V_{couche} - V_{plein}}{V_{couche}} \quad (1.20)$$

$$V_{plein} = \frac{m_{C/cm^2}}{\rho_C} + \frac{m_{Pt/cm^2}}{\rho_{Pt}} + \frac{m_{Naf/cm^2}}{\rho_{Naf}} \quad (1.21)$$

où V_{couche} est le volume de la couche (cm^3), V_{plein} est le volume non poreux de la couche (cm^3), m_{C/cm^2} , m_{Pt/cm^2} et m_{Naf/cm^2} correspondent respectivement aux masses de carbone, de platine et de Nafion® dans la couche (g), ρ_C , ρ_{Pt} , et ρ_{Naf} sont respectivement les masses volumiques de carbone de platine et du Nafion®.

Une valeur de fraction de vide, ε , égale à 0,785 est obtenue pour les deux types de couches en utilisant des masses volumiques de 2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le carbone [92], 1,97 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le Nafion® [93] et 21,5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le platine. En considérant une valeur de coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau de 2,1.10⁻⁵ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [94], le coefficient de diffusion effectif est calculé égal à 1,3.10⁻⁵ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Toutes les valeurs de l'Equation 1.15 sont connues à l'exception de J (Equation 1.17) qui dépend du courant produit. Pour les deux épaisseurs de couche catalytique, le courant à partir duquel des limitations diffusionnelles ne sont plus négligeables peut être calculé en injectant les Equations 1.17 et 1.19 dans l'Equation 1.15 :

$$I_{/cm^2} = \frac{0,1C^* \varepsilon^2 D F e}{h} \quad (1.22)$$

L'Equation 1.22 conduit à une valeur de $3,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ (soit $90 \text{ A.g}_{\text{pt}}^{-1}$) pour la couche mince ($37,3 \text{ }\mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$), et à une valeur de $0,34 \text{ mA.cm}^{-2}$ (soit $0,90 \text{ A.g}_{\text{pt}}^{-1}$) pour la couche épaisse ($373 \text{ }\mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$).

Pour les couches contenant une faible quantité de platine, toutes les valeurs de courant présentées au Tableau 1.13 peuvent être considérées comme présentant des limitations diffusionnelles dans la couche catalytique suffisamment faibles pour être négligées. A forte quantité de platine, seule la valeur à $0,98 \text{ V}_{\text{ERH}}$ atteint tout juste la limite de $0,90 \text{ A.g}_{\text{pt}}^{-1}$. Ceci explique pourquoi les deux échantillons ne tendent à atteindre le même courant par unité de masse de platine qu'à partir de $0,98 \text{ V}_{\text{ERH}}$ alors qu'ils ont la même composition. Notons que le fait que le calcul donne exactement le même courant ($0,90 \text{ A.g}_{\text{pt}}^{-1}$) est une coïncidence : ce calcul permet uniquement d'établir un ordre de grandeur des limitations diffusionnelles dans la couche en fonction du courant.

1.3.2.3 Conclusions

L'objectif de cette partie du travail était de vérifier s'il est possible de caractériser des catalyseurs de platine déposés sur des particules poreuses de diamètre élevé ($5 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre) et, le cas échéant, quelles modifications des protocoles de mesure classiquement utilisés dans la littérature doivent être envisagées. La stratégie adoptée a été de simuler la présence de particules de grande taille en utilisant des couches épaisses, de l'ordre de $20 \text{ }\mu\text{m}$, d'un catalyseur classique. Pour ce faire, des couches catalytiques d'épaisseur variable réalisées à partir d'un catalyseur commercial de particules de tailles submicroniques (Tanaka, 37 % en poids de Pt) ont été caractérisées par différentes techniques électrochimiques sur électrode à disque tournant (EDT).

Les mesures en EDT réalisées avec des couches catalytiques épaisses, et donc une quantité de catalyseur déposée sur l'électrode élevée ($373 \text{ }\mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$), semblent possibles bien que certaines différences observées avec les résultats obtenus pour une couche mince, réalisée avec une quantité moindre de catalyseur ($37,3 \text{ }\mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$) ne soient pas été complètement comprises. Quoi qu'il en soit, des modifications aux protocoles de mesures classiques doivent être apportées.

Les influences d'une quantité élevée de catalyseur (couche épaisse, $373 \text{ }\mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$) par rapport aux quantités classiquement utilisées en pour ce type de mesures (couche mince, $37,3 \text{ }\mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$) sont les suivantes:

Au niveau des mesures de CO stripping :

- La surface de platine S_{CO} est sous-estimée d'environ 33%, et les résultats sont moins reproductibles ;
- Le début du pic d'oxydation du CO est situé au même potentiel ; cependant, le pic s'étale vers des potentiels plus élevés.

Au niveau des mesures de voltammétrie sous argon :

- Le courant de double-couche mesuré reste très reproductible (écart < 5,5 % entre les échantillons), ce qui indique que la masse de catalyseur déposée sur l'électrode reste reproductible ;
- La capacité de double-couche rapportée à l'unité de masse de carbone est 1,8 fois plus grande que dans le cas de la couche mince ; les raisons de cette différence n'ont pas été étudiées dans cette étude.

Au niveau des mesures de voltammétrie sous oxygène :

- L'allure des courbes est fortement modifiée par le courant de double-couche et le courant d'oxydation de la surface de platine, ce qui rend les mesures cinétiques difficilement exploitables lors des voltammétries cycliques à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (vitesse classique dans le cas de couches minces) ;
- Le courant mesuré à des valeurs de potentiel inférieures à $0,98 \text{ V}_{\text{ERH}}$ est entaché d'erreurs dues aux limitations diffusionnelles internes et externes.

Afin d'obtenir des courants cinétiques corrects pour les couches de forte épaisseur, préparées en utilisant des quantités de catalyseur plus élevées ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$), la vitesse de balayage doit être diminuée à $0,5$ ou $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'ensemble des mesures afin de limiter l'influence du courant capacitif et le courant d'oxydation de la surface de platine. Par ailleurs, une courbe de voltammétrie cyclique sous argon doit être réalisée pour soustraire en partie ces deux courants parasites.

Le potentiel pour la mesure du courant cinétique à partir duquel les limitations diffusionnelles internes et externes faibles étant de $0,98 \text{ V}_{\text{ERH}}$, un potentiel de référence d'environ $1,0$ ou $1,05 \text{ V}_{\text{ERH}}$, semble être une valeur raisonnable afin de s'affranchir de ces limitations. Ces limitations proviennent de deux phénomènes pour l'échantillon avec le chargement le plus élevé : (i) une couche catalytique plus épaisse augmente la distance que les réactifs doivent parcourir pour rencontrer les sites catalytiques, (ii) une quantité de platine plus élevée augmente le courant total produit à haut potentiel. Cette augmentation de courant entraîne à son tour des limitations diffusionnelles plus importantes dans la couche catalytique mais également des limitations de diffusion-convection plus importantes à la surface électrode-électrolyte à cause d'une consommation en oxygène plus importante. Ces résultats montrent qu'en fonction de la quantité de platine, mais également de l'épaisseur de l'électrode, le potentiel de référence pour la mesure du courant cinétique doit être choisi judicieusement.

1.3.3 Caractérisation d'un catalyseur de platine supporté sur xérogel de carbone en EDT

1.3.3.1 Protocoles expérimentaux

Composition de l'encre

Comme expliqué au début de la section 1.3.2, l'objectif est de déposer une couche d'environ 15 μm d'épaisseur de catalyseur Pt/ xérogel de carbone X85p broyé à environ 5 μm afin d'obtenir une couche relativement homogène pour les mesures électrochimiques en EDT. Ce catalyseur étant chargé à 34 % en poids, cela entraîne une quantité de platine de $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ pour une électrode de 15 μm d'épaisseur (cf. introduction de la section 1.3.2). Cette quantité de platine est identique à celle obtenue pour la couche épaisse dans la section 1.3.2. La composition de l'encre et les ratios des différents composants sont donc identiques à la section 1.3.2.

Protocoles de mesure

L'ensemble des protocoles de mesures est identique à ceux de la section 1.3.2, malgré les conclusions de cette dernière qui suggèrent l'utilisation d'une vitesse de balayage plus lente lors de voltammétries cycliques sous oxygène. La raison est que l'ensemble des mesures, sur catalyseur commercial et sur xérogel, a été réalisé d'un bloc afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à partir du même protocole.

Notons que les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique n'ont pas été réalisées car les premiers résultats sur catalyseur commercial ont montré qu'elles n'étaient pas adaptées. En effet, le courant ne se stabilise pas lorsqu'un potentiel élevé est fixé (entre 0,90 V_{ERH} et 0,98 V_{ERH}).

1.3.3.2 Résultats

CO stripping

La Figure 1.35 montre les courbes de voltammétrie cyclique après CO stripping pour trois couches catalytiques préparées de manière identique à partir du catalyseur Pt/X85p. Les aires sous les pics de CO sont plus reproductibles que dans le cas des échantillons commerciaux avec une forte quantité de platine (Tableau 1.15). Comme expliqué dans la section 1.3.2, un diamètre moyen de la taille des particules, d_{CO} , de 3,9 nm peut être calculé (Equation 1.7) à partir de l'aire du pic d'oxydation du CO. Cette valeur est plus faible que la valeur de d_s (5,3 nm) obtenue après traitement des images MET de ce même catalyseur (Figures 1.27 et 1.28). Ceci peut provenir de l'échantillonnage ou de la qualité des images MET réalisées : il est possible que des particules de taille de l'ordre de 1 nm, voire plus petites, soient également présentes mais difficilement observables. La taille moyenne pondérée en surface a donc pu être sous-estimée.

Les positions exactes des pics sont à prendre avec précaution car l'utilisation de couches épaisses semble décaler les valeurs des pics vers des potentiels plus élevés, comme montré à la Figure 1.30. Cependant, le pic vers 0,67 V_{ERH} provient de la présence importante d'agrégats de nanoparticules de Pt ; en effet, les agrégats entraînent l'apparition d'un premier pic d'oxydation du CO à plus bas potentiel [95]. Ce résultat est en accord avec les images MET, où des agrégats de particules sont visibles (Figure 1.27).

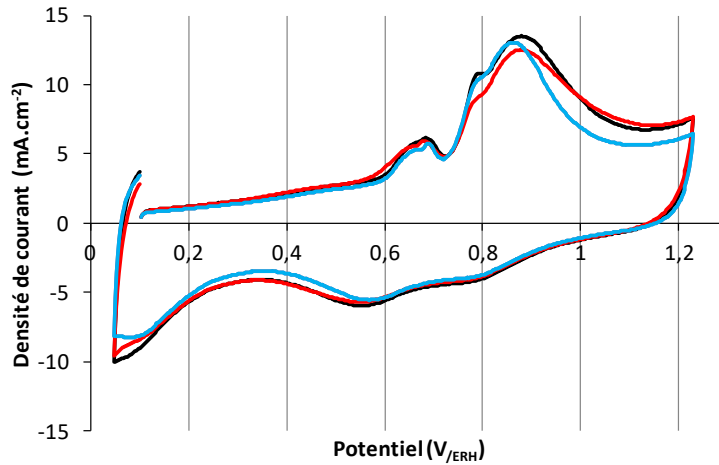


Figure 1.35 : Reproductibilité des mesures de voltammétrie cyclique à 20 mV.s^{-1} après 10 min sous CO et 30 min sous argon à $0,1 \text{ V}_{\text{ERH}}$ pour le catalyseur Pt/X85p (premier cycle). Couche catalytique contenant $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$.

Tableau 1.15 : Comparaison des caractéristiques obtenues lors des mesures en EDT entre le catalyseur commercial et celui supporté sur xérogel de carbone Pt/X85p.

	S_{CO} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	C_{dc} ($\text{F}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,95 \text{ aller}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,95 \text{ retour}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,90 \text{ aller}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)	$I_{0,90 \text{ retour}}$ ($\text{A}.\text{g}^{-1}$)
Pt/X85p 34 % $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$	$72 \pm 4,2 \%$	$382 \pm 5,3 \%$	$8,37 \pm 3,4 \%$	$3,3 \pm 4,2 \%$	$12,6 \pm 3,6 \%$	$9,8 \pm 2,7 \%$
Tanaka 37 % $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$	$70 \pm 17 \%$	$180 \pm 4,3 \%$	$10 \pm 0,3 \%$	$4,1 \pm 1,4 \%$	$14 \pm 2,4 \%$	$11 \pm 2,7 \%$

Moyennes calculées sur trois à quatre échantillons.

Erreur type de la moyenne exprimée en pourcentage : $E\% = s_{\bar{x}} \frac{100}{\bar{x}}$, $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$, $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$.

Voltammétries cycliques sous argon

La capacité de double-couche, C_{dc} , est très reproductible (écart type = 5,3 %), ce qui montre que la masse de catalyseur déposée est reproductible. Par ailleurs, la valeur de la capacité de double-couche est plus que doublée par rapport à celle obtenue avec le catalyseur commercial alors que la quantité de carbone déposé est proche dans les deux cas. Ces valeurs de capacités élevées seront confirmées lors des mesures de conductivité ioniques et électriques (Chapitre 4, section 4.3.2) et lors des caractérisations en pile complète (Chapitre 5, section 5.2.2).

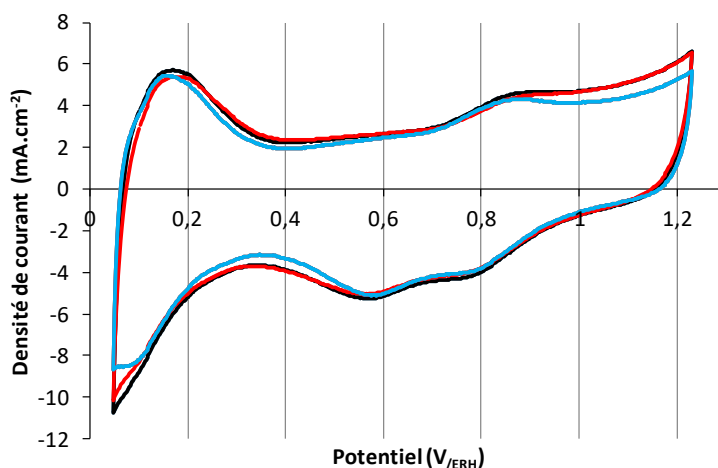
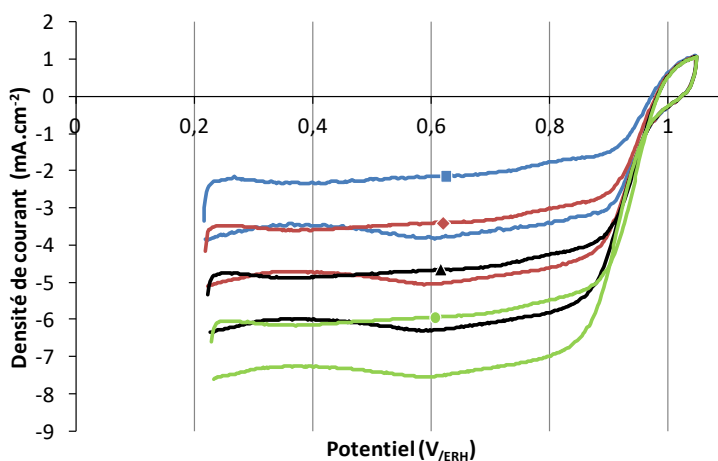


Figure 1.36 : Reproductibilité des mesures de voltammétrie cyclique à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ après 10 min sous CO et 30 min sous argon à $0,1 \text{ V}_{\text{ERH}}$ pour le catalyseur Pt/X85p (troisième cycle). Couche catalytique contenant $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Voltammétries cycliques sous oxygène

La capacité de double-couche étant plus élevée que dans le cas du catalyseur commercial, les voltammétries cycliques sous oxygène (Figure 1.37) sont modifiées de façon encore plus importante. Les paliers de diffusions entre l’aller et le retour sont très différents, mais les valeurs moyennes sont proportionnelles aux racines carrées des vitesses de rotation d’électrode, comme pour les échantillons commerciaux (détails en Annexe A.1.9.). Par contre, les valeurs à hauts potentiel ($E > 0,90 \text{ V}_{\text{ERH}}$) sont difficilement exploitables pour la détermination d’un paramètre cinétique.



La Figure 1.37 : Voltammétrie cyclique sous O_2 à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $0,2$ et $1,05 \text{ V}_{\text{ERH}}$ pour le catalyseur Pt/X85p. (■) 400 rpm, (◆) 900 rpm, (▲) 1600 rpm, (●) 2500 rpm. Couche catalytique contenant $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Figure 1.38 montre que la correction d’une voltammétrie cyclique sous O_2 par soustraction d’un « blanc » sous Ar permet de corriger en grande partie l’effet capacitif et l’effet de l’oxydation/réduction de la surface du platine. La correction n’est cependant pas parfaite, comme dans le cas du catalyseur commercial avec une épaisseur de couche élevée (Figure 1.33). En effet, le

courant n'atteint pas exactement $0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à potentiel très élevé. Les courants à haut potentiels sont donc toujours entachés d'erreurs. Une vitesse de balayage plus lente, de $0,5$ ou $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pourrait limiter en grande partie ce problème.

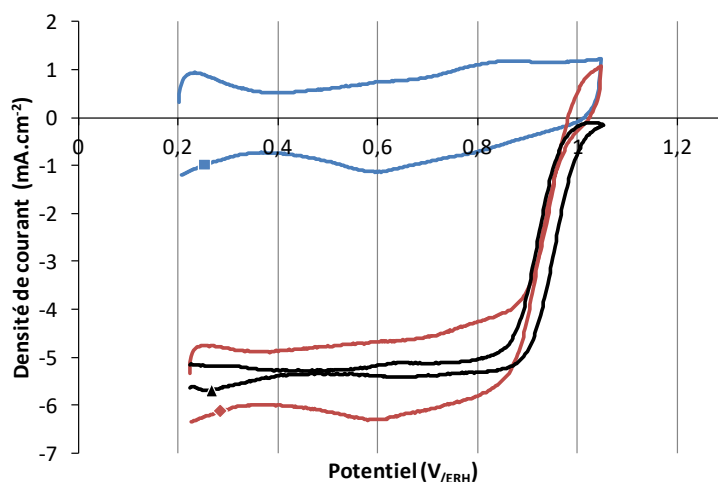


Figure 1.38 : Voltammétrie cyclique entre $0,2$ et $1,05 \text{ V}_{\text{ERH}}$ à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 1600 rpm pour le catalyseur Pt/X85p. (■) Sous Ar, (◆) sous O_2 , (▲) courbe sous O_2 corrigée. Couche catalytique contenant $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Les valeurs de courant à $0,90$ et $0,95 \text{ V}_{\text{ERH}}$ en voltammétrie cyclique sous O_2 (Tableau 1.15) sont très similaires pour les deux catalyseurs (commercial et supporté sur xérogel de carbone). Cependant, ces valeurs restent entachées d'erreurs importantes dues aux limitations diffusionnelles, à la capacité de double-couche et au courant d'oxydation/réduction de la surface de platine, et ce malgré les corrections réalisées.

Calcul des limitations diffusionnelles dans la couche

Les mêmes calculs que ceux décrits dans la section précédente (Equations 1.11 à 1.22) peuvent être réalisés. La limitation de diffusion-convection à la surface de la couche catalytique provenant de la vitesse de rotation de l'électrode ne dépend pas de l'épaisseur de la couche catalytique. Le courant limite de diffusion-convection est d'environ $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 1600 rpm ; par conséquent, à $0,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, les limitations de diffusion-convection à la surface de l'électrode peuvent être considérées comme suffisamment faibles pour être négligées. Cette valeur limite correspond à un courant de $1,6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les couches catalytiques contenant $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tous les courants reportés au Tableau 1.15 sont donc entachés de limitations diffusionnelles : l'apport d' O_2 à la surface de la couche catalytique n'est pas suffisant étant donné la vitesse globale de réaction observée.

Au niveau des limitations diffusionnelles à l'intérieur de la couche catalytique, le même calcul permettant d'estimer le courant à partir duquel les limitations diffusionnelles deviennent significatives peut être réalisé à partir de l'Equation 1.15. Une valeur de $0,33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (soit $0,87 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$) est obtenue pour la couche catalytique préparée à partir de Pt/X85p en considérant une épaisseur de $17,5 \mu\text{m}$ (épaisseur mesurée par profilométrie dans l'Annexe A.1.10). La fraction de vide de la couche catalytique, ϵ , a été calculée égale à $0,72$ à partir de la masse volumique de ses différents composants et de son épaisseur (Equations 1.20 et 1.21).

Les valeurs de courants mesurées à 0,90 et 0,95 V_{ERH} sont donc toutes entachées de limitations diffusionnelles provenant de phénomènes de diffusion dans la couche catalytique mais aussi provenant de limitations de diffusion-convection à la surface de la couche catalytique. Ces résultats montrent qu'il est nécessaire de réaliser la comparaison des mesures à un potentiel plus élevé que ce qui est généralement considéré dans la littérature (environ 1,0 V_{ERH} au lieu de 0,90 ou 0,95 V_{ERH}).

Cas d'une couche catalytique Pt/xérogel de carbone plus fine

Afin de diminuer les limitations diffusionnelles lors de l'étude de catalyseurs déposés sur xérogels de carbone ou d'autres types de particules poreuses de quelques microns de diamètre, la caractérisation d'une couche correspondant à des particules isolées à la surface du carbone vitreux a été envisagée, comme expliqué en introduction de la section 1.3.2. Dans ce cas, un calcul des limitations diffusionnelles internes peut être réalisé sur une particule isolée en utilisant le module de Weisz, Φ (Equation 1.23) [91]:

$$\frac{rL_p^2}{C^*D_{eff}} = \Phi \quad (1.23)$$

où r est la vitesse molaire de la réaction par unité de volume ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$), L_p est le rayon hydraulique de la particule (cm), C^* est la concentration en réactif à l'extérieur de la particule si celle-ci est homogène ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), et D_{eff} (Equation 1.19) est le coefficient de diffusion effectif dans la particule ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). Si le module de Weisz est inférieur à 0,1, l'effet du transfert de matière interne peut être considéré comme suffisamment faible pour être négligé.

Ce module est l'équivalent de l'Equation 1.14, mais appliquée à une particule poreuse et non pas à une couche poreuse. Il permet de comparer la vitesse de la réaction à la vitesse de diffusion dans la particule. Les paramètres des équations sont similaires mais, d'une part, l'épaisseur de la couche correspond au rayon hydraulique, L_p (soit au rapport volume/surface de la particule isolée) et, d'autre part, le flux molaire, J , divisé par le rayon hydraulique correspond à la vitesse de la réaction par unité de volume, r .

$$\frac{Jh}{C^*D_{eff}} = \frac{C^* - C_0}{C^*} \quad (1.14)$$

Dans le cas de particules sphériques :

$$L_p = \frac{d}{6} \quad (1.24)$$

où d est le diamètre de la particule (cm).

Enfin, le coefficient de diffusion effectif dans la particule a été calculé à partir de l'Equation 1.25 en ajoutant le volume microporeux et mésoporeux de la particule afin de calculer une fraction de vide moyenne (Equation 1.26), sans distinguer les deux niveaux de porosité de la particule. Le choix de cette hypothèse est discuté en Annexe A.1.11.

$$D_{eff} = \varepsilon^2 D \quad (1.25)$$

où ε est la fraction de vide de la particule de carbone (sans dimensions) et D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte (considéré comme étant de l'eau). La fraction de vide de la particule, ε , peut être calculée comme :

$$\varepsilon = \frac{V_{Hg} + V_{\mu p}}{V_{Hg} + V_{\mu p} + \frac{1}{\rho_{carbone}}} \quad (1.26)$$

où V_{Hg} est le volume meso-macroporeux du xérogel de carbone, déterminé par porosimétrie au mercure ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), $v_{\mu p}$ est le volume microporeux déterminé par adsorption-désorption d'azote ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), et $\rho_{carbone}$ est la densité vraie du carbone constituant les nodules, égale à $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [92]. Le volume du platine a été négligé étant donné sa masse volumique très élevée ($21,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et le volume du Nafion® a également été négligé car le ratio entre la quantité de Nafion® à l'intérieur des pores du xérogel et à l'extérieur des particules de carbone n'est pas connu. La fraction de vide obtenue est égale à 0,68.

Dans le cas d'une particule de $5 \mu\text{m}$, avec une fraction de vide de 0,68, une intensité de $60 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ est obtenue pour un module de Weisz égal à 0,1. En d'autres termes, dans le cas du catalyseur Pt/X85p, les limitations de transfert interne pour des courants inférieurs à $60 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ peuvent être considérées comme suffisamment faibles pour être négligées dans le cas d'une particule isolée de xérogel de carbone de $5 \mu\text{m}$ de diamètre. Cette valeur est bien plus élevée que la valeur de courant calculé menant à des limitations de transfert de matière dans le cas d'une couche d'environ $15 \mu\text{m}$ de xérogel de carbone ($0,33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, soit $0,87 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$). Cette valeur de $60 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ est cependant surestimée pour plusieurs raisons :

- Le calcul du module de Weisz suppose un milieu parfaitement mélangé à l'extérieur de la particule, et ce quelle que soit la direction. Or, en réalité, la particule est en contact avec le carbone vitreux, et d'autres particules peuvent être proches ou agglomérées, limitant ainsi grandement la convection, et donc le principe d'un milieu parfaitement mélangé ;
- La distribution de taille de particule centrée sur $5 \mu\text{m}$ n'étant pas étroite (Figure 1.25), les particules de taille supérieure à $5 \mu\text{m}$ ont des limitations diffusionnelles bien plus importantes car le module Weisz dépend du carré de la taille des particules. Il est par exemple à noter que 10 % du volume de ces particules de xérogel de carbone possèdent un diamètre supérieur à $14 \mu\text{m}$ (Tableau 1.10). L'emploi de particules isolées, et non de couches homogènes, permettrait néanmoins de diminuer les limitations diffusionnelles. Des expériences devraient cependant être réalisées pour étudier l'impact de telles modifications sur l'homogénéité et la reproductibilité des dépôts. De plus, le palier de diffusion-convection pourrait ne pas être atteint si la quantité de particules de xérogel de carbone est trop faible ou si la totalité de la surface n'est pas recouverte [96]. Ce palier permet de vérifier la concentration en oxygène dans la solution car il ne varie qu'en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode et de la concentration en oxygène dans la solution (Equation 1.10). La connaissance de la valeur du palier n'est cependant pas directement nécessaire pour la mesure des paramètres cinétiques.

1.3.3.3 Conclusions

La caractérisation du catalyseur supporté sur xérogel de carbone n'a pas entraîné de difficultés supplémentaires par rapport au catalyseur commercial présentant la même quantité de platine ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$). La reproductibilité des résultats est même meilleure. Le diamètre moyen des particules métalliques calculé à partir des mesures de CO est de 3,9 nm, proche de l'optimum de 3-4 nm, même si la distribution de la taille des particules n'est pas très étroite et bien que la présence d'agrégats pour soit observée (Figure 1.28).

Cependant, une quantité élevée de catalyseur ($373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) entraîne l'apparition d'une capacité de double-couche importante, ce qui rend difficile l'exploitation des valeurs de courant à haut potentiel sous O_2 . Le problème pourrait être résolu en imposant des vitesses de balayage plus lentes ($0,5$ à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Par ailleurs, des limitations diffusionnelles ont été mises en évidence expérimentalement et par calcul dans le cas du catalyseur commercial (section 1.3.2) et confirmées par calcul sur le catalyseur supporté sur xérogel de carbone, que ce soit à $0,90 V_{\text{ERH}}$ ou à $0,95 V_{\text{ERH}}$.

La vérification expérimentale de ces limitations diffusionnelles dans le cas des xérogels de carbone pourrait être réalisée en synthétisant le même catalyseur mais avec une granulométrie fine. Une couche plus fine pourrait ainsi être réalisée, avec des grains plus petits. Il serait alors possible de vérifier à partir de quel potentiel les courants par unité de masse de platine sont identiques dans les deux cas, c'est-à-dire à partir de quel potentiel les limitations diffusionnelles sont négligeables dans les deux cas. Cependant, plusieurs difficultés sont à noter : (i) un broyage plus prononcé pour obtenir à une granulométrie plus fine peut entraîner des effets indésirables comme la modification du volume poreux ou de l'état de surface de la particule ; (ii) certaines méthodes de dépôts de platine peuvent dépendre de la taille des particules poreuses du support carboné (méthodes colloïdales, dépôts plasma...). Cette vérification expérimentale n'a donc pas été réalisée dans le cadre de ce travail de thèse.

Une seconde méthode de validation expérimentale pourrait consister à comparer les mesures de voltammétrie cyclique sous O_2 avec des mesures réalisées à partir d'un mélange O_2/Ar connu afin de déterminer à partir de quel potentiel les limitations diffusionnelles sont négligeables pour une même couche catalytique. En effet, un mélange O_2/Ar permet de faire varier la pression partielle en O_2 en phase gazeuse au-dessus de l'électrolyte, et donc la concentration en O_2 dans l'électrolyte (les deux étant proportionnelles). Cette concentration a à son tour un impact sur les limitations diffusionnelles. Une variation de concentration en oxygène modifie également la cinétique de la réaction, mais cette variation peut en théorie être prévue par les relations de Tafel et de Nernst. Cette méthode est plus complexe à mettre en œuvre et devrait être vérifiée au préalable avec un catalyseur commercial. Néanmoins, elle permettrait ensuite de mettre en évidence d'éventuelles limitations diffusionnelles dans la couche catalytique sans devoir passer par un échantillon de granulométrie différente, avec les problèmes techniques que cela comporte.

Les limitations diffusionnelles pourraient être diminuées de façon significative en augmentant la valeur du potentiel de référence pour les mesures d'activité du catalyseur à environ $1,0$ ou $1,05 V_{\text{ERH}}$ ou en réalisant des couches de xérogels de carbone à base de particules isolées au lieu de couches homogènes totalement couvrantes. Cependant, l'impact de la morphologie de telles couches, comme le non-recouvrement de la totalité de la surface ou les possibles agglomérations de particules, devrait être préalablement étudié.

1.4 Conclusions

Afin réaliser des couches catalytiques composées de particules poreuses de carbone et présentant deux niveaux de porosité contrôlés (un niveau intra-particulaire et un niveau correspondant aux vides inter-particulaires), trois xérogels de carbone ont été synthétisés à partir de solutions de précurseurs de pH initial différents. Ainsi, des tailles des pores de respectivement 45, 85 et 195 nm ont été obtenues après séchage et pyrolyse des gels.

Comme la taille des particules a un impact prépondérant sur la taille des vides inter-particulaires de la couche catalytique, deux méthodes de broyage ont été étudiées afin de contrôler au mieux la taille des particules de carbone. La première, en voie liquide, a permis d'obtenir des particules de xérogel de carbone d'environ 1 μm de diamètre ; le diamètre n'est cependant pas ajustable en fonction du temps de broyage et une proportion importante (30 % en volume) de particules de taille inférieure à 100 nm, sans porosité interne, est présente. Une étape de séparation, par centrifugation par exemple, serait nécessaire afin d'éliminer en grande partie ces particules submicroniques, et de conserver le principe de couche catalytique à deux niveaux de porosité (intraparticulaire et interparticulaire). La seconde, en voie sèche, a permis d'obtenir des particules de diamètre ajustable jusqu'à un minimum de 5 μm . Le choix s'est porté sur cette seconde méthode étant donné que les particules issues du broyage en voie liquide nécessitaient encore la mise au point d'une méthode de séparation et, par ailleurs, qu'une partie de la thèse consiste à étudier l'impact de l'utilisation de particules poreuses micrométriques sur la mise en forme et les caractérisations en couche catalytique.

Un dépôt de nanoparticules de platine d'environ 4,4 nm de diamètre, avec un chargement de 34 % en poids sur xérogel de carbone broyé à 5 μm , a été réalisé. La poudre broyée a été imprégnée par une solution de précurseur de platine, puis le précurseur a été réduit en phase aqueuse avec du NaBH_4 . La dispersion de la taille des particules de platine obtenue est plus large que dans le cas du catalyseur commercial de référence (Tanaka, 37 % en poids). Des agrégats de nanoparticules de Pt sont également visibles. Il a été montré récemment [36] que le remplacement du NaBH_4 par de l'acide formique aurait permis une meilleure dispersion du métal, mais cette technique n'était pas encore mise au point lors de la réalisation des expériences présentées ici. Le catalyseur obtenu semble cependant parfaitement utilisable en PEMFC dans le cadre de la présente étude.

Une étude en électrode à disque tournant sur une couche catalytique de 15 μm d'épaisseur d'un catalyseur commercial a été réalisée et comparée avec des mesures plus classiques impliquant un dépôt dix fois moins épais. L'objectif était de simuler une couche à base de xérogel de carbone d'environ 15 μm d'épaisseur et d'étudier l'influence de cette épaisseur élevée sur les difficultés de caractérisation que cela entraîne dans le cas d'un catalyseur connu dans un premier temps, puis d'un catalyseur supporté sur xérogel de carbone dans un second temps. Cette étude montre que des mesures correctes d'activité du catalyseur et de surface électrochimique semblent réalisables, mais que des modifications lors de la voltammétrie cyclique sous O_2 doivent être apportées aux protocoles de mesure classiques. Premièrement, la vitesse de balayage du potentiel doit être diminuée à 0,5 ou 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (vs. 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les mesures classiques) afin de diminuer l'impact de la capacité de double-

couche. Deuxièmement, le potentiel de référence utilisé pour comparer les valeurs de courant cinétique entre-elles doit être augmenté à 1,0 ou 1,05 $V_{/ERH}$ (vs. 0,95 ou 0,98 $V_{/ERH}$ pour les mesures classiques) afin de diminuer l'impact des limitations diffusionnelles. Le dépôt de particules de xérogel de carbone partiellement isolées sur l'EDT pourrait aussi être envisagé afin de diminuer l'impact de ces limitations. Ces limitations doivent être prises en compte et peuvent varier fortement en fonction de la taille des particules poreuses, du volume poreux et du chargement en platine.

Références

- [1] H. a. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 9–35. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.021.
- [2] K. Kinoshita, Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845–848. doi:10.1149/1.2086566.
- [3] X.Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, *J. Power Sources.* 196 (2011) 9107–9116. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.082.
- [4] H.A. Gasteiger, D.P. Wilkinson, J. St-Pierre, *Handbook of Fuel Cells*, 2003.
- [5] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, et al., A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources.* 184 (2008) 104–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.006.
- [6] J. Zhao, Z. Tu, S. Hwa, Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review, *J. Power Sources.* 488 (2021). doi:10.1016/j.jpowsour.2020.229434.
- [7] P.C. Okonkwo, O.O. Ige, E. Manaa, P.C. Uzoma, W. Emori, A. Benamor, et al., ScienceDirect Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system : A review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 15850–15865. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.02.078.
- [8] T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama, et al., Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly, *J. Power Sources.* 159 (2006) 461–467. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.111.
- [9] E. Guilminot, a. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, et al., Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1106. doi:10.1149/1.2775218.
- [10] M. Watanabe, K. Tsurumi, Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells, *J.* 141 (1994) 2659–2668. <http://jes.ecsdl.org/content/141/10/2659.short>.
- [11] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze, A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.*

- 194 (2009) 588–600. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.073.
- [12] Z.Y. Liu, J.L. Zhang, P.T. Yu, J.X. Zhang, R. Makharia, K.L. More, et al., Transmission Electron Microscopy Observation of Corrosion Behaviors of Platinized Carbon Blacks under Thermal and Electrochemical Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) 906–913. doi:10.1149/1.3391737.
- [13] L. Castanheira, W.O. Silva, F.H.B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, F. Maillard, Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere, *ACS Catal.* 5 (2015) 2184–2194. doi:10.1021/cs501973j.
- [14] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, Z.-G. Shao, The stability of Pt/C catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC during high temperature life test, *J. Power Sources.* 164 (2007) 126–133. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.069.
- [15] N. Guerrero Moreno, M. Cisneros Molina, D. Gervasio, J.F. Pérez Robles, Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 (2015) 897–906. doi:10.1016/j.rser.2015.07.157.
- [16] a. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 371–388. doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.031.
- [17] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt₃Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation, *Electrochim. Acta.* 56 (2010) 776–783. doi:10.1016/j.electacta.2010.09.038.
- [18] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, et al., Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts: Formation of “hollow” Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 10658–10667. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.073.
- [19] P.S. Mehtap Oezaslan, Frédéric Hasché, Pt-Based Core – Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3273–3291. doi:10.1021/jz4014135.
- [20] L. Dubau, T. Asset, R. Chattot, C. Bonnaud, V. Vanpeene, J. Nelayah, et al., Tuning the Performance and the Stability of Porous Hollow PtNi/C Nanostructures for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Catal.* 5 (2015) 5333–5341. doi:10.1021/acscatal.5b01248.
- [21] C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis, *Nat. Mater.* 12 (2013) 765–771. doi:10.1038/nmat3668.
- [22] Z.-F. Ma, X.-Y. Xie, X.-X. Ma, D.-Y. Zhang, Q. Ren, N. Heß-Mohr, et al., Electrochemical characteristics and performance of CoTMPP/BP oxygen reduction electrocatalysts for PEM fuel cell, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 389–394. doi:10.1016/j.elecom.2005.12.018.
- [23] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan, The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69 (2017) 401–414. doi:10.1016/j.rser.2016.09.135.
- [24] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources.* 208 (2012) 96–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.

- [25] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, T.K. Lee, J. Sunaro, S.T. Chong, et al., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2017) 7823–7854. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.154.
- [26] P. Serp, J.L. Figueiredo, Chapter 12 : Carbon Material as Support for Fuel Cell Electrocatalysis, in: *Carbon Matetial Catal.*, 2009: pp. 429–480.
- [27] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, 2009.
- [28] F. Maillard, N. Job, M. Chatenet, Approaches to Synthesize Carbon-Supported Platinum-Based Electrocatalysts for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, Elsevier B.V., 2013. doi:10.1016/B978-0-444-53880-2.00019-3.
- [29] D. Banham, F. Feng, T. Fürstenthaupt, K. Pei, S. Ye, V. Birss, Novel Mesoporous Carbon Supports for PEMFC Catalysts, *Catalysts*. 5 (2015) 1046–1067. doi:10.3390/catal5031046.
- [30] S. Shahgaldi, J. Hamelin, Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 705–728. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.055.
- [31] E. Antolini, Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 563–573. doi:10.1016/S0254-0584(02)00389-9.
- [32] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Material for catalysis: chapter 1*, 2009.
- [33] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon N. Y.* 37 (1999) 1379–1389.
- [34] S. Lambert, N. Job, L. Dsouza, M. Pereira, R. Pirard, B. Heinrichs, et al., Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method, *J. Catal.* 261 (2009) 23–33. doi:10.1016/j.jcat.2008.10.014.
- [35] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 2461–2470. doi:10.1016/j.enconman.2008.03.025.
- [36] A. Zubiaur, N. Job, Streamlining of the synthesis process of Pt/carbon xerogel electrocatalysts with high Pt loading for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells applications, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 364–378. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.059.
- [37] A. Zubiaur, M. Chatenet, F. Maillard, S.D. Lambert, J.-P. Pirard, N. Job, Using the Multiple SEA Method to Synthesize Pt/Carbon Xerogel Electrocatalysts for PEMFC Applications, *Fuel Cells*. 14 (2014) 343–349. doi:10.1002/fuce.201300208.
- [38] J. Marie, S. Berthon-fabry, P. Achard, M. Chatenet, Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes : comparison of two different synthesis paths, *J. Non. Cryst. Solids*. 350 (2004) 88–96. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.038.
- [39] H.-R. Cho, J.R. Regalbuto, The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption, *Catal. Today*. 246 (2015) 143–153. doi:10.1016/j.cattod.2014.09.029.
- [40] L. D'Souza, J.R. Regalbuto, Strong electrostatic adsorption for the preparation of Pt/Co/C and Pd/Co/C bimetallic electrocatalysts, Elsevier Masson SAS, 2010. doi:10.1016/S0167-2991(10)75143-0.

- [41] J. Speder, L. Altmann, M. Roefzaad, M. Bäumer, J.J.K. Kirkensgaard, K. Mortensen, et al., Pt based PEMFC catalysts prepared from colloidal particle suspensions – a toolbox for model studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3602. doi:10.1039/c3cp50195g.
- [42] E. Antolini, Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2995–3005. doi:10.1023/A:1024771618027.
- [43] F. Fouda-Onana, N. Guillet, a. M. AlMayouf, Modified pulse electrodeposition of Pt nanocatalyst as high-performance electrode for PEMFC, *J. Power Sources.* 271 (2014) 401–405. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.031.
- [44] N. Job, S.D. Lambert, A. Zubiaur, C. Cao, J. Pirard, Design of Pt/Carbon Xerogel Catalysts for PEM Fuel Cells, *Catalysts.* 5 (2015) 40–57. doi:10.3390/catal5010040.
- [45] Y. Garsany, O. a Baturina, K.E. Swider-Lyons, S.S. Kocha, Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Anal. Chem.* 82 (2010) 6321–6328. doi:10.1021/ac100306c.
- [46] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3181–3188. doi:10.1016/j.electacta.2007.11.057.
- [47] Y. Garsany, J. Ge, J. St-Pierre, R. Rocheleau, K.E. Swider-Lyons, Analytical Procedure for Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt/C, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 628–640. doi:10.1149/2.036405jes.
- [48] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) 1144–1158. doi:10.1149/2.1071509jes.
- [49] K. Shinozaki, J.W. Zack, S. Pylypenko, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique II. Influence of Ink Formulation, Catalyst Layer Uniformity and Thickness, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) 1384–1396.
- [50] S.S. Kocha, J.W. Zack, S.M. Alia, K.C. Neyerlin, B.S. Pivovar, Influence of Ink Composition on the Electrochemical Properties of Pt/C Electrocatalysts, *ECS Trans.* 50 (2012) 1475–1485.
- [51] Y. Garsany, I.L. Singer, K.E. Swider-Lyons, Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 396–406. doi:10.1016/j.jelechem.2011.09.016.
- [52] R.W. Pekala, F.M. Kong, A Synthetic Route To Organic Aerogels - Mechanism, Structure, and Properties, *J. Phys. Colloq.* 50 (1989) C4-33-C4-40. doi:10.1051/jphyscol:1989406.
- [53] R.W. Pekala, Low density resorcinol-formaldehyde aerogels US Patent 4997804, 1991.
- [54] N. Job, Matériaux carbonés poreux de texture contrôlée préparés par procédé sol-gel et leur utilisation en catalyse hétérogène, 2006. <http://orbi.ulg.ac.be/handle/2268/92656>.
- [55] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, et al., Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon

- materials, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 2481–2494. doi:10.1016/j.carbon.2005.04.031.
- [56] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard, Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 619–628. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.072.
- [57] M. V Ernest, J.P. Bibler, R.D. Whitley, N.H.L. Wang, Development of a Carousel Ion-Exchange Process for Removal of Cesium-137 from Alkaline Nuclear Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2775–2788. doi:10.1021/ie960729+.
- [58] T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S.R. Mukai, H. Tamon, Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1345–1351. doi:10.1016/S0008-6223(01)00294-9.
- [59] S. Álvarez, R.S. Ribeiro, H.T. Gomes, J.L. Sotelo, J. García, Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants, *Chem. Eng. Res. Des.* 95 (2015) 229–238. doi:10.1016/j.cherd.2014.11.001.
- [60] E.G. Calvo, F. Lufrano, P. Staiti, a. Brigandì, a. Arenillas, J. a. Menéndez, Optimizing the electrochemical performance of aqueous symmetric supercapacitors based on an activated carbon xerogel, *J. Power Sources.* 241 (2013) 776–782. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.065.
- [61] X. Liu, S. Li, R. Mi, J. Mei, L.-M. Liu, L. Cao, et al., Porous structure design of carbon xerogels for advanced supercapacitor, *Appl. Energy.* 153 (2015) 32–40. doi:10.1016/j.apenergy.2015.01.141.
- [62] P. Staiti, a. Arenillas, F. Lufrano, J.Á. Menéndez, High energy ultracapacitor based on carbon xerogel electrodes and sodium sulfate electrolyte, *J. Power Sources.* 214 (2012) 137–141. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.056.
- [63] G. Wang, Z. Ling, C. Li, Q. Dong, B. Qian, J. Qiu, Ionic liquid as template to synthesize carbon xerogels by coupling with KOH activation for supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 31 (2013) 31–34. doi:10.1016/j.elecom.2013.02.022.
- [64] M. Kakunuri, S. Vennamalla, C.S. Sharma, Synthesis of carbon xerogel nanoparticles by inverse emulsion polymerization of resorcinol–formaldehyde and their use as anode materials for lithium-ion battery, *RSC Adv.* 5 (2015) 4747–4753. doi:10.1039/C4RA15171B.
- [65] H.-J. Kim, W.-I. Kim, T.-J. Park, H.-S. Park, D.J. Suh, Highly dispersed platinum–carbon aerogel catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 1393–1400. doi:10.1016/j.carbon.2008.05.022.
- [66] N. Job, F. Maillard, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.-P. Pirard, 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, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6591–6600. doi:10.1007/s10853-009-3581-x.
- [67] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, et al., Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method, *Catal. Today.* 150 (2010) 119–127. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.022.
- [68] N. Job, B. Heinrichs, F. Ferauche, F. Noville, J. Marien, J.-P. Pirard, Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd–Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels, *Catal. Today.* 102–103 (2005) 234–241. doi:10.1016/j.cattod.2005.02.021.

- [69] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 455–465. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.022.
- [70] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, M. Chatenet, N. Job, M. Sennour, et al., Influence of the carbon texture of platinum/carbon aerogel electrocatalysts on their behavior in a proton exchange membrane fuel cell cathode, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 9742–9757. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.085.
- [71] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, P. Achard, Correlations between the catalytic layer composition, the relative humidity and the performance for PEMFC carbon aerogel based membrane electrode assemblies, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 1420–1429. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.107.
- [72] S.K. Natarajan, J. Hamelin, Homogeneous platinum deposition on chemically modified carbon nanostructures as catalysts for PEMFCs, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3751–3757. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.049.
- [73] J.C. Park, S.H. Park, M.W. Chung, C.H. Choi, B.K. Kho, S.I. Woo, Optimization of catalyst layer composition for PEMFC using graphene-based oxygen reduction reaction catalysts, *J. Power Sources.* 286 (2015) 166–174. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.137.
- [74] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes, *J. Power Sources.* 172 (2007) 578–586. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.041.
- [75] E. Proietti, S. Ruggeri, J.-P. Dodelet, Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs Using Ballmilled Graphite Powder as a Carbon Support, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 340–348. doi:10.1149/1.2838162.
- [76] M.-L.C. Piedboeuf, A.F. Léonard, K. Traina, N. Job, Influence of the textural parameters of resorcinol–formaldehyde dry polymers and carbon xerogels on particle sizes upon mechanical milling, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 471 (2015) 124–132. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.02.014.
- [77] Z. Yu, R.N. Carter, Measurements of Effective Oxygen Diffusivity, Pore Size Distribution, and Porosity in PEM Fuel Cell Electrodes Zhiqiang Yu, Robert N. Carter General Motors Corporation, Fuel Cell Activities, Honeoye Falls, NY 14472, USA, *ECS Trans.* 19 (2009) 1–15.
- [78] Z. Yu, R.N. Carter, J. Zhang, Measurements of pore size distribution, porosity, effective oxygen diffusivity, and tortuosity of PEM fuel cell electrodes, *Fuel Cells.* 12 (2012) 557–565. doi:10.1002/fuce.201200017.
- [79] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.P. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers, Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels, *J. Non. Cryst. Solids.* 212 (1997) 250–261. doi:10.1016/S0022-3093(97)00025-2.
- [80] A. Lecloux, *Mémoires Société Royale des Sciences de Liège, sixième série, Tome I, Fasc. 4,* 1971.
- [81] H. Giesche, Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview, Part. Part. Syst. Charact. 23 (2006) 9–19. doi:10.1002/ppsc.200601009.
- [82] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources.* 130 (2004) 61–76. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.055.

- [83] A. Zubiaur, N. Job, Applied Catalysis B : Environmental Streamlining of the synthesis process of Pt/carbon xerogel electrocatalysts with high Pt loading for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells applications, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 364–378. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.059.
- [84] B. Escobar, R. Barbosa, M.M. Yoshida, Y.V. Gomez, Carbon nanotubes as support of well dispersed platinum nanoparticles via colloidal synthesis, *J. Power Sources.* 243 (2013) 88–94. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.123.
- [85] N. Job, M. Chatenet, S. Berthon-fabry, S. Hermans, Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells : Avoid chloride-based Pt salts !, *J. Power Sources.* 240 (2013) 294–305. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.188.
- [86] T. Asset, Particules creuses peu onéreuses, durables et actives pour la réduction de l’oxygène dans le cadre d’une application en pile à combustible à membrane échangeuse de protons, 2017.
- [87] S. Trasatti, O.A. Petrii, REAL SURFACE AREA MEASUREMENTS IN ELECTROCHEMISTRY, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1993) 353–376.
- [88] A.J. Bard, L.R. Faulkner, METHODS INVOLVING FORCED CONVECTION—HYDRODYNAMIC METHODS, in: *Electrochem. METHODS Fundam. Appl.*, 2001: pp. 331–368.
- [89] F.J. Vidal-iglesias, J. Solla-gullón, V. Montiel, A. Aldaz, Errors in the use of the Koutecky – Levich plots, *Electrochem. Commun.* 15 (2012) 42–45. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.017.
- [90] N.. Lange, Lange’s Handbook of Chemistry, 1969.
- [91] N. Job, B. Heinrichs, S. Lambert, J.-P. Pirard, Carbon Xerogels as Catalyst Supports: Study of Mass Transfer, *AIChE J.* 52 (2006) 2663–2676.
- [92] P. Serp, J.L. Figueiredo, Chapter 1 : Physicochemical Properties of Carbon Materials : A Brief Overview, in: *Carbon Mater. Catal.*, 2009: pp. 1–44.
- [93] V.A. Sethuraman, S. Khan, S. Jur, Measuring Oxygen , Carbon Monoxide and Hydrogen Sulfide Diffusion Coefficient and Solubility in Nafion Membranes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6850–6860.
- [94] R.T. Ferrell, D.M. Himmelblau, Diffusion Coefficients of Nitrogen and Oxygen in Water, *J. Chem. Eng. Data.* 12 (1967) 111–115.
- [95] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, et al., Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 385–393.
- [96] S. Treimer, A. Tang, D.C. Johnson, A Consideration of the Application of Koutecky-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes, *Electroanalysis.* 14 (2002) 165–171.

2. Fabrication d'assemblages membrane-électrodes

2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est la mise au point de méthodes de dépôt de couches catalytiques et de pressage à chaud permettant la fabrication des assemblages membrane-électrodes (AMEs) à partir d'un catalyseur, soit commercial, soit synthétisé au laboratoire. Pour ce faire, des dépôts ont été réalisés par spray robotisé et par enduction (bar coater), puis comparés par profilométrie et microscopie 3D afin de déterminer la méthode de dépôt la plus adéquate. L'optimisation de l'étape de pressage consistant à assembler l'électrode/membrane/électrode (EME), les couches de diffusion et les joints a également été étudiée dans ce chapitre. En effet, cette étape peut entraîner la formation de courts-circuits dans la membrane si les variables opératoires de pressage ne sont pas adaptées. A cet effet, la répartition de la pression durant le pressage ainsi que le serrage en cellule ont été étudiés. Des assemblages pressés avec différentes forces ont également été caractérisés en PEMFC afin d'étudier l'influence de cette variable sur des paramètres tels que la surface électrochimiquement active ou encore la résistance de court-circuit.

2.1.1 Etat de l'art

Composition des couches catalytiques

Une couche catalytique de pile à combustible est un matériau composite généralement composé d'un mélange de nanoparticules de platine, de carbone poreux, de Nafion® et d'une fraction de vide provenant de la porosité du carbone et de l'évaporation du solvant lors de la préparation de la couche [1]. Dans certains cas, du PTFE est également présent afin d'augmenter l'hydrophobicité et donc permettre une meilleure évacuation de l'eau produite dans la couche catalytique [2]. Dans la plupart des méthodes de préparation, les nanoparticules de platine sont préalablement synthétisées ou déposées sur un carbone poreux (Chapitre 1, section 1.1.1). Ensuite, une encre contenant le catalyseur platine sur carbone, une dispersion de Nafion® et un solvant peut être déposée par différentes techniques (spray, bar-coater, etc.).

Etant donné que la composition de l'encre influence fortement la qualité et la texture du dépôt final, un nombre important de travaux publiés ont porté l'influence du pourcentage massique en Nafion® dans la couche catalytique ou du rapport massique Nafion®/carbone (N/C) dans celle-ci. Lorsque ces valeurs augmentent, la conductivité ionique de la couche catalytique est améliorée, au détriment cependant de la porosité et de l'accessibilité des gaz aux particules de platine [3]. Les valeurs optimales de pourcentage massique en Nafion® généralement admises sont comprises entre 30 et 36 % en poids dans la couche catalytique [4,5]. Cependant, comparer les couches en termes de rapport massique N/C semble plus pertinent car, étant donné la masse volumique très élevée du platine, les nanoparticules de platine impactent fortement la masse, mais très peu le volume ou la porosité de la couche catalytique [4]. Les rapports N/C optimaux varient en fonction des études, mais les valeurs

sont généralement comprises entre 0,3 et 0,8 [5–9]. La nature et les proportions des solvants choisis varient également fortement d'une étude à l'autre. L'eau et l'isopropanol sont très fréquemment utilisés car ils permettent généralement la dispersion du Nafion® et du carbone, et sont par ailleurs déjà présents dans la dispersion de Nafion® initiale [10,11]. Le glycérol et l'éthylène glycol sont également régulièrement mis en œuvre [9,12–15] car ils permettent d'augmenter la viscosité de l'encre. Par ailleurs, d'autres solvants comme le THF, le DMSO ou le diéthylène glycol peuvent également être envisagés [9,14] mais leur utilisation reste bien moins répandue. La constante diélectrique du solvant a également une importance dans la dispersion du Nafion® dans l'encre : en fonction de celle-ci, le Nafion® peut se trouver en solution, sous forme de suspension colloïdale ou encore de précipité, en fonction de la constante diélectrique du solvant [4,9,10,16,17]. Finalement, le solvant a également une influence sur la morphologie finale de la couche catalytique [9].

Méthodes de dépôt de couches catalytiques classiques

Les dépôts de couches catalytiques peuvent être réalisés directement sur la couche de diffusion ou sur la membrane en Nafion® [18]. Ensuite, une étape de pressage à chaud permet d'assembler les éléments restants : membrane, couches de diffusion (GDL, « Gas Diffusion Layer ») et joints. Une autre voie consiste à déposer les couches catalytiques sur un support inerte (PTFE, Kapton®...), puis à transférer les dépôts sur la membrane en Nafion® par pressage à chaud [19]. Dans ce cas cependant, il arrive souvent qu'une partie du dépôt reste collé sur le support inerte lorsque ce dernier est retiré.

Quel que soit le support utilisé (GDL, membrane ou support inerte), le dépôt de couches catalytiques peut se faire par différentes techniques. L'objectif de cette partie n'est pas de les décrire de manière exhaustive toutes les techniques, mais plutôt d'en expliciter succinctement les principales et de se focaliser sur les dépôts par spray et par bar-coater, les deux méthodes, utilisées dans le cadre de cette thèse.

Une première méthode consiste à déposer directement des nanoparticules de platine sur la membrane, la GDL ou sur une électrode carbone/Nafion®, puis à assembler les GDL et la membrane par pressage à chaud. Les dépôts de ce type peuvent être réalisés par pulvérisation cathodique ou par électrodéposition. Ces méthodes sont fréquemment utilisées pour fabriquer des assemblages très faiblement chargés en platine [20]. Plus spécifiquement, la pulvérisation cathodique [21] consiste à imposer une différence de potentiel élevée entre les parois de l'enceinte et une cible en platine dans une atmosphère raréfiée composée généralement d'argon. Cette différence de potentiel entraîne la formation d'un plasma froid. Les cations de ce plasma sont attirés par la cible en platine, ce qui induit une collision et la pulvérisation d'atomes de platine provenant de la cible qui se condensent ensuite sur le substrat présent dans l'enceinte. L'électrodéposition [22] consiste à diffuser un précurseur à base de platine à travers la membrane en Nafion® et de le réduire électrochimiquement. Cette technique permet une très bonne utilisation du platine car les nanoparticules formées sont *a priori* en contact ionique avec le Nafion® de la couche catalytique et également en contact électrique avec le carbone (réduction électrochimique).

La majorité des couches catalytiques sont cependant composées de nanoparticules de platine ou d'alliages à base de platine déposés préalablement sur du carbone. Une encre à base de catalyseur, Nafion® et solvant est généralement préparée, puis déposée par différentes techniques (spray, bar-coater, sérigraphie, etc.).

La sérigraphie [23] consiste à étaler l'encre sur un tissu à maille en contact avec le substrat. L'épaisseur du tissu permet de contrôler l'épaisseur du dépôt.

Le spray, qui peut être robotisé [24–26], consiste à atomiser l'encre en fines gouttelettes sur le substrat. Le bras robotisé permet de réaliser les dépôts sur toute la surface désirée, généralement en plusieurs passages. Un masque déposé sur le substrat permet de délimiter précisément la géométrie du dépôt. Différentes classes de spray se distinguent par la manière permettant d'obtenir de fines gouttelettes. La technique la plus simple, et utilisée dans le cadre de cette thèse, consiste à imposer un flux d'air dont l'énergie cinétique permet d'atomiser le fluide en fines gouttelettes [25]. Cependant, d'autres méthodes sont possibles, notamment le spray à ultrason est très fréquemment utilisé pour le dépôt de couches catalytiques pour PEMFC [13,27]. Dans ce cas, la formation des gouttelettes est réalisée par un vibreur à ultrason ; le flux d'air permet ensuite d'entraîner les gouttes formées. L'électro-spray [12,28] permet également de former de fines gouttelettes en imposant une différence de potentiel élevée entre le substrat et le fluide.

Le bar-coater, ou enduction, [14,15] consiste déposer le substrat, puis un masque sur une surface parfaitement plane. L'encre est ensuite étalée sur le masque avec une lame de hauteur contrôlée. Cette technique est régulièrement utilisée dans le cas des couches catalytiques de PEMFC à l'échelle du laboratoire car (i) son coût est peu élevé et (ii) des dépôts avec différentes compositions peuvent être réalisés rapidement.

Méthodes de caractérisation de la morphologie des dépôts

La morphologie, l'homogénéité et la reproductibilité des dépôts peuvent varier fortement en fonction des techniques et des variables opératoires mises en œuvre. Cependant, dans la majorité des travaux publiés portant sur les techniques de dépôts, les morphologies obtenues ne sont que rarement étudiées alors que la comparaison des performances en conditions PEMFC l'est presque systématiquement. L'étude de la morphologie demeure toutefois importante étant donné qu'elle permet de mieux comprendre l'intérêt de chaque technique de dépôt et de faire des liens entre les techniques mises en œuvre et les performances.

Parmi vingt-cinq articles portant sur des techniques de dépôt ou l'étude des morphologies d'électrodes obtenues [9,12–15,19–27,29–39], la microscopie électronique à balayage (MEB) est majoritairement utilisée. Cette technique permet de visualiser la surface et les éventuelles craquelures du dépôt. Des observations MEB sont également réalisées sur une section du dépôt afin d'en mesurer l'épaisseur et l'homogénéité et des tailles de pores peuvent également être estimées. Paradoxalement, les mesures de profilométrie sur couche catalytiques PEMFC sont bien moins fréquentes, probablement parce que cette technique nécessite de réaliser des dépôts sur des surfaces modèles très planes. Les craquelures ou les décollements d'une partie du dépôt peuvent aussi être visualisées par microscopie optique [15]. Des observations par microscope à force atomique (AFM) peuvent également être pratiquées afin de mesurer la rugosité de la surface [37]. La microtomographie à rayons X [37,40] permet de reconstruire la morphologie 3D d'une couche catalytique ; cependant la résolution ne permet pas de distinguer toute la porosité, mais plutôt les craquelures et les pores les plus grands. Le volume poreux et la distribution de la taille des pores dans la couche catalytique peut être mesurée par porosimétrie au mercure (Annexe A.1.3) [1,36,40–43].

Pressage à chaud des assemblages

L'étape de pressage à chaud consiste à assembler la membrane, les GDLs et les joints du cœur de pile. Cette étape se déroule de la même manière, que les dépôts des couches catalytiques aient été réalisées sur les GDLs ou sur la membrane. L'objectif est d'obtenir un assemblage complet GDL/anode/membrane/cathode/GDL, les joints étant placés autour de chacune des GDLs. Pour ce faire, les différents éléments sont empilés et pressés durant généralement quelques minutes. Cette étape permet ensuite une manipulation plus aisée de l'assemblage pour son montage en cellule de caractérisation ou en stack PEMFC.

Les variables opératoires de l'étape de pressage étudiées dans la littérature sont généralement la température, la force appliquée et la durée du pressage. La plupart de ces travaux [44–46] étudient l'influence de ces variables sur les performances en banc de caractérisation PEMFC. La température de pressage est généralement comprise entre 100 et 140°C, la pression appliquée entre 0,5 et 10 MPa et la durée du pressage entre 60 et 600 s. Les valeurs optimales décrites à l'issue des différentes études varient cependant fortement. Le pressage à chaud permet d'améliorer les contacts électriques et surtout ioniques entre les différentes interfaces, ce qui entraîne une diminution de la résistance globale du cœur de pile. Cependant, lorsque que les conditions de pressage sont extrêmes, des courts-circuits peuvent apparaître. Par ailleurs, la pression exercée sur l'assemblage peut impacter le volume poreux et la taille des pores des couches catalytiques [47]. Finalement, les conditions de pressage ont également une influence importante sur la durée de vie des assemblages [48].

2.1.2 Objectifs

L'objectif de ce chapitre porte sur la mise au point de méthodes permettant la fabrication et la caractérisation des assemblages à base de catalyseurs platine sur carbone. Les principales étapes nécessaires avant la caractérisation sur banc d'essai PEMFC sont divisées en deux parties dans ce chapitre : (i) la mise au point de la technique de dépôt de couches catalytiques (section 2.2) et (ii) l'étude du pressage à chaud des assemblages (section 2.3). La mise au point de ces méthodes doit être réalisée dans le cas de supports de catalyseurs standards, c'est-à-dire les noirs de carbone, mais également dans le cas de nouveaux matériaux nanostructurés, *i.e.* les xérogels de carbone. En effet, l'utilisation de ces derniers en tant que supports de catalyseur nécessite certains ajustements, principalement du fait de la taille micrométrique des particules, qui permet de conserver une porosité interne et contrôlée ; par comparaison, les agrégats de noir de carbone ne mesurent que quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de diamètre.

Plus précisément, la section consacrée à la fabrication des couches catalytiques (section 2.2) porte tout d'abord sur la mise au point et la comparaison de deux techniques de dépôt, à savoir le bar-coater et le spray. Ces deux techniques ont été utilisées avec des encres à base d'eau, d'isopropanol, d'une dispersion de Nafion® et de support de carbone (noir de carbone ou de xérogel de carbone). Ces dépôts ont ensuite été caractérisés par profilométrie par contact sur toute leur surface afin de déterminer laquelle des deux techniques est la plus adéquate dans le cas des matériaux sélectionnés. Au terme de cette étude, la technique de spray a été retenue comme méthode de dépôt. Cette

méthode a donc été appliquée à la fabrication d'autres dépôts à base de xérogels de carbone et de noir de carbone qui ont également été caractérisés par profilométrie. Sur certains dépôts, des mesures de microscopie 3D ont été réalisées afin de comparer les résultats avec ceux issus des mesures de profilométrie par contact.

L'étape de pressage à chaud des couches de diffusion sur les couches catalytiques et des joints autour des couches de diffusion a ensuite été examinée (section 2.3). Dans un premier temps, la répartition et l'homogénéité des forces appliquées sur les joints et sur les couches de diffusion ont été étudiées lors du pressage et du serrage en cellule. Des assemblages ont ensuite été réalisés avec différentes forces de pressage pour étudier l'influence de cette variable sur les performances de ces assemblages et plus particulièrement sur la résistance de courts-circuits et le courant produit par la pile.

L'objectif final est de déterminer les conditions de dépôt et de pressage permettant d'obtenir des assemblages pour les mesures en pile mono-cellule sur banc d'essai, et surtout d'aboutir à des procédures de fabrication aussi reproductibles que possible.

2.2 Dépôts de couches catalytiques

2.2.1 Mise au point des techniques de dépôts

2.2.1.1 Protocoles expérimentaux

Compositions générales des encres

Les encres permettant le dépôt de couches catalytiques sont généralement composées de catalyseur platine sur carbone, de suspension de Nafion[®], d'isopropanol et d'eau. Le rapport massique Nafion[®] sec/Carbone (N/C) est fixé à 1. Cette variable a plus de sens au niveau de l'architecture de la couche catalytique que le rapport massique Nafion[®]/catalyseur, car le platine, présente une très grande masse volumique (21,5 g.cm⁻³). Dans le cas d'un catalyseur fortement chargé (66,7 % par exemple), le platine représente 66,7 % la masse du catalyseur, mais seulement 15,7 % de son volume (Figure 2.1). Le chargement en platine a donc peu d'influence sur la morphologie du catalyseur et, *a fortiori*, sur celle de la couche catalytique. A l'inverse, le carbone et le Nafion[®] ont une forte influence sur l'architecture de la couche catalytique. Un rapport N/C = 1 a été fixé par rapport à des travaux précédents ; cependant cette valeur est plus élevée que les valeurs généralement rapportées dans la littérature [5–9] .

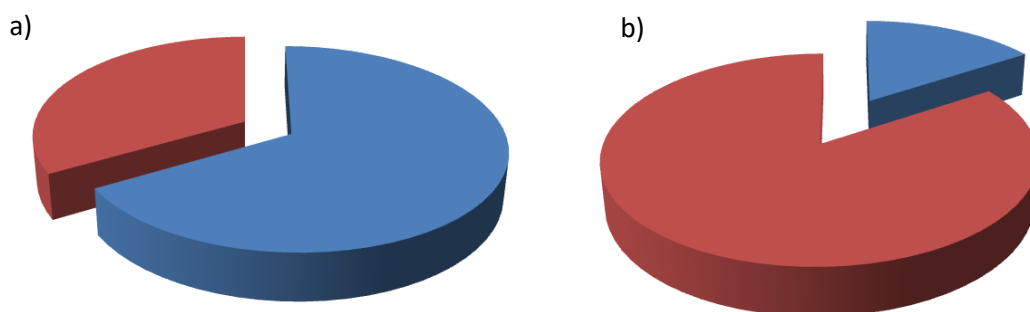


Figure 2.1 : (a) Proportions massiques, (b) proportions volumiques d'un catalyseur Pt/C chargé à 66,7 %_{Pt} en poids ; (■) platine, (■) carbone.

L'eau et l'isopropanol sont utilisés comme solvants car ils sont déjà présents dans la suspension d'oligomères de Nafion®. Par ailleurs, l'isopropanol permet de mieux disperser le carbone que l'eau, raison pour laquelle, cet alcool a été utilisé lors des premières formulations d'encre. Cependant, lors de la fabrication d'encre à base de catalyseur Pt/C à fort chargement en platine, l'utilisation d'eau est nécessaire pour éviter la combustion de catalyseur. En effet, ce phénomène peut avoir lieu lors de la mise en contact de l'isopropanol directement avec le catalyseur sous atmosphère ambiante. Le rapport massique eau/isopropanol a donc été fixé à 1,28. Cette précaution évite tout risque de combustion du catalyseur tout en permettant une bonne dispersion de ce dernier.

Ensuite, la composition des encres a été modifiée en faisant varier le rapport massique solvant/masse sèche. Ce rapport varie en fonction du type de carbone mis en œuvre et surtout de la méthode de dépôt. En effet, pour les dépôts par enduction, une encre visqueuse et concentrée est nécessaire, contrairement au cas du spray qui requiert une encre plus fluide et donc plus diluée. Le rapport massique solvant/masse sèche est donc compris entre 10 et 20 pour les dépôts par enduction, et entre 30 et 500 pour les dépôts par spray.

Choix du support

Pour la mise au point des méthodes de dépôt, le Kapton® a été choisi comme support modèle, car c'est un polymère inerte et résistant à haute température (jusqu'à 400°C). Par ailleurs, contrairement au Nafion®, la planéité du Kapton® permet *a priori* de caractériser l'épaisseur de couches par profilométrie avec une bonne précision. En outre, après dépôt de la couche catalytique sur Kapton®, il est possible d'effectuer un transfert sur une membrane en Nafion® par pressage à chaud, comme mentionné dans différents travaux [19]. Cette technique n'a cependant pas été utilisée dans le présent travail étant donné l'efficacité généralement moyenne du transfert : dans de nombreux cas, une partie significative du dépôt reste fixée sur le Kapton®, ce qui rend difficile le contrôle de la masse de la couche catalytique finale. C'est la raison pour laquelle, après la mise au point de la méthode sur Kapton®, les dépôts ont été directement réalisés sur membrane Nafion® NR-212.

Protocole du dépôt par enduction

Le dépôt par enduction consiste à étaler une encre sur un support. Afin de réaliser une couche homogène, il est nécessaire d'utiliser un support plan et de le fixer sur une surface elle-même parfaitement plane. Le dispositif (bar-coater Elcometer 4340) est composé d'une plaque plane percée ; les trous permettent l'aspiration du support et son maintien au contact de la surface. Cette dernière contient également des cartouches chauffantes permettant de réguler la température. L'étalement de l'encre est réalisé par une lame de hauteur réglable. Celle-ci est mise en mouvement par un applicateur de film automatique. Une photo et un schéma du dispositif expérimental sont présentés à la Figure 2.2.

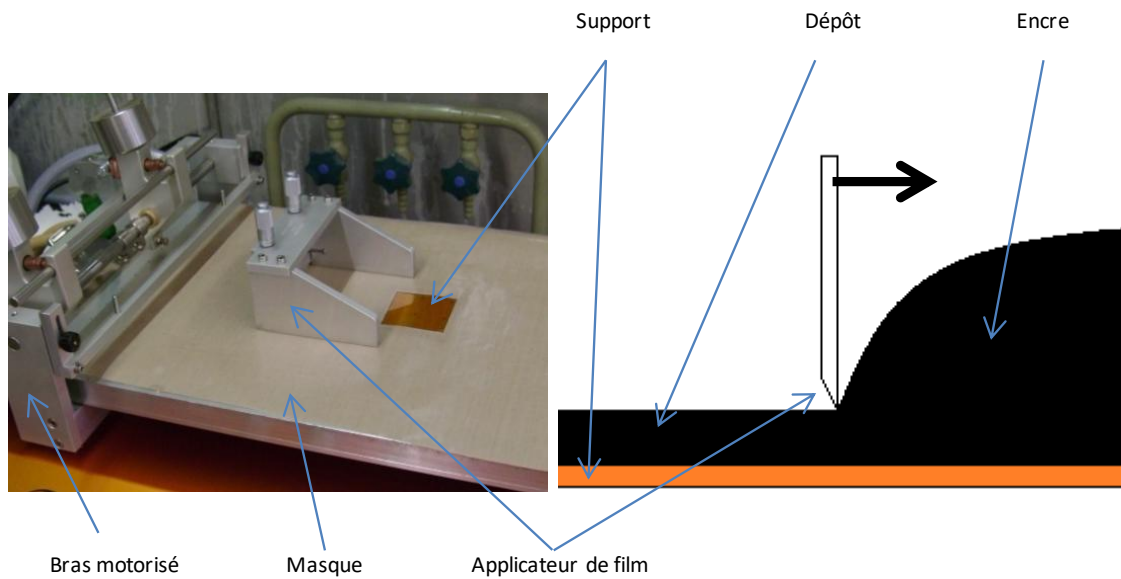


Figure 2.2 : Photo et schéma d'un applicateur de film robotisé.

Afin de limiter les contraintes imposées par l'aspiration à travers les orifices et d'homogénéiser la dépression imposée par la table, un tissu poreux de fibres de verre imprégnées de PTFE de 70 μm d'épaisseur est préalablement posé sur la surface aspirante ; puis le support en Kapton® de 7 cm \times 7 cm est déposé sur le tissu poreux. Durant tous les travaux de cette thèse, la surface active pour la caractérisation des PEMFC a été fixée à 5 cm \times 5 cm. Afin de réaliser une couche catalytique avec ces dimensions, un masque non poreux en fibres de verre imprégnées de PTFE de 140 μm et présentant une fenêtre de 5 cm \times 5 cm est déposé et centré sur la feuille de Kapton® (Figure 2.3). L'aspiration de la table permet de fixer tous les éléments et de bien maintenir la planéité de l'assemblage. L'encre est ensuite déposée sur le masque, puis étalée par l'applicateur de film, ce dernier étant mis en action par le bras motorisé (vitesse 2). L'applicateur de film prenant appui sur le masque de 140 μm et la position de la lame étant fixée à 130 μm , la hauteur de la lame est donc de 270 μm par rapport à la table. En soustrayant la hauteur du support en Kapton® (70 μm), l'épaisseur d'encre déposée sur le Kapton® est donc de 200 μm . Les dépôts sont réalisés à température ambiante (environ 20°C).

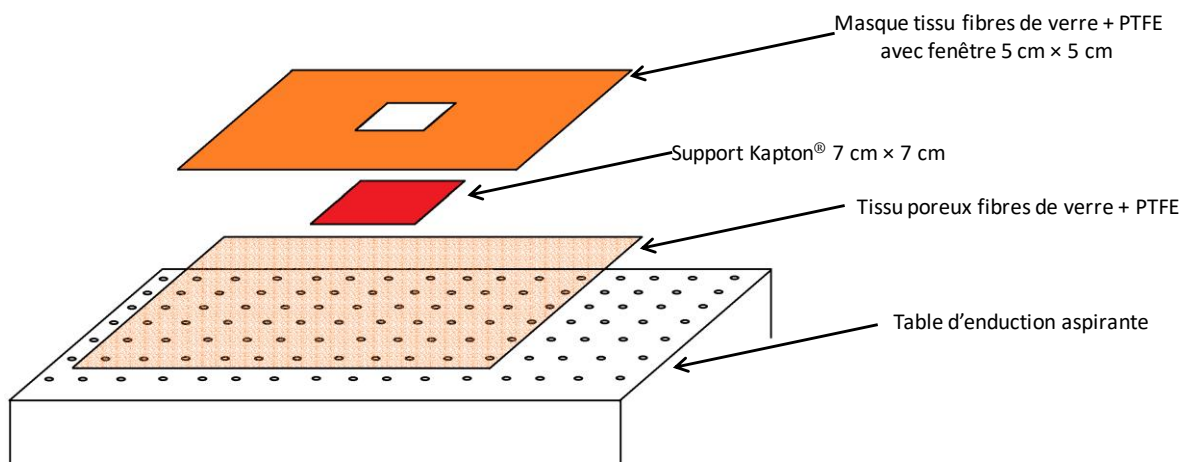


Figure 2.3 : Schéma de la mise en place pour les dépôts par enduction.

Protocole de dépôt par spray

La technique choisie consiste à pulvériser une encre sur le support en utilisant une buse reliée à un bras robotisé. Le robot spray a été conçu et assemblé au Laboratoire (Figure 2.4) et une description plus complète de celui-ci est présentée en Annexe A.2.1. La buse (Nordson EFD 781) avec un embout de buse (781S-SS) fonctionne sur base d'un mélange de deux flux (encre et air).

Premièrement, le débit de l'encre est contrôlé par un pousse-seringue permettant d'imposer un flux de matière constant ; il est fixé à $12 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. L'ouverture de la buse peut être ajustée par un variateur : ce dernier, gradué de 0 à 25 (sans unité), induit une ouverture de la buse d'autant plus élevée que la position du variateur augmente. La position du variateur a évolué de 9 à 7,5 au cours de la thèse. Le débit étant fixé par le pousse-seringue, l'ouverture de la buse influe sur la pression dans ligne amenant l'encre de la seringue à la tête d'injection. Une ouverture trop petite peut entraîner un blocage du flux car la force maximale du pousse-seringue peut être atteinte. Une ouverture trop importante entraîne un débit irrégulier dû aux mouvements du robot car la pression dans la ligne est faible. Entre les deux, la valeur n'a pas d'influence sur le dépôt. Deuxièmement, le flux d'air permettant la pulvérisation de l'encre est contrôlé par un régulateur de pression fixé à 41 kPa.

Le support en Kapton® de 7 cm × 7 cm est déposé sur une plaque en aluminium, dont la température de consigne est réglée à 120°C ; la température réellement mesurée au niveau de la surface de la plaque en aluminium n'atteint cependant que 91°C. Cette température élevée est nécessaire afin de permettre l'évaporation du solvant entre chaque passage. Un masque en fibres de verre imprégnées de PTFE non poreux délimitant une fenêtre de 5 cm × 5 cm est centré et posé sur le support en Kapton®. Des blocs de métal sont posés sur chaque côté de la fenêtre de 5 cm × 5 cm pour fixer le masque durant tout le dépôt.

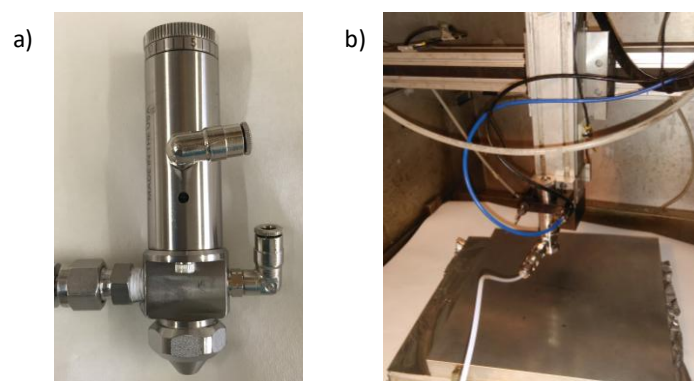


Figure 2.4 : Installation de spray automatisée ; (a) buse EFD 781, (b) spray robotisé.

Le parcours imposé à chaque passage par le spray robotisé consiste en 18 créneaux d'une longueur de 7 cm et d'une largeur de 2 mm entre chaque pas afin de former un carré de 7 cm × 7 cm (Figure 2.5) ; le déplacement de la buse est effectué à une vitesse de $15,1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. L'Annexe A.2.2 décrit le programme permettant le parcours du spray. La buse est positionnée à 33 mm de hauteur durant tous les travaux de la thèse. A cette hauteur, la surface de dépôt couverte par la buse est de 1 cm^2 environ, et de forme circulaire. Une marge de 1 cm est donc nécessaire sur chaque bord du dépôt de 5 cm × 5 cm afin d'obtenir une épaisseur constante sur l'ensemble de l'échantillon, notamment sur

les bords de l'électrode. Après chaque passage complet sur l'échantillon, le spray s'éloigne d'une distance de 9 cm du dépôt (8 cm + la marge de 1 cm) pour revenir à la position initiale afin d'éviter qu'il n'altère la couche à chaque passage (Figure 2.5). En effet, le flux d'air lui-même a tendance à éroder la couche au cours du temps. Des expériences préliminaires (Annexe A.2.3) ont permis de mettre en évidence cette érosion. Le nombre de passages permet de déterminer l'épaisseur de couche souhaitée. Les différentes variables comme la géométrie du parcours, la hauteur de la buse, le débit, l'ouverture de la buse ou la pression du flux d'air ont un impact sur la qualité du dépôt et ont été optimisées sur base de différents essais préliminaires. L'annexe A.2.4 explique le choix des différentes variables opératoire et leur impact sur la qualité des dépôts.

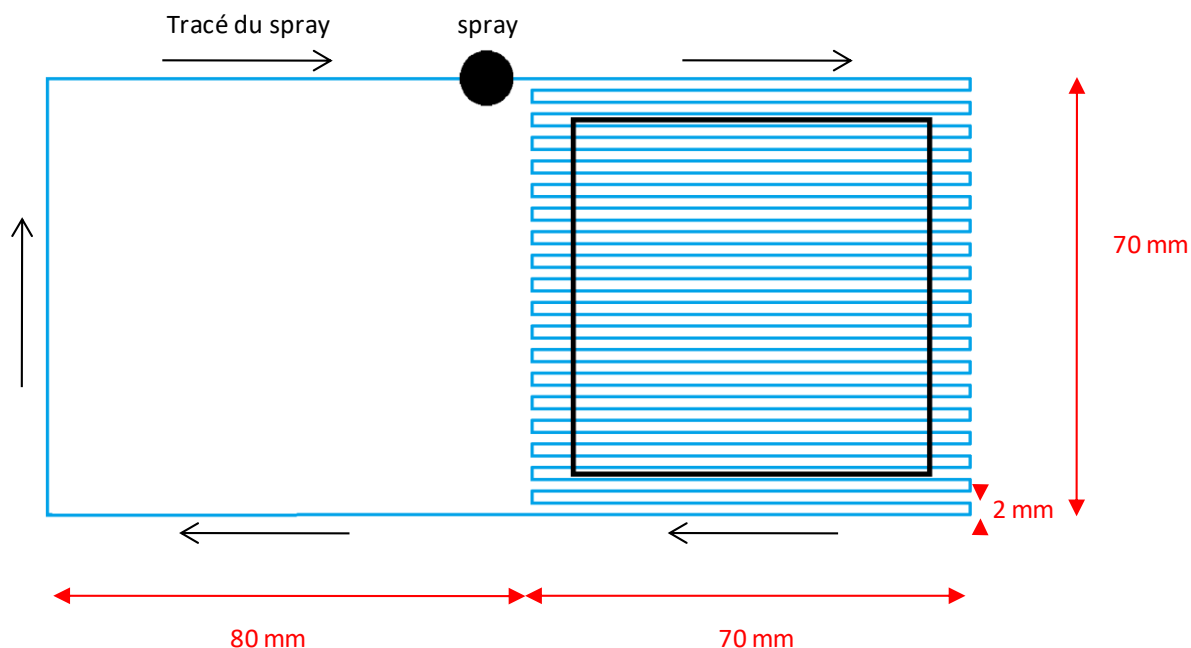


Figure 2.5 : Schéma du déplacement du spray robotisé.

Protocole de mesure par profilométrie des dépôts sur Kapton®

Afin d'étudier l'homogénéité des dépôts, des mesures de profilométrie par contact ont été réalisées. Cependant, une mesure directe de la couche catalytique ne permet pas de connaître l'épaisseur de l'échantillon. En effet, le Kapton® n'étant pas rigide, il se courbe, et ce même s'il est déposé sur une surface parfaitement plane. La préparation de l'échantillon (Figure 2.6) consiste à retirer, avec un cure-dents, des bandes parallèles de couche catalytique d'environ 500 μm de large sur toute la longueur de l'échantillon, tous les 1 à 2 mm (Figure 2.6b). Les points de repère formés par ces bandes nues permettent de déterminer la ligne de base du support et de déduire l'épaisseur du dépôt sur toute la largeur de l'échantillon. Perpendiculairement à ces rainures, dix mesures par profilométrie sont réalisées à intervalles de 5 mm (Figure 2.6c) par un profilomètre Veeco Dektak 8 sur une distance de 54 mm. Le principe de cette technique est basé sur le déplacement et la mesure de la hauteur d'une pointe formant une demi-sphère et étant en contact avec l'échantillon : le stylet, de 12,5 μm de rayon appliquant une force de 10 μN , se déplace à une vitesse de 300 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et sa position verticale est enregistrée tous les 1 μm .

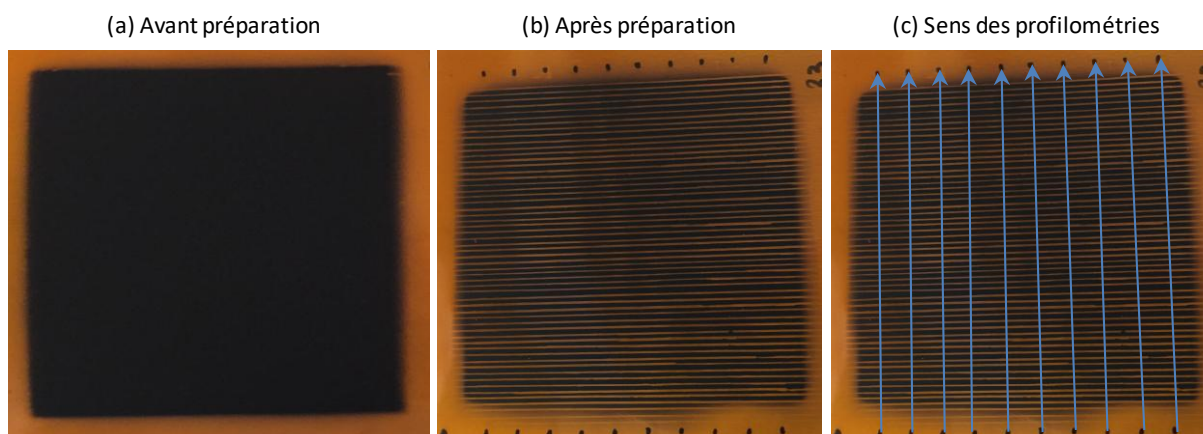


Figure 2.6 : Préparation pour profilométrie d'une couche catalytique Carbone/Nafion® déposée sur Kapton® ; (a) couche avant préparation, (b) couche après élimination de bandes de 500 μm environ tous les 1 mm, (c) illustration des parcours de profilométrie (flèches bleues).

Fabrication de couches à base de noir de carbone et de xérogel de carbone par enduction et par spray

Ces dépôts ont été réalisés afin de comparer l'homogénéité des dépôts par enduction et par spray robotisé pour deux types de carbone. Le xérogel de carbone sélectionné est l'échantillon X85 broyé en voie liquide de manière à obtenir une granulométrie centrée à 0,5 μm (Chapitre 1, Figure 1.13 et 1.14). Le noir de carbone utilisé est le XC-72R (Cabot®). Quatre encres ont été réalisées, comme indiqué dans le Tableau 2.1. Dans tous les cas, le rapport Nafion®/Carbone (N/C) est fixé à 1 en utilisant une solution de Nafion® Liquion® LQ-1115 1100 EW 15 % en poids. Cependant, le rapport massique solvant/masse sèche est plus grand dans le cas des dépôts par spray que dans le cas des dépôts par enduction (respectivement 500 et 13). Le solvant ajouté est de l'isopropanol (Acros, 99,5 % en poids extra sec). Pour une même méthode de dépôt, les compositions des deux encres sont identiques, hormis le type de carbone. Ces encres ont été mises sous agitation magnétique durant au moins 1 h et jusqu'à quelques secondes avant leur utilisation. Les dépôts par enduction ont été effectués avec une hauteur de l'applicateur fixée à 130 μm (cf. Protocole du dépôt par enduction, section 2.2.1.1). Les dépôts par spray ont également été réalisés en suivant le protocole détaillé ci-avant et avec 160 passages pour les deux types de carbone. Enfin, un dépôt supplémentaire a été réalisé en doublant le nombre de passages (320) pour l'encre à base de xérogel de carbone afin de montrer qu'il est possible d'obtenir des couches d'épaisseur contrôlée.

Tableau 2.1 : Composition des encres pour l'enduction et le spray robotisé (comparaison X85/XC-72R).

	Carbone	Masse de carbone (% massique)	Solution Nafion® 15 % (% massique)	Masse d'isopropanol (% massique)
		$\pm 1\%$ ^a	$\pm 1\%$ ^a	$\pm 1\%$ ^a
E_X85_0,5 μm	X85	3,5	23,4	73,1
E_XC72R	XC-72R	3,5	23,4	73,1
S_X85_0,5 μm	X85	0,1	0,7	99,2
S_XC72R	XC-72R	0,1	0,7	99,2

^a Précision à $\pm 1\%$ de chaque masse à peser.

Modifications pour le dépôt direct sur la membrane en Nafion®

La littérature préconise généralement un dépôt direct de la couche catalytique sur la membrane en Nafion® afin d'optimiser le contact ionique. De plus, cela permet d'éviter d'éventuelles pertes de catalyseur, que ce soit dans la GDL lors d'un dépôt sur GDL, ou lors d'un transfert non-efficace en cas de dépôt préalable sur Kapton®. Le dépôt direct sur Nafion® nécessite toutefois quelques modifications pour le spray et la méthode par enduction. En effet, la membrane en Nafion® se déforme au contact des solvants ; il est donc nécessaire de la maintenir à plat sur la table en formant une dépression homogène sous l'échantillon. Une table aspirante chauffante avec un tissu poreux a donc été ajoutée au spray robotisé afin d'obtenir la même configuration que dans le cas du dépôt par enduction. Par ailleurs, il est également nécessaire de sécher la membrane en Nafion® avant et pendant le dépôt. La température a donc été fixée entre 70°C et 80°C pour les dépôts sur membrane par enduction et par spray.

2.2.1.2 Résultats

Principe de la profilométrie par contact et limitations

La méthode de profilométrie par contact consiste en un déplacement sur l'échantillon d'une pointe en diamant formant une demi-sphère de 12,5 µm de rayon. La variation de hauteur de la pointe entre les zones avec et sans dépôt permet de déduire l'épaisseur de celui-ci. Cependant, la pointe ne touche pas toujours l'échantillon au niveau de la partie la plus basse de la demi-sphère (Figure 2.7), ce qui entraîne une surestimation de la hauteur de l'échantillon en ce point.

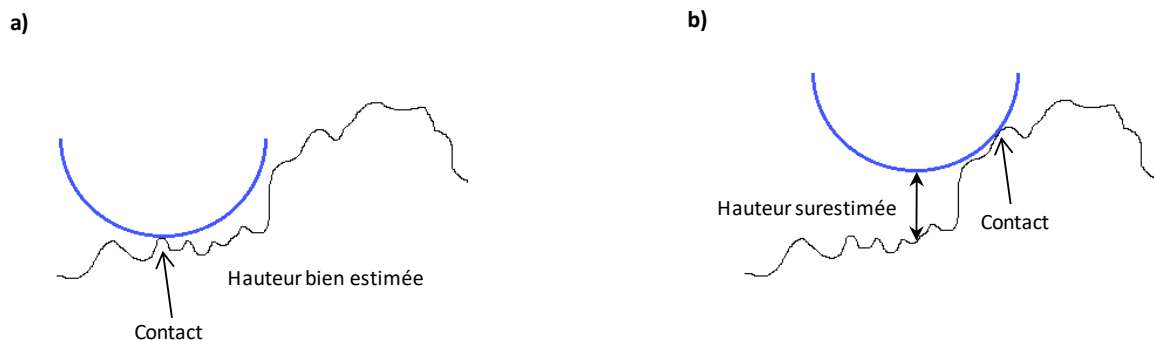


Figure 2.7 : Estimation de la hauteur lors d'un contact sur le milieu ou au bord de la pointe de profilométrie ; (a) contact au niveau du milieu de la pointe, (b) contact sur un bord de la pointe.

Les Figures 2.8b, 2.8c et 2.8d montrent comment la largeur d'un pic peut être surestimée par la pointe du profilomètre, et qu'il est possible de détecter certaines zones où l'épaisseur est forcément surestimée (Figure 2.8e). Enfin, le signal peut être corrigé partiellement en tenant compte de la forme de la pointe afin de s'approcher du profil réel (Figure 2.8f).

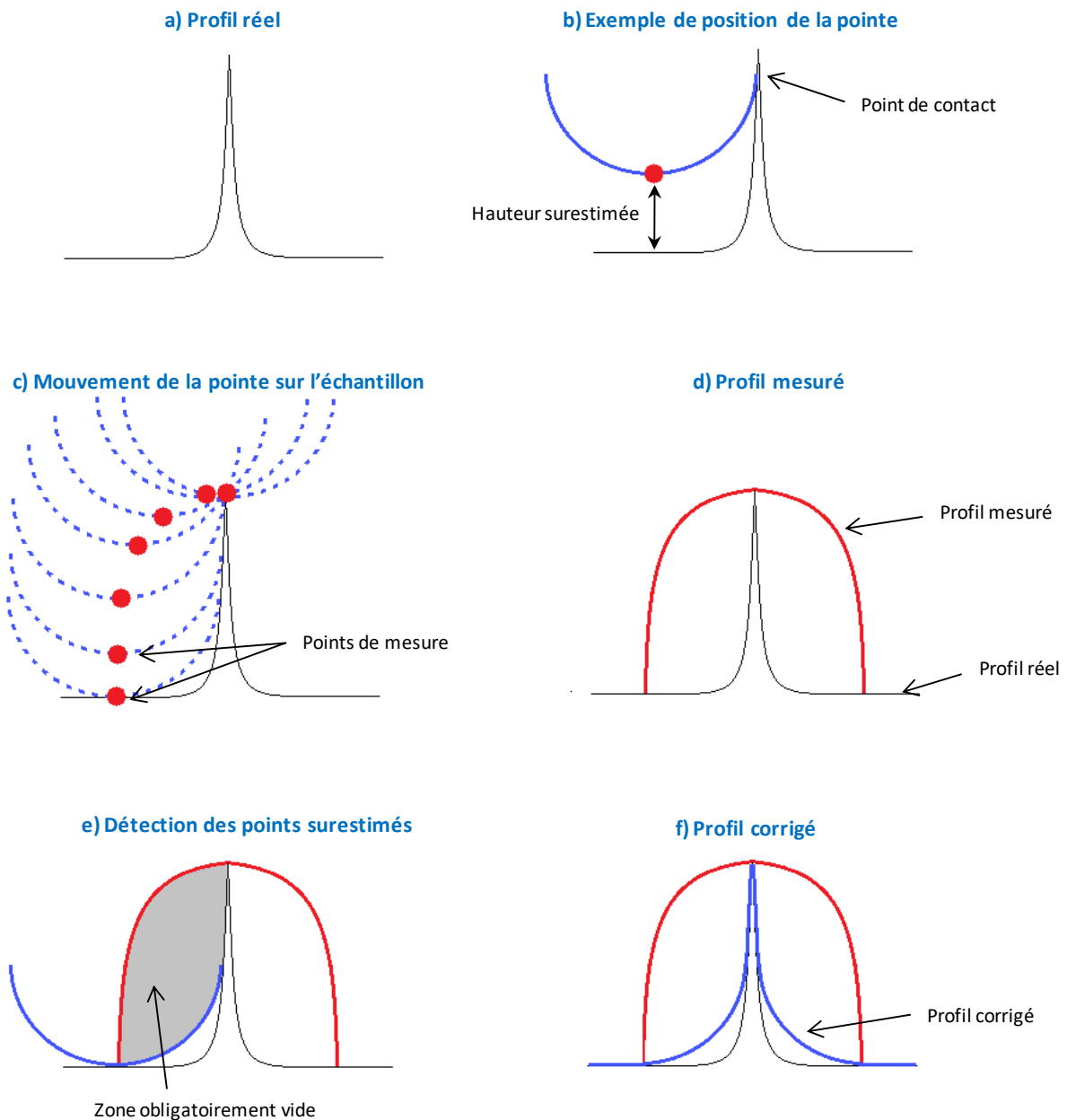


Figure 2.8 : Forme du signal mesurée par la pointe du profilomètre lors de son passage sur un pic, puis correction du signal ; (a) profil réel, (b) exemple de position de la pointe, (c) mouvement de la pointe sur l'échantillon, (d) profil mesuré, (e) détection des points de hauteur surestimée, (f) profil corrigé.

Corrections dues à la forme de la pointe

Plus concrètement, à chaque point de mesure (point A sur la Figure 2.9, par exemple) correspond la forme de la pointe. Tout point situé au-dessus de la forme la pointe (B sur la Figure 2.9 par exemple) est obligatoirement une mesure surestimée de la hauteur de l'échantillon, et peut être corrigé partiellement en lui affectant une hauteur égale à celle du point C. Un algorithme Matlab® a donc été conçu afin de calculer, pour chaque point, la forme de la pointe qui lui correspond (demi-disque de rayon 12,5 μm), puis de détecter et corriger les points environnants dont les valeurs sont supérieures

à ce demi-disque. Le code et des explications plus précises liées à cet algorithme sont décrits en Annexe A.2.5. Tous les profils réalisés ont été traités en utilisant cet algorithme. La Figure 2.10 compare une portion de profil d'une couche xérogel de carbone et Nafion® déposée sur Kapton®, avant et après correction de la forme de la pointe. La différence entre les deux profils est essentiellement visible en présence de certains pics de hauteur élevée. L'influence de ce traitement est donc plus importante sur la rugosité que sur l'épaisseur moyenne des échantillons. Les différences entre le signal corrigé et non corrigé vont de 0,1 à 4,1 % pour l'épaisseur moyenne et de 2,4 à 24,8 % pour la rugosité, en fonction des différents échantillons analysés dans ces travaux.

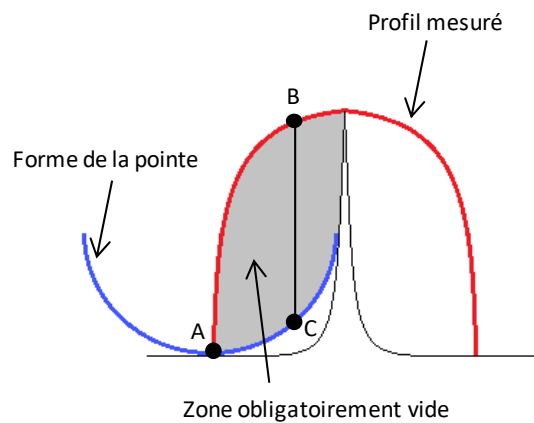


Figure 2.9 : Correction d'un point de hauteur surestimée en profilométrie ; (A) point de mesure, (B) hauteur surestimée car le point mesuré est situé au-dessus de la forme de la pointe, (C) point corrigé (le point B est ramené à la hauteur du point C).

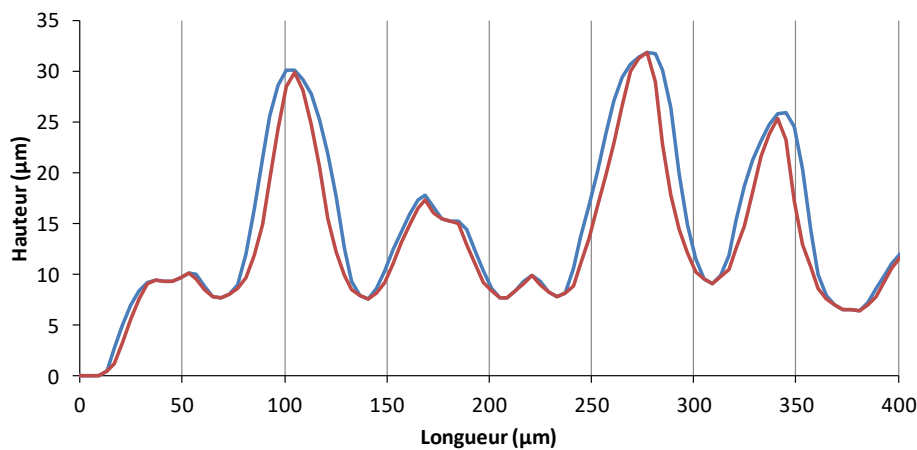


Figure 2.10 : Comparaison du signal de profilométrie ; (■) avant correction, (◆) après correction de la forme de la pointe.

Préparation de l'échantillon

La Figure 2.11 montre un exemple de profil d'épaisseur complet mesuré sur un dépôt réalisé par spray de noir de carbone et Nafion® sur Kapton® après préparation de l'échantillon (500 µm retiré tous les 1 mm). Les zones où l'échantillon a été enlevé montrent que le support n'est pas

parfaitement plan. Cependant, ces zones sans dépôt sont très peu rugueuses, ce qui confirme d'une part que le cure-dents utilisé pour retirer l'échantillon n'abîme pas le support en Kapton® et d'autre part qu'il est effectivement possible d'obtenir une mesure précise de l'épaisseur en soustrayant la forme du support.

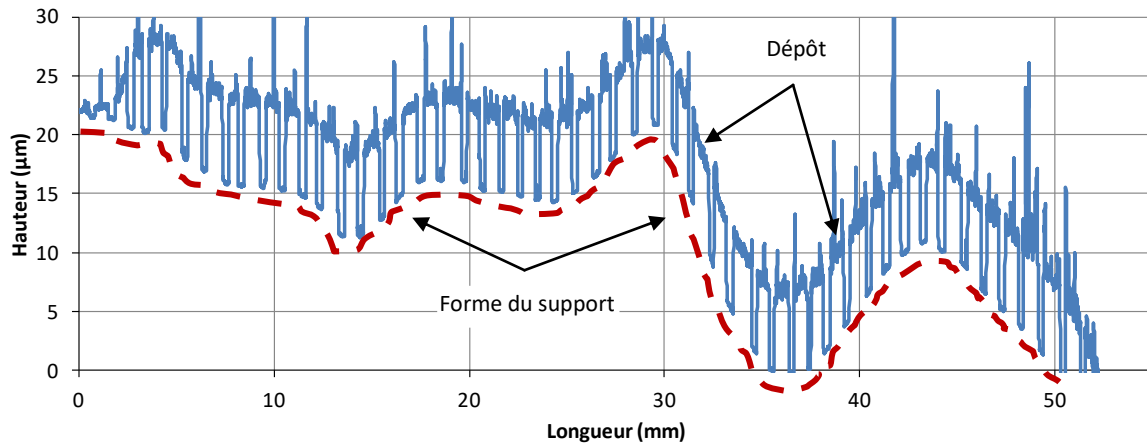


Figure 2.11 : Exemple de profil complet de couche de noir de carbone et Nafion® sur Kapton® issu de la profilométrie par contact.

Soustraction de la forme du support

La deuxième partie du traitement du signal a donc consisté à soustraire la forme du support en Kapton® pour ensuite en déduire l'épaisseur de la couche catalytique. Pour ce faire, un point est sélectionné au début et à la fin de chaque zone où la couche a été retirée (Figure 2.12b). Ensuite, entre deux points sélectionnés (A et B par exemple), une ligne de base est soustraite de telle façon que l'ordonnée de A et B soit égale à 0. L'utilisation de l'Equation 2.1 sur tous les points compris entre A et B permet de réaliser cette soustraction.

$$Z_{\text{corrigé}} = Z_{\text{non corrigé}} - Z_A \frac{X_B - X}{X_B - X_A} - Z_B \frac{X - X_A}{X_B - X_A} \quad (2.1)$$

X_A , X_B , Z_A et Z_B représentent les coordonnées (respectivement l'abscisse et l'ordonnée) des deux points de référence de la ligne de base, X et $Z_{\text{non corrigé}}$ représentent les coordonnées d'un point compris entre A et B, et $Z_{\text{corrigé}}$ correspond à l'ordonnée du point après sa correction.

Cette méthode est utilisée sur tous les points du profil afin de redresser complètement la courbe (Figure 2.12). L'espacement entre les zones sans dépôt a été initialement fixé à 1 mm. Au cours de la thèse, cette variable a été augmentée de 1 à 2 mm car cette distance était suffisante pour l'obtention d'une bonne approximation de la forme du support tout en permettant un gain de temps significatif que ce soit pour la préparation de l'échantillon ou le traitement des résultats.

Calcul des valeurs moyennes d'épaisseur et de rugosité

L'étape suivante consiste à repérer sur le graphique les zones où la couche est présente (Figure 2.12d). Les bords de ces zones présentent fréquemment des pics correspondant à un dépôt de matière lors de la préparation de l'échantillon (retrait des lignes). Ces pics en bord de zone ne sont

pas sélectionnés, comme montré à la Figure 2.12d. Dans chaque zone, une épaisseur moyenne et une rugosité moyenne ont été calculées (moyenne quadratique, Equation 2.2) :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=0}^n (Z_k - Z_m)^2} \quad (2.2)$$

R_q est la rugosité, n le nombre de points, Z_k la hauteur du point numéro k , Z_m la hauteur moyenne des n points.

Ce traitement a été réalisé sur les dix profils le long de chaque échantillon par l'intermédiaire d'une macro Excel®, afin d'accélérer et d'automatiser certaines de ces étapes. Les dix profils étant parallèles, espacés d'une même distance (5 mm) et débutant du même côté de la couche, il est possible d'affecter des coordonnées (X,Y) à chaque valeur moyenne des épaisseurs. Toutes ces valeurs peuvent donc être regroupées dans une matrice à trois colonnes (X,Y,Z). Ces valeurs ont ensuite été interpolées afin d'obtenir une surface, comme montré à la Figure 2.13. Cependant, cette surface est une interpolation des valeurs moyennes de l'épaisseur mesurée sur environ 1 mm. Le profil réel est plus rugueux. L'objectif est uniquement de vérifier l'homogénéité de l'épaisseur moyenne en tous points de l'échantillon.

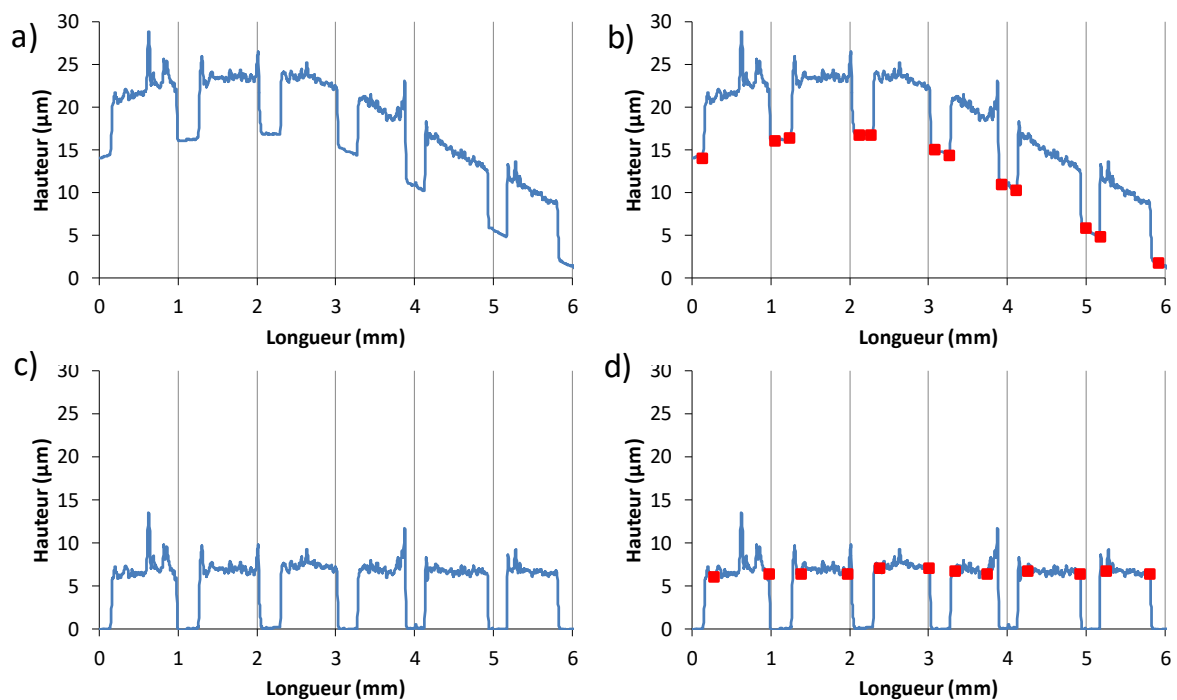


Figure 2.12 : Traitement des résultats permettant de soustraire la forme du support ; (a) signal brut, (b) sélection des zones sans dépôt, (c) soustraction de la forme du support, (d) sélection des zones où la couche est présente.

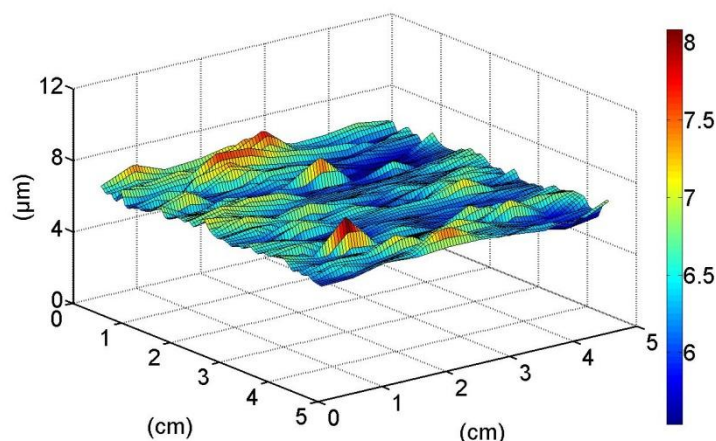


Figure 2.13 : Interpolation des valeurs moyennes des épaisseurs.

Enduction et spray robotisé de couches à base de noir de carbone et de xérogel de carbone

Afin de comparer la qualité des couches catalytiques obtenues par enduction et par spray robotisé, des dépôts à base de noir de carbone et de xérogels de carbone ont été réalisés en suivant les protocoles décrits dans la section 2.2.1.1. Des mesures de profilométrie ont été réalisées sur ces échantillons en suivant le protocole décrit dans la 2.2.1.1. La Figure 2.14 regroupe les profils 3D de ces différents échantillons et montre que les dépôts par spray permettent un dépôt d'épaisseur moyenne constante sur toute la surface. *A contrario*, les dépôts par enduction présentent une moins bonne homogénéité. En effet, pour tous les dépôts réalisés par enduction dans ce travail, l'épaisseur est systématiquement plus faible sur les extrémités. Ce phénomène est même encore sous-estimé par les mesures présentées car les profils 3D ne représentent qu'une surface de 4,75 cm × 4,75 cm et non pas 5 cm × 5 cm. Par ailleurs, les dépôts sont généralement plus épais aux endroits où le séchage est le plus long. Il s'agit en général de la zone du milieu bien que, dans certains cas, cela puisse se produire à d'autres endroits. Ce phénomène peut trouver son origine au niveau de la non-planéité du support lors du dépôt, ou dans le fait que les éventuels flux d'air au-dessus du dépôt ne sont pas contrôlés, ce qui entraînerait un séchage préférentiel de certaines zones. De plus, les zones encore humides peuvent éventuellement attirer certaines particules de carbone ou du Nafion® par capillarité.

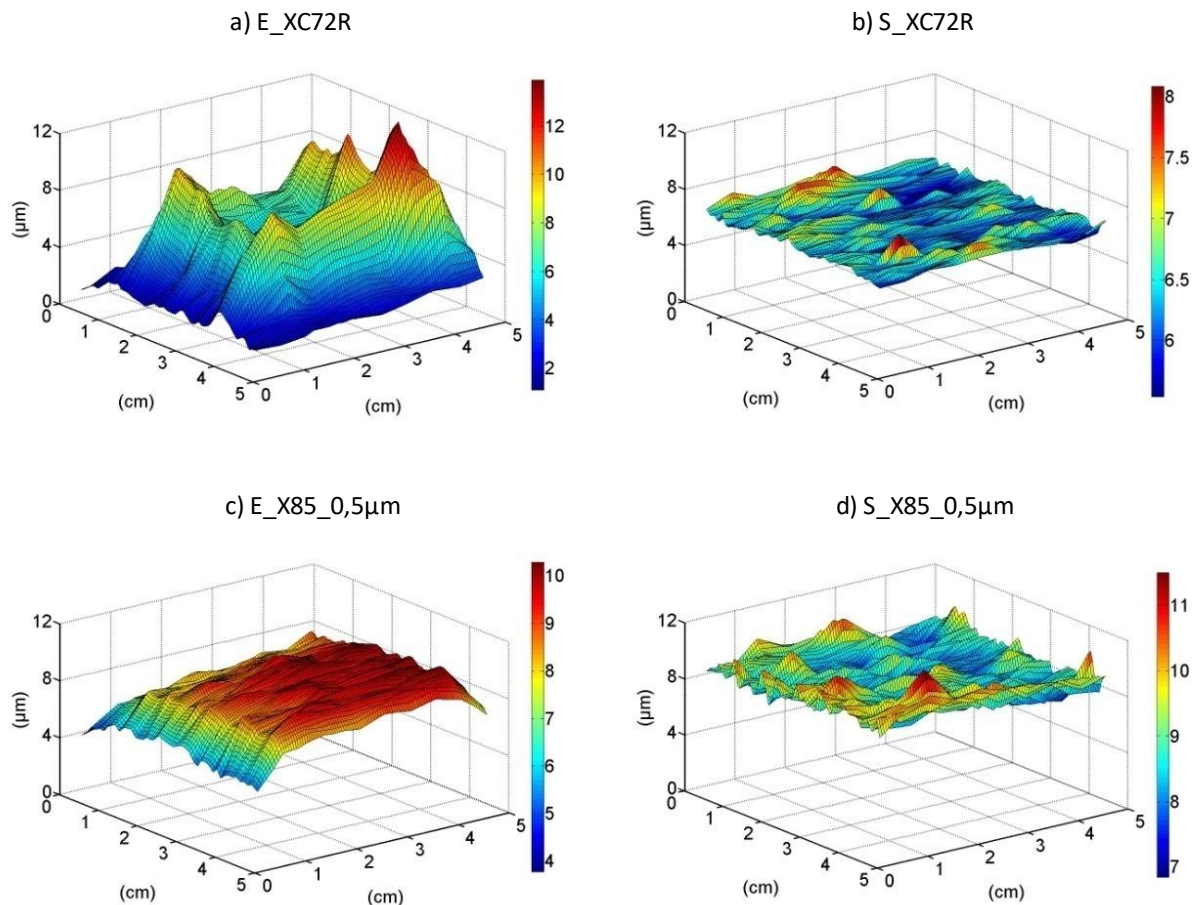


Figure 2.14 : Comparaison des profils 3D en fonction de la technique de dépôt et du type de carbone dans la couche catalytique ; (a) carbone XC72R, dépôt par enduction, (b) carbone XC72R, dépôt par spray, (c) xérogel de carbone X85 (particules 0,5 μm), dépôt par enduction, (d) xérogel de carbone X85 (particules 0,5 μm de diamètre), dépôt par spray. L'échelle de couleur est adaptée pour chaque échantillon.

Les supports ont été pesés avant et après dépôt en utilisant un ioniseur d'air afin d'éliminer l'électricité statique présente sur le support. Les masses obtenues sont regroupées dans le Tableau 2.2 avec les valeurs moyennes d'épaisseur et de rugosité. Les variables du procédé de dépôt ont été fixées de manière à obtenir des masses similaires avec les deux techniques. Le type de carbone n'a pas d'influence significative sur les masses déposées par les deux techniques mais l'épaisseur moyenne est plus élevée dans le cas des dépôts par spray. Ceci provient probablement de la mécanique de séchage du dépôt par enduction qui mène généralement à des dépôts plus denses. Les dépôts à base de xérogels de carbone sont également moins denses que les dépôts à base de noir de carbone. Ceci provient probablement du volume poreux élevé des xérogels de carbone.

La Figure 2.15 compare des portions des profils 2D pour les différents échantillons et montre clairement les différences de rugosité entre les dépôts par enduction et par spray. La méthode par spray mène à des dépôts avec une fraction de vide plus élevée, ce qui explique la rugosité plus importante et la masse volumique plus petite de la couche. Toutes ces différences texturales peuvent avoir des répercussions importantes sur les propriétés catalytiques. Cependant, le seul objectif de

cette partie est de déterminer la technique la plus adaptée pour la comparaison de différents matériaux carbonés. Il aurait également été intéressant de réaliser des mesures de porosimétrie au mercure sur ces différents échantillons, mais les appareils disponibles au laboratoire nécessitent un volume correspondant à plusieurs électrodes, ce qui complique fortement ce type d'analyse. Par ailleurs, une étude de l'épaisseur et de la rugosité après l'étape de pressage serait également intéressante.

Tableau 2.2 : Masse, épaisseur, rugosité et masse volumique des dépôts - comparatifs enduction/spray.

Type de dépôt	Masse (mg)	Epaisseur (μm)	Rugosité (μm)	Masse volumique (g.cm^{-3})
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$
E_XC72R	17,1	4,8	0,2	1,4
S_XC72R	18,5	6,3	0,6	1,2
E_X85_0,5 μm	19,8	7,8	0,3	1,0
S_X85_0,5 μm	20,3	8,5	1,4	1,0

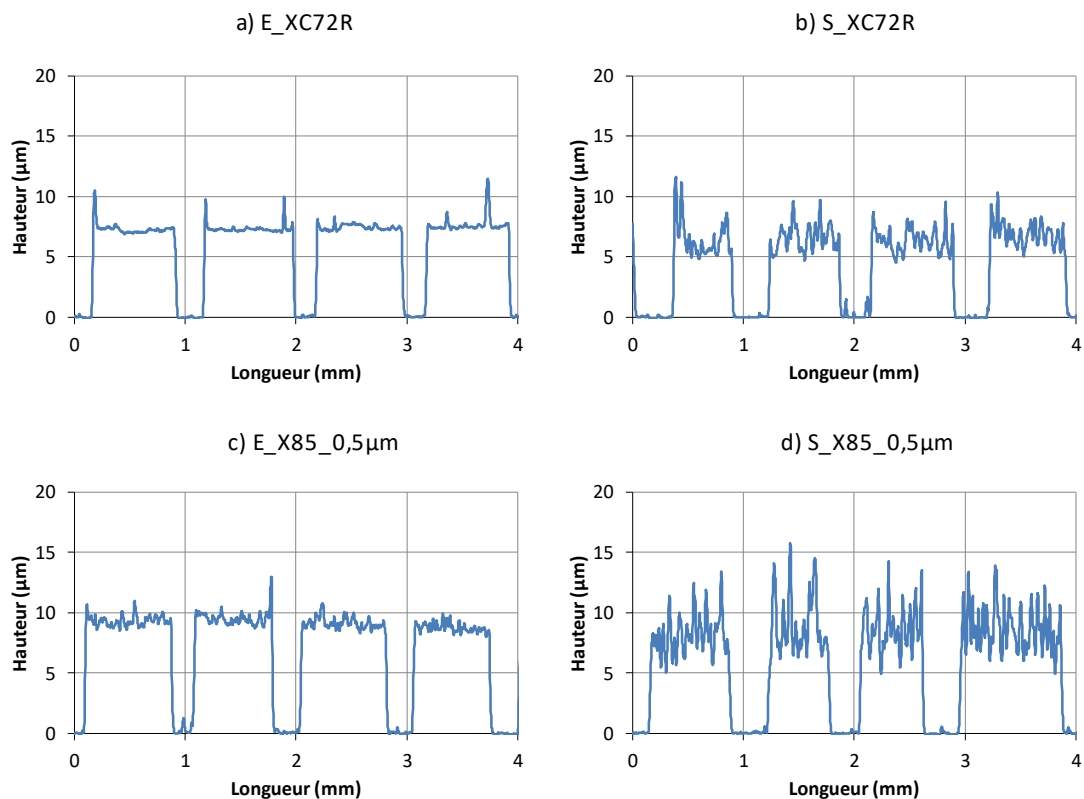


Figure 2.15 : Comparaison d'une portion de 4 mm de profils 2D en fonction de la technique de dépôt et du type de carbone dans la couche catalytique ; (a) carbone XC72R, dépôt par enduction, (b) carbone XC72R, dépôt par spray, (c) xérogel de carbone X85 0,5 μm , dépôt par enduction, (d) xérogel de carbone X85 0,5 μm , dépôt par spray.

Contrôle de l'épaisseur des dépôts par enduction et par spray

Le Tableau 2.3 compare l'influence du nombre de passages en spray pour des dépôts sur Kapton® à base de xérogel de carbone X85. La composition de l'encre est la même que celle des dépôts

précédents en spray (Tableau 2.1, composition du dépôt S_X85_0,5 μ m). Cet exemple montre que le spray est une technique très flexible pour fixer l'épaisseur ou la masse d'un dépôt. Entre les deux expériences, la masse, l'épaisseur et la rugosité sont multipliées par deux lorsque que le nombre de passages est doublé. La masse volumique du dépôt reste donc constante. La Figure 2.16 compare les profils 3D de ces deux dépôts et montre une bonne homogénéité dans les deux cas. D'une part, les différents dépôts réalisés durant les travaux montrent qu'il est possible d'atteindre des épaisseurs allant de quelques centaines de nanomètres, jusqu'à plusieurs dizaines de microns, en ajustant simplement le nombre de passages. D'autre part, en ajustant les concentrations des encres, il est également possible de modifier l'épaisseur des dépôts.

Dans le cas du dépôt par enduction, l'épaisseur peut être ajustée en modifiant la concentration des encres ou la hauteur de l'applicateur. Cependant, ces modifications peuvent fortement altérer la qualité du dépôt. En effet, une encre environ deux fois plus concentrée a été déposée en utilisant le même protocole que dans les cas précédents. Cet essai a mené à un dépôt complètement écaillé après séchage. De manière générale, il est plus difficile de conserver la qualité du dépôt et des modifications du protocole sont certainement nécessaires lorsque l'épaisseur souhaitée varie. Enfin, les résultats présentés en Annexe A.2.6 montrent que la qualité des dépôts par enduction dépend fortement des flux d'air et, par extrapolation, probablement de la vitesse de séchage en général et donc également de la température et du pourcentage d'humidité relative de l'atmosphère. Ces paramètres devraient donc être contrôlés autant que possible si les dépôts devaient être réalisés par enduction.

Tableau 2.3 : Masse, épaisseur, rugosité et masse volumique de dépôts à base xérogel de carbone X85 broyé à 0,5 μ m, déposés par spray, après 160 et 320 passages.

Type de dépôt	Masse (mg)	Epaisseur (μ m)	Rugosité (μ m)	Masse volumique (g.cm^{-3})
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$
160 passages	20,3	8,5	1,4	1,0
320 passages	42,2	16,4	2,8	1,0

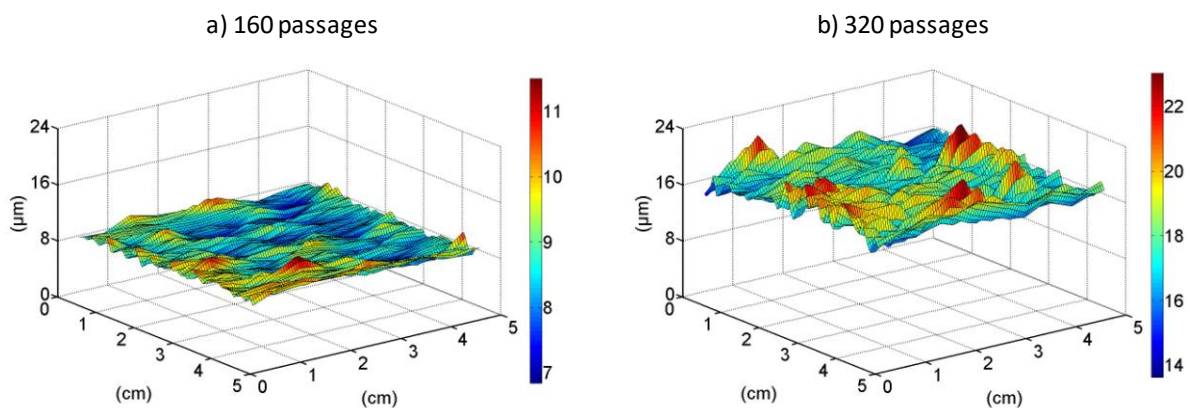


Figure 2.16 : Comparaison des profils 3D de couches à base xérogel de carbone X85 broyés à 0,5 μm déposées par spray ; (a) 160 passages, (b) 320 passages. L'échelle de couleur est adaptée pour chaque échantillon.

2.2.1.3 Conclusions

L'objectif de cette section a été de dégager les avantages et les défauts liés à l'utilisation du spray robotisé et à l'enduction pour la fabrication de couches catalytiques à base de noir de carbone ou de xérogels de carbone. Plusieurs variables ont été optimisées pour les deux techniques (surtout pour le spray) ; cependant, il est possible que la modification d'autres variables puisse améliorer fortement l'efficacité de l'une ou de l'autre technique. Les principaux avantages et défauts liés aux deux techniques de dépôts peuvent être regroupés en trois sections : flexibilité, rapidité d'utilisation et qualité du dépôt.

Flexibilité :

Spray :

- 👉 Permet de prédire précisément l'épaisseur du dépôt.
- 👉 Travail possible sur une plage d'épaisseur très importante de (0 à 50 μm) sans difficultés majeures. Il est uniquement nécessaire d'ajuster la concentration et le nombre de passages.
- 👉 Dépôt indépendant de la surface.
- 👉 Obturation possible de la buse en fonction de la composition de l'encre (suspension non stable, particules de trop grande taille ou séchage du liant dans la buse). Des difficultés ont été observées lors de dépôts de particules de xérogel de 7 μm de diamètre.
- 👉 Décantation dans la buse ou les tuyaux pour des suspensions peu stables (le temps de résidence et d'environ 2 minutes avec les conditions sélectionnées). Des buses à ultrasons existent cependant et pourraient limiter ce problème.

Enduction :

- 👉 Dépôts possibles avec une grande variété de particules ou de liants. Il est cependant nécessaire d'ajuster la viscosité de l'encre et la qualité du dépôt n'est pas garantie.
- 👉 Suspensions très peu stables possibles car la durée entre l'arrêt de l'agitation et le dépôt peut être limité à 20 s.
- 👉 La variation de la masse déposée influe sur la qualité du dépôt (fissurations, écaillage lorsque l'épaisseur augmente).

Rapidité d'utilisation :

Spray :

- 👉 Industrialisation "à la chaîne" possible mais peu utile à l'échelle d'un laboratoire.

👉 Temps de mise en place plus long (mais dépend de chaque installation).

👉 Temps pour chaque dépôt d'environ 30 minutes pour les xérogels de carbone avec les conditions utilisées dans ces travaux. Cependant, l'utilisation d'une autre buse permettrait d'augmenter très fortement la concentration de l'encre et de diminuer la durée du dépôt.

👉 Nettoyage de la buse après chaque utilisation.

Enduction :

👉 Temps de mise en place de seulement quelques minutes.

👉 Temps pour chaque dépôt : quelques minutes.

👉 Temps de nettoyage : quelques minutes.

Qualité des dépôts :

Spray :

👉 Indépendant de l'opérateur.

👉 Reproductibilité.

👉 Même homogénéité du dépôt sur toute la surface.

👉 Rugosité importante (l'étape de pressage à chaud ultérieure rectifie très probablement ce problème).

Enduction :

👉 Indépendant de l'opérateur.

👉 Rugosité très faible.

👉 Reproductibilité moins bonne que celle du spray (le contrôle de l'humidité, des flux d'air et de la température résoudraient probablement le problème).

👉 Epaisseur généralement plus faible sur les bords du dépôt.

Les xérogels de carbone et les noirs de carbone peuvent être déposés sur un support *via* les deux méthodes décrites. Cependant, le choix s'est finalement porté sur le spray robotisé, essentiellement du fait des avantages au niveau de la reproductibilité et du meilleur contrôle de l'épaisseur moyenne. Par ailleurs, le spray semble avoir un plus grand potentiel d'amélioration au niveau de l'échelle du laboratoire mais également au niveau de l'industrialisation de ce type de dépôts. L'optimisation des variables opératoires de la buse ou l'utilisation d'une buse différente semblent être des pistes prometteuses au niveau des améliorations possibles.

2.2.2 Dépôts de différents types de couches catalytiques par spray

2.2.2.1 Protocoles expérimentaux

Dans le but d'évaluer par la suite la conductivité ionique et électrique pour des couches catalytiques de compositions variables, différents dépôts ont été réalisés en double : le premier échantillon a permis d'effectuer les mesures de profilométrie dans le présent chapitre et le second a été conservé afin de réaliser les mesures de conductivités (Chapitre 4). La profilométrie a été réalisée sur toute la surface des dépôts en suivant le protocole décrit dans la section 2.2.1.1 afin tout d'abord d'en vérifier la qualité dans le cas de différents types d'encre carbone/Nafion®. Par ailleurs, les calculs de conductivité réalisés au Chapitre 4 nécessitent de connaître l'épaisseur moyenne ; il est donc important de la déterminer sur toute la surface. Toutes ces couches ont été déposées par spray robotisé sur Kapton® en suivant le protocole décrit dans la section 2.2.1.1. Pour cette série d'expériences, la consigne de température de la plaque du spray a été fixée à 110°C (température réelle en surface d'environ 80°C). La dispersion de Nafion® est une dispersion DE2021 de DuPont® composée de 20 % en poids de Nafion®, 34 % en poids d'eau et 46 % en poids d'isopropanol. De l'eau MilliQ et de l'isopropanol (Acros, 99,5 % en poids extra sec) ont été ajoutés afin d'atteindre des rapports massiques eau/isopropanol de 1,28 dans tous les cas. Les variables opératoires du spray ne sont pas toujours identiques car les dépôts ont été effectués à différents moments de la thèse et les conditions de dépôt ont été optimisées au cours de celle-ci.

Les compositions des encres et les variables opératoires du spray sont présentées dans le Tableau 2.6. Le nombre de passages du spray est différent en fonction des échantillons afin d'atteindre les épaisseurs souhaitées. Les couches réalisées sont nommées suivant la technique de dépôt (« S » pour « Spray »), le type de carbone utilisé et le rapport Nafion®/Carbone. Ainsi, les couches S_XC72R_1/1, S_XC72R_2/1 et S_XC72R_4,6/1 diffèrent uniquement par leur rapport massique Nafion®/Carbone (N/C) : elles présentent respectivement un rapport massique N/C de 1, 2 et 4,6 et le carbone utilisé est un carbone commercial XC72R de la société Cabot®. La couche S_BP2000 a été préparée en utilisant un noir de carbone Black Pearls 2000 de la société Cabot® et présente un rapport N/C égal à 1 afin d'obtenir une mesure de conductivité pour un autre type de noir de carbone fréquemment utilisé dans les PEMFCs. Les couches S_X45_7µm, S_X85_7µm et S_X195_7µm ont été obtenues à partir de xérogels de carbone dont la taille des particules après broyage avoisine les 7 µm et qui présentent des tailles de pores de respectives de 45 nm, 85 nm et 195 nm. Le rapport N/C a été fixé à 1. Les informations relatives à ces xérogels de carbone sont décrites dans le chapitre 1, Tableau 1.8 et 1.9.

Etant donné la taille des particules (7 μm), les xérogels de carbone entraînent des difficultés de mise en œuvre par spray, car l'encre décante rapidement dans la seringue et dans la buse. Afin de pallier ces problèmes, la configuration du spray a été modifiée de deux manières : (i) une agitation magnétique a été ajoutée au sein de la seringue d'injection et (ii) la pointe de la buse, qui permet normalement l'ouverture et la fermeture de l'injection de l'encre, a été actionnée à intervalles réguliers afin d'éviter le colmatage de la buse. En effet, lors d'une utilisation normale, cette pointe reste en position ouverte durant toute la durée du spray. Ici, pour éviter tout colmatage, elle a été basculée en position fermée durant quelques centièmes de secondes entre chaque demi-crêneau. Finalement, un rapport massique solvant/matière sèche six fois plus élevé a été choisi pour les encres à base de xérogel de carbone par rapport à la composition mise en œuvre avec le noir de carbone XC72R ou BP2000 car une concentration plus faible limite également le bouchage de la buse. Enfin, la couche S_Nafion est une couche de Nafion® sans carbone qui a été réalisée dans les mêmes conditions que les couches S_X45_7 μm , S_X85_7 μm et S_X195_7 μm .

Tableau 2.6 : Composition des encres et conditions opératoires du spray.

	Carbone	Masse de carbone (% massique)	Solution de Nafion® 20 % (% massique)	Masse d'eau (% massique)	Masse d'isopropanol (% massique)	Débit de l'encre (mL.min ⁻¹)	Nombre de passages (-)
		± 1%	± 1 %	± 1 %	± 1 %	0,01	-
S_XC72R_1/1	XC72R	1,26	6,29	52,6	39,8	0,29	27
S_XC72R_2/1	XC72R	0,84	8,40	51,9	38,9	0,29	27
S_XC72R_4,6/1	XC72R	0,50	11,40	50,6	37,6	0,29	27
S_BP2000	BP2000	1,26	6,31	52,6	39,8	0,29	81
S_X45_7μm	X45	0,22	1,09	55,5	43,2	0,71	69
S_X85_7μm	X85	0,22	1,09	55,5	43,2	0,71	69
S_X195_7μm	X195	0,22	1,09	55,5	43,2	0,71	69
S_Nafion	-	0	1,09	55,6	43,3	0,71	69

2.2.2.2 Résultats

Calcul des masses consommées

Tous les dépôts ont été réalisés en double puis pesés : leurs masses sont reprises dans le Tableau 2.7. Des imprécisions (environ 2 %) dues à la perturbation de la mesure par chargement de la surface du Kapton® d'électricité statique sont à noter malgré l'emploi d'un ioniseur d'air avant chaque mesure. L'écart mesuré entre deux échantillons identiques est en moyenne d'environ 5 %. Ceci est relativement proche de la précision de la mesure (2 %), et démontre une très bonne reproductibilité de la masse mesurée. Le nombre de passages (160), la durée d'un passage complet du spray (29,2 s) et le débit d'encre du spray (0,72 mL.min⁻¹) étant connus, il est possible d'estimer la masse de matière sèche utilisée lors de ces dépôts (« Masse consommée » dans le Tableau 2.7). Le rapport

Masse déposée/Masse consommée permet de déterminer la fraction de matière sèche présente sur le dépôt, le reste étant perdu de deux manières : (i) sur les bords du dépôt, car le dépôt est effectué sur une surface plus grande (7 cm × 7 cm) que la surface correspondant à l'ouverture du masque (5 cm × 5 cm), (ii) par arrachage de particules de la couche lors des passages successifs du spray. Le second phénomène est observable en comparant les Tableaux 2.6 et 2.7. En effet, le rapport Masse déposée/Masse consommée a tendance à diminuer en fonction du nombre de passages. Cependant, ce phénomène dépend aussi probablement de la composition de l'encre.

Tableau 2.7 : Mesures des masses déposées et comparaison avec les masses consommées durant le dépôt par spray.

	Écart entre échantillons ^a (%)	Masse moyenne déposée (mg)	Masse consommée (mg)	Masse déposée/Masse consommée (%)
	± 2	± 0,2	± 0,1	± 0,1
S_XC72R_1/1	5	25,7	82,3	31
S_XC72R_2/1	12	26,8	82,3	33
S_XC72R_4,6/1	7	28,1	90,7	31
S_BP2000	4	59,4	247,4	24
S_X45_7µm	9	29,5	90,7	33
S_X85_7µm	0	24,3	90,7	27
S_X195_7µm	0	24,4	90,7	27
S_Nafion	7	14,6	45,4	32

^a Calculé par $\frac{|M_{\text{échantillon1}} - M_{\text{échantillon2}}|}{M_{\text{moyenne}}}$.

Profilométrie sur les couches avec différents rapports Nafion®/carbone

La Figure 2.19 regroupe les profils 3D réalisés pour les échantillons S_XC72R_1/1, S_XC72R_2/1, S_XC72R_4,6/1 et S_Nafion. Cette figure montre que les dépôts sont homogènes, ce qui est nécessaire pour les mesures de conductivité. Le Tableau 2.8 reprend la masse, l'épaisseur et la rugosité de ces échantillons. Avec ces données, il est possible d'estimer la masse volumique apparente de chaque couche. Les valeurs de masse volumique calculées pour les échantillons S_XC72R_4,6/1 et S_Nafion sont de 2,3 g.cm⁻³. Sachant que la masse volumique réelle des noirs de carbone est comprise entre 1,8 et 2,1 g.cm⁻³ et que celle du Nafion® est d'environ 2 g.cm⁻³, la masse volumique calculée de la couche semble légèrement surestimée dans ces deux cas. Les valeurs sont cependant identiques et proches de la valeur de la masse volumique des éléments purs pris séparément (carbone et Nafion®). Cela indique que la couche S_XC72R_4,6/1 a probablement une fraction de vide presque nulle. Pour les échantillons réalisés avec une proportion de Nafion® plus petite (S_XC72R_1/1 et S_XC72R_2/1), la masse volumique de la couche diminue fortement (respectivement 1,1 et 1,6), ce qui indique que la fraction de vide est plus élevée. Cela paraît

cohérent avec le fait que le Nafion® a tendance à remplir les pores et les espaces entre les particules de carbone. Le Tableau 2.8 indique également que la rugosité des dépôts diminue lorsque le rapport N/C augmente car le Nafion® permet de produire des dépôts plus lisses. Ceci est confirmé par le fait que le dépôt sans carbone S_Nafion présente une rugosité extrêmement faible.

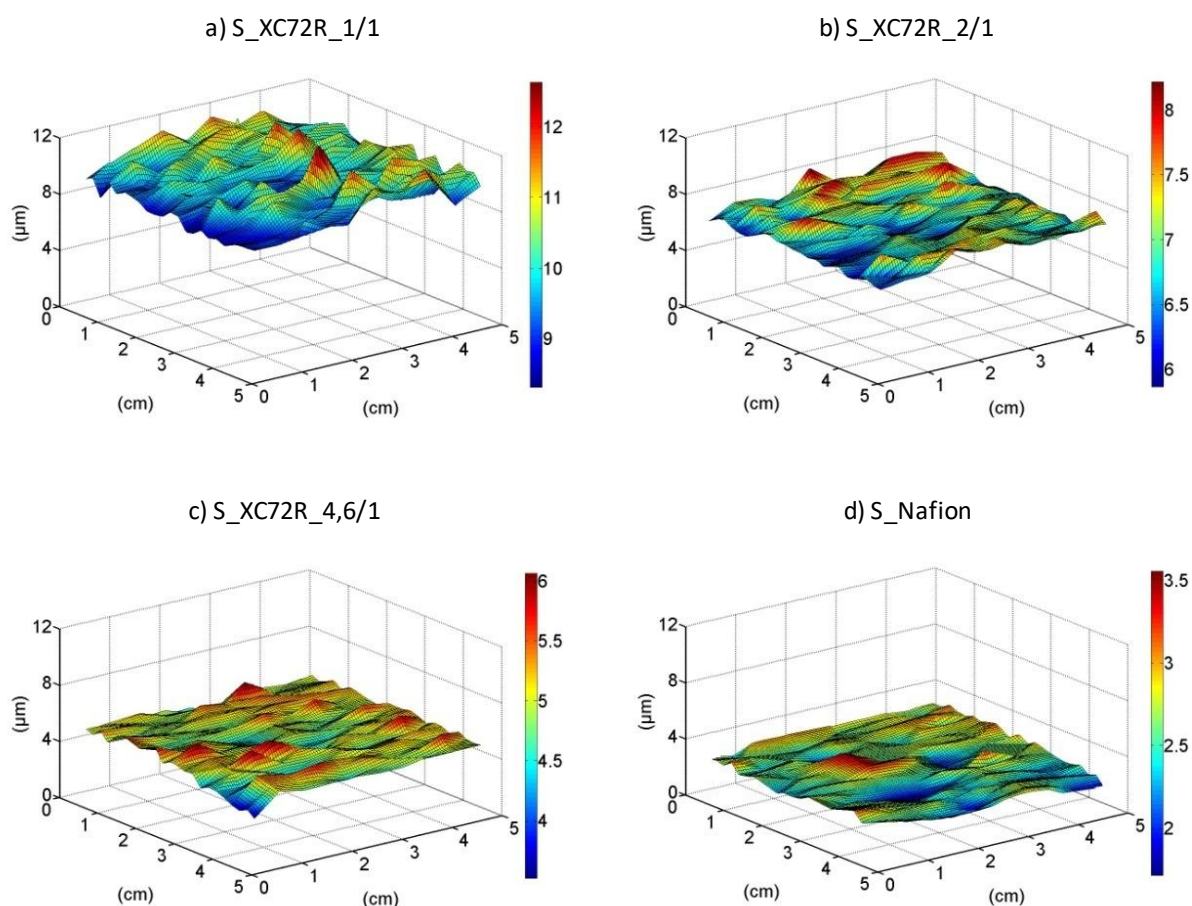


Figure 2.19 : Comparaison des profils 3D en fonction du rapport massique Nafion®/carbone. (a) S_XC72R_1/1, (b) S_XC72R_2/1, (c) S_XC72R_4,6/1, (d) S_Nafion (couche composée uniquement de Nafion®). L'échelle de couleur est adaptée pour chaque échantillon.

Tableau 2.8 : Mesures moyennes de la masse, de l'épaisseur, de la rugosité et calcul de la masse volumique des dépôts à base de noir de carbone XC72R et Nafion® préparés avec un rapport massique N/C croissant.

	Masse moyenne déposée (mg)	Epaisseur moyenne (μm)	Rugosité ^a (μm)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
	± 0,5	± 0,1	± 0,1	± 0,1
S_XC72R_1/1	25,7	9,8	2,3	1,1
S_XC72R_2/1	26,8	6,9	1,0	1,6
S_XC72R_4,6/1	28,1	4,9	0,7	2,3

S_Nafion	14,6	2,6	0,1	2,3
----------	------	-----	-----	-----

^a calculée par $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=0}^n (y_k - y_m)^2}$.

Profilométrie sur les couches à base de xérogels de carbone présentant des tailles de pores variables

La Figure 2.20 regroupe les profils 3D de couches à base de xérogels de carbone et Nafion® réalisées dans les mêmes conditions mais présentant des tailles de pores croissantes (45 nm, 85 nm et 195 nm). Les couches sont relativement homogènes, et permettent donc des mesures de conductivité relativement précises (Chapitre 4). Le Tableau 2.9 regroupe la masse, l'épaisseur moyenne, la rugosité et la masse volumique de ces différents dépôts. Toutes ces valeurs numériques sont proches pour les trois échantillons. L'échantillon S_X45_7µm possède néanmoins une masse légèrement plus élevée et donc une épaisseur légèrement plus grande. Comme ces xérogels de carbone ont été synthétisés et broyés de manière à obtenir une distribution de la taille de particules (Chapitre 1, Figure 1.22) et un volume poreux proches (Chapitre 1, Tableau 1.2), il n'est pas étonnant qu'ils se comportent de la même manière. Cependant, les valeurs obtenues pour l'épaisseur des couches des xérogels de carbone broyés à 7 µm sont à prendre avec précaution car elles sont surestimées d'environ 30 % (cf. section 2.2.3.1). Les valeurs pour la couche à base de Black Pearls 2000 sont données à titre indicatif. Ces données serviront dans le Chapitre 4.

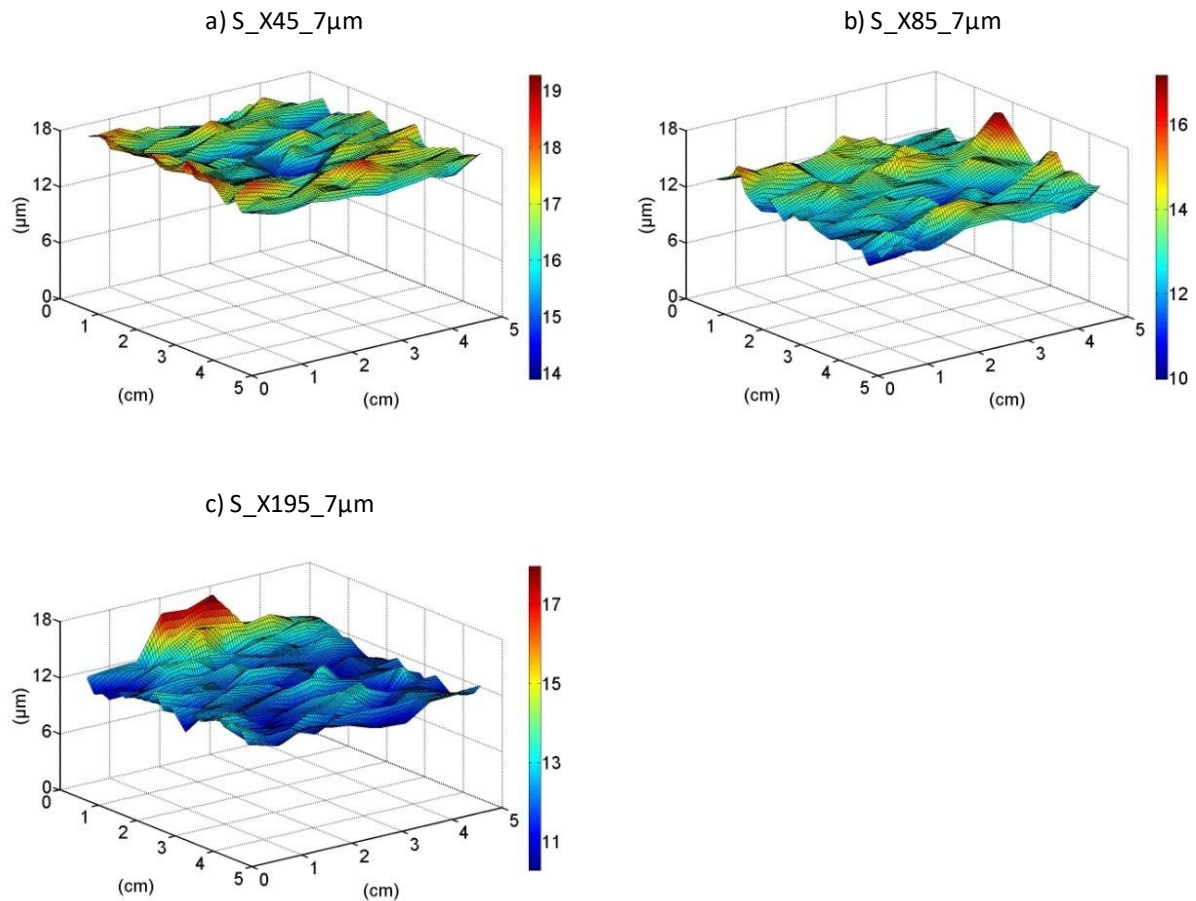


Figure 2.20 : Comparaison des profils 3D pour des xérogels de carbone de taille moyenne des pores de respectivement 45 nm, 85 nm et 195 nm ; (a) S_X45_7µm, (b) S_X85_7µm, (c) S_X195_7µm. L'échelle de couleur est adaptée pour chaque échantillon.

Tableau 2.9 : Mesures moyennes de la masse, de l'épaisseur, de la rugosité et calcul de la masse volumique de dépôts préparés à partir de xérogels de carbone présentant des tailles de pores croissantes (45, 85 et 195 nm) et pour une couche à base de carbone Black Pearls 2000.

	Masse moyenne déposée (mg)	Epaisseur moyenne (µm)	Rugosité ^a (µm)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
	± 0,5	± 0,1	± 0,1	± 0,1
S_X45_7µm	29,5	(16,4) ^b	2,5	(0,7) ^c
S_X85_7µm	24,4	(12,9) ^b	2,8	(0,8) ^c
S_X195_7µm	24,4	(12,3) ^b	2,4	(0,8) ^c
S_BP2000	59,5	(42,3) ^b	8,8	(0,6) ^c

^a Calculé par $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=0}^n (y_k - y_m)^2}$.

^b Valeurs surestimées par la mesure de profilométrie par contact, +30 % pour S_X85_7µm (cf. section 2.2.3.1).

^c Valeurs sous-estimées car calculées à partir des mesures de profilométrie par contact.

2.2.2.3 Conclusions

Les dépôts avec un rapport N/C croissant montrent une diminution de la rugosité et une augmentation de la masse volumique. Les dépôts à base de xérogels de carbone de différentes tailles de pores présentent des comportements similaires en profilométrie et leur rugosité est plus importante que les dépôts à base de carbone XC72R.

Les dépôts réalisés avec différents types de carbone et différents rapport N/C présentent une bonne homogénéité et confirment les avantages de l'utilisation du spray robotisé. Les dépôts obtenus pourront ainsi être utilisés par la suite pour déterminer la conductivité des couches catalytiques avec une bonne précision (Chapitre 4).

2.2.3 Microscopie à balayage laser 3D et comparaison avec les mesures de profilométrie par contact

2.2.3.1 Protocoles expérimentaux

Cette méthode consiste à focaliser un laser à une hauteur définie et à mesurer l'intensité de la lumière réfléchiée pour chaque pixel de la zone d'étude. Cette opération est répétée un grand nombre de fois en décalant à chaque fois la hauteur de focalisation du laser de 0,1 nm selon l'axe Z. Pour chaque pixel, le maximum de lumière réfléchiée est obtenu lorsque la hauteur de focalisation du laser correspond à la hauteur de l'échantillon sur ce pixel donné. Il est donc possible de déterminer la hauteur de chaque pixel avec une résolution de 0,1 nm en recherchant le maximum d'intensité réfléchiée en fonction de Z pour chaque pixel. La longueur d'onde du laser est de 408 nm. L'objectif de ces mesures est d'utiliser une méthode de caractérisation de l'épaisseur sans contact afin de vérifier la précision et la pertinence des mesures de profilométrie par contact. Ces mesures ont été réalisées à l'école polytechnique de l'Université Libre de Bruxelles, au laboratoire Tips-Microfluidics.

Etant donné l'accès limité à cette technique et le temps nécessaire au traitement d'images, seule une sélection d'échantillons représentatifs a été caractérisée. Les échantillons E_X85_0,5 μ m, E_XC72R et S_XC72R, issus de la section 2.1.2 (Mise au point des techniques de dépôt) ont été caractérisés avec une lentille de grossissement 50 \times . L'échantillon S_X85_7 μ m de la section 2.1.3 (Dépôt de différents types de carbone par spray) a été caractérisé avec une lentille de grossissement 150 \times afin d'améliorer la définition, car c'était l'échantillon le plus intéressant à étudier du fait de la possibilité de distinguer chaque particule de xérogel de carbone. Pour rappel, tous ces dépôts présentent un rapport massique Nafion[®]/Carbone N/C égal à 1. Les dépôts nommés X85 sont constitués de xérogel de carbone de taille de pores moyenne de 85 nm et les dépôts nommés XC72R sont préparés à partir de noir de carbone XC72R. Les dépôts E_X85_0,5 μ m et E_XC72R ont été réalisés par enduction et les dépôts S_XC72R et S_X85_7 μ m ont été réalisés par spray. Dans tous les cas, la surface de mesure est d'environ 0,25 cm² et se situe au milieu de l'échantillon de 5 cm \times 5 cm. Ces échantillons ont été préparés pour la profilométrie et possèdent donc des rainures où le dépôt a été enlevé tous les 1 à 2 mm (Figure 2.6). La surface de mesure est sélectionnée de manière à comprendre deux rainures afin de pouvoir corriger la non-planéité du support.

2.2.3.2 Résultats

Soustraction de la forme du support

La première étape du traitement des données de microscopie 3D consiste à corriger la forme du support. La Figure 2.21 montre le profil 3D de l'échantillon E_XC72R avant traitement. Les zones sans dépôt (en bleu) permettent de déduire la forme du support. La valeur moyenne de la hauteur du support est calculée aux quatre angles de la zone de mesure comme indiqué sur la Figure 2.21 (points a, b, c et d). La surface est ensuite corrigée en appliquant l'Equation 2.3 à tous les points du graphique. Cette équation est une parabole telle que les quatre coins correspondent aux hauteurs respectives des points a, b, c et d, et telle que les 4 bords sont interpolés linéairement. Le point central du rectangle correspond également à la moyenne des hauteurs des points a, b, c et d.

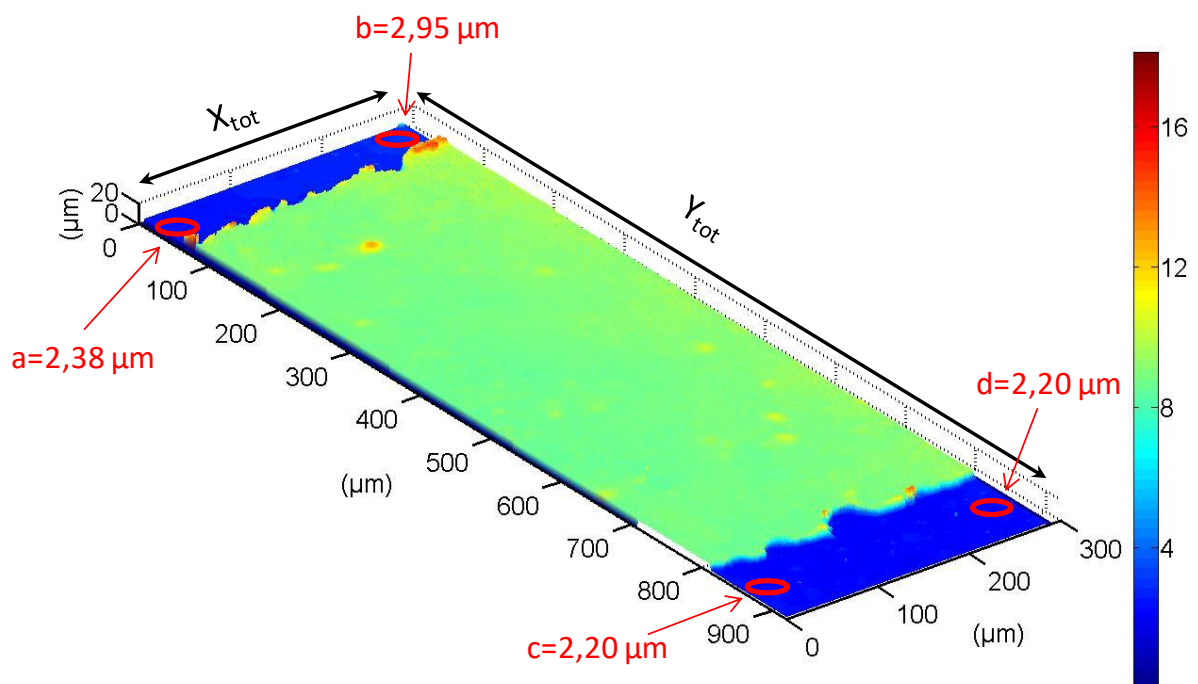


Figure 2.21 : Microscopie à balayage laser 3D du dépôt E_XC72R avant traitement. Les zones bleues correspondent au support et la zone verte au dépôt. Les points a, b, c et d correspondent à la hauteur du support aux quatre angles du profil.

$$Z'_k = Z_k - d \frac{X_k}{X_{tot}} \frac{Y_k}{Y_{tot}} - c \frac{(X_{tot} - X_k)}{X_{tot}} \frac{Y_k}{Y_{tot}} - b \frac{X_k}{X_{tot}} \frac{(Y_{tot} - Y_k)}{Y_{tot}} - a \frac{(X_{tot} - X_k)}{X_{tot}} \frac{(Y_{tot} - Y_k)}{Y_{tot}} \quad (2.3)$$

X_k , Y_k , et Z_k sont les coordonnées d'un point k du graphique. Z'_k est la hauteur corrigée du point k . a , b , c , et d sont les hauteurs du support aux quatre angles du profil. X_{tot} et Y_{tot} sont la longueur et la largeur du profil.

Exclusion des points erronés

La deuxième étape consiste à filtrer les points erronés provenant de la topologie du dépôt. En effet, une faible partie des points de mesure ne réfléchissent pas de lumière à cause de la forme de la couche catalytique. Ces points se retrouvent dès lors affectés d'une hauteur erronée. Ces pixels aberrants, sont généralement isolés et donnent des valeurs très différentes des points environnants. Il est donc possible de filtrer ces points en utilisant un filtre médian sur tous les points du graphique. Un filtre médian de taille 3×3 affecte, pour chaque point, la valeur médiane parmi les 9 pixels formant un carré de 3×3 pixels autour de ce point. Le phénomène de points aberrants est essentiellement présent dans l'échantillon $S_X85_7\mu m$ (Figure 2.22a). Les pics très étroits peuvent être considérés comme des points erronés car ils correspondent systématiquement à des pixels de faible intensité réfléchie : en effet, la Figure 2.22b est une image modifiée pour laquelle les 10 % des pixels présentant l'intensité lumineuse réfléchie la plus faible ont été supprimés. Un filtre médian 5×5 a été appliqué à la Figure 2.22a et a permis d'éliminer la totalité des points aberrants tout en conservant l'intégrité de la forme de la couche catalytique (Figure 2.22c). Les autres échantillons ont été traités avec un filtre médian 3×3 étant donné la plus faible occurrence de points aberrants.

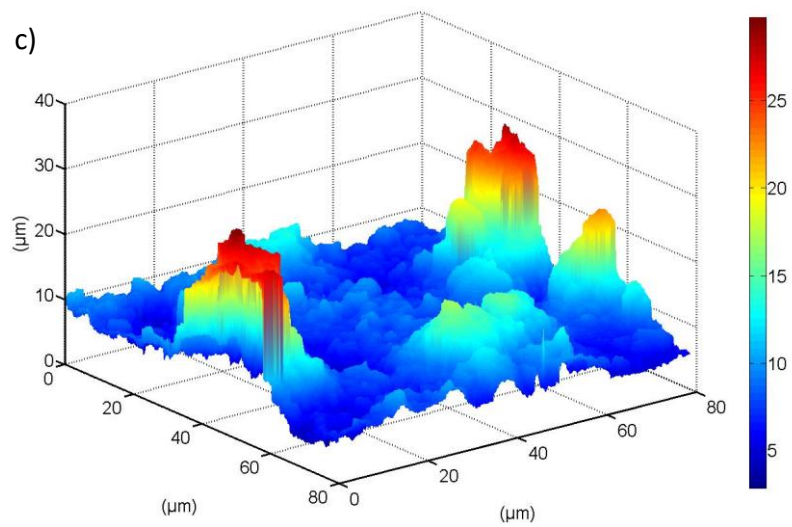
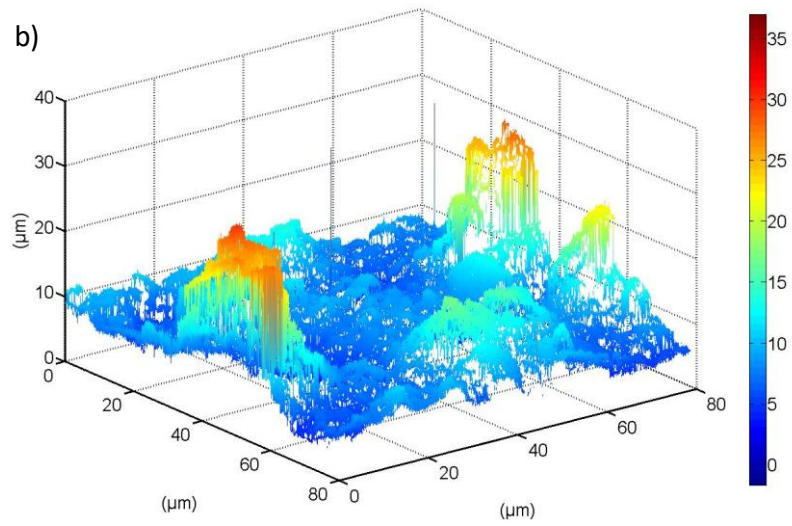
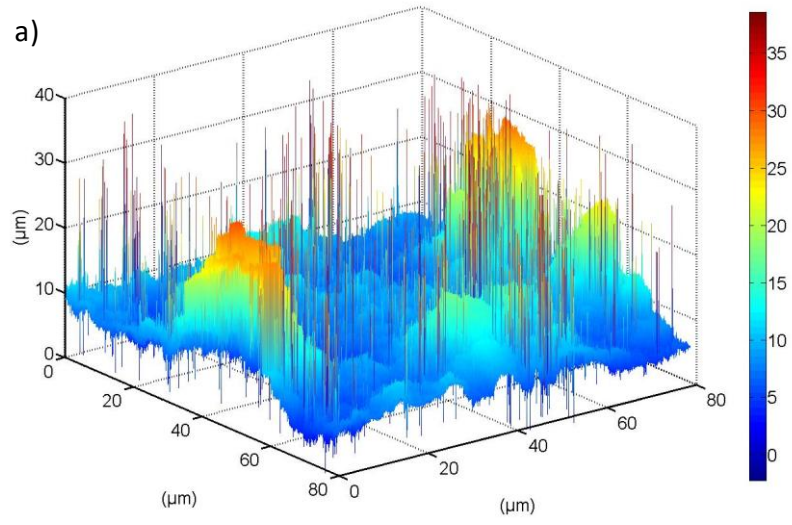


Figure 2.22 : Microscopie à balayage laser 3D du dépôt S_X85_7 μm ; (a) image avant traitement, (b) suppression des 10 % de pixels présentant l'intensité lumineuse réfléchie la plus faible, (c) image après traitement par un filtre médian 5 \times 5. L'échelle de couleur est adaptée pour chaque image.

Comparaison des profils par microscopie 3D des différents échantillons

La Figure 2.23 compare les profils d'une surface de 80 μm \times 80 μm après correction des lignes de base et exclusion des points erronés. La même échelle a été utilisée pour les différents échantillons et les proportions sont respectées selon les trois axes. Comme montré précédemment, les dépôts par enduction sont très peu rugueux (Figures 2.23a et 2.23b). L'échantillon préparé à partir de xérogel de carbone broyé à 0,5 μm est quant à lui légèrement plus rugueux. Cette rugosité correspond à la taille des particules du xérogel. Dans le cas des dépôts par spray, la rugosité est plus importante, surtout dans le cas du xérogel de carbone broyé vers 7 μm (Figure 2.23d). Alors que la taille moyenne des particules est de 7 μm , des particules plus grandes sont encore présentes, ce qui explique la présence de pics d'environ 20 μm sur le graphique. Des particules d'environ 7 μm sont également présentes dans les zones bleues et sont plus clairement visibles sur la projection 2D de ce profil à la Figure 2.24.

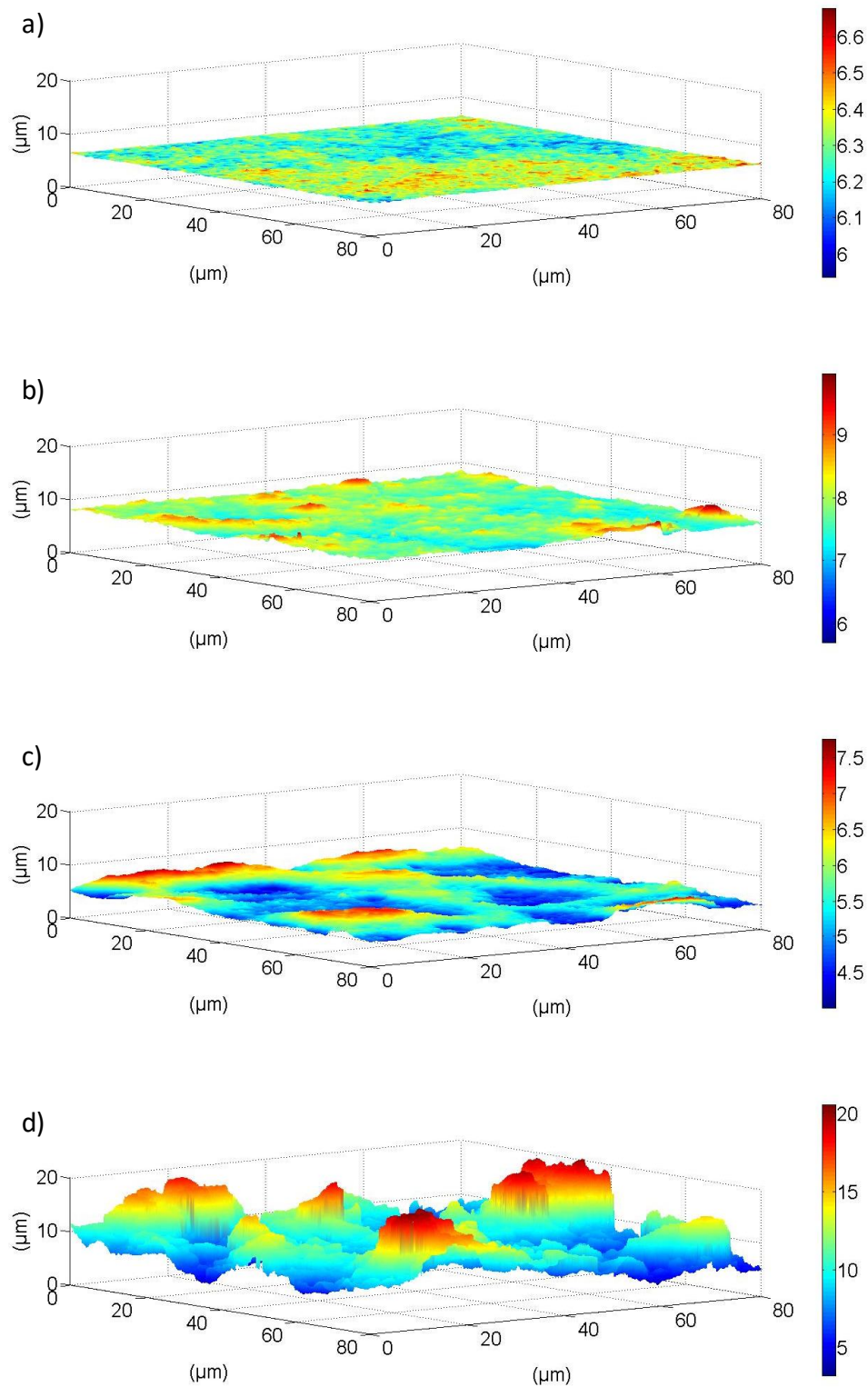


Figure 2.23 : Comparaison d'une portion de profil réalisée par microscopie 3D ; (a) E_XC72R, (b) E_X85_0,5μm, (c) S_XC72R, (d) S_X85_7μm. L'échelle de couleur est adaptée pour chaque échantillon.

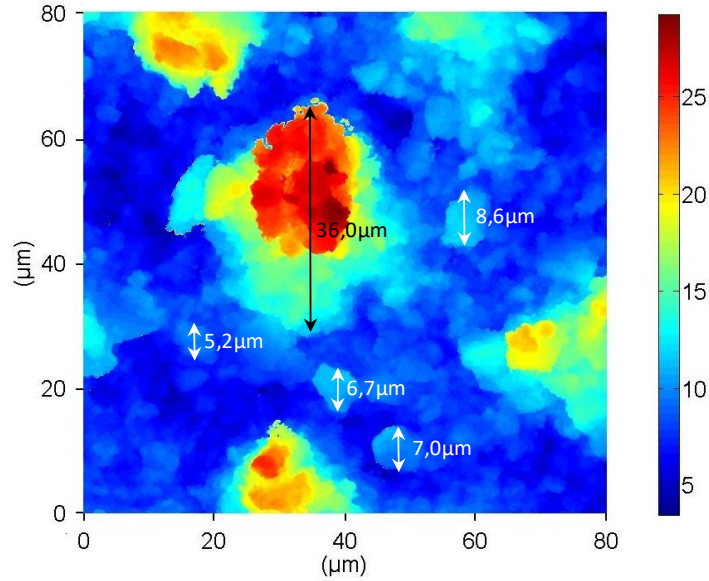


Figure 2.24 : Projection 2D du profil 3D réalisé par microscopie 3D de l'échantillon S_X85_7μm.

Comparaison de la microscopie 3D et de la profilométrie par contact

Après traitement des quatre profils, une valeur moyenne de l'épaisseur et de la rugosité des dépôts a également été calculée. La rugosité est calculée de la même manière qu'à la section 2.1.2.2 (Equation 2.2). Les valeurs moyennes calculées à partir des images par microscopie 3D sont regroupées dans le Tableau 2.10 et sont comparées aux valeurs mesurées par profilométrie et déjà présentées dans les sections 2.1.2 et 2.1.3. Les valeurs d'épaisseur moyenne obtenues par microscopie ne sont pas représentatives dans le cas des dépôts par enduction car il a été montré dans la section 2.1.2 que l'épaisseur de ces dépôts n'est pas homogène en fonction de la position sur l'échantillon ; or, la mesure de microscopie 3D a été réalisée sur seulement 0,25 cm² de dépôt et le résultat est donc fortement dépendant de l'échantillonnage. Inversement, les dépôts par spray sont homogènes, ce qui rend les mesures de microscopie 3D plus fiables et représentatives. Dans ce cas, il apparaît que les épaisseurs déterminées par microscopie 3D sont plus faibles que celles mesurées par profilométrie par contact. Dans le cas de S_X85_7μm, les différences sont d'environ 30 %. Les valeurs de rugosité sont quant à elles similaires pour tous les échantillons.

Tableau 2.10 : Comparaison des valeurs moyennes d'épaisseurs et de rugosités par microscopie 3D et par profilométrie.

	Microscopie 3D		Profilométrie par contact	
	Epaisseur moyenne (μm) ± 0,1	Rugosité ^a (μm) ± 0,1	Epaisseur moyenne (μm) ± 0,1	Rugosité ^a (μm) ± 0,1
E_XC72R	(6,4) ^b	0,1	4,8	0,2
E_X85_0,5μm	(7,1) ^b	0,3	7,8	0,3
S_XC72R	5,7	0,8	6,3	0,6

S_X85_7 μm

10,1

3,0

12,9

2,8

^a Calculé par : $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=0}^n (y_k - y_m)^2}$

^b Valeurs non représentatives de la totalité de l'échantillon.

Afin de comparer plus précisément les résultats de profilométrie par contact et de microscopie 3D, une simulation du passage de la pointe du profilomètre (demi-sphère de 12,5 μm) a été réalisée sur le profil de microscopie 3D, afin de vérifier si le biais dû à la forme de la pointe peut expliquer les différences entre les deux techniques. Cette simulation calcule jusqu'à quelle hauteur une demi-sphère de 12,5 μm de rayon peut descendre avant qu'elle n'entre en contact avec le profil de microscopie 3D et calcule donc une nouvelle hauteur tenant compte de la forme la pointe. Si le profil n'est pas rugueux, le point de contact se situe au niveau de la base de la demi-sphère (Figure 2.25a). Si le profil est rugueux, le point de contact dépend de l'environnement selon les 3 dimensions du point considéré. Le détail des calculs et l'algorithme de calcul sont présentés en Annexe A.2.7.

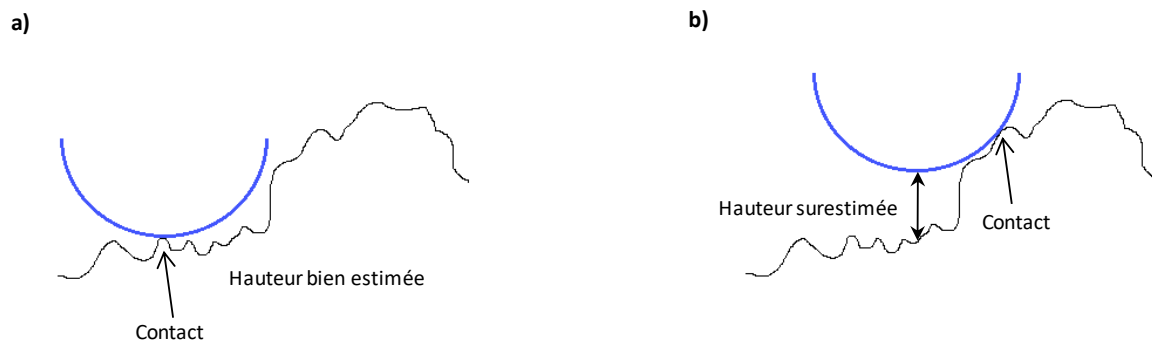


Figure 2.25 : Estimation de la hauteur lors d'un contact sur le milieu ou sur bord de la pointe de profilométrie ; (a) contact au niveau du milieu de la pointe, (b) contact sur un bord de la pointe.

La Figure 2.26 montre une portion en 2D des profils issus des mesures par microscopie 3D (en bleu), et la simulation du passage de la pointe (en rouge) pour les quatre échantillons étudiés. Les profils sont similaires dans tous les cas, sauf pour le dépôt S_X85_7μm. En effet dans ce cas, le passage de la pointe surestime fortement l'épaisseur de la couche et les détails sont lissés. Le Tableau 2.11 confirme ces résultats en comparant les épaisseurs moyennes entre la microscopie 3D et la simulation du passage de la pointe. Ces résultats confirment une surestimation de 45 % de l'épaisseur de la couche dans le cas du xérogel de carbone broyé à 7 μm. L'état de surface du dépôt S_XC72R entraîne une différence de 10 %, ce qui reste acceptable. Le Tableau 2.11 compare également l'épaisseur moyenne entre la simulation de la pointe du profilomètre et les mesures réalisées par profilométrie sans le traitement permettant de limiter l'impact de la pointe détaillé à la section 2.1.2.2 (Mise au point des mesures de profilométrie). Cette comparaison n'est possible que dans le cas des dépôts réalisés par spray car les dépôts par enduction nécessitent des mesures sur l'ensemble de l'échantillon pour être représentatives de l'épaisseur moyenne. Pour les dépôts par spray, l'écart entre la simulation et le profil réel est inférieur à 10 % dans les deux cas.

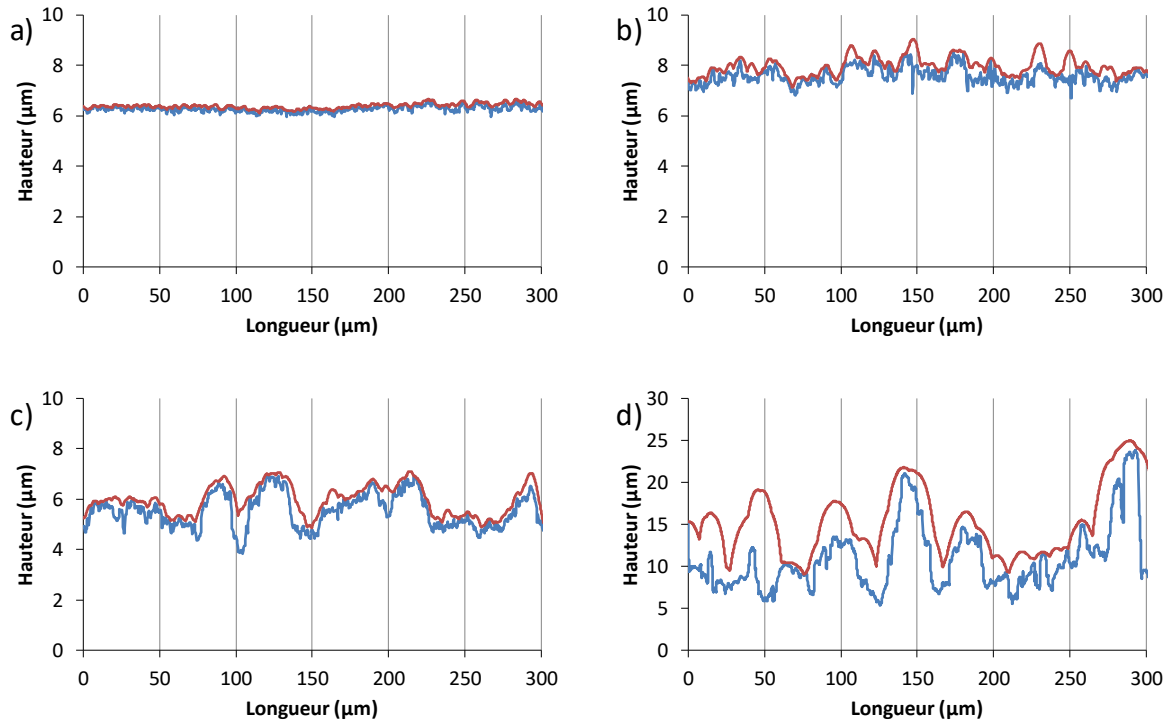


Figure 2.26 : Portion en 2D d'un profil réalisé par microscopie 3D (en bleu), et simulation de ce même profil dans le cas d'une mesure de profilométrie par contact en utilisant comme pointe une demi-sphère de 12,5 µm de rayon (en rouge) ; (a) E_XC72R, (b) E_X85_0,5µm, (c) S_XC72R, (d) S_X85_7µm.

Tableau 2.11 : Comparaison de l'épaisseur moyenne en simulant le passage de la pointe du profilomètre sur le profil de microscopie 3D avec, d'une part, le profil de microscopie 3D lui-même et, d'autre part, avec le profil réalisé par profilométrie.

	Ecart ^a : simulation pointe / microscopie 3D (%)	Ecart ^b : simulation pointe / profilométrie par contact (%)
	± 1	± 1
E_XC72R	3	- ^c
E_X85_0,5µm	6	- ^c
S_XC72R	10	1
S_X85_7 µm	45	-10

^a Calculé par $\frac{E_{simulation} - E_{micro\ 3D}}{E_{micro\ 3D}}$.

^b Calculé par $\frac{E_{simulation} - E_{profilométrie}}{E_{profilométrie}}$.

^c Valeurs non représentatives de la totalité de l'échantillon.

2.2.3.3 Conclusions

Les résultats de microscopie 3D mènent à trois conclusions. Premièrement, les différences entre les mesures de microscopie 3D et de profilométrie par contact s'expliquent par la forme de la pointe du profilomètre. Deuxièmement, les mesures de profilométrie par contact sont globalement fiables sauf

lorsque la rugosité est très importante (par exemple lorsque des xérogels broyés à 7 μm sont utilisés). Troisièmement, les mesures de microscopie 3D sont plus précises mais pas forcément représentatives de l'ensemble de l'échantillon si le dépôt n'est pas homogène (par exemple lors d'un dépôt par enduction). L'utilisation d'objectifs avec un plus faible grossissement permettrait de mesurer le profil de surfaces plus importantes dans un temps raisonnable, et avec une meilleure précision que la profilométrie par contact.

2.3 Pressage à chaud et mise en cellule de l'assemblage

2.3.1 Répartition de la force appliquée lors du pressage et du montage en cellule

2.3.1.1 Protocoles expérimentaux

Composants et dimensions des assemblages

Dans tous les travaux de cette thèse, les dimensions des couches catalytiques anodiques et cathodiques sont de 5 cm \times 5 cm ; les couches sont déposées sur chaque face de la membrane en Nafion® de 8 cm \times 8 cm. Deux types de membranes en Nafion® ont été utilisés dans cette thèse : des membranes NR-212 de 50 μm d'épaisseur permettant une résistance ionique des assemblages moins élevée ou des membranes N-117 de 175 μm d'épaisseur permettant à la fois une meilleure isolation électrique et une étanchéité améliorée entre l'anode et la cathode. Les couches de diffusion (GDLs) peuvent impacter les performances, notamment en modifiant la gestion de l'eau dans l'assemblage [49]. Le choix s'est porté sur des GDLs H23C6 de Freudenberg car elles sont utilisées depuis plusieurs années par notre fournisseur de composants et de pile (Paxitech). Ces GDLs sont composées de fibres de carbone avec un traitement hydrophobe à base de PTFE et d'une couche microporeuse en carbone ajoutée sur la face en contact avec la couche catalytique. L'épaisseur de ces GDLs est de 250 μm sous une compression de 0,025 MPa et de 210 μm sous une compression de 1 MPa, ce qui montre que ces GDLs sont compressibles. La surface de ces GDLs est fixée à 5,2 cm \times 5,2 cm afin de recouvrir complètement les couches catalytiques. Les joints, placés autour des GDLs (Figure 2.27) permettent d'assurer l'étanchéité des gaz avec le milieu extérieur lors des caractérisations en PEMFC. Le choix s'est porté sur des joints Sil-Pad® 400 car ils sont également utilisés depuis plusieurs années par notre fournisseur de composants. Ils sont constitués d'un composite de caoutchouc de silicone et de fibres de verre d'épaisseur totale de 180 μm . La surface de ces joints est de 8 cm \times 8 cm avec une fenêtre de 5,2 cm \times 5,2 cm afin de ne pas recouvrir les GDL. La Figure 2.27 montre un schéma d'une section d'un assemblage avec la dimension de tous les éléments.

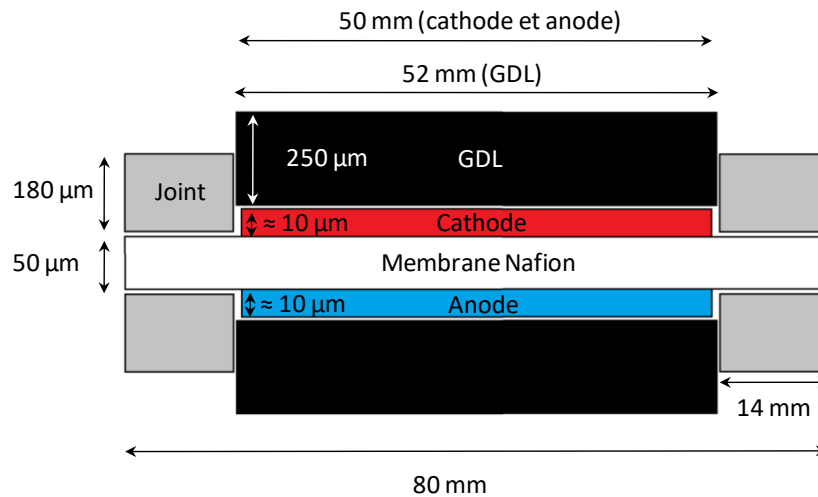


Figure 2.27 : Schéma d'une section d'un assemblage standard type Paxitech.

Pressage à chaud

Le pressage à chaud a plusieurs intérêts dans la fabrication d'assemblages de pile à combustible. Il permet tout d'abord de fixer les couches de diffusion (GDLs) sur les couches catalytiques, et les joints sur la membrane en Nafion®. Cette étape permet d'obtenir un cœur de pile en un seul élément et donc facilement manipulable. Par ailleurs, le pressage à chaud permet également d'améliorer les contacts électriques entre les GDLs et les couches catalytiques et les contacts ioniques entre les couches catalytiques et la membrane en Nafion® même si, dans le cas présent, ces contacts ioniques sont déjà favorisés par le dépôt direct des couches catalytiques sur la membrane. La Figure 2.28 montre l'ensemble des composants avant pressage, puis l'assemblage après pressage.

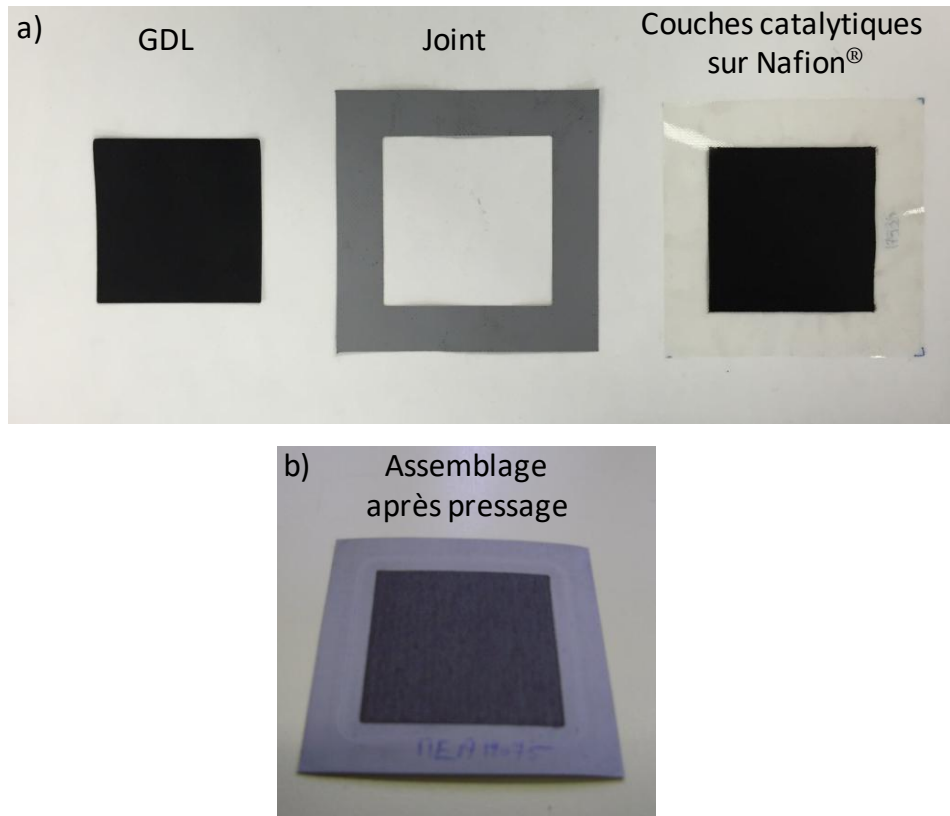


Figure 2.28 : (a) Photo des différents composants d'un assemblage, (b) photo de l'assemblage après pressage.

Le pressage est assuré par une presse pneumatique pouvant atteindre une force de 55 kN (Figure 2.29). Les différents composants (Figure 2.28a) sont préalablement empilés sur une plaque en aluminium protégée par une feuille de Kapton® (Figure 2.30a), une seconde plaque vient ensuite fixer ces composants. La température de pressage est fixée à 120°C, valeur provenant d'études précédentes. La durée du pressage est fixée à 210 s après stabilisation de la pression à la valeur désirée. La force appliquée a été fixée à 20 kN après des essais entre 10 et 50 kN (section 2.3.2.2). Les plaques en aluminium sont ensuite refroidies en quelques minutes à température ambiante, puis l'assemblage peut être récupéré (Figure 2.28b).



Figure 2.29 : Photo de la presse pneumatique (55 kN).

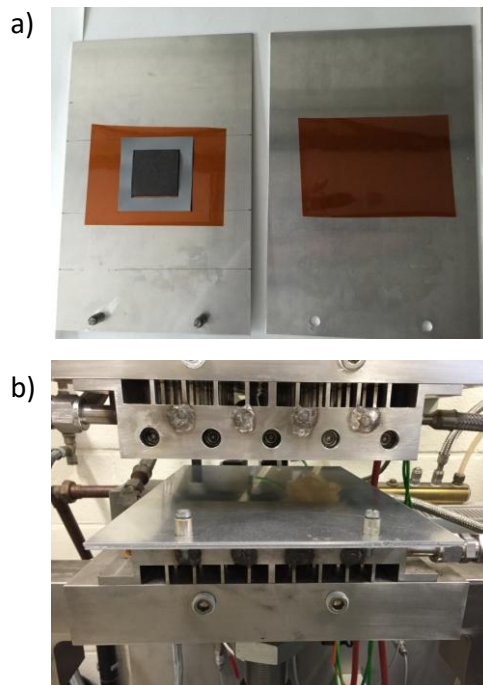


Figure 2.30 : (a) Empilement des composants sur les plaques de pressage, (b) placement des plaques de pressage dans la presse.

Montage en cellule

La caractérisation des assemblages nécessite leur mise en cellule afin de permettre la collecte du courant et l'apport de l'hydrogène et de l'oxygène par l'intermédiaire des plaques bipolaires. La cellule utilisée durant tous les travaux de la thèse est une cellule Paxitech adaptée pour une surface active de 5 cm × 5 cm. La Figure 2.31a montre les différents composants de celle-ci. Après centrage de l'assemblage entre les deux plaques bipolaires, les huit vis sont serrées autour des deux brides en aluminium. Ce serrage permet d'atteindre des résistances de contact électriques très faibles et d'étanchéifier les compartiments hydrogène et oxygène du milieu extérieur. Ce serrage se fait "en étoile" (Figure 2.31c) et progressivement avec une clé dynamométrique jusqu'à atteindre un couple de 9 N.m pour chacune des huit vis.

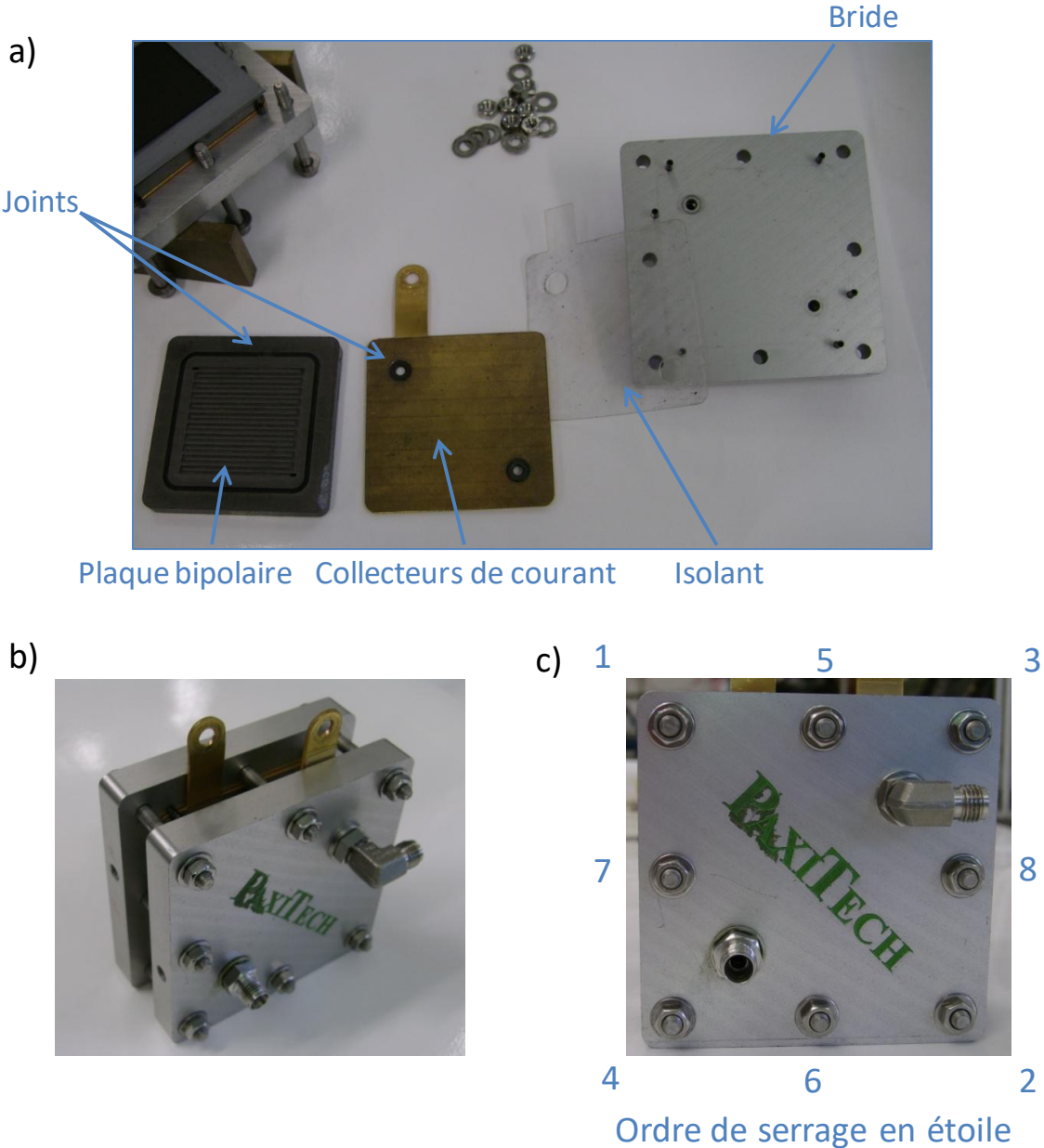


Figure 2.31 : (a) Cellule démontée, (b) cellule montée, (c) ordre de serrage lors du montage de la cellule.

Répartition de la pression lors du pressage et du montage

La répartition de ces pressions permet d'estimer les valeurs moyennes et l'homogénéité des contraintes subies par les différents matériaux lors du pressage et du montage en cellule. La Figure 2.27 montre la disposition et l'épaisseur de chaque matériau lors de l'assemblage. L'épaisseur des joints est plus faible que celle des GDLs. Cependant, du fait de leur porosité, les GDLs sont plus compressibles que les joints. Il est donc difficile de prédire la répartition de la force appliquée sur les joints et sur les GDLs. Ensuite, l'étude de la répartition des forces de pressage permet d'estimer l'homogénéité des contraintes appliquées sur la couche catalytique. Cette étude a été réalisée en utilisant des films témoins de pression Prescale® de Fujifilm. Ces films sont composés d'une feuille comportant des micro-capsules de colorant rouge à leur surface. En fonction de la pression, ces micro-capsules se brisent et libèrent le colorant. L'intensité de la coloration varie en fonction de la pression exercée.

Des pressages ont été réalisés sur différents assemblages en appliquant des forces de pressage croissantes (10 kN, 20 kN, 30 kN et 50 kN). La durée de pressage a été fixée à 30 s après stabilisation de la pression. Dans ce cas, le pressage a été réalisé à température ambiante car les films témoins ne fonctionnent pas à plus haute température. Ces expériences ont été réalisées sur des assemblages complets (Figure 2.27) mais sans couche catalytique, l'épaisseur de cette dernière étant très faible en comparaison avec celle des GDLs. L'assemblage est donc composé de GDL H23C6 (250 µm), de Nafion® NR-212 (50 µm) et de joints en Sil-Pad 400 (180 µm). Les films Prescale® utilisés sont de la gamme LW (2,5 à 10 MPa) car ils correspondent *a priori* à la gamme nécessaire à ces expériences. En effet, en supposant arbitrairement que la pression est également répartie sur l'ensemble de l'assemblage de 8 cm × 8 cm, une force de 10 kN ou de 50 kN sur l'assemblage correspond respectivement à une pression moyenne de 1,6 MPa ou de 7,8 MPa.

Répartition de la pression lors du serrage en cellule

Ces films de pression ont également été utilisés pour déterminer la répartition des forces appliquées sur l'assemblage dans la cellule. Ces films ont été placés entre un cœur de pile complet et l'une des deux plaques bipolaires de la cellule de mesure. La cellule a ensuite été montée, puis démontée une minute après la fin du serrage à 9 N.m. Cette expérience a été réalisée avec un film de pression de la gamme LW (2,5 à 10 MPa), puis avec un second de la gamme MS (10 à 50 MPa) car la pression appliquée sur l'assemblage est comprise entre ces deux gammes.

2.3.1.2 Résultats

Répartition de la pression lors du pressage

Les GDLs sélectionnées (250 µm) sont compressibles mais plus épaisses que les joints (180 µm). Il est donc difficile de prédire la répartition des forces de pressage, car les GDLs peuvent se comprimer jusqu'à atteindre l'épaisseur des joints ; à ce moment, la force de pressage se répartirait aussi sur ces derniers. La Figure 2.32 montre l'évolution des contraintes subies par l'assemblage lors d'un pressage à différentes forces appliquées (10 kN, 20 kN, 30 kN et 50 kN). Dans tous les cas, la force de pressage est essentiellement exercée sur les GDLs, même si des marques de pressage sont légèrement perceptibles sur les joints (marques plus visibles à 50 kN). La pression exercée comprime donc les GDLs jusqu'à ce qu'elles atteignent l'épaisseur des joints mais la pression reste cependant essentiellement répartie sur les GDLs, surtout lors des pressages à 10 kN. Ceci explique pourquoi, lors

des pressages à 120°C, l'adhérence des joints sur la membrane en Nafion® n'est pas complète à 10 kN.

Le pressage est relativement homogène sur la surface des GDLs, même s'il semble qu'une pression plus importante sur l'angle en haut à gauche soit visible sur les échantillons à 10 kN, 20 kN et 30 kN. Ceci est probablement dû à un léger défaut de planéité des plaques en aluminium. Des plaques plus épaisses et en acier inoxydable, fabriquées plus tard durant la thèse, corrigent en grande partie ce défaut.

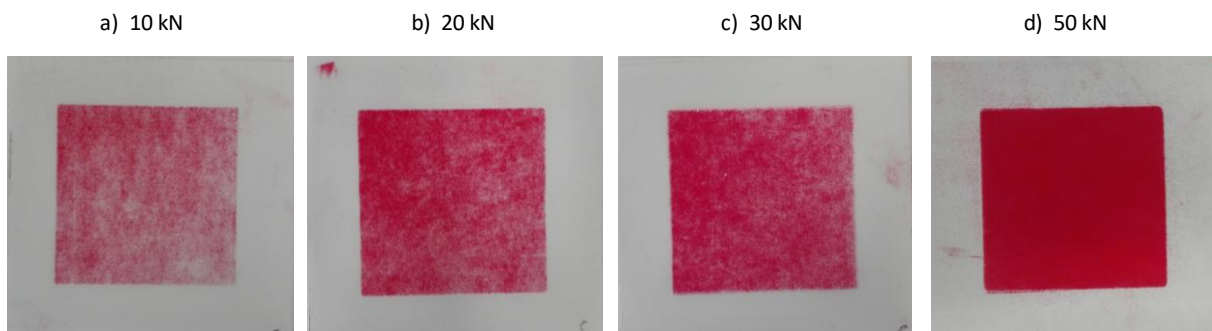


Figure 2.32 : Répartition de la pression sur des assemblages subissant différentes forces de pressage. Ces assemblages sont composés d'une membrane Nafion® NR-212, de joints en Sil-Pad 400 et de GDLs H23C6. L'intensité de la coloration dans une zone augmente avec la pression dans cette zone.

Répartition de la pression après montage en cellule

La Figure 2.33 montre la répartition de la pression lors du montage en cellule. Dans ce cas, la pression est appliquée par les huit vis comprimant les brides en aluminium (Figure 2.31). La Figure 2.33a montre que la pression appliquée sur les joints est beaucoup plus importante après serrage de la cellule que lors du pressage (Figure 2.32), même à 50 kN. Cependant, au niveau des GDLs, la pression appliquée est du même ordre de grandeur entre le pressage à 50 kN et le serrage en cellule. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que, lors du serrage de la cellule, les GDLs peuvent se déformer dans les canaux. Ce phénomène limiterait les contraintes sur les arêtes des canaux, ce qui n'est pas possible dans le cas du pressage de l'assemblage, réalisé sur une surface plane. Cependant, les canaux étant quatre fois plus profonds que l'épaisseur de la GDL, l'accès des gaz dans les canaux est probablement peu modifié.

La pression importante sur les joints et les GDLs permet d'atteindre une bonne étanchéité du système et une résistance de contact faible entre la GDL et la plaque bipolaire après serrage en cellule. Un deuxième échantillon avec un film de la gamme supérieure a été réalisé afin de quantifier l'ordre de grandeur des contraintes subies (Figure 2.33b). Une gradation de l'intensité de la couleur montre que la pression exercée sur les arêtes des canaux des plaques bipolaires est de l'ordre de 15 MPa ; la pression appliquée sur les joints n'est cependant pas homogène et varie entre environ 8 et 15 MPa. Ceci est probablement la conséquence de légers défauts de planéité des plaques bipolaires. Ces valeurs ne sont que des ordres de grandeurs, car la correspondance entre les couleurs et les

pressions appliquées dépend également de l'humidité et de la durée de la compression. Par ailleurs, la durée de compression exigée pour utiliser les tables de correspondance couleur/pression avec précision sont de quelques secondes, alors que la montée en pression ou le serrage de la cellule est d'environ 1 à 3 minutes. Ces valeurs ont donc été mesurées uniquement pour l'estimation des pressions subies dans la cellule, car elle était alors totalement inconnue. Dans le cas du pressage, la pression appliquée sur les GDLs peut être estimée en considérant que la totalité de la force est appliquée uniquement sur celles-ci. Les résultats montrent cependant que la force appliquée lors du serrage en cellule est plus importante que celle appliquée lors du pressage.

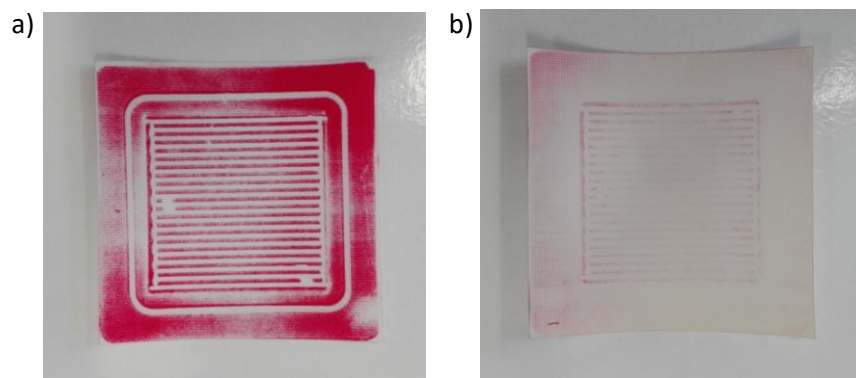


Figure 2.33 : Répartition de la pression sur l'assemblage après serrage à 9 N.m en cellule ; (a) film de pression de la gamme LW (2,5 à 10 MPa), (b) film de pression de la gamme MS (10 à 50 MPa).

2.3.1.3 Conclusions

L'étude de la répartition des forces lors du pressage à 120°C durant 210 s sur une gamme de force allant de 10 à 50 kN montre que la pression est essentiellement répartie sur les GDLs et beaucoup moins sur les joints. Ceci entraîne des problèmes de collage des joints d'autant plus importants que la force appliquée est faible. A partir de 20 kN à 30 kN, le collage peut cependant être considéré comme satisfaisant.

La pression appliquée sur les joints en cellule de caractérisation est plus importante que lors du pressage à 50 kN, d'environ un ordre de grandeur, ce qui permet une bonne étanchéité de la cellule. Au niveau des GDLs, la pression semble être du même ordre de grandeur dans les deux cas. Il est probable que, lors du serrage, la pression sur les GDLs est limitée par la déformation de ces dernières dans les canaux des plaques bipolaires. Par ailleurs, bien que la pression exercée sur les couches catalytiques lors du serrage soit du même ordre de grandeur que celle appliquée lors du pressage, cette pression n'est exercée que sur les arêtes des canaux, soit environ 50% de la surface totale et à une température moins élevée. La force appliquée lors du pressage peut donc tout de même avoir une influence sur la porosité de la couche catalytique même si celle-ci est inférieure à la pression appliquée lors du serrage.

2.3.2 Influence de la force de pressage sur les performances en PEMFC

L'objectif de cette partie est d'étudier l'impact de la force de pressage sur les performances d'assemblages commerciaux afin de fixer cette valeur pour la suite des travaux. Cette variable peut avoir un impact sur la résistance de court-circuit, valeur qui est reliée au courant électrique pouvant traverser la membrane sans passer par le circuit extérieur. La texture de la couche catalytique, et donc les performances en PEMFC, peut également être modifiée par l'étape de pressage. L'objectif secondaire de cette partie du travail était aussi de caractériser plusieurs échantillons avec la procédure standard de caractérisation de PEMFC mise au point dans le Chapitre 5, section, 5.3 afin de se familiariser avec cette procédure et d'évaluer la reproductibilité des éléments commerciaux. La reproductibilité moyenne des éléments commerciaux est reprise plus en détail dans le chapitre 5, section 5.3.1.2.

2.3.2.1 Protocoles expérimentaux

Composition des assemblages et pressage à chaud

Les assemblages sélectionnés pour cette étude sont composés d'une membrane en Nafion® NR-212 de 8 cm × 8 cm. Les couches catalytiques, d'une surface de 5 cm × 5 cm, ont été déposées sur Nafion® par la société Paxitech et sont composées d'un mélange de Nafion® et de catalyseur platine sur carbone chargé à 66,7 % en poids sur un carbone à haute surface spécifique Tanaka TEC10E70PM, pour un chargement total de 0,5 mg_{Pt}.cm⁻² par électrode. Les GDLs H23C6 de Freudenberg de 5,2 cm × 5,2 cm et les joints en Sil-Pad® 400 de 8 cm × 8 cm avec une fenêtre de 5,2 cm × 5,2 cm ont été pressés à 120 °C durant 210 s au laboratoire en suivant le protocole décrit dans la section 2.3.1.1. Deux échantillons ont été fabriqués à chaque pression étudiée (10 kN, 20 kN et 50 kN).

Protocole de mesure en pile à combustible

Le protocole de mesure pour chacun des échantillons est décrit en détail dans le Chapitre 5, section 5.3.1.2. Globalement, celui-ci se déroule sur trois jours. Le premier jour permet de stabiliser les performances de la pile. Le deuxième jour permet de caractériser la pile et le troisième de vérifier les valeurs de caractérisation obtenues. En mode H₂/air, la pile est stabilisée par une chronoampérométrie à 0,6 V dont les conditions sont reprises dans le Tableau 2.12 et des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (description du principe du principe au Chapitre 5, section 5.1.1) sont réalisées en fin de stabilisation. Une courbe de polarisation est ensuite réalisée dans ces mêmes conditions. Le compartiment anodique est ensuite purgé par du N₂. Ensuite, une voltammétrie cyclique sous H₂/N₂ (description en Annexe A.1.7) est effectuée afin de mesurer la surface électrochimique active et la résistance de court-circuit dans les conditions décrites dans le Tableau 2.12.

Tableau 2.12 : Variables opératoires en mode H₂/air et H₂/N₂.

	Gaz	Température (°C)	Pression (kPa)	Humidité relative (%)	Débit (mL.min ⁻¹ _{STP})
Mode H₂/air					
Anode	H ₂	70	150	65	400
Cathode	air	70	150	85	1000
Mode H₂/N₂					
Anode	H ₂	70	150	0	80
Cathode	N ₂	70	150	100	200

2.3.2.2 Résultats

La Figure 2.34 montre les courbes U-I en mode H₂/air pour les différents assemblages ayant subi un pressage à chaud avec différentes forces de pressage. Le Tableau 2.13 et la Figure 2.34 montrent que l'écart entre deux échantillons identiques est globalement plus faible que l'écart entre deux échantillons pressés à différentes forces, en ce qui concerne le courant produit. L'échantillon pressé à 20 kN semblerait être un optimum parmi les forces de pressage étudiées. Cependant, le nombre d'échantillons impliqué dans cette étude est trop faible pour valider ce résultat avec certitude.

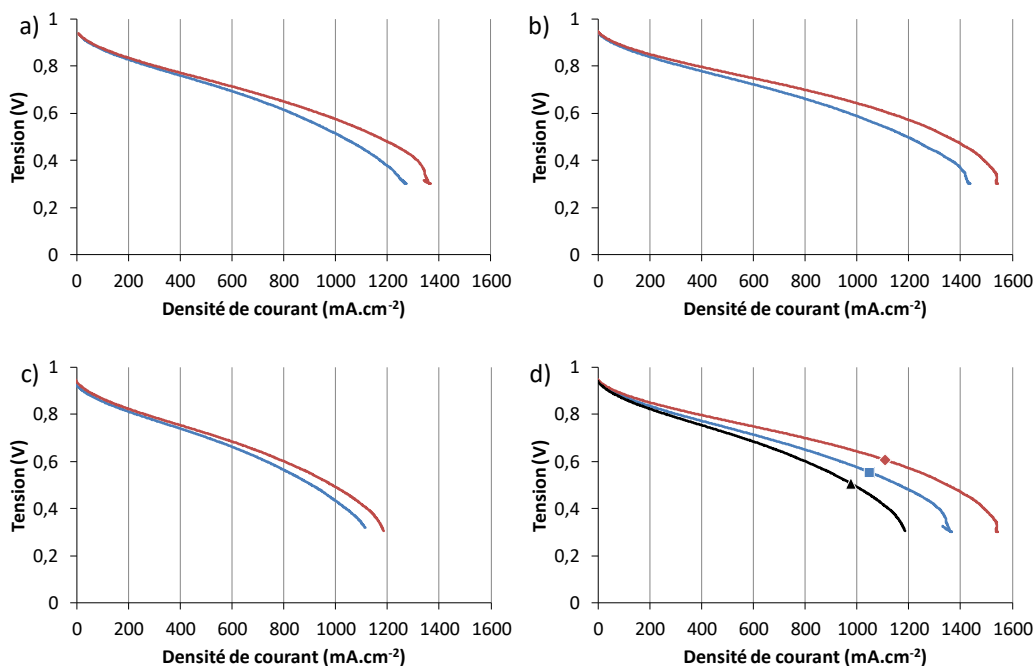


Figure 2.34 : Courbes U-I en mode H₂/air pour des assemblages pressés à chaud avec différentes forces. (a) 10 kN, (b) 20kN, (c) 50 kN. Pour a), b) et c), les deux courbes représentent deux piles différentes pressées dans les mêmes conditions, d) correspond à la comparaison en fonction de la pression appliquée lors du pressage en prenant à chaque fois la pile délivrant le courant le plus élevé pour les courbes (a), (b) et (c) ; (■) 10 kN, (◆) 20 kN, (▲) 50 kN.

Les graphiques a, b et c de la Figure 2.35 montrent la reproductibilité des mesures de voltammétries cycliques en mode H₂/N₂. Les échantillons pressés à 10 kN et 20 kN présentent des profils forts proches. Pour celui pressé à 50 kN, la courbe est décalée en suivant une ligne de base de pente positive. Cette pente est inversement proportionnelle à la résistance de court-circuit, et elle augmente avec la force appliquée lors du pressage. En effet, la résistance de court-circuit est inversement proportionnelle au courant électrique traversant directement la membrane en Nafion[®] sans passer par le circuit extérieur. Ce phénomène ne semble pas très reproductible pour l'échantillon pressé à 50 kN, ce qui n'est pas étonnant car un court-circuit peut avoir lieu très localement. La comparaison des voltammétries cycliques en fonction de la force appliquée (Figure

2.35d) montre clairement que la résistance de court-circuit diminue lorsque la force appliquée augmente. Ce courant de court-circuit n'est cependant pas directement problématique pour le fonctionnement normal de la pile. En effet, lors d'un fonctionnement à 0,6 V en mode H₂/N₂, ce courant de court-circuit correspond à environ 10 mA.cm⁻² à 0,6 V, ce qui est faible en regard du courant produit par la pile lors d'un fonctionnement normal à 0,6 V en mode H₂/air (environ 1 A.cm⁻²). Cependant, ce court-circuit, surtout s'il n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre, peut être problématique pour la caractérisation plus fine de l'activité du catalyseur en mode H₂/air à haut potentiel ou pour estimer précisément la surface électrochimiquement active ((ECSA) - ElectroChemical active Surface Area). Par ailleurs, comme le montrent la Figure 2.35d et le Tableau 2.13, les valeurs mesurées de la ECSA pour l'échantillon pressé à 50 kN est légèrement plus faible que les valeurs observées dans les autres cas. Cependant, les écarts entre les ECSA pour tous les échantillons sont relativement faibles et n'expliquent pas les différences de courants mesurés en mode H₂/air.

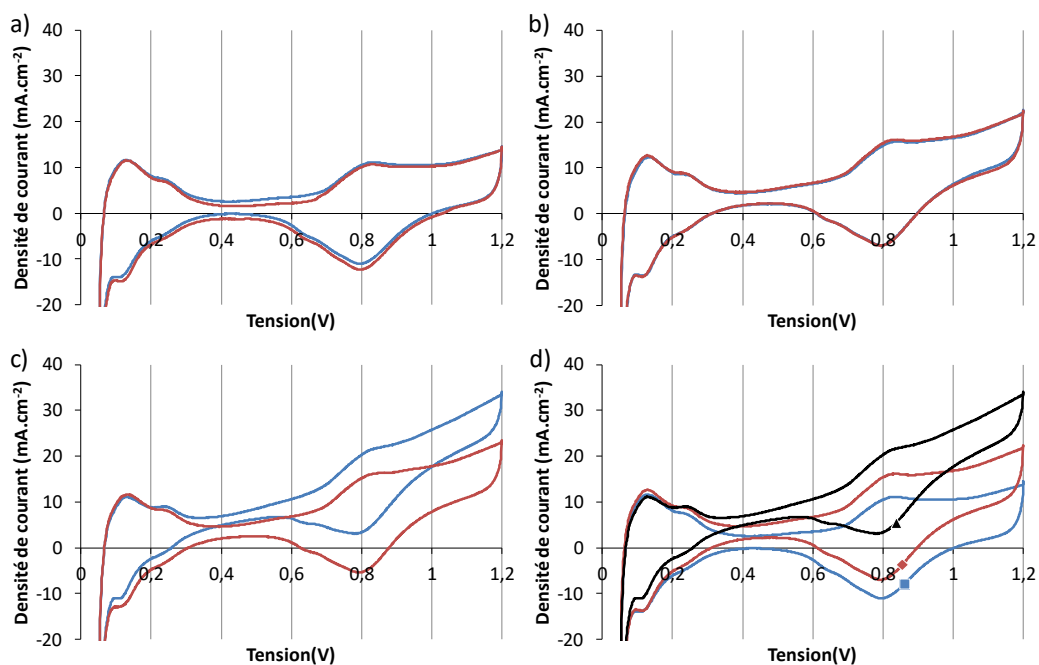


Figure 2.35 : Courbe de voltammétrie cyclique en mode H₂/N₂ pour des assemblages pressés à chaud à différentes forces. (a) 10 kN, (b) 20 kN, (c) 50 kN. Pour (a), (b) et (c), les deux courbes représentent deux piles différentes pressées dans les mêmes conditions. d) Comparaison en fonction de la force appliquée lors du pressage (a), (b) et (c) ; (■) 10 kN, (◆) 20 kN, (▲) 50 kN.

D'après le Tableau 2.13, les valeurs de résistance à haute fréquence à 0,6 V en mode H₂/air mesurées par spectroscopie d'impédance montrent que cette dernière est peu affectée par la force de pressage. La valeur légèrement plus faible à 20 kN pourrait même simplement s'expliquer par une meilleure humidification de la membrane en Nafion® car le courant produit par la pile est plus élevé pour cet échantillon.

Tableau 2.13 : Récapitulatif des caractéristiques moyennes mesurées lors des caractérisations en PEMFC pour les différents éléments pressés à 10 kN, 20 kN et 50 kN.

Courbe U-I en mode H ₂ /air	Voltammétrie cyclique	Impédance
--	-----------------------	-----------

	$I_{0,85\text{ V}}$ (mA.cm ⁻²)	$I_{0,6\text{ V}}$ (mA.cm ⁻²)	$I_{0,35\text{ V}}$ (mA.cm ⁻²)	ESCA (m ² .g ⁻¹)	$R_{\text{court-circuit}}$ (mΩ.cm ²)	R_{HF} (mΩ.cm ²)
10 kN	151	883	1284	91	423	90
20 kN	184	1045	1474	92	108	85
50 kN	119	767	1129	83	68	92
Écart moyens^a	14,9 %	12,0 %	7,5 %	4,2 %	42,0 %^b	2,3 %

^a Écart moyen (E) sur tous les couples d'échantillons pressés avec la même force en utilisant l'équation :

$$E = \text{Moyenne} \left(\left(\frac{|V_{10\text{ kN}}(1) - V_{10\text{ kN}}(2)|}{\frac{V_{10\text{ kN}}(1) + V_{10\text{ kN}}(2)}{2}} \right), \left(\frac{|V_{20\text{ kN}}(1) - V_{20\text{ kN}}(2)|}{\frac{V_{20\text{ kN}}(1) + V_{20\text{ kN}}(2)}{2}} \right), \left(\frac{|V_{50\text{ kN}}(1) - V_{50\text{ kN}}(2)|}{\frac{V_{50\text{ kN}}(1) + V_{50\text{ kN}}(2)}{2}} \right) \right).$$

^b Valeur élevée due à l'écart entre les deux échantillons à 50 kN (Figure 2.35c).

Par ailleurs, la tenue des joints sur la membrane n'est pas bonne à 10 kN : on constate un décollement sur deux ou trois angles, voire un décollement complet après le pressage. La mise en place de l'assemblage dans la cellule n'est donc pas aisée. La tenue des joints est meilleure à 20 kN ; les joints restent en place même si un angle se décolle généralement. A 50 kN, la tenue des joints est parfaite, mais les courts-circuits internes sont plus importants.

2.3.2.3 Conclusions

La principale différence mesurée lors des caractérisations des assemblages pressés à 10, 20 et 50 kN se situe au niveau de la résistance de court-circuit. Elle est divisée par 6 entre 10 et 50 kN. Par ailleurs, cette valeur semble moins reproductible lorsque la force de pressage est élevée. De plus, le courant produit par la pile en mode H₂/air semble être le plus élevé pour 20 kN pour ces assemblages commerciaux, bien que le nombre d'échantillons ne soit pas assez élevé pour confirmer ce résultat avec certitude. Par ailleurs, la tenue des joints est correcte à partir de 20 kN. La valeur de pressage à 20 kN semble être la plus indiquée d'après tous ces résultats.

Cette valeur de 20 kN correspond à une pression moyenne de 2,4 MPa sur l'assemblage de 8 cm × 8 cm. Cependant, la majorité de la force appliquée étant concentrée sur les couches catalytiques et les GDL (5 cm × 5 cm) lors du pressage, elle correspond en réalité à une valeur de 5 à 8 MPa appliquée sur les couches catalytiques. Toutes ces valeurs de pression sont comprises dans l'intervalle, assez large, relevé dans la littérature (0,5 à 10 MPa) [44–46].

2.4 Conclusions

Des dépôts de couches catalytiques ont été effectués par spray robotisé et par enduction afin de déterminer la technique la plus adaptée. A partir des paramètres et du matériel utilisé, le bar-coater est une technique plus rapide d'utilisation pour fabriquer un petit nombre d'échantillons avec des compositions différentes. Il permet également de réaliser des dépôts plus denses et de rugosité plus faible que le spray. Ce dernier permet quant à lui un meilleur contrôle de l'épaisseur déposée et une meilleure reproductibilité des dépôts. Le spray robotisé a été sélectionné comme la technique de dépôt pour la suite de cette thèse.

Des dépôts d'encre composées de rapports Nafion[®]/XC-72R croissants ont ensuite été réalisés. Les mesures de profilométrie montrent que la rugosité du dépôt et sa fraction de vide diminuent lorsque ce rapport augmente. Des dépôts à base de xérogels de carbone de 7 µm de diamètre moyen et de tailles de pores variables ont donné des résultats similaires en termes d'épaisseur et de rugosité. Ces deux types de dépôts ont été réalisés sans difficultés particulières par spray robotisé et seront utilisés dans le Chapitre 4 pour étudier leurs conductivités ionique et électrique.

Des mesures de microscopie 3D complémentaires aux mesures de profilométrie par contact ont également été réalisées afin de comparer ces deux techniques. Les résultats montrent que la pointe du profilomètre surestime l'épaisseur moyenne de l'échantillon jusqu'à 30 % lorsque celui-ci est rugueux.

Au niveau du pressage des assemblages, pour la suite de la thèse, le choix s'est porté sur une valeur de 20 kN pour une surface totale de 8 cm × 8 cm car cette pression constitue un bon compromis entre la tenue des joints et une valeur de résistance de court-circuit correcte. Par ailleurs, elle semble être un optimum pour les performances dans cette étude, bien que ce dernier résultat ne soit pas confirmé avec certitude étant donné le petit nombre d'essais réalisés. La répartition des forces se fait essentiellement sur les GDLs lors du pressage à chaud, ce qui explique le décollement des joints à 10 kN. Lors du serrage en cellule, la force appliquée est plus importante, la répartition des forces se fait sur les GDLs et sur les joints avec des valeurs de pression similaires.

De manière générale, l'étude présentée dans ce chapitre a permis de mettre au point la technique de fabrication des assemblages membrane-électrodes à partir de catalyseurs (Pt/noir de carbone et Pt/xérogels de carbone). Les assemblages obtenus sont suffisamment reproductibles pour réaliser la suite du travail. Globalement, elle a également permis d'établir des standards de fabrication au niveau du laboratoire, qui seront également utilisés dans le cadre d'autres travaux de recherche.

Références

- [1] H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.-H. Cho, C.R. Jung, J.H. Jang, Y.-E. Sung, Performance enhancement of PEMFC through temperature control in catalyst layer fabrication, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 763–767. doi:10.1016/j.electacta.2007.07.046.
- [2] S. Pei Kang, PEM fuel cell catalytic layers and MEAs, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts Catal. Layers. Fondam. Appl.*, 2008: pp. 355–380.
- [3] A. Suzuki, U. Sen, T. Hattori, R. Miura, R. Nagumo, H. Tsuboi, et al., Ionomer content in the catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC): Effects on diffusion and performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 2221–2229. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.11.076.
- [4] S.S. Kocha, Principles of MEA preparation, in: *Handb. Fuel Cells. Fundamentals Technol. Appl.* Vol. 3, 2003: pp. 538–565.
- [5] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading, *J. Power Sources.* 132 (2004) 11–17. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.060.
- [6] S. Jeon, J. Lee, G.M. Rios, H. Kim, S. Lee, E. Cho, et al., Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35

- (2010) 9678–9686. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.044.
- [7] R.R. Passos, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, Studies of the performance of PEM fuel cell cathodes with the catalyst layer directly applied on Nafion membranes, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 5239–5245. doi:10.1016/j.electacta.2006.01.044.
- [8] H. a. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 9–35. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.021.
- [9] B. Millington, S. Du, B.G. Pollet, The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance, *J. Power Sources.* 196 (2011) 9013–9017. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.043.
- [10] A. Orfanidi, P.J. Rheinl, H.A. Gasteiger, N. Schulte, Ink Solvent Dependence of the Ionomer Distribution in the Catalyst Layer of a PEMFC, 165 (2018) 1254–1263. doi:10.1149/2.1251814jes.
- [11] M. Chen, C. Zhao, F. Sun, J. Fan, H. Li, H. Wang, Research progress of catalyst layer and interlayer interface structures in membrane electrode assembly (MEA) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system, *eTransportation.* 5 (2020). doi:10.1016/j.etrans.2020.100075.
- [12] A.M. Chaparro, R. Ben, L. Gubler, G.G. Scherer, L. Daza, Study of membrane electrode assemblies for PEMFC, with cathodes prepared by the electrospray method, *J. Power Sources.* 169 (2007) 77–84. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.01.044.
- [13] T. Huang, H. Shen, T. Jao, F. Weng, A. Su, Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 13872–13879. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.108.
- [14] G. Bender, T.A. Zawodzinski, A.P. Saab, Fabrication of high precision PEFC membrane electrode assemblies, *J. Power Sources.* 124 (2003) 114–117. doi:10.1016/S0378-7753(03)00735-3.
- [15] I. Park, W. Li, A. Manthiram, Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7078–7082. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.05.004.
- [16] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 463–468.
- [17] N. Ramaswamy, W. Gu, J.M. Ziegelbauer, Carbon Support Microstructure Impact on High Current Density Transport Resistances in PEMFC Cathode Carbon Support Microstructure Impact on High Current Density Transport Resistances in PEMFC Cathode, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020). doi:10.1149/1945-7111/ab819c.
- [18] H.B. Lim, E.H. Majlan, A. Tajuddin, Comparison of catalyst-coated membranes and catalyst-coated substrate for PEMFC membrane electrode assembly: A review, *Chinese J. Chem. Eng.* 33 (2021) 1–16. doi:10.1016/j.cjche.2020.07.044.
- [19] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1–7.
- [20] J. Wee, K. Lee, S.H. Kim, Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton

- exchange membrane fuel cell systems, *J. Power Sources*. 165 (2007) 667–677. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.051.
- [21] A.T. Haug, R.E. White, J.W. Weidner, W. Huang, S. Shi, T. Stoner, et al., Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 280–287. doi:10.1149/1.1446082.
- [22] E.J. Taylor, E.B. Anderson, N.R.K. Vilambi, Preparation of High-Platinum-Utilization Gas Diffusion Electrodes for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *Electrochem. Soc. Lett.* 139 (1992) 45–46.
- [23] W. Wang, S. Chen, J. Li, W. Wang, Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 4649–4658. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.027.
- [24] S. Escribano, P. Aldebert, lowcs Electrodes for hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells, *Solid State Ionics*. 77 (1995) 318–323.
- [25] B.M. Koraihy, J.P. Meyers, K.L. Wood, Manufacturing of Direct Methanol Fuel Cell Electrodes by Spraying, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) 1459–1471. doi:10.1149/2.005112jes.
- [26] M. Ahn, Y.-H. Cho, N. Jung, J.W. Lim, Y.S. Kang, Y.-E. Sung, Structural Modification of a Membrane Electrode Assembly via a Spray Coating in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B145. doi:10.1149/2.011202jes.
- [27] B. Millington, V. Whipple, B.G. Pollet, A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique, *J. Power Sources*. 196 (2012) 8500–8508. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.024.
- [28] Y. Guo, F. Pan, W. Chen, Z. Ding, D. Yang, B. Li, et al., The Controllable Design of Catalyst Inks to Enhance PEMFC Performance : A Review, Springer Singapore, 2021. doi:10.1007/s41918-020-00083-2.
- [29] O. Antoine, R. Durand, In Situ Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on Carbon and Inside Nafion, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) 55–58. doi:10.1149/1.1361233.
- [30] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) 19–22. doi:10.1149/1.1630412.
- [31] H. Yu, J.M. Roller, S. Kim, Y. Wang, D. Kwak, R. Maric, One-Step Deposition of Catalyst Layers for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 622–627. doi:10.1149/2.045405jes.
- [32] D. Fofana, S.K. Natarajan, J. Hamelin, P. Benard, Low platinum , high limiting current density of the PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) based on multilayer cathode catalyst approach, *Energy*. 64 (2014) 398–403. doi:10.1016/j.energy.2013.10.021.
- [33] K. Huang, Y. Lai, C. Tsai, Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 156 (2006) 224–231. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.088.
- [34] Y.C. Lai, K.L. Huang, C.H. Tsai, W.J. Lee, Y.L. Chen, Sputtered Pt loadings of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.* 36 (2012) 918–927. doi:10.1002/er.

- [35] Y.-H. Cho, J. Kim, S.J. Yoo, T.-Y. Jeon, M. Ahn, N. Jung, et al., Enhancement of polymer electrolyte membrane fuel cell performance by boiling a membrane electrode assembly in sulfuric acid solution, *J. Power Sources*. 195 (2010) 5952–5956. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.096.
- [36] H.J. Cho, H. Jang, S. Lim, E. Cho, T. Lim, I. Oh, et al., Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 12465–12473. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.113.
- [37] F. Mack, M. Klages, J. Scholta, L. Jörissen, T. Morawietz, R. Hiesgen, et al., Morphology studies on high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes, *J. Power Sources*. 255 (2014) 431–438. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.032.
- [38] M. Prasanna, E.A. Cho, T. Lim, I. Oh, Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 5434–5441. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.068.
- [39] A.F. Routh, Drying of thin colloidal films, *Reports Prog. Phys.* 76 (2013) 1–30. doi:10.1088/0034-4885/76/4/046603.
- [40] S. Malik, L. Smith, J. Sharman, E.M. Holt, S.P. Rigby, Pore Structural Characterization of Fuel Cell Layers Using Integrated, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 10850–10859. doi:10.1021/acs.iecr.6b01617.
- [41] J. Xie, K.L. More, T. a. Zawodzinski, W.H. Smith, Porosimetry of MEAs Made by “Thin Film Decal” Method and Its Effect on Performance of PEFCs, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1841. doi:10.1149/1.1796991.
- [42] Z. Yu, R.N. Carter, Measurements of Effective Oxygen Diffusivity, Pore Size Distribution, and Porosity in PEM Fuel Cell Electrodes Zhiqiang Yu, Robert N. Carter General Motors Corporation, Fuel Cell Activities, Honeoye Falls, NY 14472, USA, *ECS Trans.* 19 (2009) 1–15.
- [43] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, 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, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 4143–4149.
- [44] O. Okur, Ç. İyigün Karadağ, F.G. Boyacı San, E. Okumuş, G. Behmenyar, Optimization of parameters for hot-pressing manufacture of membrane electrode assembly for PEM (polymer electrolyte membrane fuel cells) fuel cell, *Energy*. 57 (2013) 574–580. doi:10.1016/j.energy.2013.05.001.
- [45] A. Therdthianwong, P. Manomayidthikarn, S. Therdthianwong, Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hot-pressing parameters for proton exchange membrane fuel cell, *Energy*. 32 (2007) 2401–2411. doi:10.1016/j.energy.2007.07.005.
- [46] M. Yazdanpour, A. Esmaeilifar, S. Rowshanzamir, Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 11290–11298. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.139.
- [47] A. Suzuki, T. Hattori, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, Porosity and Pt content in the catalyst layer of PEMFC : effects on diffusion and polarization characteristics, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1948–1961.

- [48] S.M. Andersen, R. Dhiman, M.J. Larsen, E. Skou, Importance of electrode hot-pressing conditions for the catalyst performance of proton exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 172–173 (2015) 82–90. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.023.
- [49] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J.J. Martin, D. Yang, J. Qiao, et al., A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 9461–9478. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.017.

3. Conception et montage du banc de caractérisation de pile à combustible de type PEMFC

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de développer un banc de caractérisation de pile à combustible de type PEMFC, depuis la conception jusqu'à la réalisation de l'installation. Pour ce faire, il est nécessaire de définir dans un premier temps les variables opératoires de la pile de même que les caractérisations nécessaires afin d'évaluer les performances de différents éléments constituant une PEMFC. Toutes ces caractéristiques devront être incluses dans l'analyse dès la conception du banc d'essai. Enfin, cette analyse mènera à la sélection des appareillages et au montage du banc d'essai proprement dit.

3.1.1 Etat de l'art

Caractéristiques de fonctionnement d'une PEMFC « classique »

Afin de concevoir et de dimensionner les différents éléments d'un banc de caractérisation PEMFC, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de fonctionnement classiques d'une pile à combustible de type PEM. En particulier, les conditions de fonctionnement peuvent varier fortement en fonction de l'utilisation finale. Par exemple, certaines applications portables utilisent une PEMFC à température ambiante [1–3] car ces systèmes ne peuvent pas atteindre une température de fonctionnement très élevée, contrairement à l'essentiel des applications dont la température usuelle est de 70-80°C. Le type de comburant peut également varier : ainsi, les sous-marins à pile à combustible, par exemple, fonctionnent avec de l'oxygène côté cathodique et non de l'air [4]. Malgré cette diversité, il est cependant possible de déterminer une gamme de fonctionnement « classique » pour des applications en stacks. Le Tableau 3.1 récapitule les caractéristiques de fonctionnement recueillies à partir de dix publications représentatives [5–14] portant sur des caractérisations de stacks de PEMFC à base de cœurs de piles classiques (membrane en Nafion®, couche catalytique à base de platine supporté sur carbone et Nafion®). L'objectif est uniquement d'estimer les valeurs les plus généralement utilisées pour la caractérisation de stacks. Notons que le choix des publications s'est porté sur des études relatives à des stacks ; la raison est que ces études sont généralement réalisées dans des conditions plus proches des conditions d'applications réelles que les études en mono-cellules. Les valeurs hautes et basses correspondent aux valeurs extrêmes trouvées dans la littérature parmi les dix publications sélectionnées, tandis que les valeurs nominales se réfèrent à celles les plus fréquemment rencontrées. Dans certains cas, la valeur la plus extrême a été exclue, car trop fortement éloignée de l'ensemble des autres valeurs. Dans le Tableau 3.1, la stœchiométrie correspond à un ajustement du débit en fonction du courant de la pile. Une stœchiométrie de X correspond à un ajustement du débit de manière à injecter dans la pile X fois la quantité de réactif (H₂ ou O₂) réellement consommée par la réaction.

Tableau 3.1 : Valeurs classiques de fonctionnement de stacks de PEMFC obtenues à partir de dix publications [5–14].

	Valeur basse	Valeur nominale	Valeur haute
Surface géométrique des cellules (cm ²)	100	200	250
Tension par cellule (V)	0,5	0,6	0,6
Densité de courant (A.cm ⁻²)	0,2	0,5	1
Température (°C)	60	70	85
Pression absolue (kPa)	100	150	300
Stœchiométrie air (-)	1,6	2,5	4
Stœchiométrie H ₂ (-)	1,1	2	2,6
Humidité relative air (%)	40	100	100
Humidité relative H ₂ (%)	0	50	100

Bancs commerciaux pour PEMFC de 25 à 50 cm²

Plusieurs entreprises fournissent des bancs de caractérisation pour PEMFC entre 25 et 50 cm² [15–19]. La plupart de ces outils fonctionnent sur le même principe. Les alimentations en gaz pour les lignes anodique et cathodique sont gérées par des débitmètres massiques individuels. Sur chaque ligne fluide, un bulleur dont la température est réglable permet de contrôler l'humidité finale des gaz. Des manchons chauffants permettent ensuite d'acheminer les gaz jusqu'à la cellule à une température contrôlée et d'éviter ainsi la condensation des gaz. La température de la cellule est quant à elle contrôlée par des résistances chauffantes associées à un thermocouple. En sortie de cellule, un filtre permet de récolter l'eau contenue dans les gaz. La régulation de pression, automatique ou manuelle, est réalisée après les filtres et contrôle la pression pour toute la ligne amont. Le courant dans la pile est géré par une charge électronique pouvant réaliser toutes les caractérisations classiques d'électrochimie. Cependant, celle-ci ne permet pas de réaliser des mesures de voltammétries cycliques en mode H₂/N₂, car les charges électroniques ne fournissent pas d'énergie électrique au système. Le Tableau 3.2 reprend les principales performances de trois bancs de caractérisation PEMFC de marques différentes. Mentionnons que plusieurs autres marques fournissent également des bancs de caractérisation similaires comme Fuel Cell Technologies ou Sinsil International [18,19].

Tableau 3.2 : Comparatif de trois bancs de caractérisation PEMFC [15–17] .

	FCT-150S	G20	Evaluator C10-LT
Marque	Biologic	Greenlight Innovation	FuelCon
Dimension de cellules	25 cm ²	- ^a	25-50 cm ²
Contrôle du courant	Charge électronique	Charge électronique	Charge électronique
Intensité max (A)	150	80	100
Tension max (V)	5	50	2,5
Impédance	Oui	Oui (option)	Oui (option)
Débit cathodique (L.min ⁻¹)	5	2,5	5
Débit anodique (L.min ⁻¹)	2	1	1
Pression relative (kPa)	0-500	0-300	0-300
T max bulleurs (°C)	120	90	90
T max gaz (°C)	120	110	130

^a Non communiqué.

3.1.2 Objectifs

L'objectif est d'équiper le laboratoire d'un nouveau banc de pile à combustible PEMFC de 5 cm × 5 cm polyvalent afin de permettre des caractérisations de performances et de vieillissement des différents matériaux composant le cœur d'une PEMFC. Il doit tout d'abord permettre de simuler des

conditions réelles d'utilisation (véhicule électrique ou applications stationnaires, par exemple). Les conditions pouvant varier fortement d'une application à l'autre, ce banc doit donc être très versatile. Il doit également permettre de réaliser des caractérisations classiques de cœur de pile comme des courbes de polarisation, des spectroscopies d'impédance électrochimique, ou des voltammétries cycliques en fonctionnement H_2/N_2 afin d'obtenir des informations plus spécifiques sur les performances et les caractéristiques de chaque pile. Par ailleurs, ce banc de pile à combustible doit être adaptable à la réalisation de mesures moins communes, comme par exemple la tomographie à rayons X qui nécessite un montage-démontage rapide du banc, et/ou des essais de traceurs dans le cœur de pile. Ces derniers consistent à injecter un gaz détectable en entrée de cellule et à mesurer la réponse en sortie de cellule pour ensuite modéliser les écoulements à l'intérieur de la cellule (réacteur). Cela n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse, mais le banc est conçu de manière à ce que ce type d'essai soit possible pour de futures études.

Du fait des contraintes, il est nécessaire que ce banc d'essai soit le plus polyvalent et le plus modulaire possible. Le choix s'est donc porté sur le design et la fabrication d'un banc de caractérisation non commercial et non compact afin de pouvoir réaliser aisément des modifications ultérieures. Au vu des contraintes exposées ci-avant, il sera donc nécessaire de contrôler le débit, la pression, la température et l'humidité des gaz entrant à l'anode et à la cathode de la pile car toutes ces variables ont une influence sur les performances électrochimiques du cœur de pile. La température de la pile ainsi que le courant et la tension de la pile doivent également être contrôlables. Tous ces paramètres ainsi que les contraintes en termes de design et de fabrication qui en découlent seront intégrés en tenant compte des valeurs communes de fonctionnement d'une PEMFC.

3.2 Banc de caractérisation pour PEMFC

3.2.1 Cahier des charges

Type de pile à caractériser

Le premier choix à réaliser porte sur le type et la dimension des piles à caractériser. Le choix s'est porté sur la caractérisation de cœur de pile de 5 cm × 5 cm pour des PEMFCs standard. Cette dimension est plus petite que les dimensions usuelles des applications véhicules électriques, voire même dans les stacks en général. Elle a été sélectionnée car (i) elle est relativement classique pour caractériser les matériaux d'un cœur de pile et (ii) elle nécessite une plus petite quantité de matériaux. L'installation finale sera de dimensions plus modestes mais permettra une gestion plus aisée des températures dans la cellule. Par ailleurs, le laboratoire possède déjà un banc de caractérisation PEMFC adapté pour des piles en 5 cm × 5 cm, moins perfectionné cependant que le montage envisagé ici. Il est donc également intéressant de conserver la même géométrie afin de standardiser la fabrication des assemblages ou de comparer les résultats.

Température du cœur de pile

Les températures de fonctionnement standard des stacks PEMFC sont généralement comprises entre 65°C et 85°C (Tableau 3.1). La raison provient essentiellement de la difficulté à conserver l'humidification de la pile et de la dégradation accélérée de la couche catalytique et de la membrane en Nafion® à plus haute température [20]. Cependant, certaines applications fonctionnent

également à température ambiante [1–3]. Le banc doit donc permettre la caractérisation des PEMFC entre la température ambiante et 85°C, mais l’humidification des gaz doit être dimensionnée pour des applications aux alentours de 70°C.

Alimentation en gaz de la pile

La ligne de gaz cathodique doit pouvoir être alimentée par de l’air, de l’oxygène ou de l’azote. En effet, l’air permet les caractérisations standards, l’oxygène permet de caractériser la pile en s’affranchissant des limitations diffusionnelles rencontrées dans le cas de l’air, et l’azote permet de réaliser des mesures spécifiques de voltammétrie cyclique en mode H₂ à l’anode et N₂ à la cathode (principe en Annexe A.1.7). La ligne de gaz anodique doit pouvoir être alimentée par de l’hydrogène (combustible) mais également permettre une purge par un gaz inerte à des fins de sécurité. Les débits maximaux des gaz doivent permettre le fonctionnement d'une pile de 5 cm × 5 cm présentant des performances élevées, à son courant maximum (2,5 A.cm⁻²) et avec une stœchiométrie élevée : 4 pour l’air et 2,6 pour l’hydrogène (Tableau 3.1). Afin de satisfaire à ces critères, des valeurs maximales de débits doivent être de 4100 mL.min⁻¹_{STP} pour l’air et 1130 mL.min⁻¹_{STP} pour l’hydrogène. Dans le cas des faibles densités de courant, des débits fixes sont généralement imposés. Les détendeurs ainsi que les composants des lignes de gaz doivent être adaptés de sorte à couvrir une gamme de pression absolue de 100 kPa jusqu'à 300 kPa (Tableau 3.1).

Contrôle de l'humidité et de la température des gaz

L'humidité et la température des gaz doivent être contrôlées avant l'entrée dans la cellule pour éviter l'assèchement du Nafion® ou l'accumulation d'eau dans la cellule. Plusieurs méthodes sont classiquement utilisées pour humidifier les gaz.

La méthode utilisée dans les anciens bancs de caractérisation du laboratoire consiste à placer la cellule et deux bulleurs (un pour chaque ligne fluide) dans une enceinte thermostatée. Le gaz sortant d'un bulleur est en théorie à 100% d'humidité relative à la température du système, imposée par l’enceinte. La ligne anodique est divisée en deux avant le bulleur. Ainsi, celle passant par le bulleur atteint une humidité relative de 100%, alors que la seconde ne contient que le gaz sec. Le débitmètre présent sur chacune de ces deux sous-lignes permet de contrôler le débit total ainsi que le taux d’humidité du gaz issu du mélange de celles-ci. Le même principe est utilisé pour la ligne cathodique. Cette méthode fonctionne efficacement mais ne sera pas mise en œuvre ici, car ce nouveau banc de caractérisation doit être adaptable à des mesures de tomographie, ce qui est incompatible avec la présence d’une enceinte thermostatée métallique autour de la cellule.

Une seconde méthode généralement utilisée dans les bancs de caractérisation commerciaux consiste à placer un bulleur thermostaté sur la ligne anodique et cathodique. En modifiant la température du bulleur et en connaissant la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température, il est possible de contrôler la teneur eau du gaz entrant dans la cellule. La pression de saturation de l’eau est obtenue par l’équation d’Antoine (Equation 3.1) [21] :

$$\log_{10} \frac{P_{sat}}{100} = 4,6543 - \frac{1435,264}{T - 64,848} \quad (3.1)$$

où P_{sat} correspond à la pression de vapeur de l'eau en kPa et T la température en K. Par exemple, pour une température de cellule de 70°C, en imposant une température de bulleur à 54,8°C, l'humidité relative en entrée de la cellule sera de 50%. La température de la ligne entre les bulleurs et l'entrée de la pile est ensuite contrôlée pour éviter la condensation des gaz. L'inconvénient de cette méthode est le temps de latence lors de la modification de consigne pour la température du bulleur.

Le système d'humidification sélectionné sera finalement composé d'un débitmètre liquide pour chaque ligne ; ce débitmètre permet d'ajuster précisément le débit d'eau nécessaire pour atteindre le pourcentage d'humidité relative désiré. Le mélange eau/gaz est ensuite réalisé dans un CEM (Controlled Evaporator and Mixing), appareillage qui a pour fonction d'évaporer l'eau dans la ligne de gaz. Cette méthode permet un ajustement rapide de l'humidité. Cependant, le flux d'eau nécessaire varie très fortement en fonction des conditions expérimentales (température de la cellule, débit de gaz, pourcentage d'humidité relative à atteindre et pression de la ligne). Sachant que le débitmètre liquide ne peut être adapté à toutes les conditions possibles, priorité sera donnée à un modèle en adéquation avec les conditions nominales (Tableau 3.1). La température des lignes d'alimentation comprises entre les CEM et la cellule devront également être maîtrisées afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau avant l'entrée du gaz humide dans la pile.

Contrôle de la tension et du courant

Le banc de caractérisation doit permettre de réaliser toutes les caractérisations électrochimiques classiques (chronoampérométrie, voltammétries, impédance électrochimiques, etc.). Les tensions atteignables pour un élément unique sont comprises entre 0 et 1,2 V. Les densités de courant à mesurer sont comprises entre 0,5 mA.cm⁻² (pour les voltammétries cycliques en mode H₂/N₂) et 2,5 A.cm⁻² (pour les courbes de polarisation sous oxygène). Ceci correspond à des courants compris entre 5 mA et 60 A.

Caractérisations de longues durées

Le banc de caractérisation doit permettre des caractérisations simulant une utilisation réelle durant 200 h sans nécessiter d'étapes de maintenance, ou d'action d'un opérateur. Bien qu'inférieure aux applications classiques d'environ 5000 h pour les véhicules électriques par exemple [22], cette durée permet d'obtenir une première idée de la durabilité de certains composants lorsque des conditions de vieillissement accéléré sont mises en place.

Modularité du banc de caractérisation

Finalement, le banc de caractérisation doit être modulable de manière à être évolutif et permettre des mesures plus spécifiques. En effet, il doit par exemple être adaptable pour des mesures de tomographie aux rayons X. De telles mesures imposent par exemple un contrôle complet de la pile à distance. Contrairement à un banc de caractérisation commercial, tous les éléments ne seront pas intégrés dans un volume compact, mais seront répartis sur une plaque en aluminium et un châssis afin de permettre son déplacement éventuel et des modifications ultérieures plus aisées.

3.2.2 Description de l'installation

Alimentation en gaz de la pile

Le banc de caractérisation est composé de quatre lignes de gaz : air, azote, oxygène et hydrogène. Les lignes d'air et d'oxygène permettent d'alimenter la cathode de la pile. La ligne d'hydrogène est quant à elle reliée à l'anode de la pile. La ligne d'azote peut alimenter les deux côtés de la pile à combustible (côté cathodique : mesures H_2/N_2 ; côté anodique : purges). Le début de chaque ligne est basé sur le même principe (Figure 3.1 et 3.2a). Les différentes lignes de gaz commencent en face arrière (Figure 3.1) du banc de caractérisation par la bouteille de gaz comprimé B50 à 20 MPa associée à un détendeur permettant d'imposer une pression de 950 kPa relatif. Les différents éléments numérotés sur les Figures 3.2a et 3.2b sont détaillés ci-après. Un tube en acier achemine ensuite le gaz vers la face avant au niveau de la vanne pneumatique correspondante **(1)**.



Figure 3.1 : Face arrière du banc de caractérisation PEMFC, composée des bouteilles de gaz et des détendeurs. De gauche à droite : oxygène, air, azote et hydrogène.

Chaque ligne possède deux vannes pneumatiques indépendantes **(1)** et **(6)** placées avant et après le détendeur de précision. Celles-ci sont contrôlées par des électrovannes alimentées par le réseau d'air comprimé de 800 kPa relatif du laboratoire **(10)**. Pour des raisons de sécurité, les électrovannes et les vannes pneumatiques sont en position normalement fermées. En cas de coupure de courant ou de la pression d'air du réseau, l'alimentation en gaz de la pile est donc coupée. Les capteurs de pression **(2)** sont placés juste avant le détendeur de précision.

Les clapets anti-retour **(3)** permettent d'éviter un retour de gaz en cas de surpression provenant de l'aval de l'installation.

Le détendeur **(4)** permet de régler précisément la pression entrant dans les débitmètres à 500 kPa relatif.

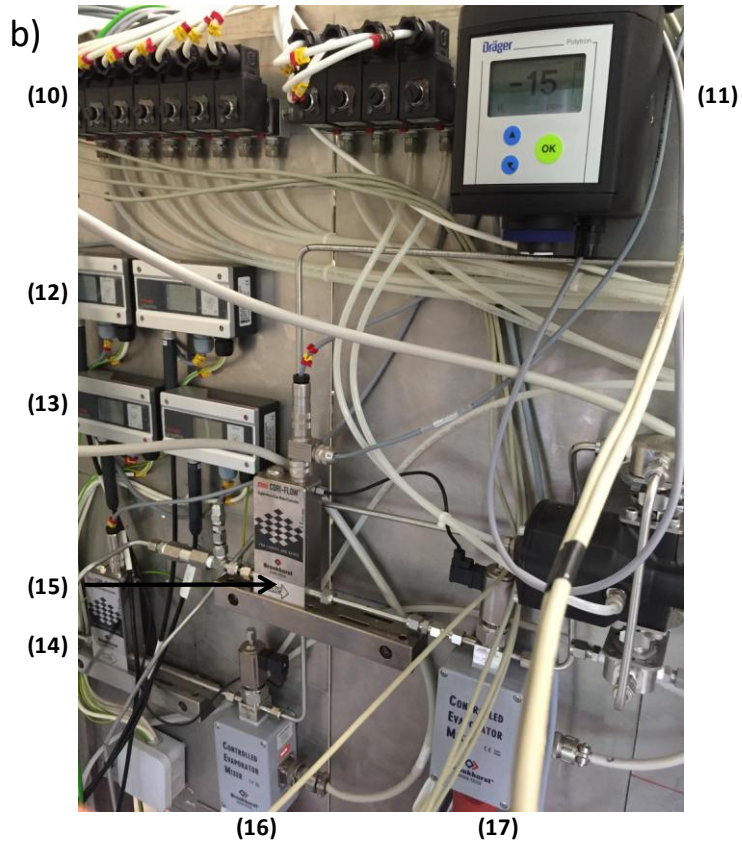
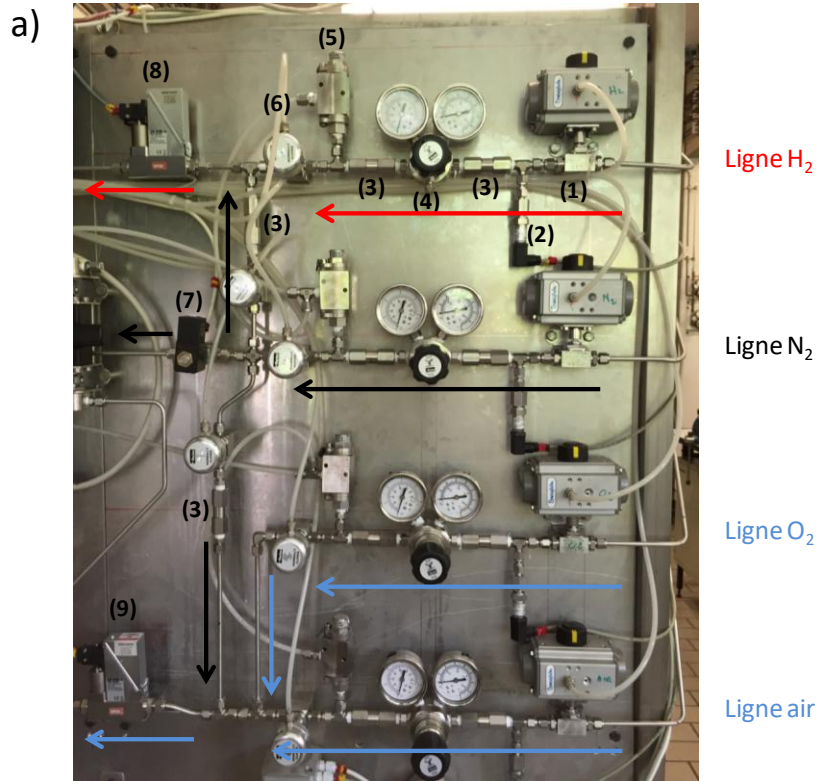
Les soupapes de sécurité **(5)** de chaque ligne sont réglées pour s'ouvrir si la pression atteint 1,03 MPa relatif. Dans ce cas, les gaz seront acheminés vers des lignes d'évacuation menant à l'extérieur du

bâtiment. Une ligne d'évacuation est réservée pour l'hydrogène et l'azote, alors que la seconde est dédiée à l'oxygène et l'air.

La ligne d'hydrogène alimente uniquement le débitmètre anodique de gamme $50-1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ **(8)**. Les lignes d'air et d'oxygène alimentent le débitmètre cathodique de gamme $150-5000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ **(9)**. La ligne d'azote peut alimenter le débitmètre anodique, le débitmètre cathodique et une troisième conduite permettant de pressuriser un réservoir d'eau de 2,2 L **(20)** servant à humidifier les gaz. L'alimentation en azote de cette ligne est contrôlée par l'électrovanne **(7)**.

En aval des débitmètres, l'humidification des gaz est réalisée par des débitmètres liquides **(14)** et **(15)** associés à des CEM (Controlled Evaporator and Mixing) **(16)** et **(17)**.

Sur cette même partie du banc se trouvent, en outre, les contrôleurs des capteurs d'humidité de la cellule **(12)** et **(13)** ainsi qu'un détecteur d'hydrogène **(11)** déclenchant une alarme dès qu'un seuil de 50 ppm est dépassé.



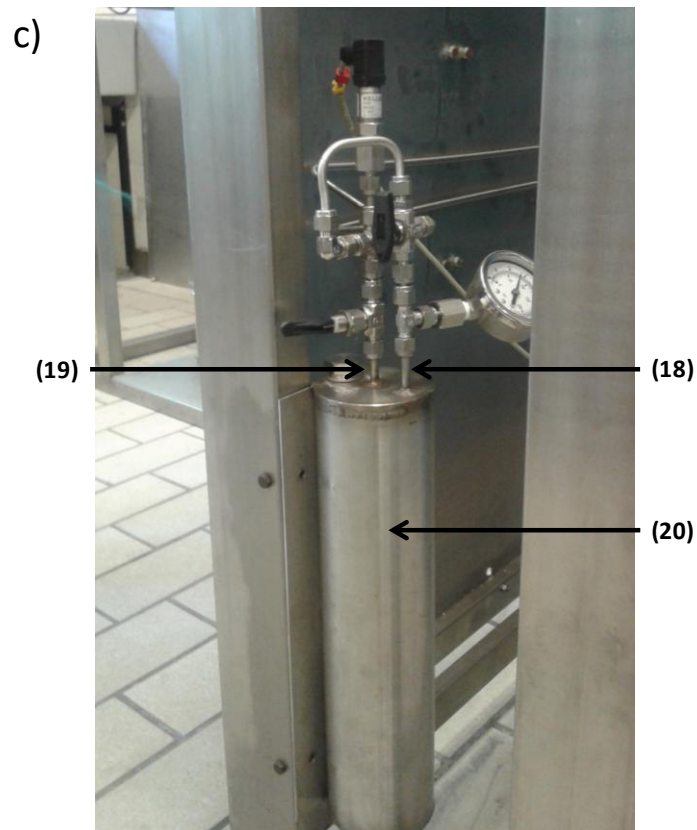


Figure 3.2 : Face avant du banc de caractérisation PEMFC. (a) Partie de droite, (b) partie de gauche, (c) réservoir d'eau.

Tableau 3.3 : Numérotation et description de la face avant du banc de caractérisation PEMFC.

Numéro	Description
1	Vanne pneumatique normalement fermée
2	Capteur de pression 0-6 MPa
3	Clapet anti-retour
4	Détendeur
5	Soupape de sécurité (1,03 MPa relatif)
6	Vanne pneumatique
7	Electrovanne contrôlant la pressurisation du réservoir d'eau
8	Débitmètre H ₂ 0-1000 mL.min ⁻¹ _{STP}
9	Débitmètre air 0-5000 mL _{STP} .min ⁻¹ _{STP}
10	Electrovannes contrôlant les vannes pneumatiques
11	Détecteur d'hydrogène (alarme à 50 ppm)
12	Contrôleurs des capteurs d'humidité de la cellule

13	Contrôleurs des capteurs d'humidité de la cellule
14	Débitmètre liquide (ligne anodique)
15	Débitmètre liquide (ligne cathodique)
16	CEM (Controlled Evaporator and Mixing) anode
17	CEM (Controlled Evaporator and Mixing) cathode
18	Entrée (azote, 5 bar)
19	Sortie (eau milli-Q)
20	Réservoir d'eau milli-Q (2,2 L)

Contrôle de l'humidité

L'humidité relative d'un gaz correspond au rapport entre la pression partielle d'eau contenue dans le gaz et la pression de vapeur saturante de l'eau à cette même température. Le débit d'eau nécessaire à l'humidification des gaz dépend donc de quatre variables : (i) le pourcentage d'humidité relative voulu, (ii) le débit du gaz, (iii) la température du gaz et (iv) la pression totale. Le calcul permettant de relier le débit d'eau aux variables opératoires est détaillé par les Equations 3.1 à 3.10 ci-dessous.

En appliquant la loi des gaz parfaits au gaz humide en sortie de la chambre de mélange (CEM), les Equations 3.2 et 3.3 sont obtenues :

$$P_{gaz}V_{tot} = n_{gaz}RT \quad (3.2)$$

$$P_{eau}V_{tot} = n_{eau}RT \quad (3.3)$$

$$\rightarrow \frac{P_{gaz}}{P_{eau}} = \frac{n_{gaz}}{n_{eau}} \quad (3.4)$$

Soit Q_{gaz} et Q_{eau} respectivement les débits molaires de gaz sec et d'eau. Alors :

$$\frac{P_{gaz}}{P_{eau}} = \frac{Q_{gaz}}{Q_{eau}} \quad (3.5)$$

Soit φ , le taux d'humidité relative du gaz. Alors :

$$P_{eau} = \frac{\varphi}{100} P_{sat} \quad (3.6)$$

et

$$P_{tot} = P_{gaz} + P_{eau} \quad (3.7)$$

Donc,

$$P_{gaz} = P_{tot} - \frac{\varphi}{100} P_{sat} \quad (3.8)$$

En injectant (6) et (8) dans (5), on obtient :

$$\frac{P_{tot} - \frac{\varphi}{100} P_{sat}}{\frac{\varphi}{100} P_{sat}} = \frac{Q_{gaz}}{Q_{eau}} \quad (3.9)$$

$$\rightarrow Q_{eau} = Q_{gaz} \frac{\frac{\varphi}{100} P_{sat}}{P_{tot} - \frac{\varphi}{100} P_{sat}} \quad (3.10)$$

Si Q_{eau} est exprimé en $g \cdot h^{-1}$, Q_{gaz} en $mL \cdot min^{-1}_{STP}$, φ en %, P_{sat} et P_{tot} en kPa, alors :

$$\rightarrow Q_{eau} = 4,82 \times 10^{-2} Q_{gaz} \frac{\frac{\varphi}{100} P_{sat}}{P_{tot} - \frac{\varphi}{100} P_{sat}} \quad (3.11)$$

P_{sat} est calculé en utilisant l'équation empirique de type Antoine (Equation 3.1).

La gamme des débitmètres liquides a été choisie pour satisfaire au mieux aux conditions expérimentales les plus classiques pour un assemblage 5 cm × 5 cm standard (Tableau 3.1). Cependant, la principale limitation de ce système d'humidification réside dans le fait que certaines conditions extrêmes ne pourront pas être atteintes, et ce à cause de la limitation des gammes couvertes par les débitmètres mis en œuvre. L'utilisation de deux débitmètres de gammes différentes par ligne pourrait pallier cet inconvénient ; une modification du banc en ce sens reste possible en cas de nécessité.

La gamme sélectionnée pour le débitmètre liquide est de 0,2 - 10 $g \cdot h^{-1}$ pour le côté anodique et de 0,6-30 $g \cdot h^{-1}$ pour le côté cathodique. En effet, comme décrit dans l'Equation 3.10, le débit d'eau nécessaire dépend du pourcentage d'humidité du gaz, du débit de celui-ci, de la température et de la pression totale. En fixant ces quatre variables aux valeurs extrêmes telles que définies dans le Tableau 3.1, les débits d'eau minimum et maximum obtenus à la cathode sont respectivement de 0,2 $g \cdot h^{-1}$ et de 110 $g \cdot h^{-1}$. La gamme sélectionnée de 0,6 - 30 $g \cdot h^{-1}$ est donc adéquate sans pour autant pouvoir satisfaire les valeurs les plus extrêmes (facteur trois pour chaque borne). Cependant, chaque valeur extrême du Tableau 3.1 ne correspond pas à la même publication ; les débits minimum et maximum calculés sont donc surestimés. Dans le cas de l'anode, les valeurs extrêmes des quatre variables expérimentales entraînent des débits d'eau extrêmes de 0,08 $g \cdot h^{-1}$ et 30 $g \cdot h^{-1}$. La gamme de 0,2 - 10 $g \cdot h^{-1}$ est donc également adéquate pour la plupart des conditions de fonctionnement des piles à caractériser.

Les Figures 3.3 et 3.4 permettent d'estimer l'influence de la température, du débit de gaz et de la pression totale sur les taux d'humidité relative atteignables avec les débitmètres sélectionnés. Ces figures sont construites à partir des Equations 3.1 et 3.11 reliant le débit d'eau, le débit de gaz, l'humidité relative, la pression totale et la température des gaz. Dans chaque cas, deux variables

parmi le débit de gaz, la pression totale et la température sont conservées constantes aux valeurs nominales du Tableau 3.1 tandis que la troisième est étudiée. Par exemple, dans la Figure 3.3a, la courbe rouge correspond à l'humidité maximum possible lorsque le débitmètre d'eau est à sa valeur maximale en fonction du débit d'air (variable étudiée). La courbe bleue correspond à l'humidité minimum possible lorsque le débitmètre d'eau est à sa valeur minimale. Les zones grises correspondent aux valeurs accessibles expérimentalement étant donné les différentes caractéristiques du banc de caractérisation. En effet, les limitations proviennent du débitmètre d'eau (courbes bleues et rouges) mais également des valeurs minimales et maximales du débitmètre d'air, respectivement 150 et 5000 mL.min⁻¹_{STP}.

Pour le côté cathodique, les valeurs nominales déterminées à partir du Tableau 3.1 sont : 519 mL.min⁻¹_{STP}, 70°C et 150 kPa (pression absolue). Les taux d'humidité atteignables sont compris entre 20 % et 100 % autour des valeurs nominales de chaque variable. Cependant, les plages d'humidité atteignables peuvent diminuer fortement si plusieurs variables sont fixées à des valeurs qui s'écartent fortement des valeurs nominales.

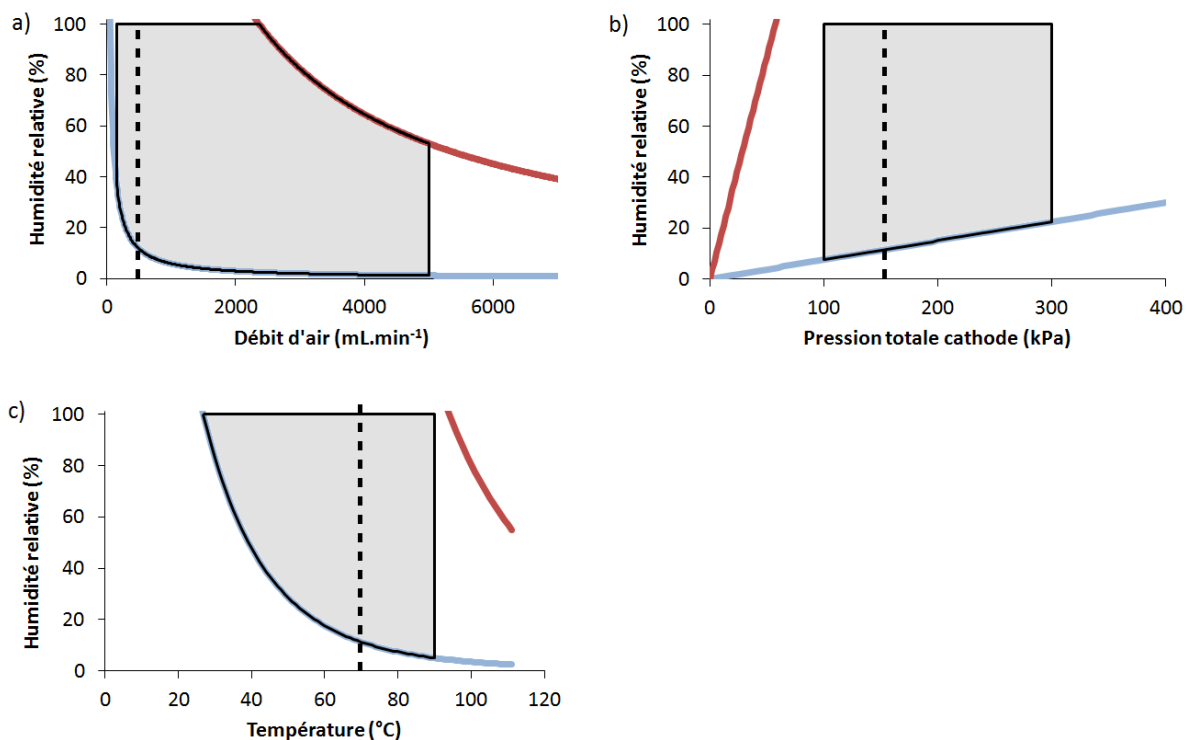


Figure 3.3 : Influence (a) du débit d'air, (b) de la pression totale et (c) de la température sur l'humidité relative atteignable côté cathodique avec le débitmètre sélectionné en conservant les autres variables à leurs valeurs nominales. (—) Débit d'eau minimum (0,6 g.h⁻¹), (—) débit d'eau maximum (30 g.h⁻¹), (---) valeur nominale de la variable étudiée, (—) limites de la zone accessible expérimentalement (zone en gris).

Pour le côté anodique, les valeurs nominales déterminées à partir du Tableau 3.1 sont : 174 mL.min⁻¹_{STP}, 70°C et 150 kPa (pression absolue). Les plages d'humidité atteignables sont très similaires au cas précédent, surtout en ce qui concerne l'influence de la pression totale et de la température. Les conclusions sont donc identiques au cas précédent.

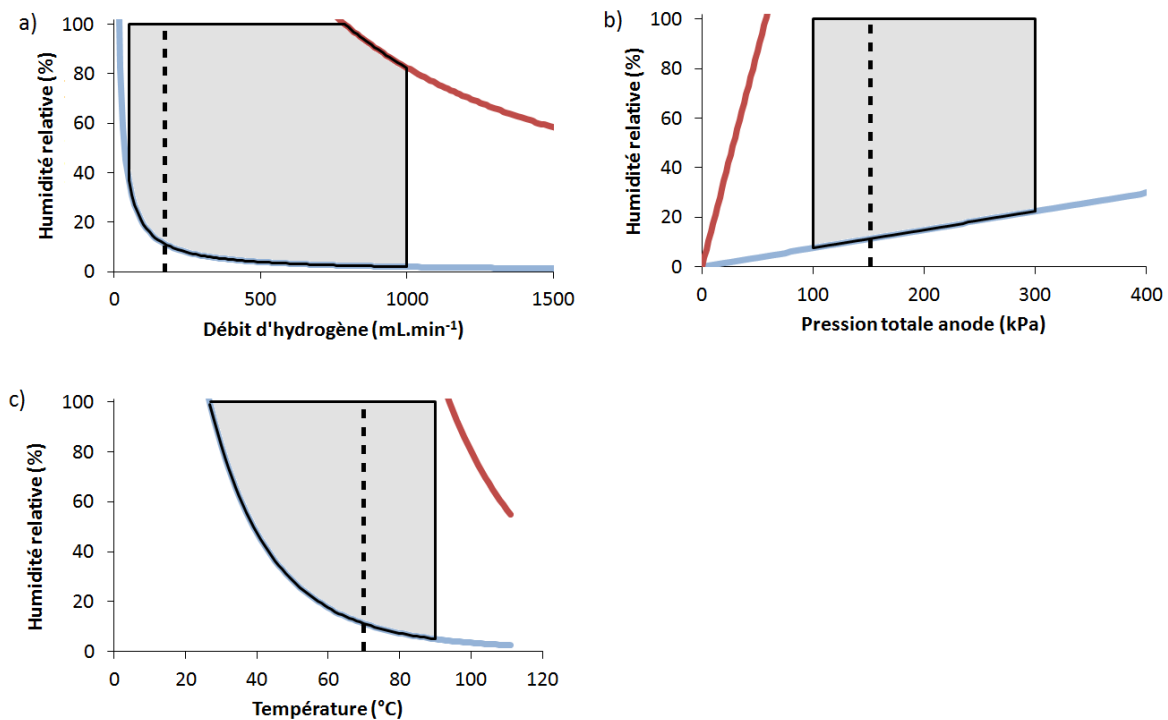


Figure 3.4 : Influence (a) du débit d'hydrogène, (b) de la pression totale et (c) de la température sur l'humidité relative atteignable côté anodique avec le débitmètre sélectionné en conservant les autres variables à leurs valeurs nominales. (—) Débit d'eau minimum (0,2 g.h⁻¹), (—) débit d'eau maximum (10 g.h⁻¹), (---) valeur nominale de la variable étudiée, (—) limites de la zone accessible expérimentalement (zone en gris).

Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est une cellule commerciale provenant de la société Paxitech (Figure 3.5a). Elle est composée d'un empilement de plusieurs éléments ayant chacun une fonction différente (Figure 3.5b). L'assemblage électrode/membrane/électrode complet à caractériser est placé au centre de la cellule, entre deux plaques bipolaires en graphite usiné. Les fonctions de ces dernières sont (i) de répartir les gaz sur toute la surface de l'assemblage par l'intermédiaire des canaux gravés dans la masse et (ii) de conduire le courant entre l'assemblage membrane-électrodes et les collecteurs de courant. Le terme bipolaire est cependant parfaitement approprié uniquement le cas de stacks. En effet, dans les stacks, chaque plaque bipolaire est gravée (ou formée, dans le cas de plaques métalliques) de chaque côté afin de permettre l'alimentation en hydrogène d'un assemblage électrode/membrane/électrode et l'alimentation en air d'un second assemblage. Sur les plaques en graphite de la cellule Paxitech sont ensuite posés des collecteurs de courant en cuivre recouverts d'or, des isolants en polycarbonate, et finalement des brides en aluminium comportant chacune une connexion d'entrée et de sortie de gaz. Ces brides permettent ensuite de serrer l'ensemble de l'empilement de manière homogène, *via* huit vis de serrage, afin d'éviter les fuites de gaz tout en assurant de bons contacts électriques entre les éléments.

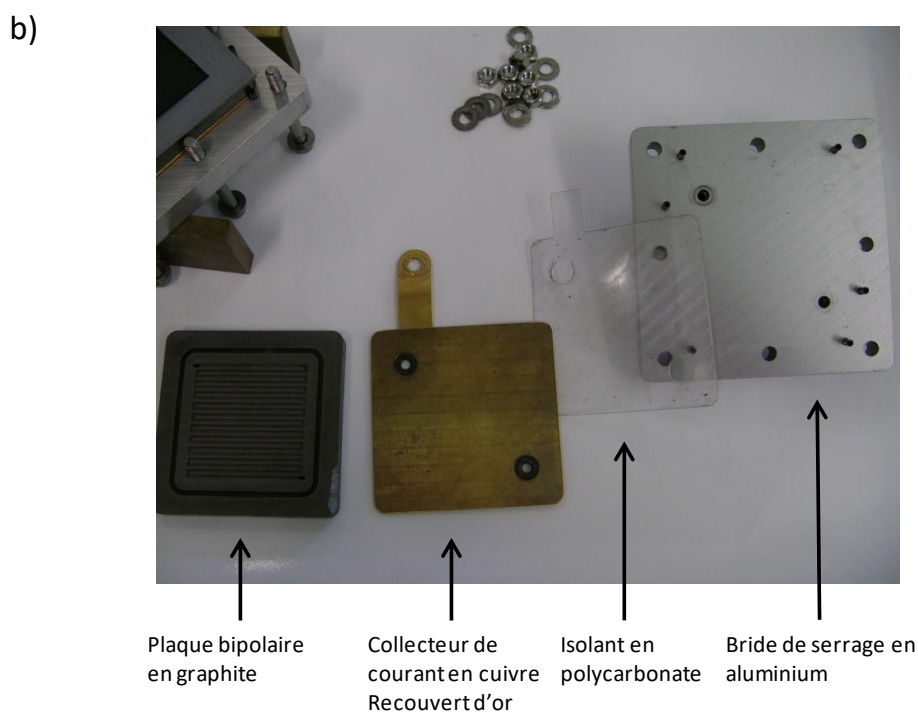
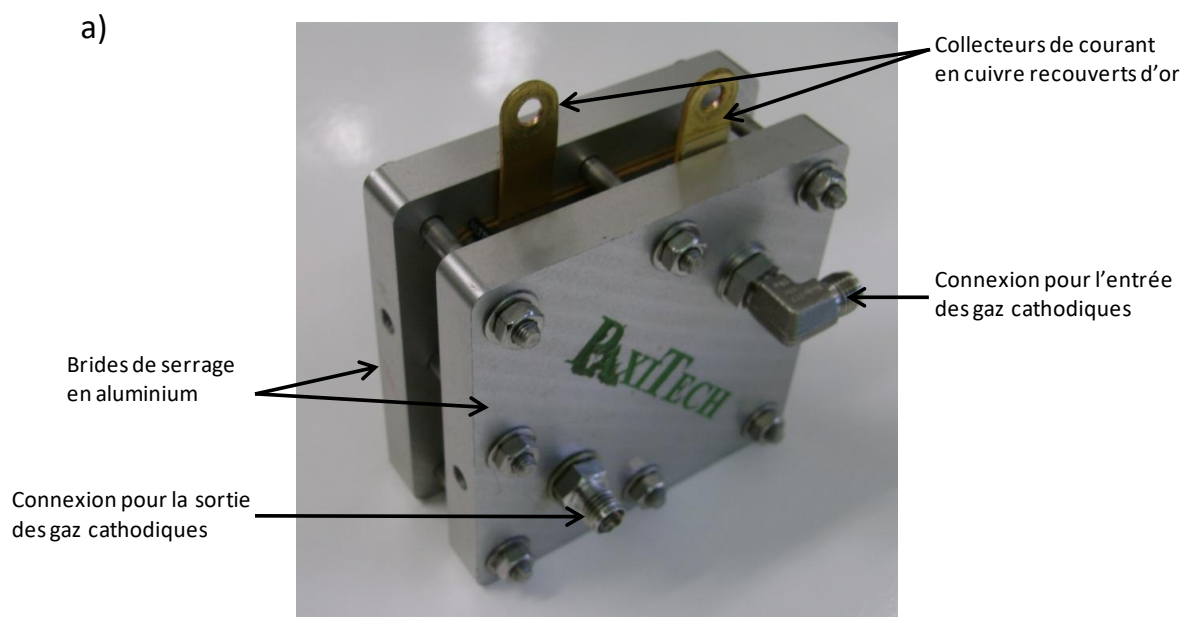


Figure 3.5 : Cellule pour pile à combustible 5 cm \times 5 cm. (a) Cellule complète et (b) détail des éléments.

Instrumentation de la cellule électrochimique

Les gaz chauffés et humides sortant des CEMs sont ensuite directement acheminés à des capteurs d'humidité et de température, par l'intermédiaire de tubes en PTFE dont la température est régulée par des rubans chauffants et des gaines isolantes associées à un thermocouple (Figure 3.6). La température dans ces gaines peut être régulée entre la température ambiante et 100 °C.

En effet, un capteur d'humidité et de température (Figure 3.6a) est présent à chaque entrée et sortie de la cellule électrochimique. La température des gaz dans les capteurs est contrôlée par des rubans chauffants eux-mêmes régulés par les capteurs de température. Un capteur de pression est également présent à chaque entrée et sortie de la cellule électrochimique (Figure 3.6a).

Le contrôle de température de la cellule électrochimique est réalisé par l'intermédiaire de deux résistances chauffantes insérées dans les brides en aluminium de la cellule et associées à un thermocouple inséré dans une des deux plaques bipolaires (Figure 3.6b). Une prise de terre de sécurité est placée sur une des vis serrant les brides pour éviter tout choc électrique en cas de défaillance d'une résistance chauffante. La température peut être contrôlée entre la température ambiante et 90°C. Cependant, en fonctionnement normal, la pile produit de la chaleur, ce qui entraîne une température de fonctionnement minimale supérieure à la température ambiante ; cette température minimale est essentiellement fonction du courant délivré et de la tension de la pile.

Le contrôle du courant et de la tension est réalisé à l'aide d'un potentiostat Biologic HCP-803. Ce dernier permet de réaliser toutes les caractérisations standards en électrochimie (chronoampérométries, voltammétries cycliques, impédances électrochimiques, *etc.*) entre -3 V et +3 V et jusqu'à 80 A. Ces bornes n'entraînent pas de limitation pour des assemblages commerciaux car ces derniers atteignent rarement des intensités supérieures à 60 A en 25 cm², même en fin de courbe de polarisation. Les prises de courant sont fixées par des boulons aux collecteurs de courant en cuivre recouverts d'or pour limiter les résistances de contact. Les prises de tension sont insérées dans les plaques bipolaires en graphite pour obtenir la valeur de tension la plus proche possible de celle de l'assemblage.

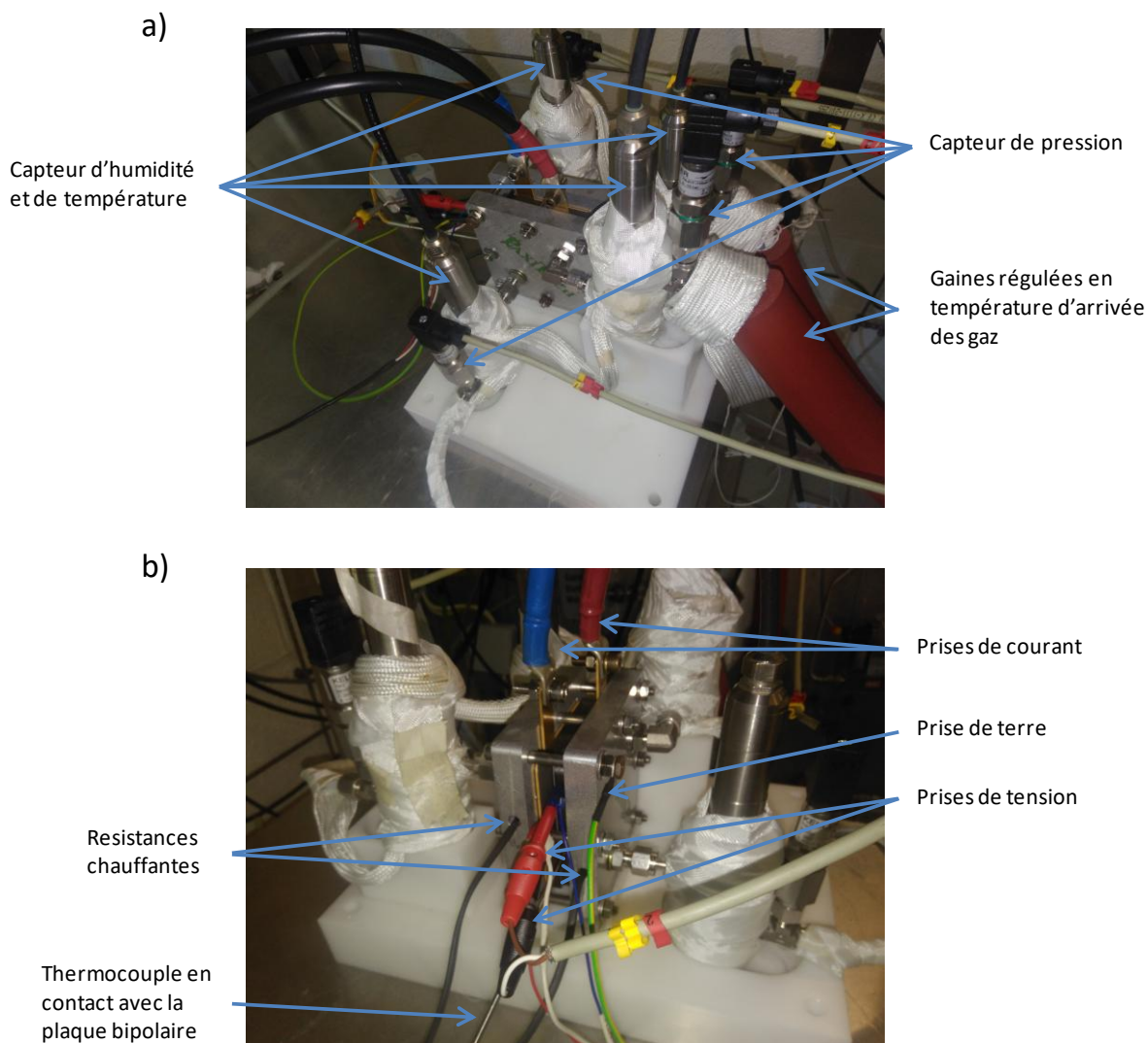


Figure 3.6 : Photos de la cellule instrumentée. (a) Vue de dessus, (b) vue de face.

Contrôle de la pression dans la pile

En aval de la cellule, la température n'est pas contrôlée, ce qui entraîne un refroidissement et une condensation des gaz. Dans chacune des deux lignes, l'eau est récoltée par l'intermédiaire d'un filtre à air associé à un réservoir en acier inoxydable de 2,5 L. Les pressions dans les deux lignes sont ensuite contrôlées par des régulateurs de pression amont associés à des convertisseurs IP (intensité/pression) de 0 à 600 kPa. Ces derniers sont alimentés par le réseau d'air comprimé du laboratoire (700-800 kPa) et commandés par l'ordinateur. Ces convertisseurs servent à établir, à partir du réseau d'air comprimé, une pression de référence contrôlable. Le régulateur de pression amont utilise cette pression comme référence ; cependant, ce flux d'air n'entre pas en contact avec les lignes de gaz anodique ou cathodique. Tant que la pression de la ligne anodique ou cathodique est inférieure à cette pression de référence, l'évacuation des gaz est bloquée par le régulateur. Lorsque la pression atteint la pression de référence, l'évacuation des gaz est régulée de manière à conserver une pression égale à la pression de référence. L'évacuation des gaz cathodiques et anodiques est effectuée par l'intermédiaire de lignes séparées aboutissant à l'extérieur du bâtiment. Chaque élément du banc de caractérisation a été éprouvé à une pression relative de 300 kPa. Les

valeurs de pression sont contrôlées en permanence par les quatre capteurs de pression placés à chaque entrée et sortie de la cellule.



Figure 3.7 : Photos des éléments permettant le contrôle de la pression dans les lignes anodique et cathodique de la pile.

Schéma pneumatique de l'installation

La Figure 3.8 montre le schéma pneumatique du banc d'essai, et permet d'en résumer les différentes parties. Chaque élément numéroté de la Figure 3.8 est décrit dans le Tableau 3.4. Globalement, le banc d'essai est composé de quatre lignes de gaz. La ligne d'azote peut alimenter le côté anodique et cathodique de la pile. Les lignes d'air et d'oxygène permettent d'alimenter le côté cathodique et la ligne hydrogène n'alimente que le côté anodique. L'humidification des gaz se fait par l'intermédiaire d'un réservoir pressuré sous azote permettant d'alimenter les débitmètres liquides. Les CEMs (Controlled Evaporator and Mixing) permettent ensuite l'évaporation de l'eau provenant des débitmètres liquides. Les gaz humidifiés entrent ensuite dans la pile, puis ressortent avec un taux d'humidité plus élevé et de l'eau liquide dans certains cas. A leur sortie de la pile, les gaz se refroidissent (les tuyaux n'étant pas chauffés), ce qui entraîne la condensation de l'eau. Cette eau est ensuite récupérée par des réservoirs. La pression de chacune des deux lignes est régulée en aval de la pile par des régulateurs de pression amont.

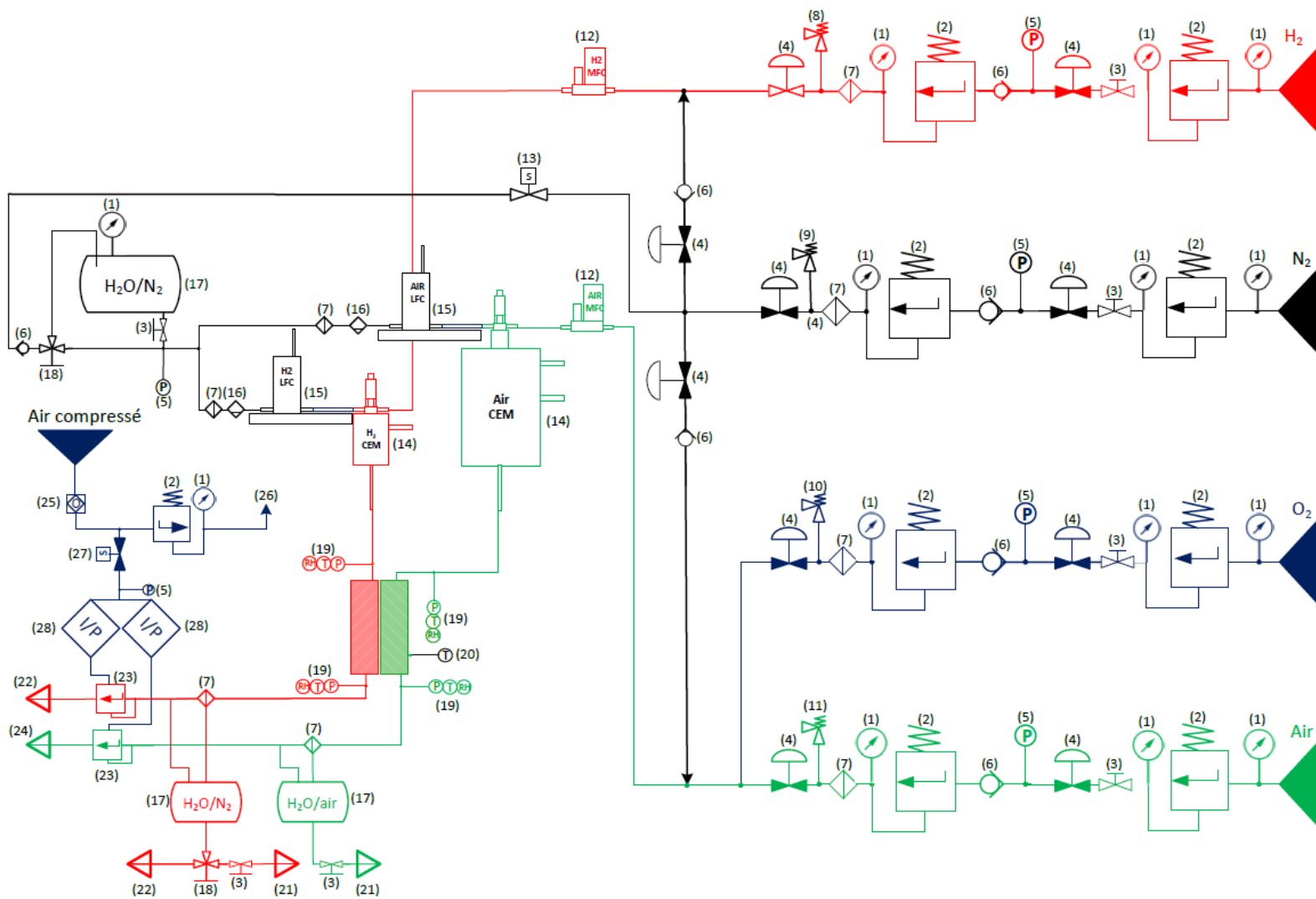


Figure 3.8 : Schéma pneumatique du banc d'essai.

Tableau 3.4: Descriptions des différents éléments relatif à la Figure 3.8.

Numéro	Description
1	Manomètre
2	Détendeur
3	Vanne 2 voies manuelle
4	Vanne pneumatique normalement fermée
5	Capteur de pression
6	Clapet anti-retour
7	Filtre
8	Soupape de sécurité H ₂ vers l'extérieur
9	Soupape de sécurité N ₂ vers l'extérieur
10	Soupape de sécurité O ₂ vers l'extérieur
11	Soupape de sécurité air vers l'extérieur
12	Débitmètre massique air ou H ₂
13	Vanne à solénoïde normalement ouverte
14	CEM (Controlled Evaporator and Mixing)
15	Débitmètre massique liquide (eau)
16	Purge manuelle
17	Reservoir à eau
18	Vanne 3 voies manuelle
19	Capteurs de température humidité et pression
20	Capteur de température
21	Sortie pour purger le réservoir d'eau
22	Sortie H ₂ vers l'extérieur
23	Régulateur de pression amont
24	Sortie air vers l'extérieur
25	Filtre à huile et particules
26	Air comprimé vers les électrovannes
27	Vanne à solénoïde normalement fermée
28	Convertisseur I/P intensité pression

Caractérisation de longue durée (200 h)

Le fonctionnement d'un banc de caractérisation pendant 200 h, sans intervention extérieure, impose certaines contraintes dans la conception de celui-ci, notamment au niveau de la taille des bonbonnes de gaz, des réservoirs d'eau et de la sécurité. Afin d'estimer les quantités de gaz et d'eau consommées durant une caractérisation de longue durée, les valeurs de fonctionnement nominales (Tableau 3.1) ont été utilisées. Pour une pile de 5 cm × 5 cm, les débits d'air et d'hydrogène calculés valent respectivement $519 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et $174 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}_{\text{STP}}$. Pour 200 h de fonctionnement, ces débits correspondent à des volumes de $6,2 \text{ m}^3_{\text{STP}}$ pour l'air et $2,1 \text{ m}^3_{\text{STP}}$ pour l'hydrogène. Les bouteilles de gaz standard B50 à 20 MPa sont donc compatibles avec ces caractérisations car elles contiennent un volume de $10 \text{ m}^3_{\text{STP}}$. Les volumes d'eau liquide nécessaires pour humidifier les $6,2 \text{ m}^3_{\text{STP}}$ d'air et les $2,1 \text{ m}^3_{\text{STP}}$ d'hydrogène dans les conditions de température, de pression, et d'humidité du Tableau 3.1, correspondent respectivement à 1,32 L et 0,2 L. Le réservoir d'approvisionnement d'eau de 2,2 L (Figure 3.2c) est donc de taille suffisante. Pour la récolte de l'eau liquide en sortie de pile, il est nécessaire de tenir compte de la production d'eau issue de la réaction électrochimique en plus du volume utilisé pour humidifier les gaz. En utilisant la loi de Faraday, une production d'eau de 0,84 L peut être calculée pour un fonctionnement à $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Tableau 3.1) durant 200 h. Deux réservoirs séparés sont nécessaires pour éviter un mélange air/H₂. En supposant que la totalité de l'eau produite est évacuée du côté cathodique, le volume d'eau en fin d'expérience sera de 2,16 L (1,32 L pour l'humidification du gaz + 0,84 L produit par la pile). Les réservoirs de récolte ont donc été dimensionnés à 2,5 L. Finalement, le système de commande a été conçu de sorte à offrir un niveau de sécurité élevé. De ce fait, les vannes de gaz se couperont automatiquement en cas de fluctuations trop importantes de certaines variables (température de la cellule ou courant produit). Par ailleurs, un détecteur d'hydrogène a été mis en place au niveau de l'installation, et permet également de couper automatiquement les vannes de gaz si la concentration en H₂ dépasse 50 ppm (Figure 3.2). Un second détecteur placé par l'Université au niveau du plafond permet de déclencher l'alarme générale et un système d'extraction d'air de sécurité.

Armoire de commande et d'alimentations électriques

L'armoire de commande (Figure 3.9) ne sera pas décrite de façon exhaustive dans cette thèse. Cependant, son fonctionnement global est expliqué ci-après. Sa première fonction est d'alimenter électriquement les différentes parties avec les tensions requises (capteurs, débitmètres, etc.) par l'intermédiaire de différents transformateurs (5 V et 24 V en courant continu). La deuxième partie est l'interface informatique, qui permet à la fois l'acquisition en continu des différents capteurs de l'installation et de commander manuellement (ou par l'intermédiaire de procédures automatisées) les différents éléments du banc de caractérisation (électrovannes, débitmètres, éléments de chauffe, etc.).

Le programme de contrôle (Figure 3.10) permet la commande (en jaune) et la lecture (en blanc) de toutes les variables du banc de caractérisation. Plusieurs procédures automatisées ont été implémentées afin de répondre à certains besoins :

- Arrêt des débits de gaz et fermeture des vannes d'arrivée de gaz si la concentration en H₂ dépasse 50 ppm au niveau du banc;

- Calcul et modification en continu des débits afin de suivre un débit minimum et/ou une stœchiométrie imposée à l'anode et la cathode ;
- Calcul et modification en continu des débits afin de conserver l'humidité relative à la valeur sélectionnée (Equations 3.10 et 3.11) ;
- Contrôle des rubans chauffants autour des tuyaux d'arrivée des gaz et des capteurs d'humidité par différents thermocouples et régulation par PID (Proportionnel, Intégral, Dérivée) ;
- Contrôle des résistances chauffantes de la cellule de mesure associées à un thermocouple et régulation par PID (Proportionnel, Intégral, Dérivée).

Le banc étant modulable, il est possible d'ajouter de nouvelles procédures si nécessaire.



Figure 3.9 : Armoire de commande et d'alimentation électrique.

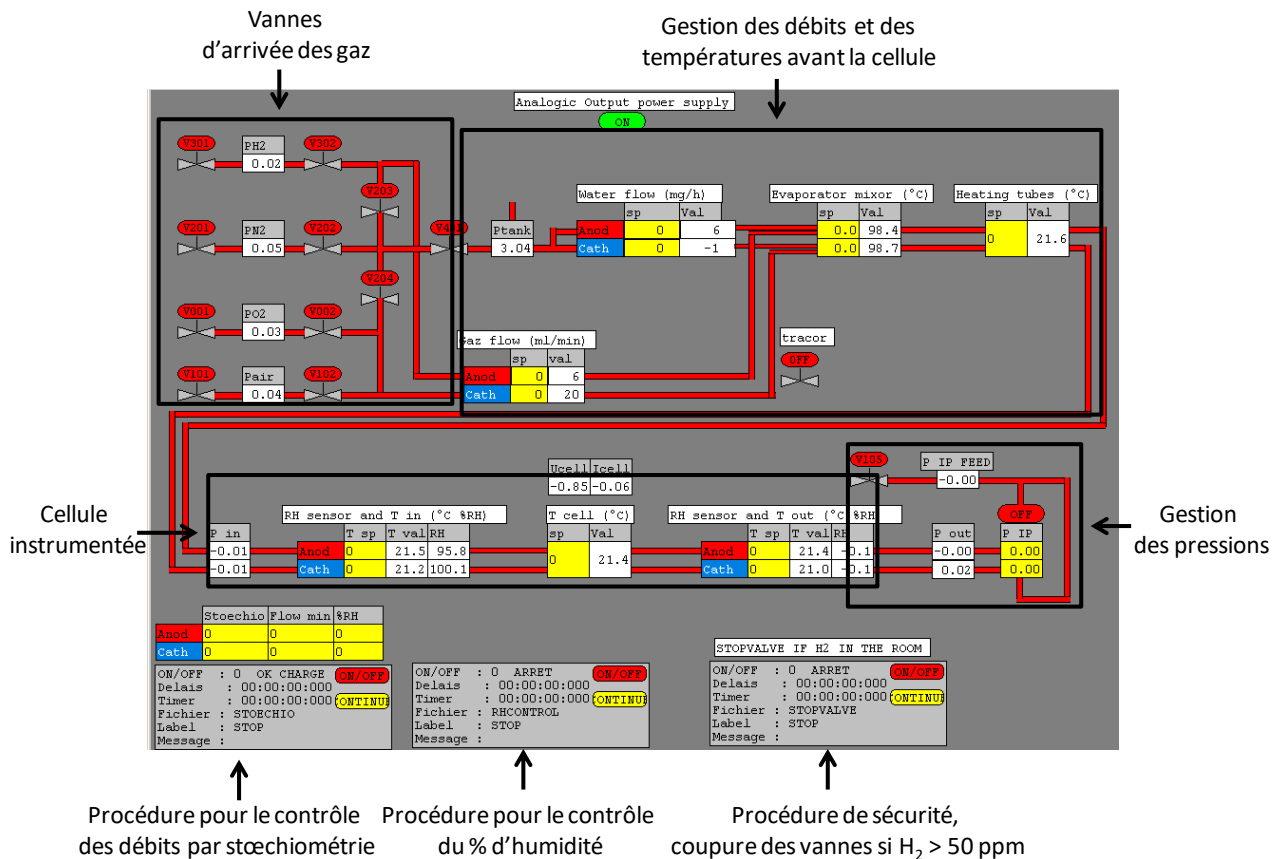


Figure 3.10 : Interface de commande du banc de caractérisation.

3.3 Conclusions

Afin construire un banc de caractérisation pour PEMFC adapté aux besoins du laboratoire, un cahier des charges a été établi. Cette installation doit être adaptée à la caractérisation de cœurs de piles commerciaux ou expérimentaux de 5 cm × 5 cm. Il doit permettre la réalisation de toutes les caractérisations « classiques » et être modulable pour permettre une grande flexibilité.

De manière globale, le cahier des charges oriente la conception vers un banc composé de quatre lignes de gaz (air, O₂, H₂ et N₂) permettant des pressions d'utilisation jusqu'à 300 kPa absolu. L'humidité des gaz est contrôlée par des débitmètres liquides injectant la quantité d'eau requise dans chaque ligne et associés à des CEMs (« Controlled Evaporator and Mixing ») permettant d'évaporer l'eau injectée dans les lignes de gaz. Ce banc de caractérisation est par ailleurs dimensionné pour réaliser des caractérisations jusqu'à 200 h minimum sans intervention d'un opérateur. Au-delà de 200 h, un remplissage des réservoirs d'eau, remplacement des bouteilles d'air et d'hydrogène, et la vidange des réservoirs d'eau en aval de la pile peuvent être nécessaires à intervalles de 200 h, voire moins fréquemment en fonction des conditions de fonctionnement de la pile. Le protocole et les caractérisations utilisés dans les sections 2.3.2 et 5.3 ont été réalisés à partir de ce banc de caractérisation et ont permis de valider le bon fonctionnement de celui-ci.

Références

- [1] N. Bussayajarn, H. Ming, K. Kian, W. Yee, M. Stephen, C. Siew, Planar air breathing PEMFC with self-humidifying MEA and open cathode geometry design for portable applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 7761–7767. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.077.
- [2] G. Guelbenzu, A.J. Martín, M.A. Folgado, A.M. Chaparro, A portable system powered with hydrogen and one single air-breathing PEM fuel cell, *Appl. Energy*. 109 (2013) 60–66. doi:10.1016/j.apenergy.2013.03.076.
- [3] O. Himanen, T. Hottinen, S. Tuurala, Operation of a planar free-breathing PEMFC in a dead-end mode, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 891–894. doi:10.1016/j.elecom.2006.12.002.
- [4] K. Strasser, PEM fuel cell systems for submarines, in: *Handb. Fuel Cells. Fundamentals Technol. Appl.* Vol. 3, 2003: pp. 1199–1214.
- [5] S. Xia, R. Lin, X. Cui, J. Shan, The application of orthogonal test method in the parameters optimization of PEMFC under steady working condition, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 11380–11390. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.140.
- [6] B. Ludwig, N. Steiner, Influence of ageing on the dynamic behaviour and the electrochemical characteristics of a 500 We, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 10230–10244. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.132.
- [7] D. Benouioua, D. Candusso, F. Harel, L. Oukhellou, PEMFC stack voltage singularity measurement and fault classification, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 21631–21637. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.117.
- [8] D. Benouioua, D. Candusso, F. Harel, L. Oukhellou, The dynamic multifractality in PEMFC stack voltage signal as a tool for the aging monitoring, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 1466–1471. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.033.
- [9] G. Correa, F. Borello, M. Santarelli, Sensitivity analysis of stack power uncertainty in a PEMFC-based powertrain for aircraft application, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 10354–10365. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.133.
- [10] X. Chen, G. Gong, Z. Wan, L. Luo, Performance analysis of 5 kW PEMFC-based residential micro-CCHP with absorption chiller, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 10647–10657. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.139.
- [11] C. Chen, K. Huang, W. Yan, M. Lai, C. Yang, Development and performance diagnosis of a high power air-cooled PEMFC stack, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 11784–11793. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.202.
- [12] M.F. Torchio, M.G. Santarelli, A. Nicali, Experimental analysis of the CHP performance of a PEMFC stack by a 2⁴ factorial design, *J. Power Sources*. 149 (2005) 33–43. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.060.
- [13] B. Li, D.C. Higgins, Q. Xiao, D. Yang, C. Zhng, M. Cai, et al., The durability of carbon supported Pt nanowire as novel cathode catalyst for a 1.5 kW PEMFC stack, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 133–140. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.040.
- [14] C. Harms, F. Köhrmann, A. Dyck, Study of the influence of key test parameters on the performance of a PEMFC stack, *Solid State Ionics*. 275 (2015) 75–79. doi:10.1016/j.ssi.2015.03.023.

- [15] Bio-Logic test bench, (n.d.). <http://www.bio-logic.info/instruments/fct-50fct-150-s/>.
- [16] GreenLight test bench, (n.d.).
http://www.greenlightinnovation.com/database/files/library/G20_2015_WEB.pdf.
- [17] Fuelcon test bench, (n.d.).
http://www.fuelcon.com/fileadmin/FuelCon/Dokumente/BZMs/BZM100/BZM130_01_11.pdf.
- [18] fuelcelltechnologies test bench, (n.d.). <http://fuelcelltechnologies.com/fuel-cell-test-stations/single-fuel-cell-test-systems>.
- [19] sinsilinternational test, (n.d.). <http://www.sinsilinternational.com/fuelcell-test-station.html>.
- [20] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M. Péra, N. Zerhouni, Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMFC, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* 148 (2016) 78–95. doi:10.1016/j.ress.2015.12.003.
- [21] D. Stull, Vapor Pressure of Pure Substances. *Organic and Inorganic Compounds, Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 514–540.
- [22] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*. 88 (2011) 981–1007. doi:10.1016/j.apenergy.2010.09.030.

4. Mise au point des mesures de résistivités ioniques et électriques

4.1 Introduction

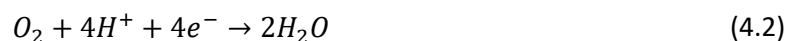
Les résultats d'études précédentes sur des piles à combustible à base d'aérogel [1,2] ou de xérogel de carbone [3,4] ainsi que les caractérisations préliminaires réalisées dans le cadre de cette thèse (Chapitre 5), suggèrent une résistance élevée au niveau des couches catalytiques. Cela a entre-autres été mis en évidence de par le comportement ohmique relevé lors des mesures de courbes de polarisation, sans que l'origine de ces valeurs élevées ait pu être déterminée.

De ce fait, la mise au point d'un système de mesure de la résistivité ionique et électrique de couches catalytiques semble être une voie intéressante pour apporter des éléments de réponse expliquant les comportements relevés lors de mesures en pile complète. Le but global de ce chapitre est donc de mettre au point un système de mesure de résistivité ionique et électrique de couches catalytiques et de le valider sur des couches classiques à base de noir de carbone. Un volet modélisation viendra enrichir ces mesures afin de confronter les valeurs simulées aux données expérimentales, ce qui permettra par ailleurs de valider la pertinence de ces dernières. Après validation avec les couches à base de noir de carbone, le dispositif de mesure mis au point sera appliqué à des couches à base de xérogels de carbone dans le but d'obtenir des éléments de réponse quant à l'origine des valeurs de résistivité élevées obtenues en PEMFC.

4.1.1 Etat de l'art

Résistivité électrique et ionique dans les couches catalytiques de PEMFC

Les couches catalytiques anodiques et cathodiques de PEMFC sont généralement composées de nanoparticules de platine déposées sur du noir de carbone mélangé à un ionomère conducteur, généralement du Nafion® [5]. Le noir de carbone ainsi que le Nafion® permettent respectivement d'assurer la conductivité électrique et ionique au sein de la couche catalytique, toutes deux nécessaires pour permettre le déplacement des charges (ioniques et électriques) aux deux électrodes (Equations 4.1 et 4.2).



Pour les rapports massiques Nafion®/noir de carbone généralement utilisés dans les couches catalytiques de PEMFC (0,3 à 0,8), la résistivité électrique est usuellement considérée comme négligeable par rapport à la résistivité ionique [6,7]. Cependant, de nombreux matériaux sont actuellement à l'étude comme supports de catalyseurs alternatifs [8–10], et tous ne possèdent pas, *a priori*, une résistivité électrique aussi faible que celle des noirs de carbone. Par ailleurs, la résistivité électrique d'une couche ne dépend pas uniquement de celle intrinsèque au carbone et de sa fraction

volumique, mais également de sa répartition ou de la forme des particules, donc du nombre de contact des particules conductrices entre elles.

La résistivité ionique dans les couches catalytiques représente quant à elle presque systématiquement un facteur limitant les performances d'une PEMFC, et cela explique notamment pourquoi l'épaisseur de ces couches est généralement limitée à une dizaine de microns [11]. A l'instar des particules de noir de carbone, la résistivité ionique d'une couche catalytique à base de Nafion® dépend de sa fraction volumique et de sa répartition. A noter que le support de catalyseur impacte également la fraction de vide de la couche catalytique, ce qui modifie à son tour les résistivités électrique et ionique.

La mesure de la résistivité électrique et ionique des couches catalytiques est donc nécessaire pour mieux comprendre l'impact d'un nouveau type de support de catalyseur sur les performances de la couche catalytique. Il peut cependant être noté que ces mesures de résistivité de couche ne reflètent pas de possibles limitations de résistivité ionique au niveau local des particules de platine.

Modélisation des couches catalytiques

De nombreux types de modèles peuvent être trouvés dans la littérature dédiée aux PEMFC [12–14]. Leurs objectifs et niveaux de complexité varient en fonction de l'information recherchée, comme par exemple la modélisation de courbes de polarisation [15–18] ou encore la détermination de la répartition de l'eau dans la pile [19]. Dans ce chapitre, seuls les modèles liés à la résistivité électrique et ionique des couches catalytiques seront présentés. A ce titre, des modèles 3D simulant la géométrie de la couche catalytique ont par exemple été utilisés afin de comprendre l'influence de la répartition et des proportions du Nafion®, du carbone, du platine et des pores dans la couche sur les différentes résistivités [20,21]. Le comportement électrique des couches catalytiques peut également être représenté par des modèles de lignes de transmission qui permettent de discrétiser la résistivité électrique et ionique (Figure 4.1) [22,23]. Dans ces modèles, une première ligne de résistance correspond à la résistivité électrique et la seconde à la résistivité ionique de la couche. L'interaction entre ces deux lignes peut se faire uniquement par l'intermédiaire de capacités lorsqu'aucune espèce réactive n'est disponible (Figure 4.1a). Dans ce cas, lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les phases électrique et ionique, une accumulation de charges peut se former à l'interface carbone/Nafion®. Si par contre une réaction électrochimique a lieu, en présence d'air par exemple (la réduction de l'oxygène pouvant alors se produire à l'interface carbone/Nafion®/platine), la connexion entre les deux phases est dans ce cas composée d'une capacité et d'une résistance en parallèle (Figure 4.1b). Cette dernière correspond à la résistance de transfert de charge de la réaction électrochimique et varie en fonction du potentiel appliqué [22]. La capacité correspond, comme dans le cas précédent, à l'accumulation de charges à l'interface Nafion®/carbone.

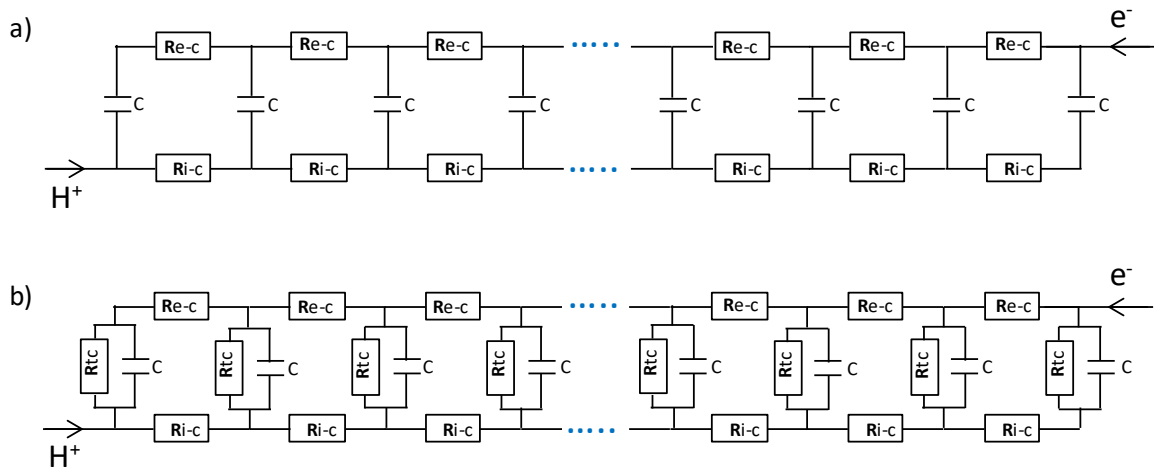


Figure 4.1 : Ligne de transmission d'une couche catalytique : (a) sans réaction électrochimique, (b) avec réaction électrochimique. R_{e-c} correspond à la résistance électronique discrétisée (en Ω), R_{i-c} à la résistance ionique discrétisée (en Ω), C à la capacité discrétisée (en F) et R_{t-c} à la résistance de transfert de charge discrétisée de la réaction électrochimique (en Ω).

Méthodes de mesure de résistivité en PEMFC

A partir des calculs modélisant une couche catalytique par une ligne de transmission [22], une méthode de mesure de la résistivité ionique a été mise au point par utilisation de la spectroscopie d'impédance sous flux d'azote [6,7,23,24]. Le début de la courbe représentée sur le graphe de Nyquist à partir de la résistance haute fréquence forme une droite à 45° . Il a pu être démontré que l'étendue de cette droite sur l'axe des abscisses correspondait approximativement à un tiers de la résistance ionique de la couche catalytique [7] (Figure 4.2). L'application de ce modèle suppose toutefois que la résistivité électrique est négligeable par rapport à la résistivité ionique. En outre, sur les courbes expérimentales, la fin de la portion à 45° peut être sujette à interprétation et, parfois, des modèles plus complexes sont utilisés afin d'estimer plus précisément la résistance ionique de la couche à partir de la droite à 45° [23,24]. Notons toutefois que cette méthode est fréquemment utilisée car elle ne nécessite pas d'équipement spécifique et permet l'obtention rapide d'une valeur.

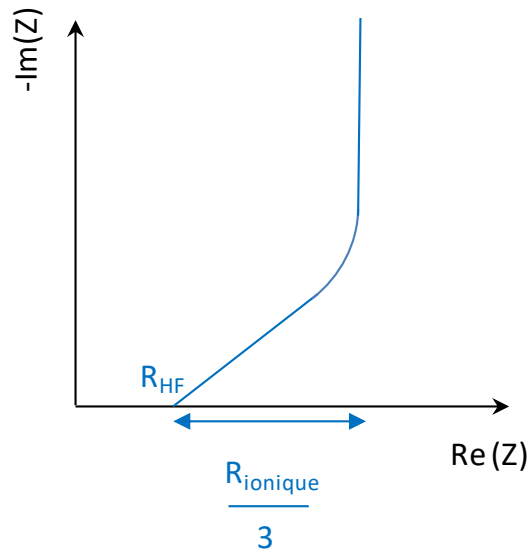


Figure 4.2 : Schéma théorique d'un graphe de Nyquist d'une PEMFC sous azote à la cathode, et sous hydrogène à l'anode.

Une autre méthode consiste à placer la couche catalytique en sandwich entre deux membranes en Nafion® et d'utiliser cet empilement en lieu et place d'une membrane en Nafion® dans un assemblage complet pour pile à combustible [11,25]. Etant donné que la mesure de la résistance haute fréquence correspond essentiellement à la résistance de la membrane, la valeur mesurée correspondra à la somme des résistances de la couche catalytique et des deux membranes en Nafion®. Cette dernière peut être déterminée et soustraite *via* la réalisation de deux mesures impliquant deux épaisseurs différentes de couches catalytiques. L'avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle ne fait pas intervenir de modélisation et ne nécessite pas de faire d'hypothèse sur la résistivité électrique de la couche. L'application de cette méthode a permis de déterminer que la résistivité ionique de la couche était inversement proportionnelle à la fraction volumique (comprise entre 0,1 et 0,5) de Nafion® qu'elle contient. Les valeurs de résistivité ioniques obtenues montrent qu'une épaisseur de couche catalytique supérieure à 20-25 μm ne présente pas d'intérêt en termes d'applications. Cette méthode est cependant relativement longue et fastidieuse, donc peu adaptée pour l'étude d'un grand nombre d'échantillons.

Mesures de résistivité électrique et ionique hors pile

Des mesures de résistivité électrique et ionique plus précises, ne nécessitant pas la fabrication d'un assemblage complet, et ne faisant pas appel à des hypothèses concernant les valeurs de résistivité ionique ou électrique, ont été développées hors pile. Ces mesures consistent à réaliser le dépôt sur un substrat inerte, puis à déterminer la résistivité électrique ou ionique par une mesure à deux ou à quatre points parallèles au dépôt. Les mesures de résistivité électrique des matériaux les plus basiques peuvent être réalisées par un dispositif à deux points. Dans ce cas, la mesure obtenue est la somme de la résistivité du matériau et des résistances de contacts entre les bornes et le matériau (Figure 4.3a). Les mesures à quatre points (Figure 4.3b) permettent de s'affranchir de ces résistances de contact. Dans ce cas, le courant est appliqué entre les deux bornes extérieures tandis que la tension est mesurée entre les deux bornes intérieures. Etant donné qu'aucun courant ne traverse

celles-ci, les résistances de contact borne/matériau ne doivent pas être prises en compte (Figure 4.3b).

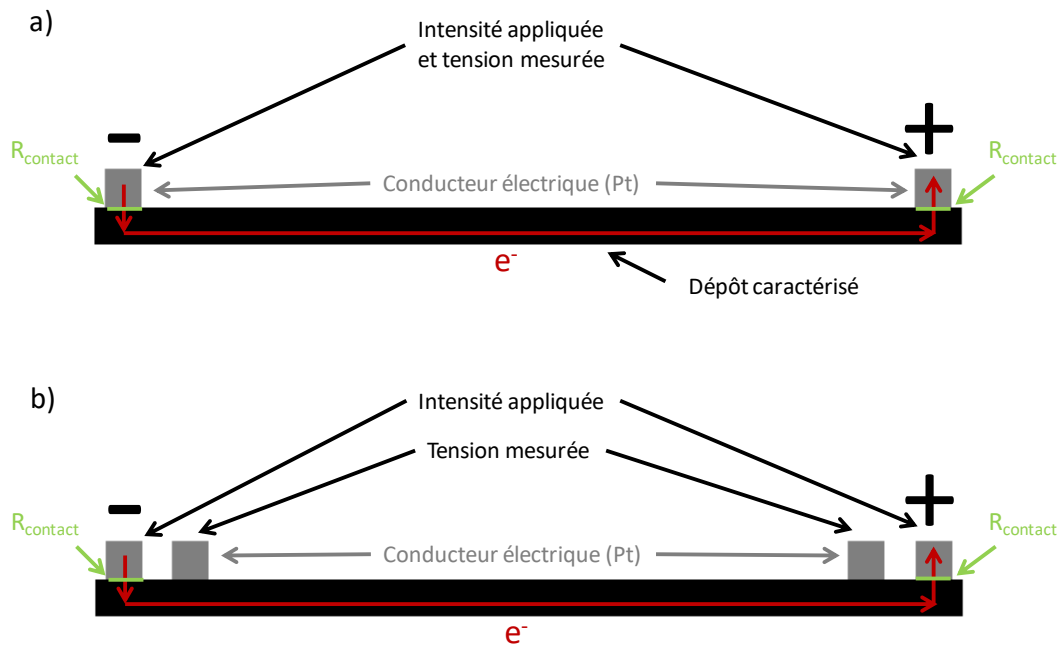


Figure 4.3 : Schéma de mesure de résistivité électrique. (a) Dispositif à deux bornes ; (b) dispositif à quatre bornes.

Pour la partie ionique, la résistivité mesurée peut dépendre fortement du type d'ions circulant dans le système. Les deux bornes extérieures du dispositif doivent donc dans ce cas permettre la production ou la consommation de protons afin d'assurer une conduction protonique dans la couche étudiée. Les bornes de ce type de dispositif sont généralement composées d'une électrode de platine en contact avec une membrane en Nafion® (Figure 4.4) en milieu humide. En appliquant un courant, à la borne positive l'oxydation de l'eau entraîne une production de protons qui sont consommés à la borne négative par la formation d'hydrogène. La mesure de la tension est réalisée entre les deux bornes intérieures afin de s'affranchir des résistances de contact et des surtensions liées aux deux réactions électrochimiques survenant aux bornes extérieures.

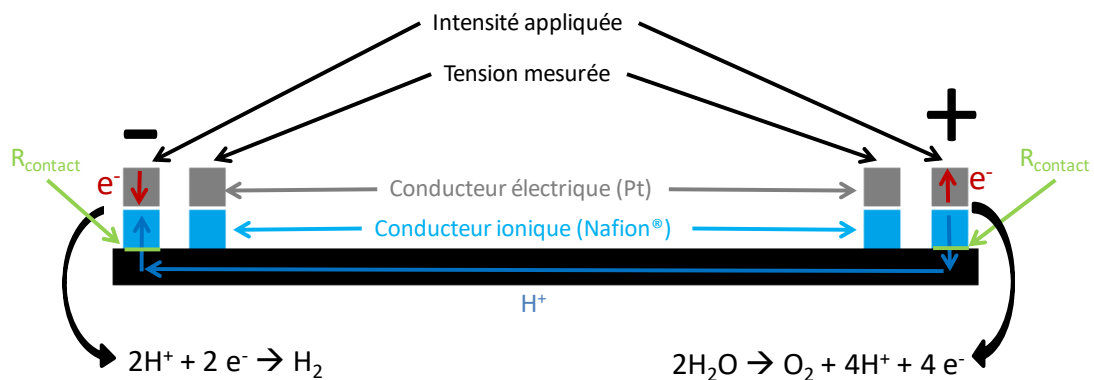


Figure 4.4 : Schéma de mesure de résistivité protonique.

Les mesures de résistivité hors pile font généralement appel à ces deux types de dispositifs pour les mesures électriques ou ioniques [26–29]. Dans certains cas, les mesures sont réalisées sur deux points, bien que cela puisse avoir un impact sur la précision des données engrangées. Ces caractérisations permettent généralement d'étudier l'influence du rapport Nafion®/carbone dans la couche et du pourcentage d'humidité de l'air sur les résistivités des couches. Afin de contrôler l'humidité, les dispositifs sont généralement placés dans une enceinte thermostatée à humidité contrôlée.

4.1.2 Objectifs

Le but global de ce chapitre est de mettre au point un dispositif permettant la réalisation de mesures de résistivité électrique et ionique hors pile, de valider ce dispositif grâce à un volet modélisation, et de l'appliquer sur des couches catalytiques à base de noir de carbone, puis de xérogels de carbone.

Pour ce faire, deux dispositifs permettant respectivement la détermination de la résistivité électrique et ionique ont été fabriqués ; des géométries différentes ont été définies afin de répondre aux contraintes de ces deux types de mesures (4.2.2). Un protocole complet de mesure, incluant le nettoyage des échantillons et le déroulement des mesures, a par ailleurs été défini (4.2.3).

Ces dispositifs ont ensuite été éprouvés sur des couches à base de noir de carbone XC-72R et de Nafion® avec des rapports massiques Nafion®/carbone (N/C) de 1, 2 et 4,6 (4.3.1). En effet, lorsque le rapport N/C augmente, la résistivité électrique augmente et la résistivité ionique diminue.

Dans un second temps, des mesures ont été réalisées sur des couches catalytiques à base de Nafion® et de xérogel de carbone présentant différentes tailles de pores (4.3.2). Nous verrons que ces couches catalytiques ont une résistivité électrique de l'ordre de six fois plus élevée que leur résistivité ionique, alors que, dans le cas des couches à base de noir de carbone XC-72R avec le même ratio N/C, la résistivité électrique est environ 30 fois inférieure à la résistivité ionique. Il semblerait donc que dans le cas des couches à base de xérogel de carbone, la résistivité électrique soit fortement limitante.

Pour finir, un exemple d'application des modélisations par transmission de ligne des couches, a permis de montrer que des mesures de résistivité par voltammétries cycliques, parfois utilisées pour ce type de mesures, peuvent entraîner des résultats erronés (4.3.3).

4.2. Mise au point du protocole de mesure de résistivité électrique et ionique

4.2.1 Contraintes des dispositifs de mesure

L'objectif du dispositif est de mesurer la résistivité électrique et ionique de couches catalytiques à base de carbone et de Nafion® sur un support inerte, sans influence de la membrane en Nafion® ou de la couche de diffusion (GDL – Gas Diffusion Layer). Le type de montage utilisé sera une mesure à quatre points (Figure 4.3 et 4.4) parallèle à la couche car ce type de mesure a déjà montré sa pertinence [26–29].

Les mesures de résistivité dans le cas de couches catalytiques à base de Nafion® et de carbone de quelques microns d'épaisseur entraînent plusieurs difficultés liées à la spécificité de ces couches :

- Les couches catalytiques classiques de PEMFC sont peu adhérentes en cas de contact. Le dispositif doit donc appliquer une contrainte homogène et éviter tout frottement. L'utilisation de fils en platine (comme dans le cas de la mesure de la résistivité de membranes en Nafion®) n'est par exemple pas possible.
- Le système doit conserver un niveau d'humidité constant, car la résistivité du Nafion® varie fortement en fonction de l'humidité [30,31]. Les mesures seront donc réalisées en milieu liquide afin de fixer durablement cette variable.
- La capacité élevée provenant du contact carbone/Nafion® dans la couche peut entraîner un délai important entre une sollicitation en tension et la stabilisation de la réponse en courant à cause de la durée de charge des capacités. Les caractérisations ont effectivement montré par la suite que la durée de stabilisation pouvait atteindre 24 h. Le système doit donc être stable sur cette période.
- Le dispositif doit permettre d'isoler la conduction de la phase étudiée.

4.2.2 Description et mise au point des dispositifs expérimentaux

Préparation de la couche « catalytique » à analyser

Les couches à base de carbone et de Nafion® ont été déposées sur Kapton® par spray robotisé, sur une surface de 5 cm × 5 cm. En effet, cette méthode permet de réaliser des dépôts reproductibles tel que mis en lumière dans le Chapitre 2. Le Kapton® a été sélectionné en tant que support flexible et inerte pour deux raisons. Premièrement, il peut être porté à 100 °C dans de l'eau distillée ou un acide faiblement concentré avec la couche catalytique afin d'éliminer des impuretés. Deuxièmement, il n'est ni conducteur ionique, ni conducteur électrique, ce qui permet d'éviter toute perturbation des mesures de résistivité. Une languette de 5 cm × 1 cm de la couche catalytique est ensuite découpée dans une partie centrale du dépôt pour réaliser la mesure. Afin d'éviter des réactions parasites, le choix s'est porté sur l'étude de couches à base de carbone et Nafion® sans catalyseur (platine). Ce choix se justifie d'autant plus que les résistivités ionique et électrique seront *in fine* peu impactées par la présence de platine ; en effet, le volume occupé par le platine est faible du fait de sa masse volumique très élevée. Un calcul simple montre que le platine représente environ 3 % du volume non poreux d'une couche à base de platine sur carbone chargée à 40 %_{Pt} en poids et avec un rapport Nafion®/carbone (N/C) de 1.

Description du dispositif pour les mesures de résistivité électrique

Plusieurs versions du dispositif ont été fabriquées avant d'obtenir une version satisfaisante. Des améliorations ultérieures pourraient cependant le rendre encore plus pratique d'utilisation.

La Figure 4.5 montre les différents éléments séparés du dispositif expérimental. La lame de verre inférieure (Figure 4.5a) est une lame de microscope standard de dimensions 76 mm × 25 mm × 1 mm. La lame supérieure (Figure 4.5c) est plus épaisse (76 mm × 25 mm × 4 mm) afin de conférer une plus grande rigidité à l'ensemble et de permettre le forage de trous sans la briser.

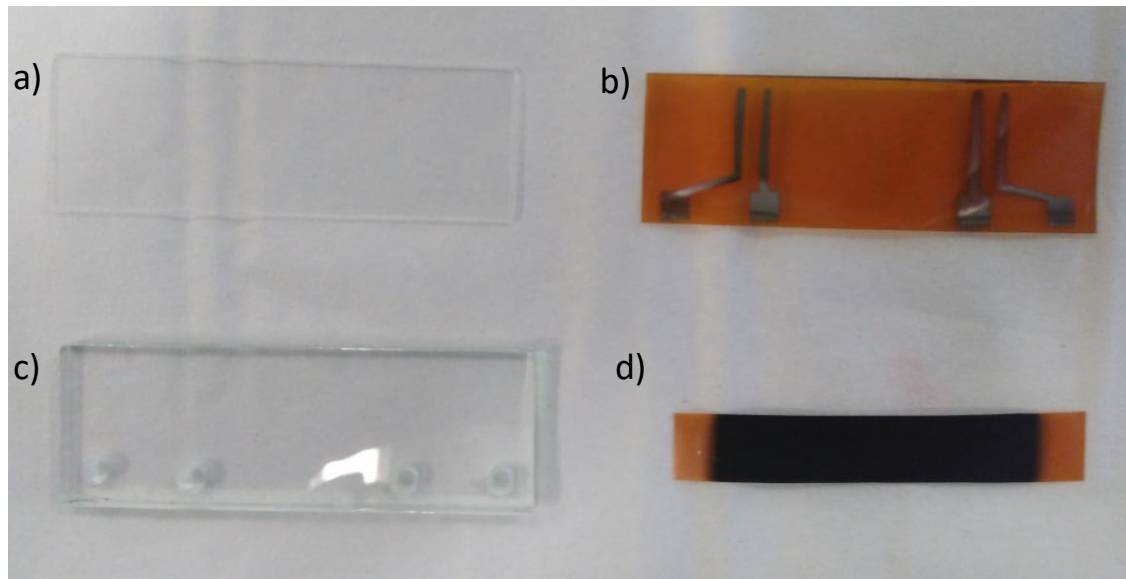


Figure 4.5 : Photographie des éléments permettant la mesure de résistivité électrique. (a) lame de verre inférieure, (b) feuille de Kapton® comportant les pistes en platine, (c) lame de verre supérieure forée et (d) échantillon à caractériser.

Une feuille de Kapton® dotée de pistes en platine (Figure 4.5b) permet de réaliser les quatre points de contact avec l'échantillon (Figure 4.3d). Les pistes en platine ont été déposées dans un évaporateur à plasma SCD-030 (PVD) de Balzers en utilisant un masque (Figure 4.6). Les paramètres PVD ont été adaptés afin d'obtenir des résistances inférieures à 1500 Ω entre les deux extrémités de chaque ligne. Les dimensions des pistes en platine sont décrites à la Figure 4.7. Lors de l'assemblage, la couche catalytique est mise en contact avec les pistes en platine, puis les deux lames de verre sont placées de part et d'autre et comprimées par une pince (Figure 4.8). De l'eau MilliQ est injectée entre les deux lames de verre afin de fixer l'humidité du dispositif. En effet, le niveau d'humidité modifie la résistivité électrique de la couche car le Nafion® gonfle en se chargeant en eau, diminuant ainsi le contact entre les particules de carbone.



Figure 4.6 : Photographie du masque permettant de réaliser les pistes en platine sur la feuille de Kapton®.

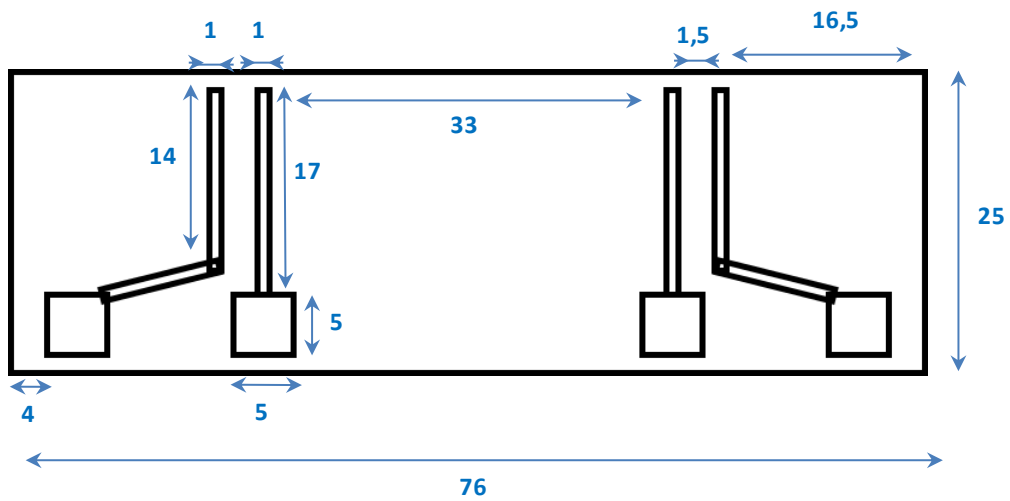


Figure 4.7 : Schéma et dimensions des pistes en platine pour le dispositif de mesures de résistivité électrique ; toutes les dimensions sont en mm.

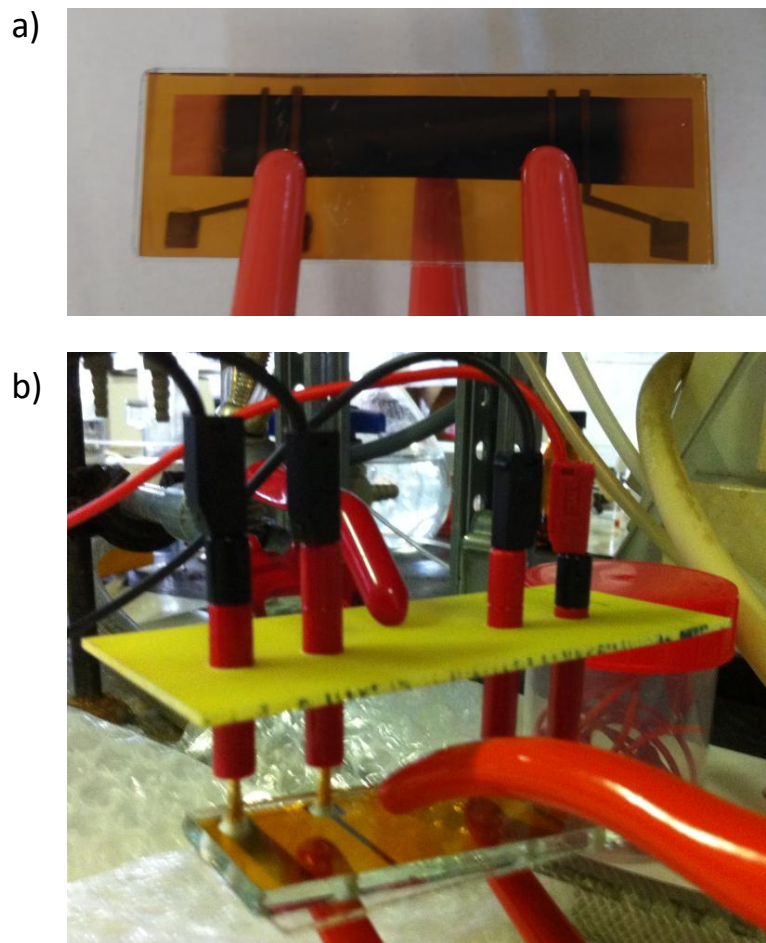


Figure 4.8 : Photographie du montage pour les mesures de résistivité électrique. (a) Dispositif de mesure électrique, (b) dispositif + connectiques.

Les connections électriques des quatre pistes sont assurées par des fiches bananes recouvertes d'or par l'intermédiaire des trous de la lame supérieure en verre (Figure 4.8b). Le contact direct des fiches bananes sur les pistes en platine entraînent des rayures sur ces dernières, peu adhérentes. Pour pallier cet inconvénient, de petits disques de platine d'environ 2 mm de diamètre ont été posés dans les trous de la lame supérieure, évitant ainsi les contacts ponctuels entre les fiches bananes et les pistes en platine.

Le dispositif comprend au final uniquement des matériaux nobles ou inertes, ce qui permet d'éviter toute corrosion qui pourrait polluer l'échantillon. Dans les premières versions, le dépôt des pistes en platine était directement réalisé sur la lame de verre inférieure, cependant l'adhérence était trop faible pour que le même dispositif soit utilisé à plusieurs reprises sans dégradation des pistes.

Description du dispositif pour les mesures de résistivité ionique

Le principe de base est le même que dans le cas de la mesure de résistivité électrique. La principale différence se situe au niveau des contacts quatre points. En effet, des morceaux de membrane en Nafion® doivent être placés entre l'échantillon et les pistes en platine afin d'imposer une réaction électrochimique à l'interface platine/Nafion® des pistes extérieures, induisant ainsi un courant protonique dans l'échantillon. Il a été nécessaire de modifier les positions des pistes extérieures par rapport au cas du montage de résistivité électrique (Figures 4.7 et 4.9a). En effet, les résistances protoniques mesurées sont très élevées dans l'échantillon de par la géométrie du système (3,3 cm à traverser, sur une section d'environ $10 \mu\text{m} \times 1 \text{ cm}$, ce qui correspond à des résistances protoniques de l'ordre de 100 k Ω). Les pistes de platine et les languettes de Nafion® ont donc été placées de la manière décrite dans la Figure 4.9b afin de s'assurer que la résistance électrique entre l'électrode extérieure et la couche catalytique soit de plusieurs ordres de grandeurs plus élevée que la résistance ionique de la couche catalytique, et donc que seuls les protons puissent traverser la languette en Nafion®.

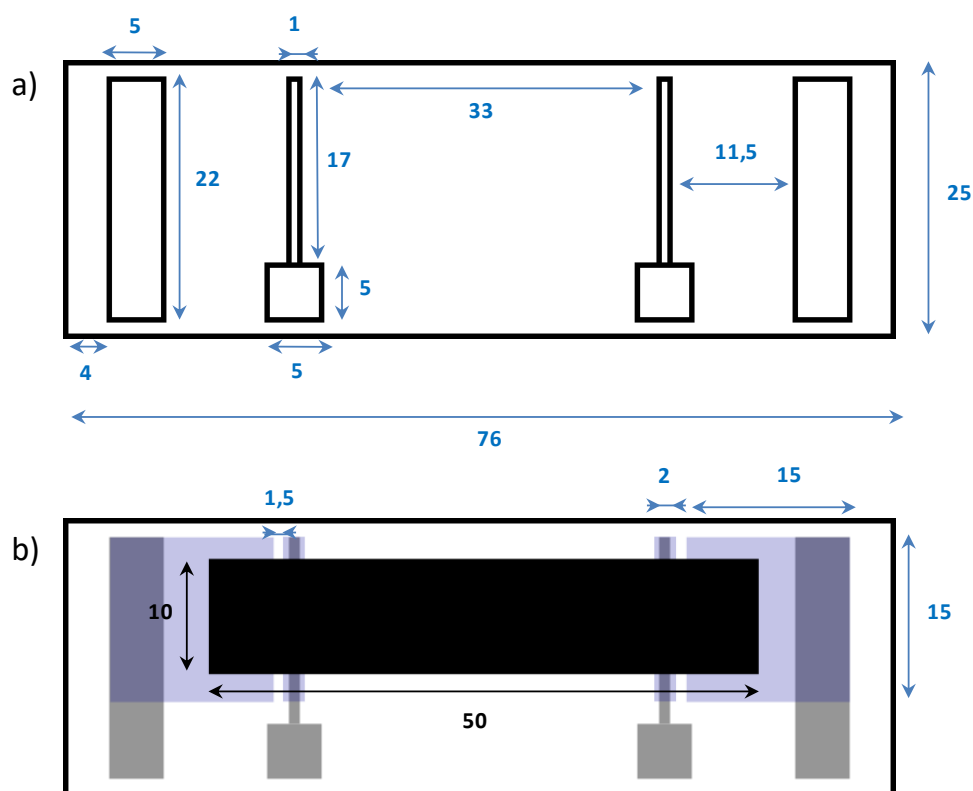


Figure 4.9 : Schémas de la feuille en Kapton® comprenant les pistes en platine dans le cas du dispositif de mesure de résistivité ionique. (a) Dimensions des pistes, (b) dimensions des languettes en Nafion® 212 (en bleu) et de la couche catalytique (en noir). Les dimensions sont données en mm.

4.2.3 Protocole de mesure et validation des dispositifs expérimentaux

Nettoyage du dispositif et de la couche catalytique

Lors de la mise au point des mesures, une procédure de lavage minutieuse a été appliquée afin d'améliorer la reproductibilité des résultats. En effet, la présence d'impuretés peut fausser la mesure de la résistivité ionique de la couche. Par exemple, les protons pourraient être remplacés par d'autres ions moins mobiles ; par ailleurs, des impuretés peuvent modifier le potentiel d'équilibre des électrodes. Si, lors du montage, la différence de potentiel entre les deux électrodes intérieures est supérieure à 20 mV, le système est démonté, relavé, puis réassemblé.

Concrètement, la procédure de nettoyage consiste à plonger durant 1 h tous les éléments du dispositif expérimental (couche catalytique, lames de verres, feuille de Kapton® avec pistes en platine, languettes de Nafion® et disques de platine) dans de l'eau ultrapure ($r > 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) acidifiée par 0,15 M de H_2SO_4 et portée à ébullition. La solution acidifiée est réalisée à partir de H_2SO_4 97 % Merck pour analyse. Les éléments sont ensuite rincés, puis portés à nouveau à ébullition dans de l'eau ultrapure. Le fait de porter à ébullition permet également de parfaitement mouiller la couche catalytique qui, de par ses propriétés hydrophobes, a tendance à rester sèche lors d'une courte mise en contact avec de l'eau.

Contrôle de l'humidité

Afin d'obtenir des valeurs stables d'humidité sur de longues durées, le choix s'est porté sur une humidification complète des couches étudiées en les caractérisant en milieu aqueux. Pour ce faire, un flux d'eau ultrapure est injecté entre les deux lames de verre du dispositif jusqu'à élimination de toutes les bulles d'air. Pour les caractérisations effectuées sur de longues durées (> 1 h), le dispositif est placé dans une enceinte close alimentée par un flux d'air humide afin d'éviter son assèchement.

Protocole de mesure

Les caractérisations sont ensuite effectuées à l'aide d'un potentiostat SP-150 de Biologic en mode 4 fils. Les deux pistes intérieures et les deux pistes extérieures correspondent respectivement aux mesures de tension et d'injection du courant du potentiostat. La première étape consiste à mesurer la tension en circuit ouvert durant au moins 10 min afin de vérifier que cette dernière est relativement stable (*i.e.* comprise entre -20 mV et +20 mV). Si ce n'est pas le cas, le dispositif est démonté et re-nettoyé comme décrit plus haut.

Un courant fixe (chronopotentiométrie) est ensuite appliquée jusqu'à stabilisation de la tension. La durée de stabilisation peut varier de quelques secondes à 24 h en fonction du matériau étudié et du type de mesure (ionique ou électrique). Le courant imposé est sélectionné de manière à atteindre une tension finale comprise entre 0,2 et 0,7 V. En effet, si la tension finale est trop faible, certains phénomènes parasites, comme la variation du potentiel en circuit ouvert, peuvent ne plus être négligeables. A l'inverse, si la tension finale est trop élevée, des réactions électrochimiques non désirées peuvent éventuellement se produire (oxydation de la surface du carbone par exemple).

Concrètement, une première expérience est effectuée en appliquant un courant volontairement faible afin de déterminer un ordre de grandeur de la résistance ionique ou électrique du matériau. Ensuite, une seconde mesure est réalisée après démontage et lavage, en utilisant une valeur de courant ajustée de sorte à atteindre une tension finale comprise entre 0,2 et 0,7 V. Dans certains cas, plusieurs paliers successifs en courant ont été appliqués afin de vérifier si la réponse du système était linéaire. Le dispositif est ensuite complètement nettoyé en suivant la procédure décrite ci-dessus, puis une seconde mesure de reproductibilité est effectuée. L'écart-type exprimé en % est inférieur à 18 % pour toutes les mesures présentées dans ce chapitre, excepté pour l'échantillon S_XC72R_4,6/1 (écart-type de 24 %). Cette précision est largement suffisante par rapport aux conclusions tirées de ces résultats

Alternativement, un potentiel fixé (chronoampérométrie) aurait pu être envisagé, permettant ainsi d'imposer une tension unique de 0,4 V par exemple, et donc d'effectuer une seule mesure. Cependant, l'emploi de cette méthode aurait entraîné un courant très élevé en début d'expérience pour le dispositif de mesure ionique et avec des couches classiques ayant une résistance électrique largement plus faible que la résistance ionique. Ce courant élevé pourrait entraîner des surtensions de plusieurs V au niveau des électrodes externes du dispositif, et ces dernières pourraient s'en trouver endommagées.

Quelques mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique en mode galvanostatique ont été effectuées lors de la phase de mise au point. Cependant, la durée nécessaire pour obtenir un spectre

complet est beaucoup plus élevée que la durée de stabilisation par chronopotentiométrie, raison pour laquelle cette méthode n'a pas été étudiée en détail.

Calcul de la résistivité électrique ou ionique d'un matériau

Lors de la mesure de chronopotentiométrie, le potentiel augmente jusqu'à se stabiliser. La valeur du potentiel en régime stationnaire permet de déterminer la résistance ionique ou électrique du matériau (en fonction du dispositif de mesure utilisé) par la loi d'Ohm (Equation 4.3).

$$U = R \cdot i \quad (4.3)$$

où U est la tension en V, R la résistance en Ω , et i l'intensité en A.

La résistivité intrinsèque du matériau est une valeur caractéristique de celui-ci et indépendante de sa géométrie. Elle est reliée à la résistance d'un matériau par l'Equation 4.4.

$$R = \frac{r \cdot L}{S} \quad (4.4)$$

où R est la résistance en Ω , r la résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$, L la longueur traversée par le courant électrique en cm, et S la section traversée par le courant électrique en cm^2 .

La section de couche traversée correspond au produit de la largeur de l'échantillon (entre 0,9 et 1,2 cm en fonction des échantillons) par son épaisseur (mesurée par profilométrie, cf. Chapitre 2)). La longueur traversée correspond à la distance entre les électrodes internes en platine et équivaut à 3,3 cm pour les deux dispositifs. Cependant, dans le cas du dispositif ionique, une languette en Nafion® de 2 mm de largeur est ajoutée sur chaque électrode interne en platine (Figure 4.9). La résistance des languettes en Nafion® étant très faible par rapport à celle des couches mesurées, la résistance ionique totale au niveau des languettes peut être considérée comme négligeable. Toutefois, la variable L de l'Equation 4.4 correspond donc seulement à 3,2 cm dans le cas du dispositif ionique (Figure 4.9b) et à 3,3 cm dans le cas du dispositif électrique (Figure 4.7).

Validation du dispositif expérimental

Afin de vérifier le fonctionnement des dispositifs, des mesures de résistivité ont tout d'abord été réalisées sur des matériaux connus, uniquement conducteurs ionique ou électrique. Le dispositif de mesure ionique a été validé en mesurant la résistivité ionique d'une membrane en Nafion® NR-212 de 5 cm × 1 cm. Une valeur de 10,7 $\Omega \cdot \text{cm}$ a été obtenue, valeur très proche de celles rapportées dans la littérature à 20°C et en milieu aqueux (10,6 $\Omega \cdot \text{cm}$ [31] et 10,9 $\Omega \cdot \text{cm}$ [32]).

Le dispositif électrique a également été validé en mesurant la résistivité électrique d'une GDL H2315 16 de Freudenberg de 5 cm × 1 cm. Une valeur de 11 $\Omega \cdot \text{cm}$ a été mesurée, proche de la résistivité indiquée par le fabricant (15 $\Omega \cdot \text{cm}$). L'écart peut s'expliquer par deux raisons. D'une part, la pression appliquée sur la GDL entre les deux lames de verre pourrait mener à une diminution de sa

résistance électrique *via* l'amélioration des contacts entre les fibres de carbone. D'autre part, l'orientation de la découpe de la languette de 5 cm × 1 cm pourrait également expliquer la divergence observée du fait que ce matériau est composé de fibres de carbone partiellement orientées, entraînant une résistivité anisotrope avec des variations jusqu'à 30 %.

Pour finir, des mesures de résistivité ont été réalisées en présence uniquement d'une languette de Kapton® de 5 cm × 1 cm et d'eau MilliQ. Le but ici était de vérifier que la résistance de ces dernières ainsi que d'éventuelles impuretés sont largement supérieures aux résistances des couches. Dans ce cas, des valeurs supérieures à 10 MΩ ont été mesurées, alors que les résistances électriques et ioniques des couches étudiées dans cette étude sont toutes inférieures à 600 kΩ.

4.3 Application du dispositif de mesure à différents types de couches Nafion®/Carbone

4.3.1 Etude de couches avec différents ratios de Nafion®/carbone XC-72R

4.3.1.1 Protocoles expérimentaux

Préparation des couches catalytiques

Différentes couches à base de Nafion® et de noir de carbone XC-72R, déposées sur Kapton®, ont été fabriquées avec des rapports massiques Nafion®/carbone (N/C) de 1/1, 2/1 et 4,6/1 afin d'étudier l'influence de ce rapport sur la résistivité ionique et électrique. Ces couches ont été préparées en suivant les protocoles par spray robotisé de la section 2.2.1.1. Ces échantillons correspondent aux dénominations S_XC72R_1/1, S_XC72R_2/1 et S_XC72R_4,6/1 de cette section. Bien que, dans les PEMFC réelles, les rapports massiques Nafion®/noir de carbone soient généralement compris entre 0,3 et 0,8, le choix s'est porté sur des valeurs de N/C très élevées afin d'obtenir une résistivité électrique et ionique du même ordre de grandeur ; cette démarche permettra de valider ou de mettre en défaut le modèle de ligne de transmission. Pour réaliser les mesures, des languettes d'environ 5 cm × 1 cm de ces échantillons ont été découpées dans les échantillons de 5 cm × 5 cm.

Protocole de mesure

Le nettoyage des dispositifs et les mesures de résistance ionique et électrique ont été réalisés en suivant le protocole décrit dans la section 4.2.3. Les paliers en courant utilisés pour ces mesures sont décrits dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Paliers en courant appliqués lors des mesures de résistivité électrique et ionique de couches préparées avec différents rapports massiques N/C.

	N/C (-)	Mesures de résistivité électrique (μA)	Mesures de résistivité ionique (μA)
S_XC72R_1/1	1	10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60	1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9
S_XC72R_2/1	2	10 ; 20 ; 40 ; 80 ; 120 ; 160 ; 200	1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7
S_XC72R_4,6/1	4,6	1,4 ^a	6 ^a

^a Un seul palier a été réalisé car la mesure ne se stabilisait pas.

Modélisation des chronopotentiométries

Les courbes de chronopotentiométrie ont été modélisées en une dimension par une ligne de transmission. Comme décrit plus en détail dans la section 4.1.1 de ce chapitre, une première ligne est composée de résistances en série correspondant à la résistivité électrique du carbone, et la seconde ligne correspond à la résistivité ionique provenant du Nafion[®]. L'interaction entre ces deux lignes est modélisée par des capacités (Figure 4.10).



Figure 4.10 : Schéma d'une ligne de transmission modélisant la résistivité électrique et ionique d'une couche à base de Nafion[®] et de carbone. Le courant entre et sort du circuit respectivement par les points A et B lors d'une mesure avec le dispositif électrique et par les points C et D lors d'une mesure avec le dispositif ionique.

Afin d'améliorer la précision des simulations, des modèles plus complets ont également été utilisés (Figure 4.11) afin de tenir compte de la géométrie des dispositifs. En effet, dans le cas de mesures en quatre points, la tension n'est pas mesurée aux mêmes endroits que les points où est imposé le courant. Par ailleurs, au niveau des connections du dispositif de mesures ioniques, la résistivité des languettes de Nafion[®] de 50 μm d'épaisseur a été prise en compte car elle est beaucoup plus faible que celle de la couche Nafion[®]/carbone d'environ 10 μm d'épaisseur. En effet, la totalité de courant passe donc par ces languettes et non pas par la couche au niveau de ces connectiques. Le même principe a été appliqué pour la résistivité des pistes en platine pour le dispositif de mesure électrique. La Figure 4.11 montre un schéma du dispositif.

Les simulations ont été réalisées en utilisant le logiciel de calcul de circuits électriques LTspice IV. Des chronopotentiométries ont été simulées avec un nombre croissant de résistances et de capacités afin de déterminer à partir de quel nombre d'éléments cette variable n'a plus d'influence sur les résultats. Sur cette base, le nombre de capacités a été fixé à 66 pour le modèle simple (Figure 4.10), correspondant ainsi aux 3,3 cm entre les points de mesure de tension des dispositifs expérimentaux, et à 100 capacités pour les modèles complets (Figure 4.11), correspondant aux 5 cm de la longueur totale de la couche catalytique. Dans tous les cas, chaque élément représente une longueur de 0,05 cm de la couche Nafion[®]/Carbone.

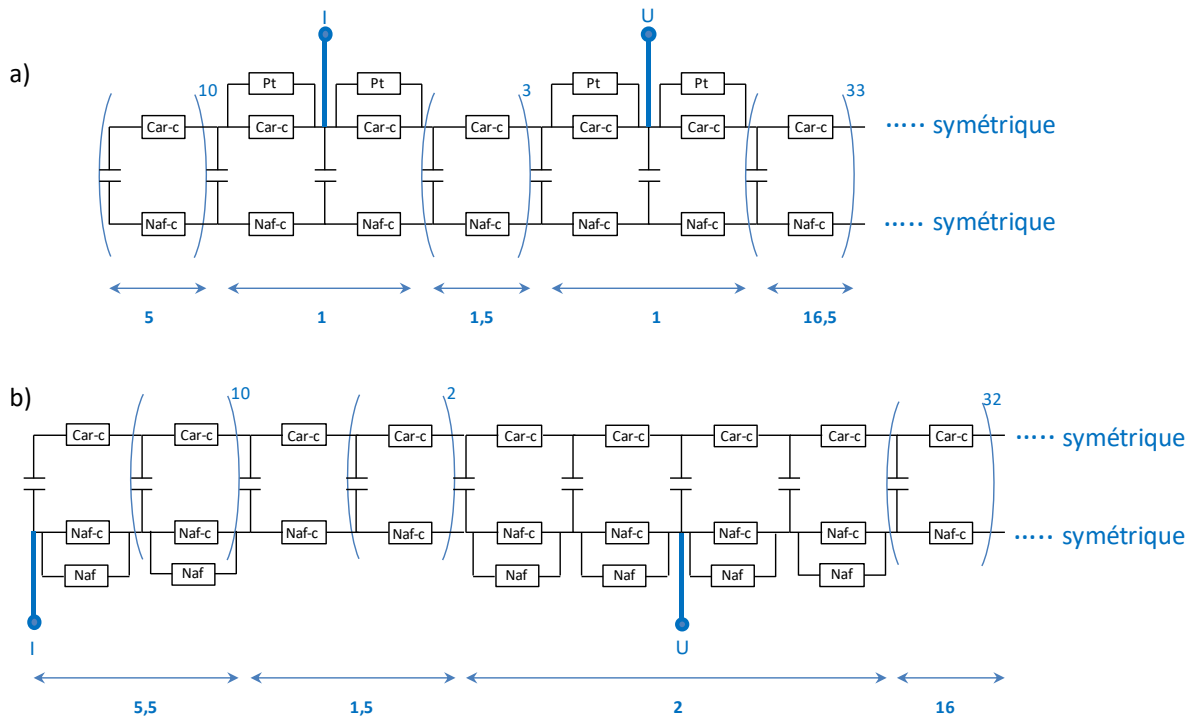


Figure 4.11 : Schéma électrique des dispositifs de mesure de résistivité simulant la géométrie du dispositif présenté à la Figure 4.7 et 4.9 : a) électrique, b) ionique. Car-c et Naf-c correspondent respectivement à la résistivité électrique du carbone et à la résistivité ionique du Nafion® dans la couche étudiée. Pt et Naf correspondent respectivement à la résistivité électrique des pistes en platine pour le dispositif de mesure électrique et à la résistivité ionique des languettes en Nafion® pour le dispositif de mesure ionique. Les distances sont exprimées en mm. Les points d’injection du courant et de mesure de tension sont représentés en bleu. Pour chaque dispositif, seule la moitié est représentée car la deuxième moitié est symétrique.

La valeur de chaque résistance électrique R_{Pt} provenant des pistes de platine a été estimée à environ 5Ω et la valeur de chaque résistance ionique R_{naf} provenant des languettes de Nafion® à 70Ω . Le détail de ces calculs est présenté en Annexe A.4.1. Ces valeurs sont plus faibles d’au moins un ordre de grandeur que celles correspondant respectivement aux résistances électriques R_{Car-c} et ioniques R_{Naf-c} de toutes les couches mesurées dans ces travaux ce qui montrent qu’elles doivent être prises en compte pour plus de précisions.

4.3.1.2 Résultats

Mesures de résistivité électrique sur l’échantillon S_XC72R_1/1

La Figure 4.12 montre une chronopotentiométrie par paliers de courants croissants puis décroissants avec le dispositif de mesures électriques sur l’échantillon S_XC72R_1/1. A chaque palier, le système se stabilise instantanément à une tension fixe. La Figure 4.13 montre que la réponse en tension est proportionnelle au courant appliqué à chaque palier, indiquant ainsi un comportement ohmique. Les valeurs expérimentales permettent de directement calculer la résistance électrique du système, qui est égale à $3,2 \text{ k}\Omega$. Ceci correspond à une résistivité de $1,09 \Omega \cdot \text{cm}$, en utilisant l’Equation 4.4 et en

considérant une épaisseur de 9,8 μm mesurée par profilométrie (Chapitre 2, section 2.2.2.2) ainsi qu'une largeur d'échantillon de 1,15 cm.

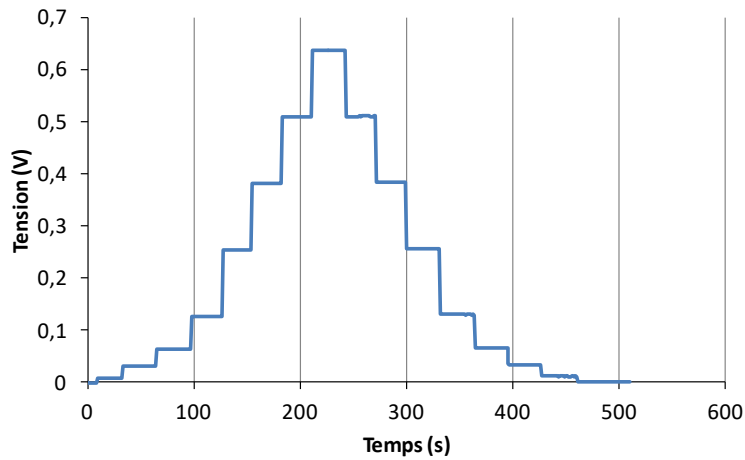


Figure 4.12 : Chronopotentiométrie par paliers croissants de 3 à 200 μA puis décroissants de 200 à 3 μA , en utilisant le dispositif de mesure électrique sur l'échantillon S_XC72R_1/1.

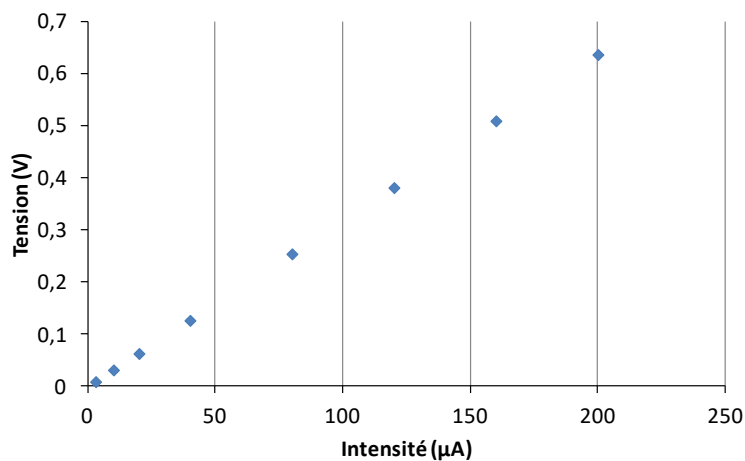


Figure 4.13 : Evolution de la tension mesurée en fin de paliers en fonction des paliers croissants en courant (Figure 4.12).

Mesures de résistivité ionique sur l'échantillon S_XC72R_1/1

Dans le cas des mesures de résistivité ionique (Figure 4.14), la tension augmente progressivement. Les paliers ne sont pas complètement atteints dans ce cas étant donné que la durée entre chaque palier est trop courte. La Figure 4.15 montre toutefois que la tension finale de chaque palier est proportionnelle au courant imposé, ce qui permet de déduire une résistance ionique de 108 $\text{k}\Omega$. En appliquant l'Equation 4.4, une résistivité ionique de 35,3 $\Omega\cdot\text{cm}$ peut être calculée. En considérant à présent les deux paliers à respectivement 7 h et 14 h, une résistivité de 38,7 $\Omega\cdot\text{cm}$ et de 42,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ peut être calculée, en utilisant les différences de tension mesurées avant le début du saut et en fin de palier. La résistivité mesurée est donc relativement stable sur 14 h de mesure, bien qu'une légère tendance à l'augmentation soit constatée. Il est à noter que le potentiel en circuit ouvert augmente après chaque mesure, et qu'une durée de plusieurs heures est nécessaire pour qu'il se stabilise de nouveau à une valeur proche de 0 V. Dans la suite du chapitre, les résultats seront généralement

exprimé en termes de résistivité et non pas de résistance, étant donné que la résistivité est intrinsèque au matériau et ne dépend pas de la géométrie de l'échantillon.

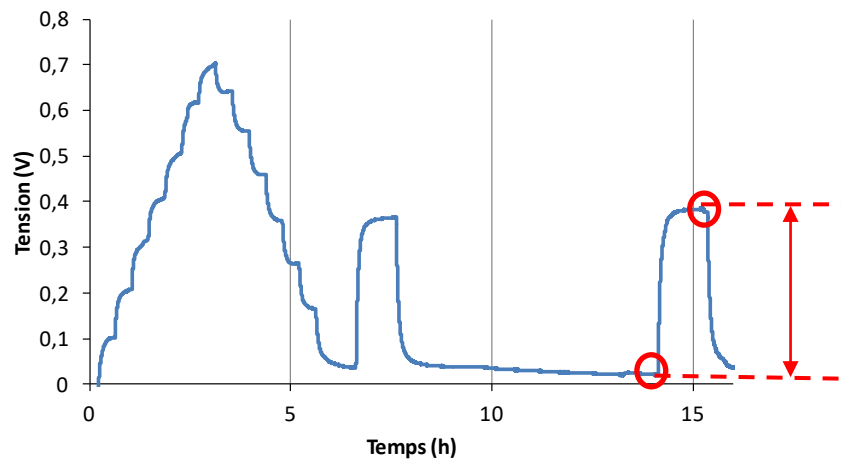


Figure 4.14 : Chronopotentiométrie par paliers croissants de 1 à 7 μA , puis décroissants de 7 à 0 μA , puis deux paliers à 3 μA , en utilisant le dispositif de mesure ionique sur l'échantillon S_XC72R_1/1. Les annotations en rouge montrent comment sont mesurées les tensions de saut de chaque palier.

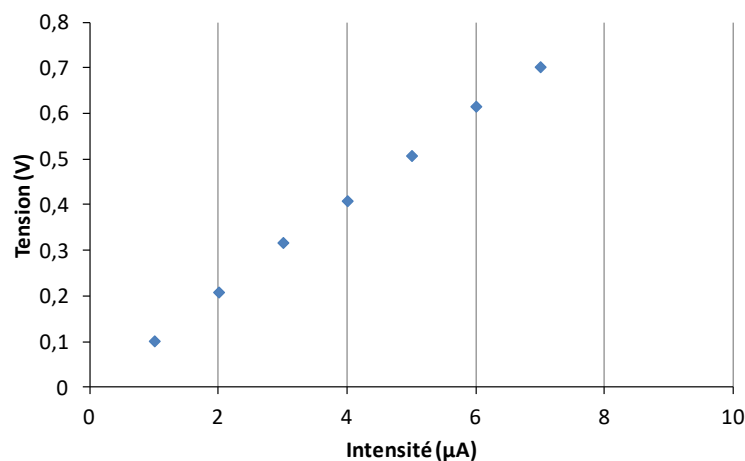


Figure 4.15 : Evolution de la tension mesurée en fin de palier en fonction des paliers croissants en courant (Figure 4.14).

Explications des comportements ionique et électrique pour l'échantillon S_XC72R_1/1

Comme détaillé dans la 4.1.1, la résistivité d'une couche à base de Nafion® et de carbone est souvent modélisée par le schéma électrique décrit à la Figure 4.16. Lors de la mesure avec le dispositif électrique, le courant entre dans le circuit par le point A et sort par le point B. A l'instant initial, les capacités se comportent comme des fils car elles ne sont pas chargées. Le courant peut se répartir entre la ligne électrique et la ligne ionique, minimisant ainsi la résistance totale du système. La résistivité du système à l'instant initial est donc égale à la résistivité équivalente en parallèle r_{eq} de la résistivité totale électrique, r_{elec} , et ionique, $r_{ionique}$, c'est-à-dire :

$$\frac{1}{r_{eq}} = \frac{1}{r_{elec}} + \frac{1}{r_{ionique}} \quad (4.5)$$

où r_{eq} est la résistance équivalente des deux résistances en parallèles r_{elec} et $r_{ionique}$.

Ensuite, les capacités se chargent progressivement et se comportent comme des interrupteurs ouverts en régime stationnaire. Le courant ne peut ainsi plus traverser les résistances ioniques. La résistivité totale du système est donc égale à sa résistivité électrique.

Pour résumer, lorsqu'un courant est appliqué, la résistivité du système est égale à r_{eq} à l'instant initial, puis tend vers r_{elec} ou vers $r_{ionique}$ dans le cas des dispositifs de mesures électrique ou ionique respectivement.

D'après les mesures expérimentales décrites ci-avant, r_{elec} et $r_{ionique}$ sont respectivement égales à 1,09 $\Omega \cdot \text{cm}$ et 35,3 $\Omega \cdot \text{cm}$. D'après l'Equation 4.5, r_{eq} vaut donc 1,05 $\Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité équivalente de cet échantillon est donc proche de sa résistivité électrique, ce qui explique pourquoi aucun régime transitoire n'est détecté lors de la mesure avec le dispositif électrique (Figure 4.12).



Figure 4.16 : Schéma électrique d'une couche carbone/Nafion®. Car-c représente la résistance électrique du carbone dans la couche et Naf-C la résistance ionique du Nafion®.

Lors de la mesure avec le dispositif ionique, le courant entre par le point C et sort par le point D (Figure 4.16). A l'instant initial, le courant passe essentiellement par les résistances électriques car les capacités se comportent comme des fils et parce que $r_{elec} \ll r_{ionique}$. La résistivité du circuit correspond à r_{eq} , cette dernière étant très proche de r_{elec} . Ensuite, les capacités se chargent progressivement jusqu'à atteindre un régime stationnaire où elles se comportent comme des interrupteurs ouverts. A ce moment, le courant passe uniquement par les résistances ioniques. Ceci explique que, durant les régimes transitoires à la Figure 4.14, la tension mesurée de la couche catalytique augmente jusqu'à se stabiliser à une valeur correspondant à $r_{ionique}$.

Ces explications sont confirmées par la Figure 4.17 qui est un agrandissement du dernier palier de la Figure 4.14. A l'instant initial du palier à 3 μA , un saut en tension entre 0,02 V et 0,03 V est observé avant l'augmentation progressive de la tension jusqu'à 0,38 V (Figure 4.14). Ce saut correspond à une résistivité de 1,14 $\Omega \cdot \text{cm}$, très proche de la résistivité équivalente calculée à partir de la résistivité électrique et ionique du matériau (Equation 4.5). Dans le cas du dispositif de mesure électrique, le saut initial ne peut pas être mesuré, car les résistivités équivalentes et électriques sont quasiment égales.

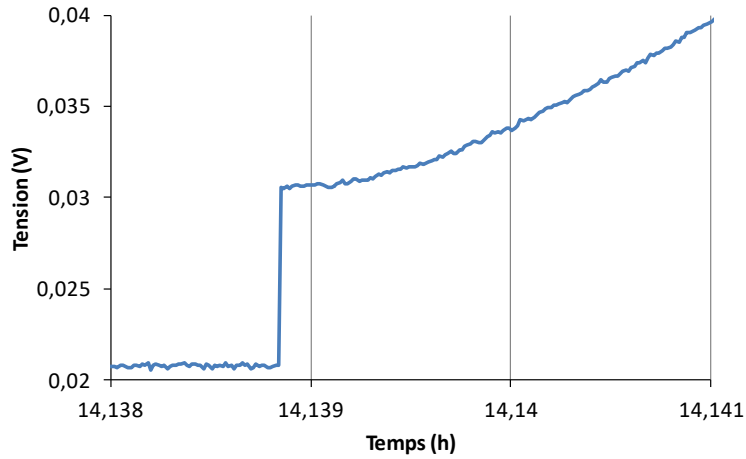


Figure 4.17 : Chronopotentiométrie sur le dispositif de mesure ionique. Agrandissement du dernier palier à $3 \mu\text{A}$ (Figure 4.14).

Modélisation des courbes de chronopotentiométrie pour l'échantillon S_XC72R_1/1

Pour la modélisation des chronopotentiométries en dispositif ionique, seul le dernier palier vers 14 h a été étudié, car c'est le seul ayant été caractérisé avec un nombre très élevé de points au début du saut, ce qui a permis de suivre précisément les premières secondes (Figure 4.17). Pour le dispositif électrique, la courbe a été modélisée complètement.

Deux modèles ont été utilisés : (i) un premier modèle simple (Figure 4.10), représentant uniquement la couche Nafion®/carbone et (ii) un second modèle plus complet (Figure 4.11), prenant également en compte la géométrie du dispositif de mesure et les positions des quatre électrodes

Dans tous les cas, le modèle comprend trois variables (Figure 4.10 et 4.11) : la résistance ionique R_{naf-c} , électrique R_{car-c} et la capacité C . Quel que soit le modèle utilisé, les résistances électriques et ioniques peuvent être calculées à partir des valeurs expérimentales de résistivité ($r_{elec}=1,09 \Omega\cdot\text{cm}$ et $r_{ionique}=35,3 \Omega\cdot\text{cm}$). En effet, la résistance du modèle R_{car-c} entre les deux points de mesure de la tension peut être reliée la résistivité par :

$$R_{car-c} = \frac{r_{elec} \cdot L}{S} \quad (4.6)$$

$$S = l \cdot e \quad (4.7)$$

où R_{car-c} est la résistance en Ω , r_{elec} la résistivité en $\Omega\cdot\text{cm}$, L la longueur représentant une seule résistance dans le modèle (0,05 cm), S la section traversée en cm^2 , l la largeur de l'échantillon en cm, e l'épaisseur de l'échantillon en cm.

Le même calcul est réalisé pour déduire R_{naf-c} à partir de $r_{ionique}$.

La valeur de capacité C dépend de la composition, de l'épaisseur et de la largeur du dépôt (la longueur étant fixée). Afin d'obtenir une valeur dépendant uniquement de la composition, une normalisation peut s'effectuer par la masse ou le volume du dépôt. Le choix s'est porté sur

l'utilisation d'une valeur c_m normalisée par rapport à la masse de l'échantillon (Equation 4.9, Tableau 4.2), cette dernière étant considérée comme étant la plus précise.

Chaque valeur C des modèles représente la capacité d'une portion d'électrode de 0,05 cm de longueur et de largeur de l (1,15 cm pour l'échantillon S_XC72R_1/1). Or, les dépôts sont appliqués et pesés sur des surfaces de 5 cm × 5 cm puis découpés en languettes pour les mesures de résistivité. La capacité C_{tot} correspondant à la capacité totale de la couche de 5 cm × 5 cm est donc :

$$C_{tot} = \frac{500C}{l} \quad (4.8)$$

où C_{tot} est en F, C en F et l est en cm.

La capacité massique de la couche est:

$$c_m = \frac{C_{tot}}{m_{tot}} \quad (4.9)$$

où c_m est la capacité massique de la couche en F.g⁻¹, C_{tot} est la capacité totale de la couche en F, et m_{tot} la masse totale de la couche en g.

Tableau 4.2 : récapitulatif des caractéristiques des dépôts

Dépôts	Masse ^a (mg)	Epaisseur (μm)	Largeur de la languette (cm)
S_XC72R_1/1	26,4	9,8	1,15
S_XC72R_2/1	25,2	6,9	1,10
S_XC72R_4,6/1	27,1	4,9	1,10

^a Masse totale du dépôt de 5 × 5 cm²

Dans ces modèles, seule la valeur de capacité c_m doit être déterminée afin de s'approcher au mieux de la courbe expérimentale car r_{elec} et $r_{ionique}$ sont connues. Cette valeur est proportionnelle à la durée du régime transitoire (Figure 4.18) et donne une information sur la surface de contact Nafion®/carbone car elle est normalement proportionnelle à celle-ci.

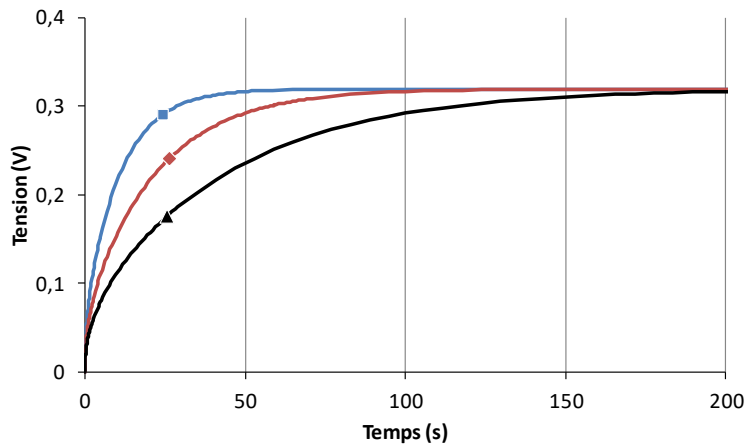


Figure 4.18 : Exemple d'influence de la capacité sur la réponse en tension du modèle ionique simple. $r_{elec} = 1,09 \Omega.cm$, $r_{ionique} = 35,5 \Omega.cm$. (■) $c_m = 0,25 F.g^{-1}$, (◆) $c_m = 0,5 F.g^{-1}$, (▲) $c_m = 1 F.g^{-1}$.

Les valeurs de capacité massique introduites dans les calculs de modélisation (Figure 4.19) ont été choisies de sorte que la courbe simulée égale la courbe expérimentale à une valeur de tension de 0,2 V. Dans ce cas, des capacités massiques de $5,45 F.g^{-1}$ et de $1,93 F.g^{-1}$ sont obtenues pour respectivement le modèle simple et le modèle complet. La Figure 4.19 compare les mesures expérimentales avec le modèle ionique simple (Figure 4.19a et 4.19b) et complet (Figure 4.19c et 4.19d), sur deux échelles de temps différentes. L'écart entre le modèle complet et la courbe expérimentale est faible en tous points. A l'inverse, dans le cas du modèle simple, un écart important peut être observé au début de la courbe (Figure 4.19b), que ce soit en termes de valeurs absolues ou encore d'allure de la courbe. En effet, durant les premières secondes après le saut, la tension mesurée expérimentalement ne varie pas, contrairement à ce qui est calculé avec le modèle simple : une variation très importante de la tension est obtenue (Figure 4.19b). A l'opposé, le modèle complet traduit très fidèlement ce phénomène, ce qui démontre la pertinence de prendre en compte la position des bornes et la géométrie du système dans les calculs de simulation.

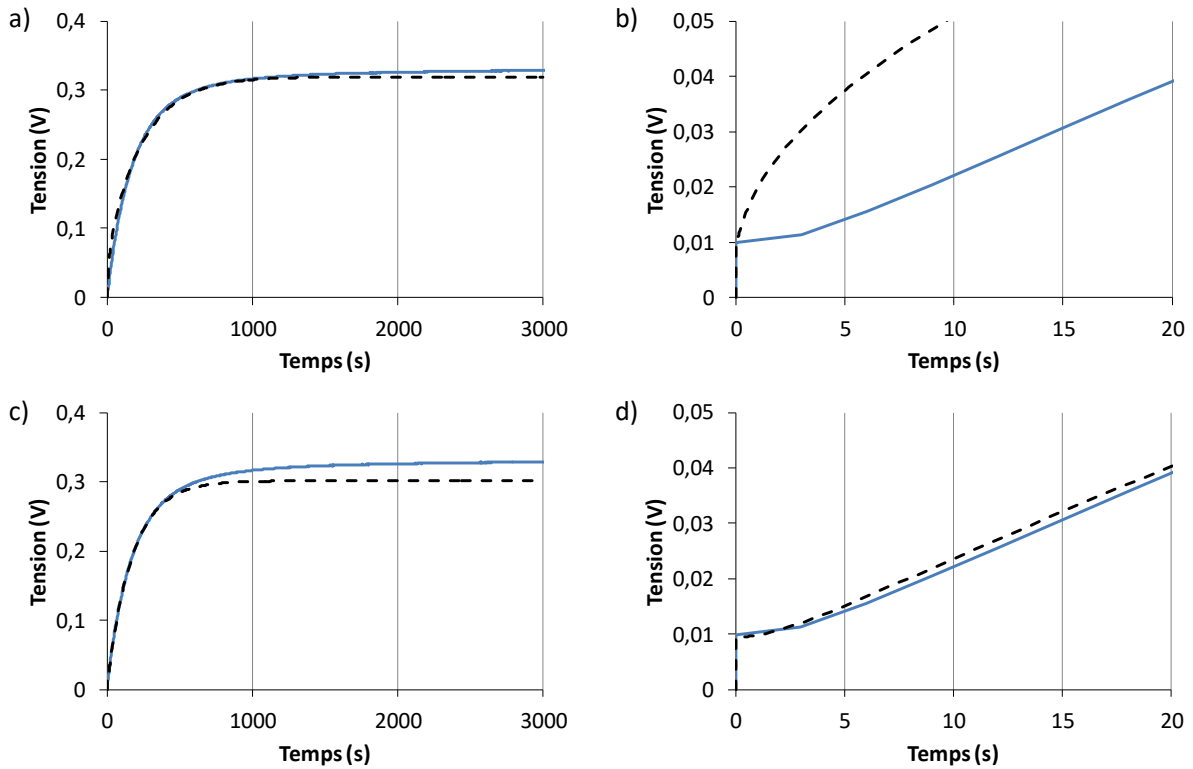


Figure 4.19 : Comparaison des mesures expérimentales (—) de chronopotentiométrie avec le dispositif ionique sur l'échantillon S_XC72R_1/1 par rapport aux modèles (---). (a) et (b) modèle simple avec les variables $r_{elec} = 1,09 \Omega.cm$, $r_{ionique} = 35,3 \Omega.cm$ et $c_m = 5,45 F.g^{-1}$; (c) et (d) modèle complet avec les variables $r_{elec} = 1,09 \Omega.cm$, $r_{ionique} = 35,3 \Omega.cm$ et $c_m = 1,93 F.g^{-1}$.

Afin de comprendre les divergences observées, une analyse du courant transitoire traversant les différentes capacités du modèle simple est nécessaire. En effet, les capacités aux extrémités se chargent en premier car $r_{ionique} \gg r_{elec}$, ce qui favorise le passage du courant par les résistances électriques à l'instant initial. Les Figures 4.20a et 4.20b montrent que le courant traverse uniquement la première capacité à l'instant initial. Le courant se répartit ensuite progressivement sur les capacités suivantes au cours du temps (Figure 4.20a) car le chargement d'une capacité entraîne une surtension plus élevée aux bornes de celle-ci, ce qui favorise alors le passage du courant à travers la capacité suivante. Par conséquent, le temps de latence avant qu'un courant ne traverse une capacité est d'autant plus grand que cette capacité est proche du centre du dispositif (Figure 4.20b). Par ailleurs, à l'autre extrémité, le même phénomène a lieu avec des courants de signes opposés.

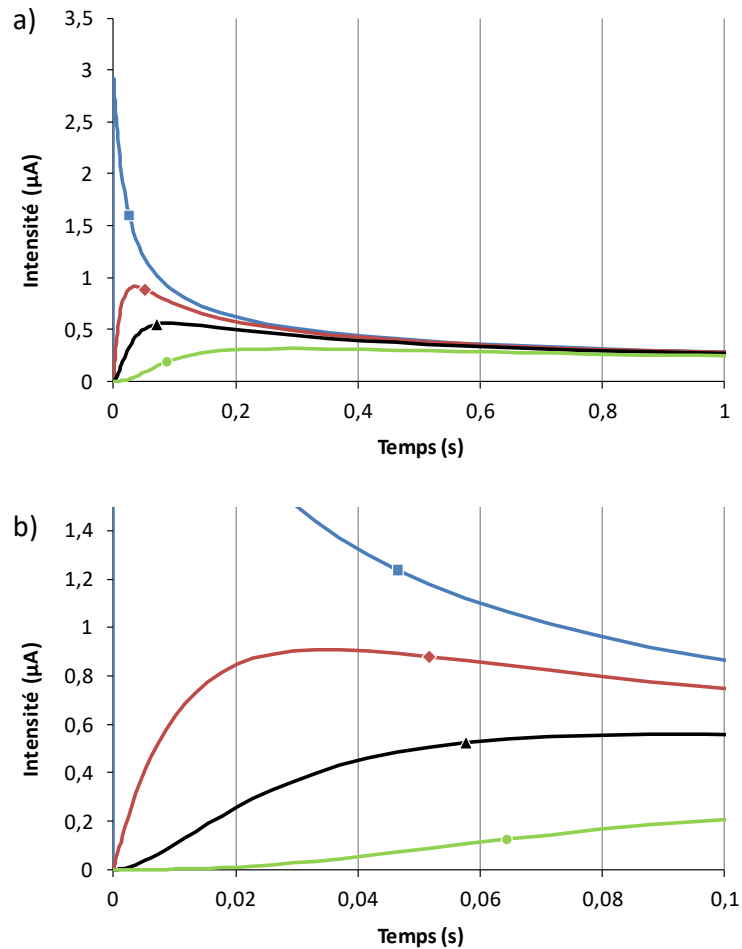


Figure 4.20 : Evolution du courant en fonction du temps pour des capacités à des positions différentes dans le modèle ionique simple en utilisant les variables $r_{elec} = 1,09 \Omega.cm$, $r_{ionique} = 35,3 \Omega.cm$, $c_m = 5,45 F.g^{-1}$. (■) Capacité numéro 1 sur 66, (◆) capacité numéro 2 sur 66, (▲) capacité numéro 3 sur 66 et (●) capacité numéro 5 sur 66 ; la Figure b est un agrandissement de la Figure a.

La principale différence entre les modèles simple et complet se situe au niveau des positions des points d'injection de courant et de mesure de tension. Dans le modèle complet, les prises de tension sont situées plus au centre que les points d'injection du courant, ce qui est plus fidèle au dispositif expérimental. Lors de la chronopotentiométrie, le courant charge les capacités des extrémités en premier et se répartit ensuite sur les capacités suivantes comme expliqué précédemment. Dès lors, un certain délai est nécessaire avant que soient atteintes les capacités situées entre les prises de tension, qui se trouvent plus au centre du dispositif. Durant cet intervalle de temps, aucun courant ne traverse les capacités comprises entre les deux prises de tension ; ainsi, la répartition du courant entre la ligne électrique et ionique ne varie pas. Par conséquent, la tension mesurée ne varie pas durant un certain laps de temps et correspond à la résistance équivalente du circuit (Figure 4.19b et d).

Dans le cas du modèle simple, les prises de tension et de courant étant à la même position, la tension aux bornes des prises de tension évolue dès le début de l'expérience, ce qui explique l'écart important entre l'expérience et ce modèle simple durant les premières secondes (Figure 4.19b). Ces

différences expliquent dès lors l'écart élevé entre les valeurs de capacité massique utilisées pour le modèle simple ($5,45 \text{ F.g}^{-1}$) et le modèle complet ($1,93 \text{ F.g}^{-1}$).

Par ailleurs, le modèle simple donne une valeur de tension de fin de palier 6 % inférieure à celle calculée pour le modèle complet. En fait, le modèle simple ne tient pas compte de la résistivité ionique très élevée des languettes en Nafion® au niveau des prises de tension. Cependant, la valeur de fin de palier du modèle simple est plus proche des données expérimentales en fin de courbe. Ceci provient d'une légère augmentation continue de la tension expérimentale, même en fin de palier, alors que les deux modèles atteignent une pente nulle. Ce phénomène secondaire, constaté sur tous les échantillons, n'a pas été étudié en profondeur mais pourrait provenir d'une augmentation progressive de la résistivité du système ou d'une variation du potentiel d'une des électrodes en platine. Comme nous le verrons, ce phénomène est présent de manière plus marquée dans l'échantillon suivant (S_XC72R_2/1).

Pour la suite du chapitre, les modélisations seront réalisées uniquement à partir du modèle complet, qui correspond mieux aux montages expérimentaux.

Le même exercice a été appliqué cette fois au dispositif électrique. Comme l'illustre la Figure 4.21, le modèle complet reflète parfaitement les tensions mesurées expérimentalement lors des mesures de chronopotentiométrie. Dans ce cas, la correspondance entre l'expérience et le modèle ne dépend que de la valeur de r_{elec} . En effet, $r_{ionique}$ étant largement plus grand que r_{elec} , la résistance équivalente du circuit est donc presque égale à r_{elec} .

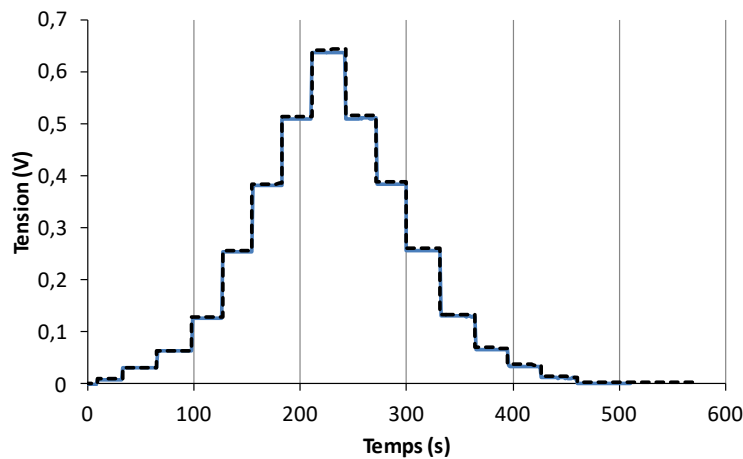


Figure 4.21 : Comparaison entre les mesures de chronopotentiométrie avec le dispositif électrique et la modélisation complète électrique sur l'échantillon S_XC72R_1/1 en utilisant les variables $r_{elec} = 1,09 \Omega.cm$, $r_{ionique} = 35,3 \Omega.cm$ et $c_m = 5,45 \text{ F.g}^{-1}$. (—) Courbe expérimentale, (---) modélisation.

Mesures de résistivité électrique sur l'échantillon S_XC72R_2/1

La Figure 4.22 montre les mesures de chronopotentiométrie avec le dispositif électrique pour l'échantillon S_XC72R_2/1 possédant un rapport N/C deux fois plus élevé que l'échantillon précédent. D'après l'allure des courbes (Figure 4.22a), un régime transitoire peut cette fois être mis en évidence avec le dispositif électrique ; ceci est encore plus visible en considérant l'agrandissement

du pic à environ 4 h (Figure 4.22b). La Figure 4.22c montre que la réponse en tension en fin de palier est proportionnelle au courant appliqué, ce qui confirme un comportement ohmique en fin de palier. Une valeur de r_{elec} de 2,60 $\Omega.cm$ est obtenue à partir de la pente de cette droite en utilisant l'Equation 4.4 et les données caractéristiques des couches reprises dans le Tableau 4.2. En utilisant le saut initial à 4,15 h (Figure 4.22b), une valeur de résistance équivalente r_{eq} de 2,38 $\Omega.cm$ peut être calculée, ce qui confirme une bonne stabilité de la mesure au cours du temps.

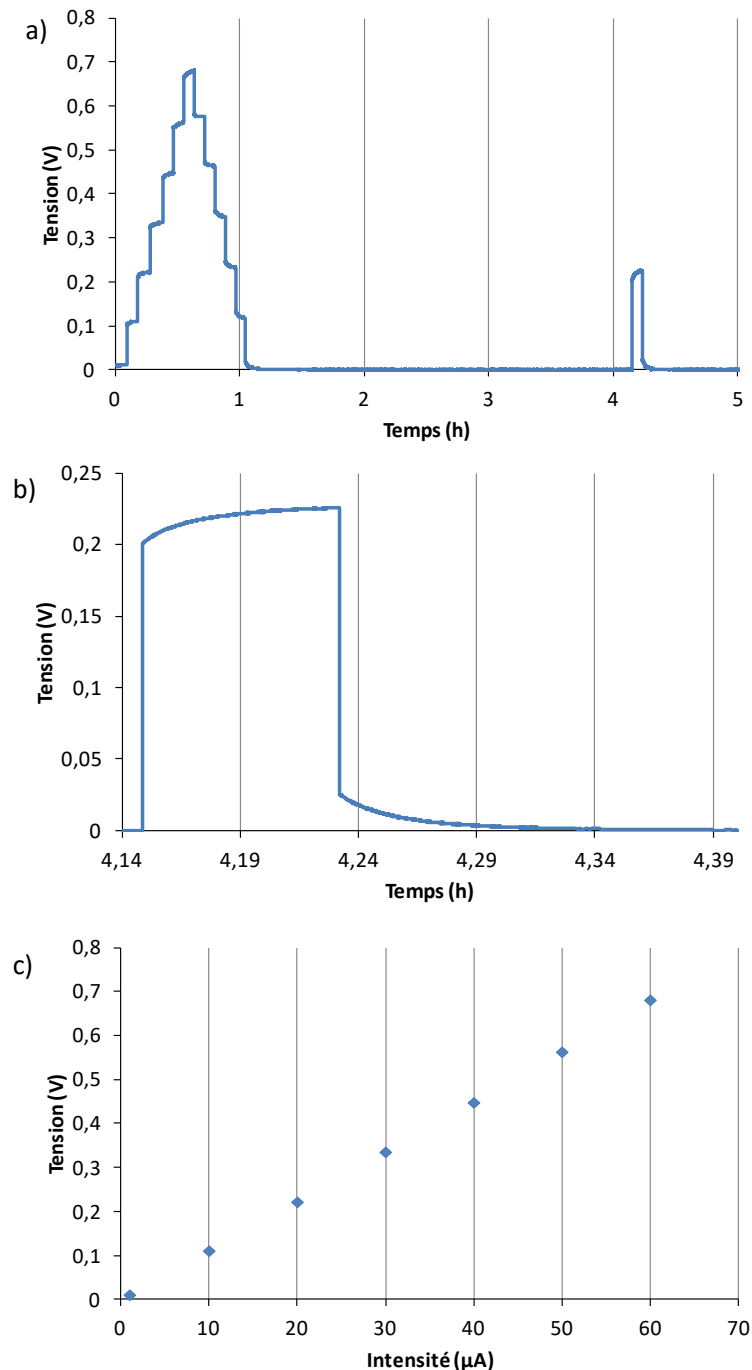


Figure 4.22 : Chronopotentiométrie par paliers croissants de 0 à 60 μA , puis décroissants de 60 à 0 μA , puis palier à 20 μA , en utilisant le dispositif de mesure électrique sur l'échantillon S_XC72R_2/1. (a) Courbe complète, (b) agrandissement du palier à 20 μA et (c) évolution de la tension en fin de palier en fonction des paliers croissants en courant.

Mesures de résistivité ionique sur l'échantillon S_XC72R_2/1

Dans le cas des mesures effectuées avec le dispositif ionique, un régime transitoire est également présent, comme illustré dans les Figures 4.23a et 4.23b. La Figure 4.23c confirme un comportement ohmique en fin de palier et une valeur de $r_{ionique}$ égale à 15,5 $\Omega.cm$ peut être calculée. En utilisant le saut initial à 7,26 h (Figure 4.23b, partie encadrée en rouge) de 19,7 mV et les données géométriques de la couche et du dispositif, une résistance équivalente r_{eq} de 2,47 $\Omega.cm$ peut être calculée (Equation 4.4). Cette valeur est très proche de la valeur de 2,38 $\Omega.cm$ calculée sur base du dispositif électrique (Figure 4.22b). Par ailleurs, r_{eq} peut aussi être déterminée comme étant la somme des résistances r_{elec} et de $r_{ionique}$ en parallèle (Equation 4.5). Une valeur de 2,23 $\Omega.cm$ est ainsi obtenue. Les 3 valeurs de r_{eq} calculées différemment à partir des deux dispositifs expérimentaux sont donc très proches, ce qui permet en partie de valider ces derniers.

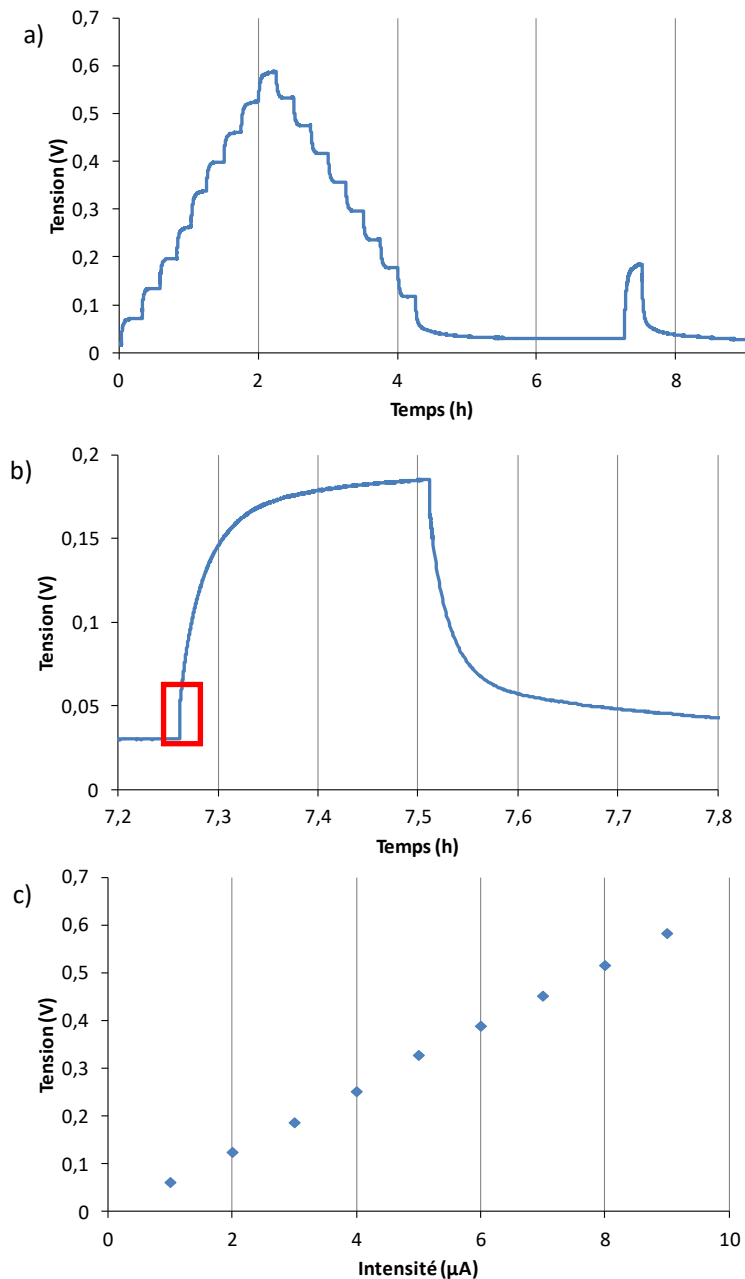


Figure 4.23 : Chronopotentiométrie par paliers croissants de 1 à 9 μA , puis décroissants de 9 à 0 μA , puis un palier à 2 μA , en utilisant le dispositif de mesure ionique sur l'échantillon S_XC72R_2/1. (a) courbe complète, (b) agrandissement du palier à 2 μA et (c) évolution de la tension en fin de palier en fonction des paliers croissants en courant.

Modélisation des courbes de chronopotentiométrie pour l'échantillon S_XC72R_2/1

Les mesures de chronopotentiométrie pour l'échantillon S_XC72R_2/1 peuvent également être modélisées en utilisant les valeurs de r_{elec} et de $r_{ionique}$ déterminées à partir des Figure 4.22c et 4.23c. Pour la suite des travaux, la valeur de c_m sera ajustée de façon à ce que la tension simulée par le modèle égale la valeur expérimentale au niveau de la moitié du régime transitoire. Concrètement, cette valeur de tension correspond à la moyenne entre la tension initiale (19,5 mV dans ce cas) et la tension en fin de régime transitoire du modèle (133 mV dans ce cas). La Figure 4.24 montre que le

modèle (courbe noire) est parfaitement en accord avec les mesures expérimentales (courbes bleues) jusqu'à 0,12 V. Au-delà de cette tension, l'écart entre les courbes se creuse, ce qui pourrait en partie s'expliquer par une augmentation de $r_{ionique}$ au cours du temps, par exemple suite à un assèchement progressif de la couche catalytique. En effet, la valeur de $r_{ionique}$ a été calculée à partir des paliers successifs croissants durant les deux premières heures de l'expérience (Figure 4.22a et 4.22c). Afin de vérifier cette hypothèse, une simulation a été réalisée en introduisant une valeur $r'_{ionique}$ permettant d'atteindre la même valeur que l'expérience à 800 s et en ajustant la valeur de capacité massique c'_m en conséquence (Figure 4.24, courbe rouge). Bien que, dans ce cas, la courbe simulée (en rouge) colle mieux aux données expérimentales au niveau du palier, nous observons que celle-ci s'écarte plus rapidement de l'expérience que la modélisation initiale (courbe noire). Dans les deux modélisations, la dérivée de la courbe est presque nulle à partir de 400 s, contrairement aux résultats expérimentaux, où la tension continue de croître. Ce phénomène secondaire non pris en compte par la modélisation est présent pour tous les échantillons réalisés et n'a pas été étudié en profondeur. Comme suggéré pour l'échantillon précédent, cette observation pourrait s'expliquer par une augmentation progressive de la résistivité du système ou par une variation du potentiel de référence de l'une des électrodes en platine. En effet, le système n'est pas symétrique puisque de l'O₂ est produit d'un côté et de l'H₂ de l'autre. Ceci pourrait par exemple avoir une influence sur le potentiel local mesuré par les prises de tension en platine, ce qui entraînerait une légère différence de potentiel s'accroissant au cours du temps. Ces hypothèses nécessitent toutefois d'être validées ou infirmées par des études plus approfondies.

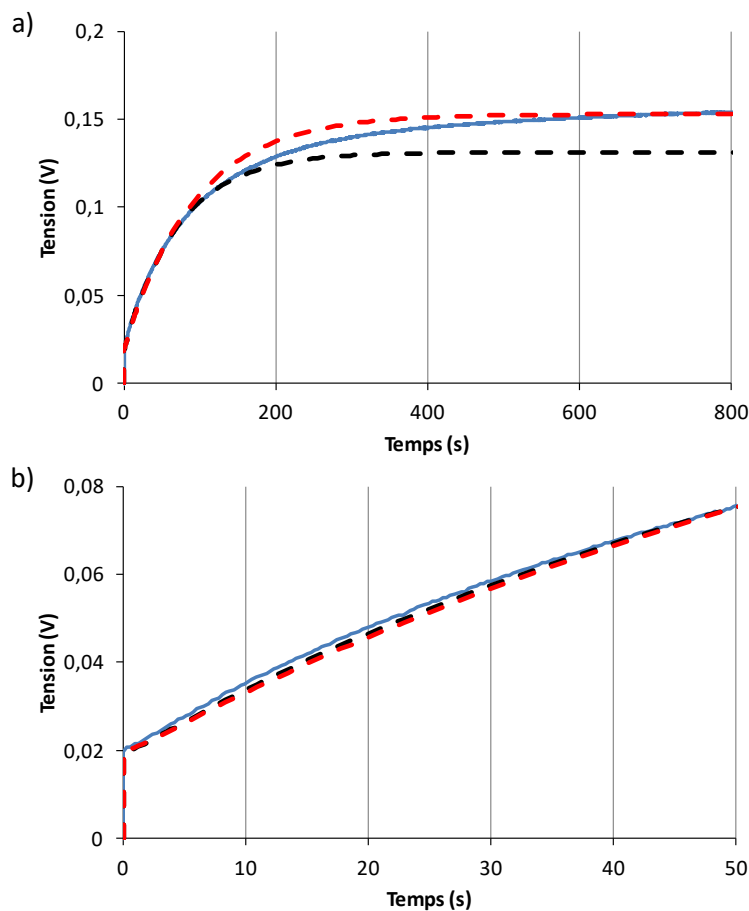


Figure 4.24 : (—) Mesure expérimentale de chronopotentiométrie avec le dispositif ionique sur l'échantillon S_XC72R_2/1, (---) modélisation en utilisant les variables $r_{elec} = 2,6 \Omega.cm$, $r_{ionique} = 15,5 \Omega.cm$ et $c_m = 0,985 F.g^{-1}$, (---) modélisation en augmentant $r_{ionique}$ afin d'atteindre la valeur expérimentale de fin de palier avec les variables $r_{elec} = 2,6 \Omega.cm$, $r'_{ionique} = 18,1 \Omega.cm$ et $c_m = 1,11 F.g^{-1}$.

En utilisant les deux jeux de variables (r_{elec} , $r_{ionique}$, c_m et r_{elec} , $r'_{ionique}$, c'_m) dans le modèle électrique, la Figure 4.25 montre que, dans les deux cas, le modèle est presque identique aux mesures expérimentales.

Bien que la modélisation utilisée ne corresponde pas exactement aux données expérimentales pour le dispositif ionique, les allures des courbes sont relativement bien décrites par le modèle. Ceci permet de renforcer la pertinence des mesures électriques, des mesures ioniques et du modèle.

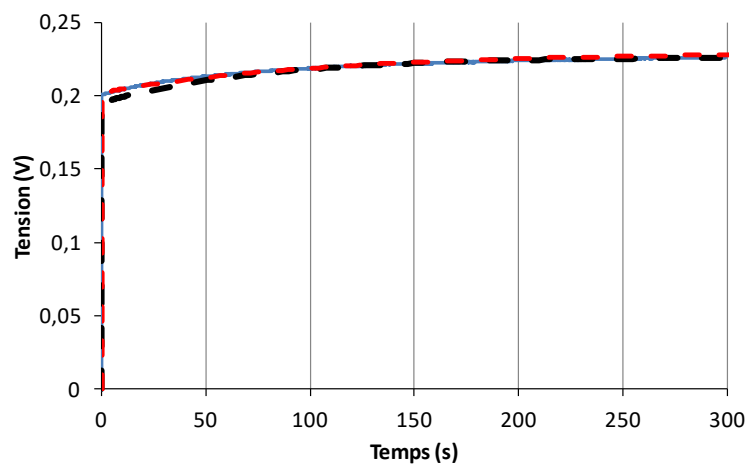


Figure 4.25 : (—) Mesure expérimentale de chronopotentiométrie avec le dispositif électrique sur l'échantillon S_XC72R_2/1, (---) modélisation en utilisant les variables $r_{elec} = 2,6 \Omega.cm$, $r_{ionique} = 15,5 \Omega.cm$ et $c_m = 0,985 F.g^{-1}$, (---) modélisation utilisant les variables $r_{elec} = 2,6 \Omega.cm$, $r'_{ionique} = 18,1 \Omega.cm$ et $c_m = 1,11 F.g^{-1}$.

Mesures de résistivité électrique et ionique sur l'échantillon S_XC72R_4,6/1

Les mesures de résistivité électrique ont été répétées plusieurs fois sur l'échantillon S_XC72R_4,6/1. Cependant, l'allure du signal de la réponse en tension et les valeurs absolues ont été beaucoup moins reproductibles, avec des écarts types de 24 % contre environ 7 % pour les deux autres échantillons. Ce comportement est peut-être lié à la nature du dépôt, essentiellement composé de Nafion®, entraînant une forte résistance électrique. Le nombre de contact carbone/carbone est probablement beaucoup plus faible, ce qui pourrait conduire à un comportement différent de ce qui serait prédit par les modèles. Au vu de la difficulté de réaliser les mesures électriques de cet échantillon, les valeurs numériques obtenues sont donc à utiliser avec précaution. Par ailleurs, seules les mesures avec un palier en courant unique ont été réalisées (Figure 4.26).

A partir des courbes de chronopotentiométrie du dispositif électrique (Figure 4.26a), une résistivité équivalente (déterminée par le saut initial) de $6,95 \Omega.cm$ et électrique (déterminée par la valeur en fin de palier) de $16,7 \Omega.cm$ peuvent être calculées. D'après la courbe obtenue à l'aide du dispositif

ionique (Figure 4.26b), une résistivité équivalente de 7,02 $\Omega\cdot\text{cm}$ et ionique de 7,46 $\Omega\cdot\text{cm}$ est obtenue. Pour cet échantillon et contrairement aux cas précédents, il apparaît donc que la résistivité électrique est supérieure à la résistivité ionique. Par ailleurs, les deux valeurs de résistivité équivalente calculées à partir des instants initiaux sont très proches (6,95 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 7,02 $\Omega\cdot\text{cm}$). Cependant, d'après la modélisation du système par la ligne de transmission, cette résistivité équivalente devrait également correspondre à la somme de la résistance ionique et électrique en parallèle (Equation 4.10), soit 5,16 $\Omega\cdot\text{cm}$. Cet écart d'environ 30 % se reflète sur les valeurs initiales entre les modélisations et les mesures expérimentales (Figure 4.26). Le modèle de transmission de ligne semble donc montrer des limites pour des couches catalytiques avec de très hautes teneurs en Nafion[®] qui, fort heureusement, s'écartent très fortement d'une application réelle en PEMFC.

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_{ionique}} + \frac{1}{R_{elec}} \quad (4.10)$$

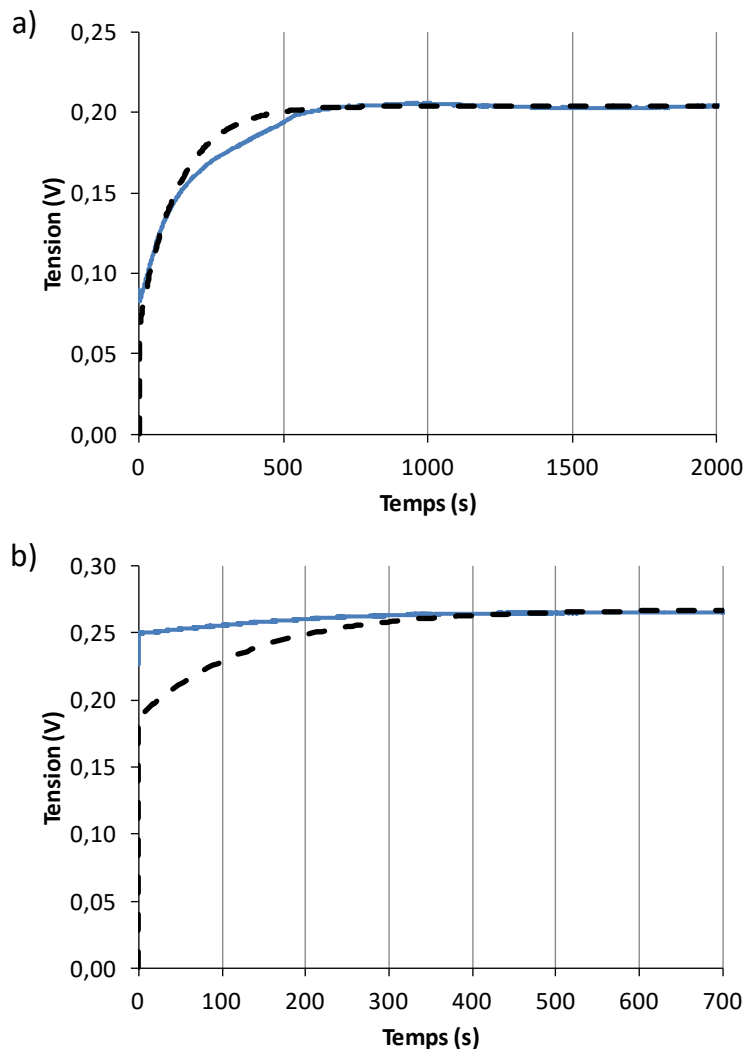


Figure 4.26 : Chronopotentiométrie sur l'échantillon S_XC72R_4,6/1. (a) Dispositif électrique en imposant un courant de 2 μA ; (b) dispositif ionique en imposant un courant de 6 μA . (—) Mesures expérimentales, (---) modélisation en utilisant les variables $r_{elec} = 16,7 \Omega\cdot\text{cm}$, $r_{ionique} = 7,46 \Omega\cdot\text{cm}$ et $c_m = 0,933 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

Influence du rapport N/C sur les résistivités ionique et électrique

Le Tableau 4.3 récapitule les données obtenues à partir des mesures expérimentales et des modélisations en fonction du rapport N/C. Comme attendu, la résistivité électrique augmente et la résistivité ionique diminue lorsque la fraction massique en Nafion® augmente. En théorie, la conductivité d'une phase (inverse de la résistivité) doit augmenter plus que proportionnellement lorsque la fraction volumique de celle-ci augmente. En effet, la tortuosité en passant uniquement par cette phase diminue lorsque la fraction volumique de cette phase augmente. La Figure 4.27 montre que les conductivités ioniques et électriques évoluent de manière plus que proportionnelle par rapport à la fraction massique de la phase correspondante. Un nombre plus important de points aurait permis d'étudier plus finement la dépendance de ces conductivités en fonction des fractions volumiques. Le Tableau 4.3 montre également que la capacité massique des couches diminue lorsque la fraction massique en carbone diminue, probablement parce que ce dernier est moins bien divisé que le Nafion® dans la couche.

Tableau 4.3: Valeurs de résistivité et de capacité obtenues à partir des courbes de chronopotentiométrie et des modélisations pour les dépôts avec des rapports N/C de 1, 2 et 4,6.

Dépôt	Dispositif électrique		Dispositif ionique		Modélisation	
	r_{elec} ($\Omega.cm$)	r_{eq} ($\Omega.cm$)	$r_{ionique}$ ($\Omega.cm$)	r_{eq} ($\Omega.cm$)	r_{eq} ($\Omega.cm$)	C_m ($F.g^{-1}$)
S_XC72R_1/1	1,09	^a	35,3	1,14	1,05	1,93
S_XC72R_2/1	2,60	2,38	15,5	2,47	2,23	0,985
S_XC72R_4,6/1	16,7	6,95	7,46	7,02	5,15	0,933

^a Non mesurable car trop proche de r_{elec} .

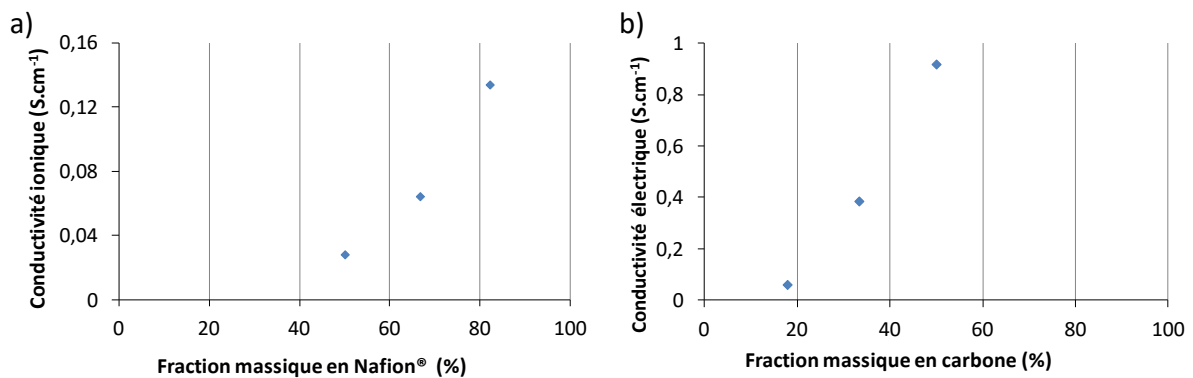


Figure 4.27 : Evolution de conductivité des couches bases en fonction de leur composition. (a) conductivité ionique en fonction de la fraction massique en Nafion® ; (b) conductivité électrique en fonction de la fraction massique en carbone.

4.3.1.3 Conclusions

Les mesures de chronopotentiométrie à partir des dispositifs ioniques et électriques ont permis d'obtenir des valeurs de résistivité cohérentes en fonction de l'augmentation du rapport N/C pour des couches à base de Nafion® et de carbone XC-72R. La modélisation des résistivités par des modèles de transmission de ligne correspond parfaitement aux mesures expérimentales pour des rapports N/C de 1 et 2. La modélisation est cependant mise en défaut dans le cas de l'échantillon

avec un rapport N/C de 4,6, probablement du fait d'un beaucoup plus faible taux de contact entre les particules de carbone. Dans l'ensemble, l'exercice de modélisation par transmission de ligne demeure cependant une bonne première approximation permettant de comprendre les répartitions des courants dans l'échantillon en régime transitoire.

4.3.2 Etude de couches à base de xérogel de carbone

4.3.2.1 Protocoles expérimentaux

Préparation des couches catalytiques

Différentes couches à base de Nafion® et de xérogels de carbone présentant des tailles de pores différentes (45 nm, 85 nm et 195 nm) ont été fabriquées. Ces couches ont été préparées en suivant les protocoles par spray robotisé et leur caractérisation complète est décrite dans le Chapitre 2 (dénominations : S_X45_7µm, S_X85_7µm et S_X195_7µm). Ces échantillons présentent tous un rapport N/C de 1 et une taille de particules de carbone centrée sur 7 µm. Des languettes d'environ 5 cm × 1 cm de ces échantillons ont été découpées pour ces mesures. Les caractéristiques de ces échantillons sont décrites dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : récapitulatif des caractéristiques des dépôts à base de xérogel de carbone.

Dépôts	Masse ^a (mg)	Epaisseur ^b (µm)	Largeur de la languette (cm)
S_X45_7µm	30,8	12,8	1,25
S_X85_7µm	24,4	10,1	1,05
S_X195_7µm	24,4	9,6	0,95

^a Masse totale du dépôt de 5 cm × 5 cm.

Protocole de mesure

Le nettoyage des dispositifs et les mesures de résistance ionique et électrique ont été réalisés en suivant le protocole décrit dans la section 4.2.3. Contrairement au cas de couches préparées à partir de noir de carbone (XC-72R), un seul palier en courant est imposé pour chaque mesure car la durée du régime transitoire est très longue. Le dispositif et l'échantillon sont ensuite rennettoyés et une seconde mesure est effectuée avec une valeur de courant ajustée si nécessaire afin d'obtenir un potentiel en fin de régime transitoire proche de 0,5 V. Les valeurs de courant imposées lors de la deuxième mesure pour chaque échantillon sont reprises dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Paliers en courant appliqués lors des mesures de résistivité électrique et ionique des couches à base de xérogel de carbone de différentes tailles de pores.

Dépôts	Mesures de résistivité électrique (µA)	Mesures de résistivité ionique (µA)
S_X45_7µm	1,4	5,0
S_X85_7µm	1,0	5,0
S_X195_7µm	1,0	5,0

4.3.2.2 Résultats

Mesures de résistivité électrique

La Figure 4.28 montre les chronoampérométries effectuées sur le dispositif électrique pour les différentes couches à base de xérogel de carbone. D'un premier abord, il apparaît que toutes ces courbes présentent un régime transitoire d'une durée supérieure à 60000 s, soit plus de 16 h, sans qu'aucune n'atteigne un palier en tension. Dès lors, la résistivité électrique a été estimée en extrapolant la courbe jusqu'au palier. Les résistivités obtenues (Tableau 4.6) sont de l'ordre de 180 $\Omega.cm$, valeur environ 160 fois plus élevée que celle obtenue à partir de carbone XC-72R avec le même rapport N/C. Cette valeur élevée explique en partie la durée très longue du régime transitoire, car d'après les modélisations, la durée du régime transitoire est proportionnelle au produit de la résistance finale et de la capacité de la couche.

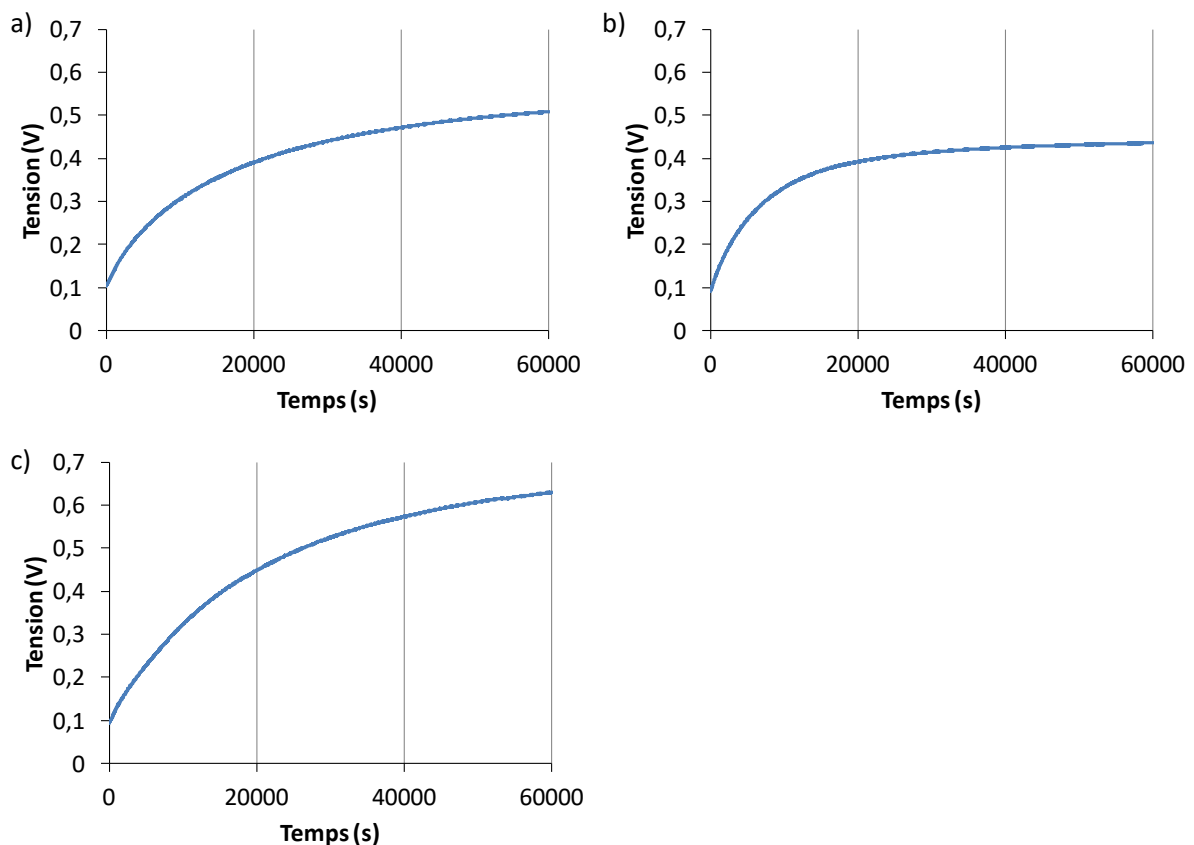


Figure 4.28 : Chronopotentiométrie avec le dispositif électrique. (a) Échantillon S_X45_7 μ m à 1,4 μ A ; (b) échantillon S_X85_7 μ m à 1,0 μ A ; (c) échantillon S_X195_7 μ m à 1,0 μ A.

Tableau 4.6 : Valeurs de résistivité et de capacité obtenues à partir des courbes de chronopotentiométries et des modélisations pour les dépôts à base de xérogel de carbone de taille de pores variable (45 nm, 85 nm et 195 nm).

Dépôt	Dispositif électrique		Dispositif ionique		Modélisation	
	r_{elec} ($\Omega.cm$)	r_{eq} ($\Omega.cm$)	$r_{ionique}$ ($\Omega.cm$)	r_{eq} ($\Omega.cm$)	r_{eq} ($\Omega.cm$)	C_m ($F.g^{-1}$)
S_X45_7 μ m	195	36,5	40,8	37,8	33,7	34,7

S_X85_7 μ m	145	30,6	31,6	28,6	25,8	19,1
S_X195_7 μ m	194	27,4	28,8	28,5	25,1	40,6

Mesures de résistivité ionique

Les valeurs de résistivité ionique et équivalente obtenues à l'aide du dispositif ionique (Figure 4.29) sont reprises dans le Tableau 4.6 également. La résistivité ionique mesurée diminue lorsque la taille des pores du xérogel de carbone augmente, le rapport N/C étant constant. Cet effet provient essentiellement de la diminution de l'épaisseur du dépôt lorsque la taille des pores du matériau carboné augmente (Tableau 4.4). En effet, d'après le Tableau 4.4, les épaisseurs mesurées par profilométrie valent respectivement 12,8, 10,1 et 9,6 μ m pour les échantillons S_X45_7 μ m, S_X48_7 μ m et S_X195_7 μ m possédant tous approximativement la même masse par unité de surface. La résistivité ionique des échantillons diminue dans les mêmes proportions (40,8 Ω .cm, 31,6 Ω .cm et 28,8 Ω .cm), ce qui pourrait s'expliquer par la diminution de la fraction de vide des couches. Par ailleurs, ces valeurs de résistivité ionique sont similaires aux valeurs obtenues à partir de la couche à base de carbone XC-72R avec le même rapport N/C (35,3 Ω .cm). Dès lors, il apparaît que les couches à base de xérogel de carbone possèdent une résistivité électrique environ 5 fois plus élevée que leur résistivité ionique malgré un faible le rapport N/C. Une telle observation suggère que les particules de xérogel sont peu connectées entre elles.

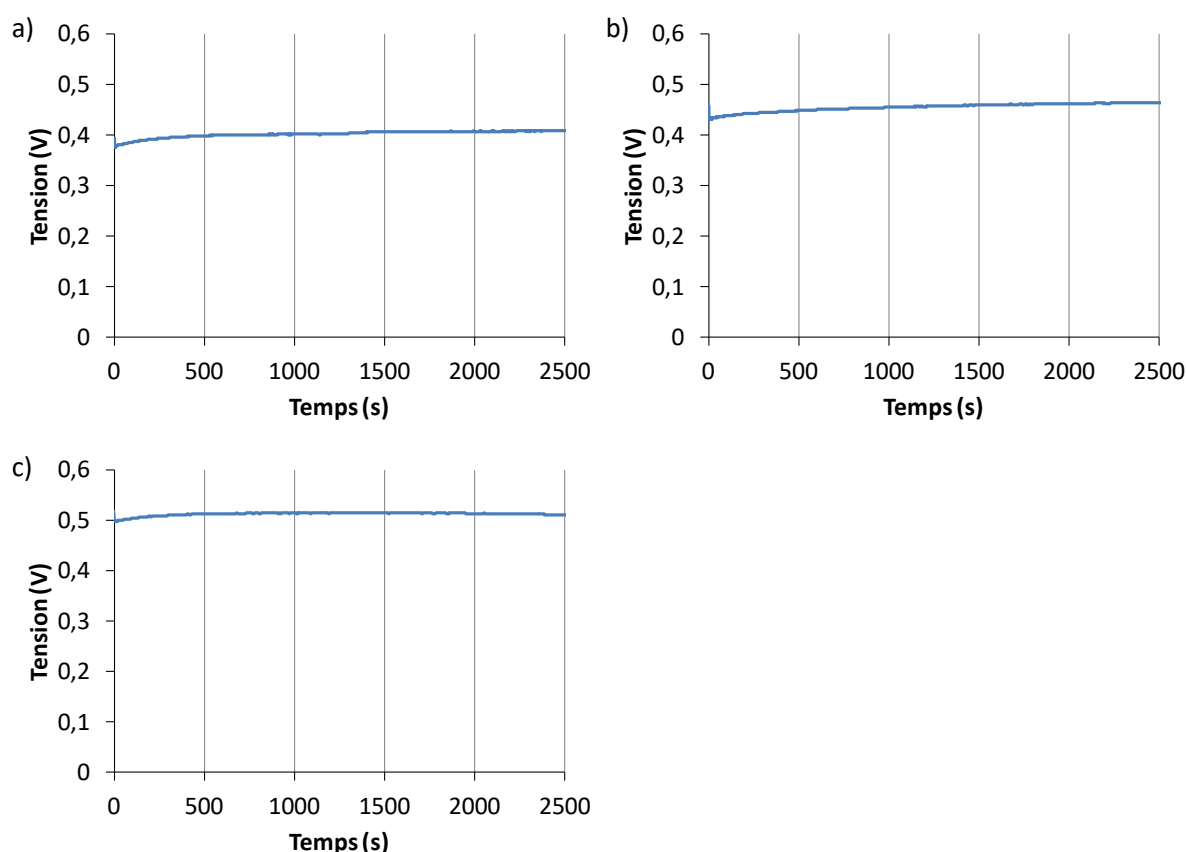


Figure 4.29 : Chronopotentiométrie réalisée à l'aide du dispositif ionique à 5,0 μ A. (a) Echantillon S_X45_7 μ m ; (b) échantillon S_X85_7 μ m ; (c) échantillon S_X195_7 μ m.

La stabilité des mesures a par ailleurs été vérifiée en réalisant une mesure sur une durée de plus de 28 h sur un des échantillons de la série (S_X195_7 μ m) ; les variations observées sont inférieures à 7 % (Figure 4.30).

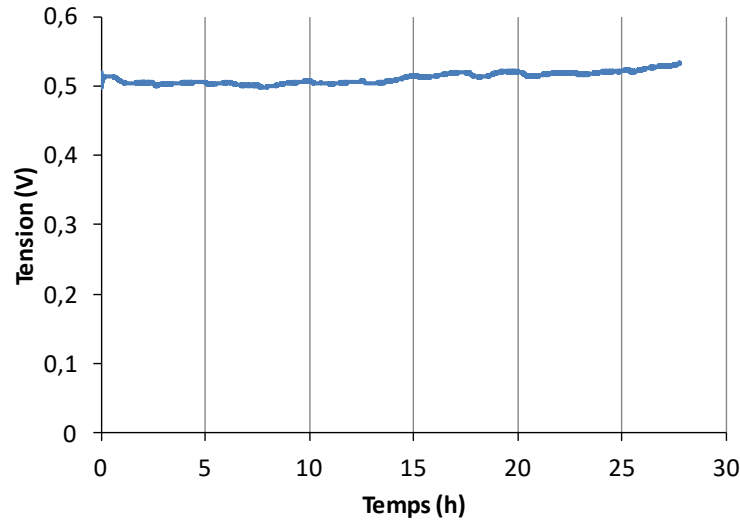


Figure 4.30 : Chronopotentiométrie avec le dispositif ionique à 1,0 μ A durant 28 h sur l'échantillon S_X195_7 μ m.

Les valeurs de résistivité équivalente déterminées à partir des mesures réalisées sur les deux dispositifs sont très proches, avec des écarts d'environ 5 %. Par ailleurs, ces valeurs correspondent également à la résistivité équivalente calculée à partir de l'Equation 4.11. Les mesures de résistivité électriques et ioniques sont donc toutes cohérentes entre elles.

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_{ionique}} + \frac{1}{R_{elec}} \quad (4.11)$$

Modélisation des chronoampérométries réalisées avec le dispositif électrique

La Figure 4.31 compare les modélisations et les mesures expérimentales réalisées avec le dispositif électrique. Les capacités massiques obtenues lors des modélisations pour ces trois échantillons, respectivement de 34,7 F.g⁻¹, 19,1 F.g⁻¹ et 40,6 F.g⁻¹, pour les xérogels de tailles de pores de respectivement 45 nm, 85 nm et 195 nm sont d'un ordre de grandeur plus élevées que les valeurs obtenues sur noir de carbone (1,93 F.g⁻¹).

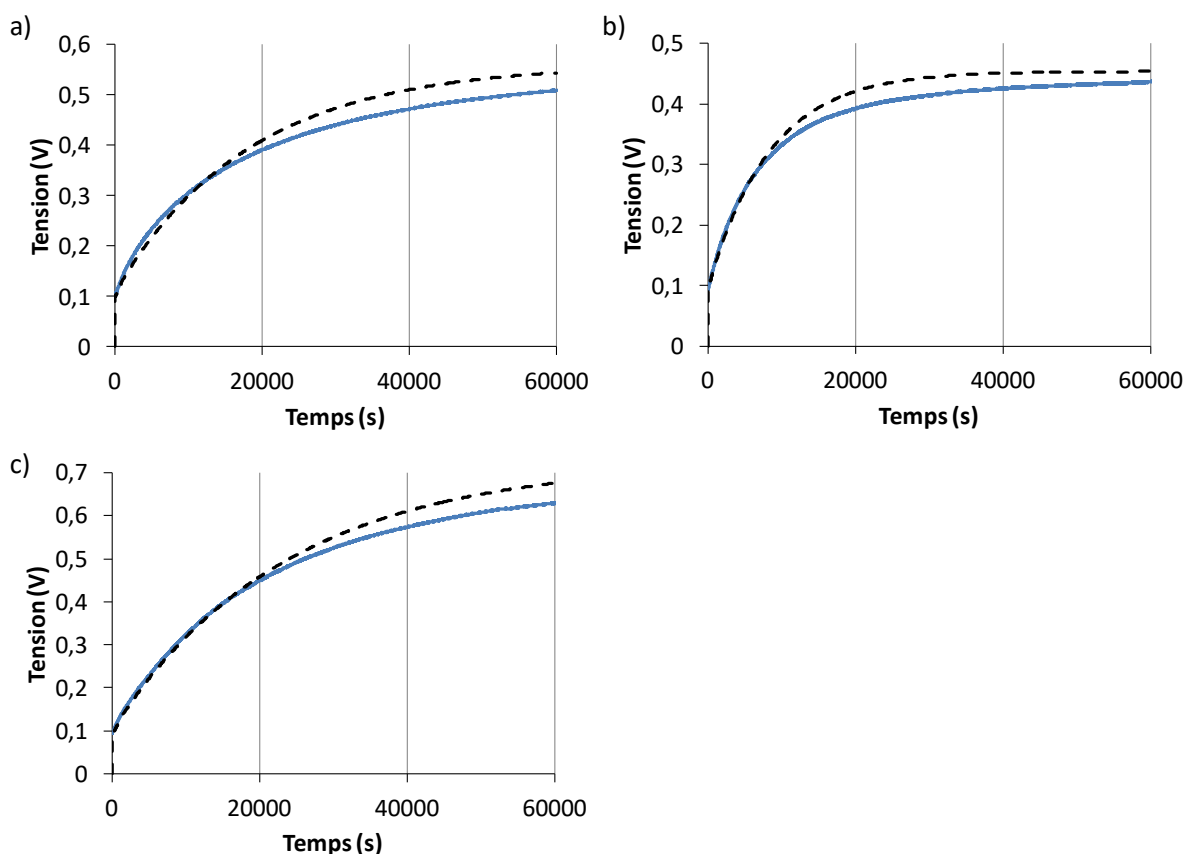


Figure 4.31 : Chronopotentiométrie avec le dispositif électrique. (a) Echantillon S_X45_7 μ m à 1,4 μ A ; (b) échantillon S_X85_7 μ m à 1,0 μ A ; (c) échantillon S_X195_7 μ m à 1,0 μ A. (—) Mesures expérimentales, (---) modélisations.

Les modélisations des mesures réalisées avec le dispositif ionique (Figure 4.32) ont été effectuées avec les mêmes valeurs de capacités qu'utilisées dans le modèle électrique (Figure 4.31). En effet, les variations de potentiel entre le début et la fin du régime transitoire avec le dispositif ionique sont très faibles pour ces échantillons, entraînant ainsi une influence non négligeable des phénomènes parasites sur ce régime transitoire. La Figure 4.32 montre que, pour les trois échantillons, le régime transitoire modélisé est beaucoup plus long que le régime transitoire expérimental. Les valeurs de capacité associées au dispositif électrique ne sont donc pas adaptées aux mesures associées au dispositif ionique, ce qui montre que le modèle est mis en défaut pour ces échantillons.

Deux hypothèses principales peuvent expliquer ces différences : soit (i) un phénomène parasite non compris dans ce dispositif de mesure perturbe les mesures, soit (ii) le modèle de transmission de ligne classiquement utilisé n'est pas adapté lorsque le nombre de contacts entre les particules de carbone est trop faible. En effet, pour les échantillons à base de xérogel de carbone, la taille très élevée des particules (7 μ m) implique probablement un nombre de contacts beaucoup moindre entre elles. Il est dès lors possible que le modèle utilisé ne soit pas adapté dans le cas d'un nombre de contact carbone/carbone trop faible. Cette hypothèse est confortée par les observations faites plus haut dans le cas de l'échantillon à base de carbone XC-72R avec un ratio N/C élevé de 4,6, où le faible nombre de contact entre les particules de carbone, résultant de la forte teneur en Nafion® de la couche, n'a pas permis une modélisation pertinente.

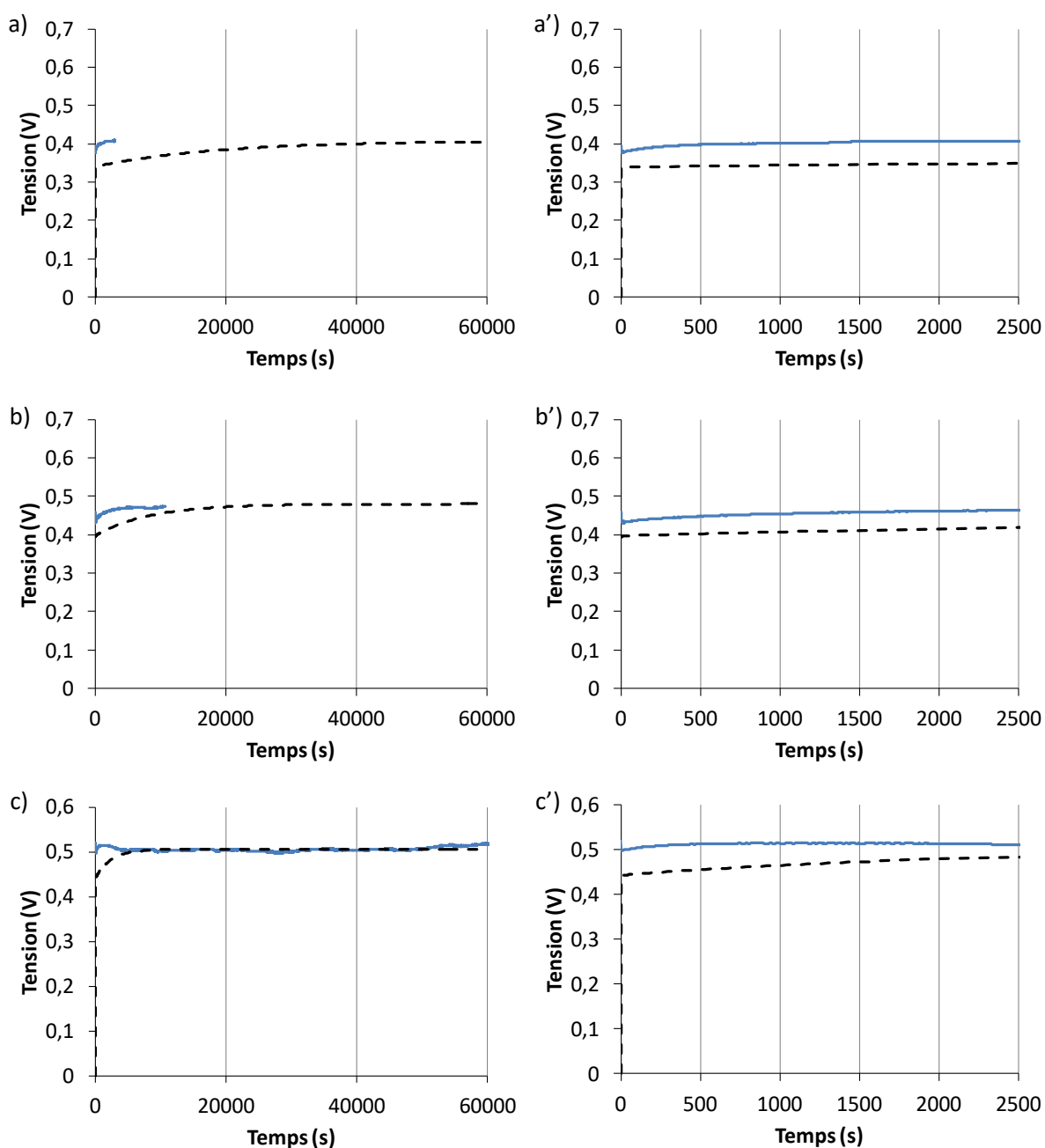


Figure 4.32 : Chronopotentiométrie avec le dispositif ionique. (a) Echantillon S_X45_7 μm à 5 μA ; (b) échantillon S_X85_7 μm à 5 μA ; (c) échantillon S_X195_7 μm à 5 μA . (—) Mesures expérimentales, (---) modélisations. Les graphiques avec un « ' » sont des agrandissements sur les premières 2500 s des graphiques correspondants.

4.3.2.3 Conclusions

Les couches catalytiques à base de xérogels de carbone présentant des tailles de pores différentes (45, 85 et 195 nm) ont une résistivité électrique supérieure d'un facteur 4,5 à 7 à leur résistivité

ionique tandis que les couches à base de noir de carbone produites avec un rapport N/C de 1 possèdent une résistivité électrique qui est négligeable. Ceci peut provenir de la taille des particules de carbone : celle-ci est nettement plus élevée que dans le cas des noirs de carbone, ce qui réduit significativement le nombre de contacts entre les particules de carbone. Pour ce type d'échantillon, la taille des pores n'a pas d'influence significative sur la résistivité électrique mais la résistivité ionique semble s'expliquer par la variation de fraction de vide dans la couche. Notons que la résistivité ionique de ces couches est similaire à celle des dépôts à base de carbone XC-72R, pour un même rapport N/C. La modélisation par ligne de transmission est mise en défaut de façon similaire à l'échantillon à base de noir de carbone avec un rapport N/C élevé (4,6). Dans les deux cas, il est possible que le faible taux de connexion entre particules de carbone en soit la cause.

4.3.3 Exemple d'application du modèle de transmission de ligne

Les résultats de ce chapitre montrent que le modèle de transmission de ligne généralement utilisé permet une première approche dans la compréhension des phénomènes de couplage de résistivité électrique et ionique, bien qu'il soit mis en défaut dans certains cas.

L'intérêt de ce modèle réside également dans le fait qu'il peut être appliqué pour évaluer la pertinence d'autres méthodes expérimentales utilisées pour la mesure de résistivité ioniques et électriques de couches catalytiques. En effet, le modèle permet de simuler les réponses électriques d'un protocole de mesure, en introduisant les données de résistivités, de capacitance et de géométrie d'une couche catalytique ainsi que du dispositif de mesures.

A ce titre, nous avons appliqué le modèle aux données d'une étude publiée par Jamie et *al.* [29]. Dans l'article en question, le principe de mesure global est similaire à celui présenté dans ce chapitre, si ce n'est que les mesures se font en deux points (au lieu de quatre points) et que la technique employée n'est pas une chronoampérométrie, mais une voltammétrie cyclique entre -10 mV et +10 mV à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces mesures ont été effectuées sur des couches à base de noir de carbone XC-72R, avec des rapports N/C de 4 et 9 à différents taux d'humidité. Le modèle de transmission de ligne (Figure 4.10) a été appliqué à ce dispositif de mesure en tenant compte de la géométrie du montage expérimental, soit une largeur de l'échantillon de 0,5 cm, une longueur entre les deux électrodes de 2,7 cm et une épaisseur de couche catalytique de 15-20 μm . Pour effectuer les simulations, les valeurs de résistivité et de capacitance de l'échantillon S_XC72R_4,6/1 ont été utilisées ($r_{elec} = 16,7 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, $r_{ionique} = 7,46 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ et $c_m = 0,933 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), cet échantillon se rapprochant le plus de celui préparé avec un rapport de 4 caractérisé dans la publication.

La Figure 4.33 montre les simulations des voltammétries cycliques pour le dispositif ionique et électrique de l'article, en utilisant les paramètres de résistivité et de capacitance de S_XC72R_4,6/1 tout en adaptant la géométrie du dispositif aux conditions publiées. Malheureusement, il n'est pas possible de comparer ces courbes modélisées avec les courbes expérimentales, ces dernières n'ayant pas été publiées. La courbe de voltammétrie cyclique simulée dans le cas présent est proche d'une droite pour les deux dispositifs. Une résistance électrique et ionique peut être calculée comme étant l'inverse de la pente de ces courbes, ce qui conduit à des valeurs respectives de 41,7 k Ω et de 21,2 k Ω . A partir de la géométrie de la couche, des valeurs de résistivité électrique et ionique de

respectivement 13,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 6,77 $\Omega\cdot\text{cm}$ sont obtenues. Des écarts respectifs de 20 % et de 9,2 % par rapport aux valeurs d'entrées ($r_{elec} = 16,7 \Omega\cdot\text{cm}$, $r_{ionique} = 7,46 \Omega\cdot\text{cm}$) dans le modèle sont constatés. Ces écarts peuvent s'expliquer par la vitesse de balayage mise en œuvre. En effet, lorsque cette dernière est trop élevée, le courant mesuré est en réalité un mélange entre le courant circulant dans la phase que l'on cherche à mesurer et celui circulant dans la seconde phase, chargeant ainsi les capacités au fur et à mesure que la tension augmente. Lorsque la vitesse de balayage est suffisamment lente, le courant chargeant les capacités devient négligeable par rapport à celui circulant dans la phase que l'on cherche à mesurer. Le Tableau 4.7 confirme clairement ce phénomène. En effet, en effectuant plusieurs simulations de voltammétries cycliques à différentes vitesses de balayage, il apparaît que, en dessous de $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, les valeurs simulées se rapprochent des valeurs expérimentales. A l'inverse, pour les vitesses de balayage supérieures à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, les valeurs simulées s'approchent fortement de la résistivité équivalente de la couche catalytique (5,15 $\Omega\cdot\text{cm}$), ce qui indique que les capacités n'ont pas le temps de se charger et que le courant circule dans les deux phases, comme à l'instant initial des modélisations décrites dans ce chapitre. Une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ permet donc d'obtenir un ordre de grandeur des résistivités de la couche, mais des valeurs plus précises ne peuvent être obtenues que pour une vitesse réduite à $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

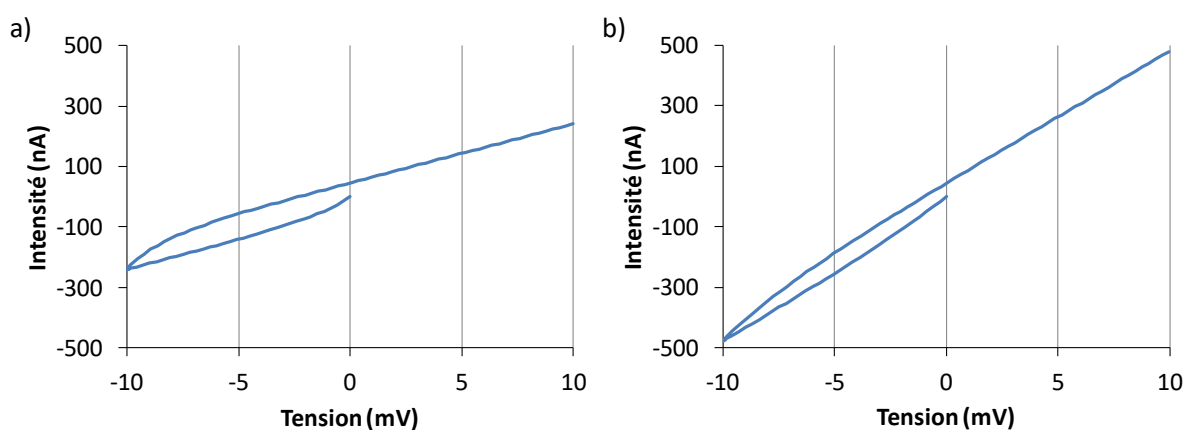


Figure 4.33 : Simulation d'une voltammétrie cyclique à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre -10 mV et $+10 \text{ mV}$, en utilisant les paramètres de la couche S_XC72R_4,6/1 ($r_{elec} = 16,7 \Omega\cdot\text{cm}$, $r_{ionique} = 7,46 \Omega\cdot\text{cm}$ et $c_m = 0,933 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) et à partir de la géométrie de la référence [29]. (a) Dispositif électrique ; (b) dispositif ionique.

Tableau 4.7 : Résistivités électriques et ioniques calculées à partir des voltammétries cycliques simulées en utilisant les paramètres de la couche S_XC72R_4,6/1 et à partir de la géométrie de la publication [29] en utilisant différentes vitesses de balayage.

	Vitesse de balayage ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	r_{elec} ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$r_{ionique}$ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
Valeurs simulées	10	5,68	5,26
	1	7,47	5,56
	0,1	13,5	6,77
	0,01	16,5	7,41
Valeurs expérimentales ^a	-	16,7	7,46

^aValeurs expérimentales obtenues pour la couche S_XC72R_4,6/1 étudiée dans ce chapitre.

Dans un second temps, ce même protocole (voltammétrie cyclique, [29]) a été simulé en l'appliquant à la couche de xérogel S_X195_7 μm ($r_{elec} = 194 \Omega\cdot\text{cm}$, $r_{ionique} = 28,8 \Omega\cdot\text{cm}$ et $c_m = 40,6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) (Figure 4.34). A nouveau, les courbes obtenues ont un comportement relativement « ohmique », surtout pour la mesure de la résistivité ionique, où une droite est obtenue. Des valeurs de résistivité électrique et ionique respectivement égales à 31,0 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 25,2 $\Omega\cdot\text{cm}$ peuvent en être déduites. Un facteur 6 est obtenu entre la résistivité électrique calculée à partir de la Figure 4.34a et la valeur d'entrée dans le modèle. Dans ce cas, la vitesse de balayage est beaucoup trop élevée et les deux valeurs de résistivité calculées se rapprochent donc de la résistivité équivalente de l'échantillon (25,1 $\Omega\cdot\text{cm}$).

Ces deux exemples prouvent que le modèle décrit peut être utilisé pour déterminer la pertinence de montages et techniques parfois utilisés pour la détermination de résistivités de couches. En l'occurrence, il est clairement mis en évidence que les conditions opératoires décrites dans l'article précité ne permettent pas de détermination fiable des valeurs de résistivité électrique et ionique. En effet, dans les deux cas (Figure 4.33 et 4.34), les réponses sont relativement « linéaires », mais les résultats de résistivité électrique à partir de la Figure 4.34 sont complètement erronés.

La méthode de chronoampérométrie utilisée dans ce chapitre, permet quant à elle de repérer le régime transitoire après 120 s d'expérience au maximum. Le courant doit ensuite être maintenu jusqu'à stabilisation du potentiel, ce qui peut durer plusieurs heures dans certains cas. Ce type de mesure est donc beaucoup plus fiable. Dans le cas de l'étude de matériaux avec une très forte valeur de capacité et de résistivité, un dimensionnement plus approprié du dispositif, en diminuant l'espace entre les électrodes de mesure pourrait diminuer la durée de la mesure. En effet, en diminuant la longueur de la couche catalytique étudiée et en rapprochant les électrodes du dispositif d'un facteur 3, la résistance et la capacité de la couche sont divisées par 3, ce qui entraîne une diminution de la constante de temps du dispositif d'un facteur 3², soit 9.

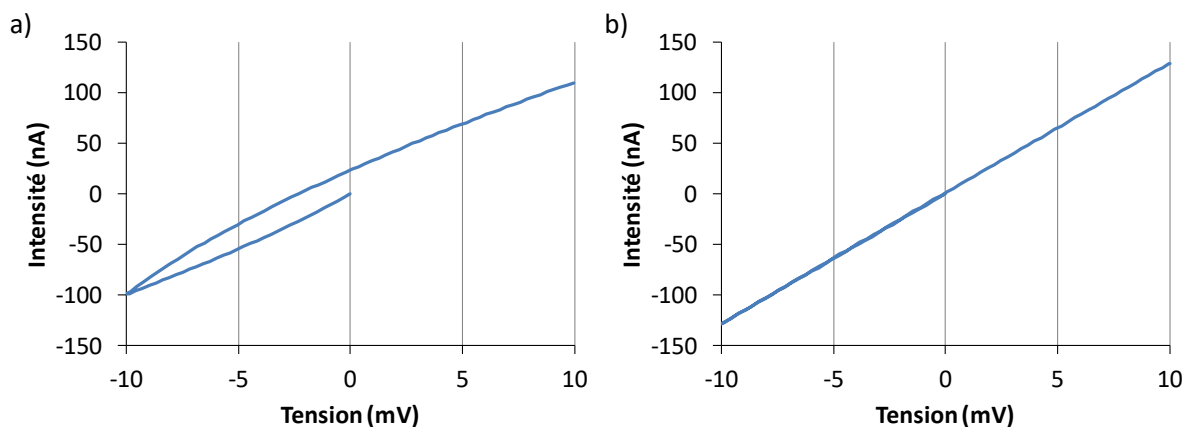


Figure 4.34 : Simulation d'une voltammétrie cyclique à 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre -10 mV et +10 mV, en utilisant les paramètres de la couche S_X195_7 μm ($r_{elec} = 194 \Omega\cdot\text{cm}$, $r_{ionique} = 28,8 \Omega\cdot\text{cm}$ et $c_m = 40,6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) et à partir de la géométrie de la publication [29]. (a) Dispositif électrique, (b) dispositif ionique.

4.4 Conclusions

Un dispositif de mesures de résistivité ionique et électrique de couches catalytiques pour PEMFC a été mis au point et a permis dans un premier temps de déterminer les résistivités électriques et ioniques de couches à base de noir de carbone XC-72R avec des rapports N/C de 1, 2 et 4,6. Les résistivités électriques de ces couches sont de respectivement 1,09 $\Omega\cdot\text{cm}$, 2,60 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 16,7 $\Omega\cdot\text{cm}$ tandis que leurs résistivités ioniques atteignent respectivement 35,3 $\Omega\cdot\text{cm}$, 15,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 7,46 $\Omega\cdot\text{cm}$. Ces résultats confirment bien que, dans le cas de couches à bases de noir de carbone avec un rapport N/C adapté aux PEMFC (inférieur à 1), la résistivité électrique est négligeable en comparaison avec la résistivité ionique.

Dans le cas des couches fabriquées à base de xérogel de carbone avec différentes tailles de pores (45 nm, 95 nm et 195 nm), les résistivités des couches ne varient pas de manière importante en fonction de la taille des pores. En effet, ces couches possèdent des résistivités électriques de respectivement 195 $\Omega\cdot\text{cm}$, 145 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 194 $\Omega\cdot\text{cm}$ et des résistivités ioniques de respectivement 40,8 $\Omega\cdot\text{cm}$, 31,6 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 28,8 $\Omega\cdot\text{cm}$. La variation de résistivité ionique semble suivre la fraction de vide de ces couches. Néanmoins, la résistivité électrique des couches est 5 à 7 fois plus élevée que leur résistivité ionique, pour un même rapport N/C de 1. Le diamètre moyen élevé ($\approx 7 \mu\text{m}$) des particules de carbone utilisées pourrait expliquer cette résistivité électrique élevée par un plus faible nombre de contact entre les particules. On a pu démontrer que ces mesures sont particulièrement intéressantes dans le cas des couches à base de xérogel de carbone par rapport à des mesures d'impédance en PEMFC. En effet, ces dernières ne mesurent en réalité que la conduction de la phase la moins conductrice, qui est considérée comme étant systématiquement la phase ionique. Les mesures d'impédance seules entraîneraient donc une interprétation erronée dans le cas de ces couches à base de xérogel de carbone.

Un modèle de transmission de ligne classiquement utilisé pour expliquer l'interaction entre la résistivité électrique et ionique en régime transitoire a été confronté à ces mesures expérimentales. Ce modèle explique très bien les résultats expérimentaux pour les couches à base de noir de carbone avec un rapport N/C de 1 et 2, mais il est mis en défaut pour celle avec un rapport N/C plus élevé (4,6) ainsi que pour les couches à base de xérogel de carbone. Ceci s'explique peut-être par le fait que le nombre de contacts entre les particules de carbone est beaucoup plus faible pour une composition avec un rapport N/C de 4,6, comme dans le cas des couches catalytiques à base de xérogel de carbone où la taille des particules de carbone est beaucoup plus élevée. Il en ressort que ce modèle n'est sans doute pas adapté à des couches possédant un faible taux de contact entre les particules de carbone. Ce modèle permet néanmoins de comprendre l'allure des courbes obtenues et la répartition du courant dans la couche lors des régimes transitoires.

L'utilisation de ce modèle peut en outre mener à une optimisation du dispositif de mesure *via* une modification de la géométrie de celui-ci ou du type de mesures effectuées. Ce modèle a par exemple été appliqué aux résultats d'une publication utilisant un dispositif similaire à celui utilisé dans le

présent chapitre, mais appliquant une voltammétrie cyclique à l'échantillon au lieu d'une chronopotentiométrie. L'application du modèle permet de montrer que la voltammétrie cyclique donne des résultats non fiables qui peuvent être tout à fait erronés lorsque la capacité ou les résistivités de la couche sont élevées, sans qu'il soit possible de savoir dans quel cas les résultats sont entachés d'erreurs importantes.

Références

- [1] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, M. Chatenet, N. Job, M. Sennour, et al., Influence of the carbon texture of platinum/carbon aerogel electrocatalysts on their behavior in a proton exchange membrane fuel cell cathode, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 9742–9757. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.085.
- [2] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, P. Achard, Correlations between the catalytic layer composition, the relative humidity and the performance for PEMFC carbon aerogel based membrane electrode assemblies, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 1420–1429. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.107.
- [3] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, et al., Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method, *Catal. Today*. 150 (2010) 119–127. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.022.
- [4] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 2461–2470. doi:10.1016/j.enconman.2008.03.025.
- [5] H. a. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 9–35. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.021.
- [6] R. Makharia, M.F. Mathias, D.R. Baker, Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 970–977. doi:10.1149/1.1888367.
- [7] J.H. Jang, S. Jeon, J.H. Cho, S.-K. Kim, S.-Y. Lee, E. Cho, et al., Complex Capacitance Analysis of Ionic Resistance and Interfacial Capacitance in PEMFC and DMFC Catalyst Layers, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 1293–1300. doi:10.1149/1.3187928.
- [8] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, T.K. Lee, J. Sunaro, S.T. Chong, et al., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2017) 7823–7854. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.154.
- [9] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources*. 208 (2012) 96–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
- [10] S. Shahgaldi, J. Hamelin, Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 705–728. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.055.
- [11] C. Boyer, S. Gamburzev, O. Velev, S. Srinivasan, a. J. Appleby, Measurements of proton

- conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3703–3709. doi:10.1016/S0013-4686(98)00128-5.
- [12] R. Kamal, A. Rasheed, Q. Liao, Z. Caizhi, S. Hwa, A review on modelling of high temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs), *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2016) 3142–3165. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.078.
- [13] R. Petrone, Z. Zheng, D. Hissel, C. Pianese, M. Sorrentino, M. Becherif, et al., A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 7077–7091. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.106.
- [14] P.C. Sui, X. Zhu, N. Djilali, *Modeling of PEM Fuel Cell Catalyst Layers : Status and Outlook*, Springer Singapore, 2019. doi:10.1007/s41918-019-00043-5.
- [15] J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin, Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2670–2674.
- [16] P. Spinelli, C. Francia, E.P. Ambrosio, M. Lucariello, Semi-empirical evaluation of PEMFC electro-catalytic activity, *J. Power Sources.* 178 (2008) 517–524. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.040.
- [17] M.G. Santarelli, M.F. Torchio, P. Cochis, Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature, *J. Power Sources.* 159 (2006) 824–835. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.099.
- [18] M. Blal, A. Benatiallah, A. Neçaibia, S. Lachtar, Contribution and investigation to compare models parameters of (PEMFC), comprehensives review of fuel cell models and their degradation Mohamed, *Energy.* 168 (2019) 182–199. doi:10.1016/j.energy.2018.11.095.
- [19] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, et al., A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources.* 178 (2008) 103–117. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.068.
- [20] C.. Du, P.. Shi, X.. Cheng, G.. Yin, Effective protonic and electronic conductivity of the catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 435–440. doi:10.1016/j.elecom.2004.02.006.
- [21] R. Barbosa, B. Escobar, U. Cano, J. Ortegon, V.M. Sanchez, Multiscale relationship of electronic and ionic conduction efficiency in a PEMFC catalyst layer, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 19399–19407. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.071.
- [22] M. Eikerling, a. a. Kornyshev, Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 475 (1999) 107–123. doi:10.1016/S0022-0728(99)00335-6.
- [23] Y. Liu, M.W. Murphy, D.R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, et al., Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 970–980. doi:10.1149/1.3143965.
- [24] Y. Liu, C. Ji, W. Gu, D.R. Baker, J. Jorne, H. a. Gasteiger, Proton Conduction in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Electrode Thickness and Ionomer Equivalent Weight, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) 1154–1162. doi:10.1149/1.3435323.
- [25] A. Kulikovsky, Proton and Electron Transport Impedance of Inactive Catalyst Layer Embedded in PEM Fuel Cell Proton and Electron Transport Impedance of Inactive Catalyst Layer

- Embedded in PEM Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021). doi:10.1149/1945-7111/abe7a4.
- [26] A.P. Saab, F.H. Garzon, T. a. Zawodzinski, Determination of Ionic and Electronic Resistivities in Carbon/Polyelectrolyte Fuel-Cell Composite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 1541–1546. doi:10.1149/1.1516771.
- [27] A.P. Saab, F.H. Garzon, T. a. Zawodzinski, The Effects of Processing Conditions and Chemical Composition on Electronic and Ionic Resistivities of Fuel Cell Electrode Composites, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 214. doi:10.1149/1.1537753.
- [28] Z. Siroma, J. Hagiwara, K. Yasuda, M. Inaba, A. Tasaka, Simultaneous measurement of the effective ionic conductivity and effective electronic conductivity in a porous electrode film impregnated with electrolyte, *J. Electroanal. Chem.* 648 (2010) 92–97. doi:10.1016/j.jelechem.2010.08.010.
- [29] J. a. Shetzline, S.E. Creager, Quantifying Electronic and Ionic Conductivity Contributions in Carbon/Polyelectrolyte Composite Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 917–923. doi:10.1149/2.0621414jes.
- [30] L. Liu, W. Chen, Y. Li, An overview of the proton conductivity of na fi on membranes through a statistical analysis, *J. Memb. Sci.* 504 (2016) 1–9. doi:10.1016/j.memsci.2015.12.065.
- [31] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2334–2342.
- [32] R.W. Kopitzke, C.A. Linkous, H.R. Anderson, G.L. Nelson, Conductivity and Water Uptake of Aromatic-Based Proton Exchange Membrane Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1677–1681.

5. Caractérisations en pile à combustible

5.1 Introduction

Le chapitre précédent montre que les couches catalytiques à base de xérogel de carbone possèdent une conductivité électrique beaucoup plus élevée que celles à base de noir de carbone. Il suggère également qu'il est possible qu'un taux de particules non connectées électriquement entre elles, soit plus élevé dans le cas des couches à base de xérogels de carbone que dans celles à base de noir de carbone. Ces deux phénomènes pourraient entraîner une modification des performances en pile à combustible.

A partir des méthodes de dépôts mises en place (Chapitre 2) et du banc de caractérisation réalisé dans le cadre de cette thèse (Chapitre 3), une comparaison préliminaire des performances de couches à base de Pt sur noir de carbone et de Pt sur xérogel de carbone a été réalisée dans ce chapitre. L'étude de l'impact du chargement en catalyseur sur les performances de piles à base de Pt sur noir de carbone a également été réalisée.

5.1.1 Etat de l'art

Caractérisations en mono-cellule PEMFC

Les caractérisations en mono-cellule PEMFC peuvent être essentiellement divisées en trois grandes catégories :

- 1) *Les caractérisations simulant des conditions réelles.* Celles-ci ont pour objectifs d'évaluer les performances et/ou la dégradation de cœurs de pile dans des conditions très proches des conditions réelles d'utilisation. L'application la plus fréquemment mise en avant est l'automobile. Dans ce cas, les conditions de température, pression, humidité et débits, mais également les demandes en courant reflètent les conditions réelles de roulage [1,2].
- 2) *Les caractérisations de dégradation accélérée.* Ces caractérisations permettent d'évaluer rapidement la sensibilité à la détérioration des assemblages. Il est par exemple possible de simuler spécifiquement les dégradations que pourraient subir les catalyseurs [3–6] ou bien celles survenant lors du démarrage et de l'arrêt de la pile à combustible [7].
- 3) *Les caractérisations ayant pour objectif d'estimer et de comparer différents indicateurs de performances de la pile* [8–12]. L'objectif est alors la mesure des performances et des différentes caractéristiques de la pile : surtension cinétique, chute ohmique, surtension diffusionnelle, courant de crossover, surface électrochimiquement active des électrodes, etc.. Pour ce type de mesure, les conditions de fonctionnement de la pile ne sont pas nécessairement celles des applications réelles, mais sont adaptées afin de favoriser une meilleure détermination de ces différents paramètres. Les caractérisations réalisées dans ce chapitre correspondent à cette catégorie. Une procédure de ce type a notamment été mise au point car elle est plus adaptée à la caractérisation de nouveaux matériaux.

Caractérisations classiques pour la détermination des performances

Les conditions de caractérisation des performances diffèrent fortement d'une étude à l'autre, que ce soit au niveau des variables opératoires (température, humidité, débits de gaz, *etc.*) ou au niveau des méthodes de caractérisations électrochimiques. Cependant, certains principes sont pratiquement toujours respectés. En effet, la pile est généralement placée dans des conditions de fonctionnement représentatives d'un fonctionnement normal afin de stabiliser les performances ; cette étape est réalisée sur plusieurs heures. Ensuite, différentes techniques de caractérisations sont appliquées. Parmi celles-ci, la plus systématique consiste à réaliser une courbe de polarisation (mesure du courant en fonction de la tension appliquée). Cependant, d'autres techniques sont fréquemment rencontrées comme la spectroscopie d'impédance (mesure de l'impédance du système), la mesure du courant de crossover en mode H₂/N₂ ainsi que la détermination de la surface électrochimiquement active en mode H₂/N₂. Dans le cas de l'étude des couches catalytiques, l'objectif est généralement de dissocier les limitations cinétiques, ohmiques et de diffusion. L'influence des variables opératoire (température, humidité, débits, *etc.*) est aussi fréquemment étudiée [13,14]. Les principales techniques sont explicitées de manière plus détaillée ci-dessous.

- **Chronoampérométrie et chronopotentiométrie**

Une chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel fixe et à mesurer l'évolution du courant. Inversement, une chronopotentiométrie consiste à imposer un courant et à mesurer l'évolution du potentiel. Ces deux techniques sont très fréquemment utilisées pour stabiliser les performances d'une pile lors du démarrage ou lors d'un changement de conditions (température ou humidité, par exemple). Cette stabilisation est généralement effectuée à tension constante [9,15,16], mais peut également être réalisée à courant constant [17,18] ou par paliers [10]. Dans certains cas, des voltammétries cycliques peuvent également être associées afin d'accélérer la stabilisation des performances [9].

Les valeurs de potentiel ou de courant utilisées peuvent différer fortement d'une étude à l'autre. Ces techniques peuvent également être utilisées pour connaître les performances d'une PEMFC à un point de fonctionnement donné. Dans ce cas, les valeurs généralement imposées sont choisies de telle manière à obtenir une tension comprise entre 0,6 et 0,7 V [19,20], c'est-à-dire proches de celle utilisée en conditions réelles. Ces valeurs correspondent à un rendement de 50-60 % car la tension théorique de la pile à l'équilibre est de 1,17 V à 70°C. La tension de fonctionnement en régime stationnaire est un compromis entre puissance et rendement du système. En effet, plus la tension de fonctionnement est élevée, plus le rendement du système est grand car chaque électron est valorisé à une tension plus élevée. Cependant, la puissance (Equation 5.1) d'une PEMFC atteint son maximum généralement à environ 0,5 V, comme le montre la Figure 5.1. En effet :

$$P = U \cdot I \quad (5.1)$$

où P est la puissance en W, U la tension en V et I le courant en A.

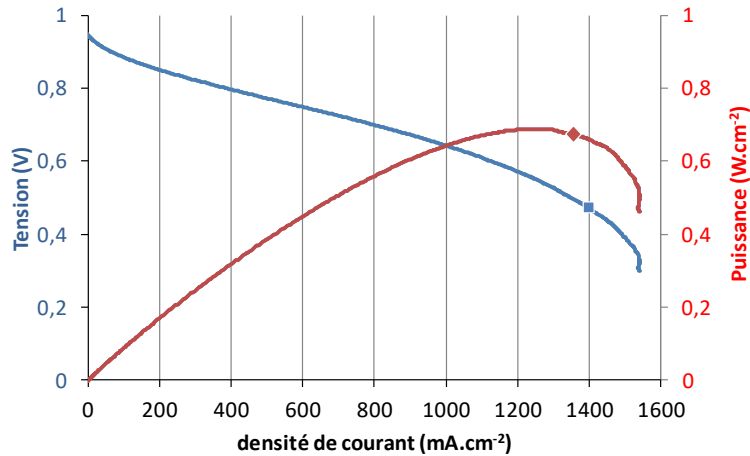


Figure 5.1 : (■) Courbe U-I et (◆) puissance en fonction de la densité de courant calculée à partir de la courbe U-I d'un assemblage commercial caractérisé au laboratoire.

- **Courbes de polarisation**

Une courbe de polarisation consiste en une caractérisation de la tension du système en fonction de l'intensité. C'est la technique la plus utilisée pour étudier les performances d'un cœur de pile. Dans le cas des PEMFC, les bornes sont généralement comprises entre la tension en circuit ouvert et environ 0,3 V. Ces courbes sont généralement réalisées par deux méthodes : (i) balayage linéaire en tension ou en courant [8,18], comme le montre la Figure 5.2, et (ii) paliers en tension (ou en courant) [9,12,21] de quelques minutes (Figure 5.3), mesure de la réponse en courant (ou en tension) au cours du temps, puis construction de la courbe U-I (Figure 5.3c) à partir des valeurs imposées et mesurées en fin de chaque palier.

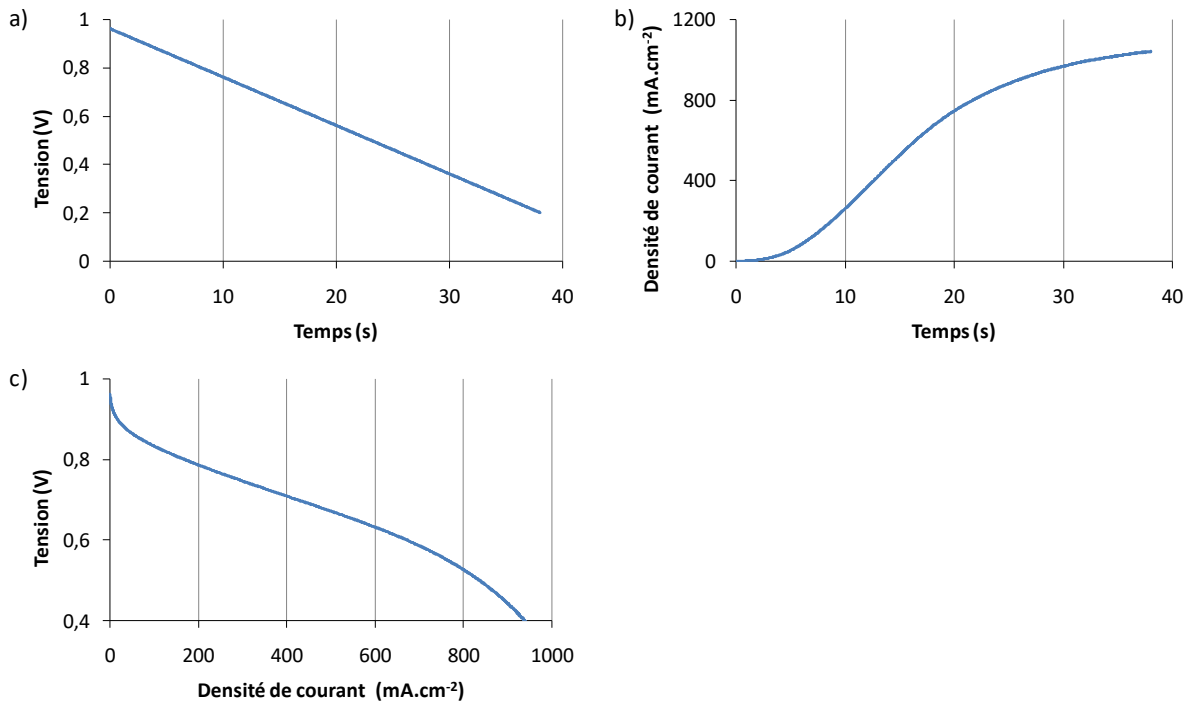


Figure 5.2 : Courbe de polarisation réalisée par voltammétrie cyclique à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (a) Tension imposée au cours du temps, (b) densité de courant mesurée au cours du temps, (c) courbe de polarisation réalisée à partir des graphiques a et b.

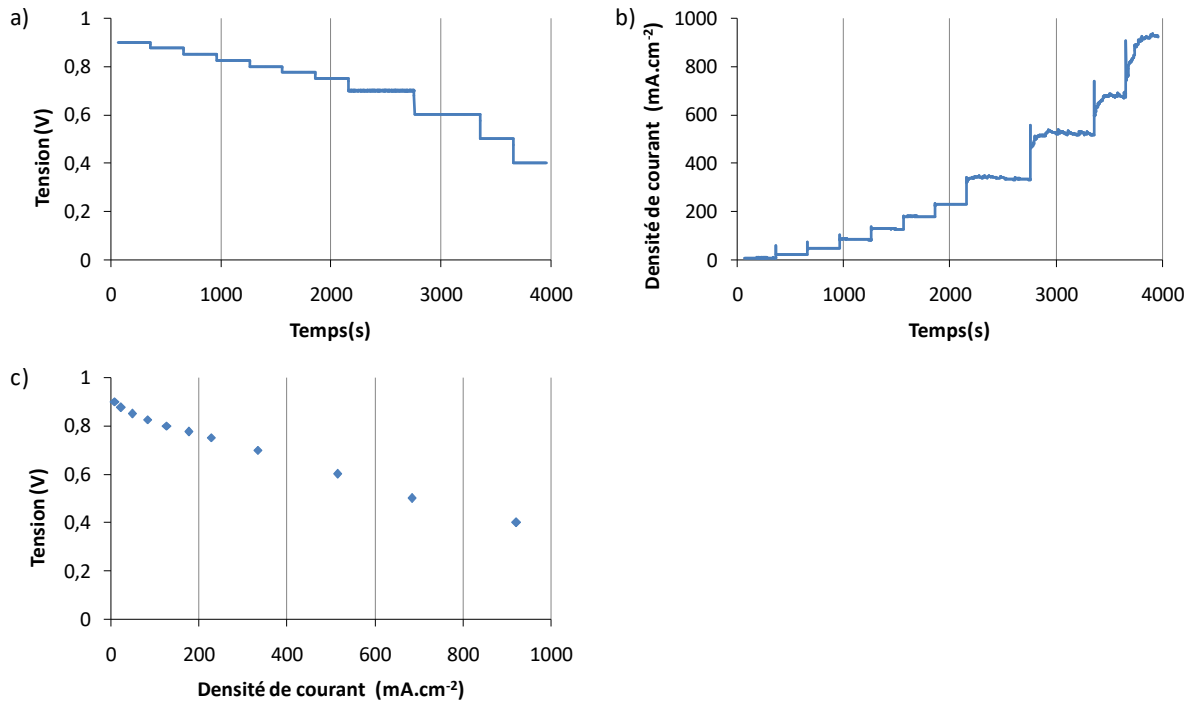


Figure 5.3 : Courbes de polarisation réalisée par paliers à différentes tensions. (a) Paliers imposés en tension, (b) densité de courant mesurée, (c) courbe de polarisation réalisée à partir des graphiques a et b.

Les courbes de polarisation peuvent généralement être décomposées en trois parties (Figure 5.4) :

- (i) La partie à haut potentiel est contrôlée par la surtension d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène, qui est une réaction intrinsèquement lente. Cette surtension peut être modélisée par la relation de Tafel [22] (Equation 5.2) :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_{act}\right) \quad (5.2)$$

où i_0 , est la densité de courant d'échange, α le coefficient de transfert, z le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température et η_{act} la surtension d'activation.

- (ii) La partie contrôlée par les phénomènes résistifs est généralement associée à la zone linéaire de la courbe de polarisation (Figure 5.4). Les phénomènes résistifs proviennent en grande partie de la résistance ionique du Nafion® dans la membrane et dans les couches catalytiques. Cependant, les résistances électroniques ou de contacts peuvent également participer à la résistance totale du système. Cette surtension peut être modélisée par la loi d'Ohm (Equation 5.3) :

$$\eta_{ohm} = R \cdot i \quad (5.3)$$

(iii) La partie à bas potentiel est généralement impactée par la diminution de la concentration en O_2 car sa consommation est proportionnelle au courant produit par la pile. Un important gradient de concentration en O_2 peut apparaître dans l'épaisseur de la couche catalytique, de la GDL, ou entre l'entrée et la sortie de la pile. Cependant, la diminution de performance à forte densité de courant (Figure 5.4, partie c) peut dans certains cas également provenir d'un assèchement de la membrane ou au contraire d'une sur-humidification de la couche catalytique conduisant à un noyage de celle-ci [23]. Différentes équations empiriques permettant de modéliser la chute de performance à densité de courant élevée existent dans la littérature [9,23,24]. Par exemple (Equation 5.4 [24]) :

$$\eta_{diff} = m \cdot \exp(n \cdot i) \quad (5.4)$$

où m et n sont des paramètres empiriques

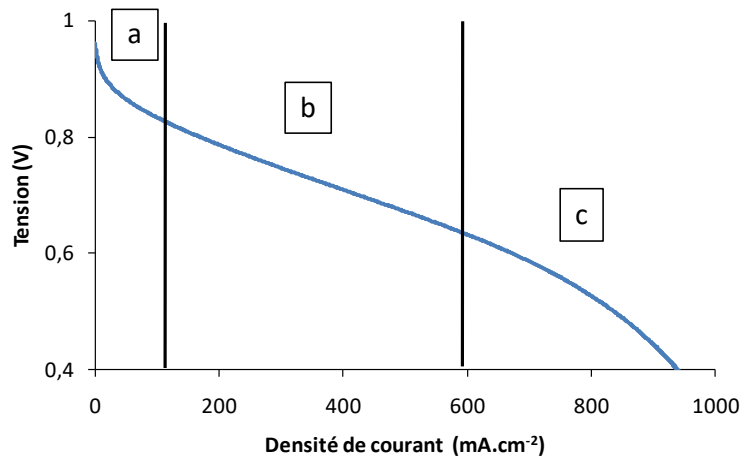


Figure 5.4 : Descriptions des différentes zones d'une courbe de polarisation de PEMFC. (a) Zone contrôlée par les phénomènes cinétiques, (b) zone contrôlée par les phénomènes résistifs, (c) zone contrôlée par la diminution de la concentration en O_2 .

- **Spectroscopie d'impédance électrochimique**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode de caractérisation permettant de découpler différents phénomènes électrochimiques. Cette méthode consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en tension à différentes fréquences, autour d'une tension donnée, et à mesurer la réponse en intensité [25]. L'inverse peut également être réalisé, c'est-à-dire imposer une perturbation sinusoïdale en intensité et mesurer la réponse en tension. Cependant, cette dernière méthode est généralement moins utilisée.

Dans tous les cas, le système doit théoriquement se trouver en régime stationnaire durant toute la mesure, ce qui rend cette technique particulièrement adaptée aux piles à combustible car ces

dernières peuvent être stabilisées. Dans le cas d'une perturbation de faible amplitude ΔE (Figure 5.5), la réponse en intensité est également une sinusoïde avec une amplitude ΔI et un déphasage φ .

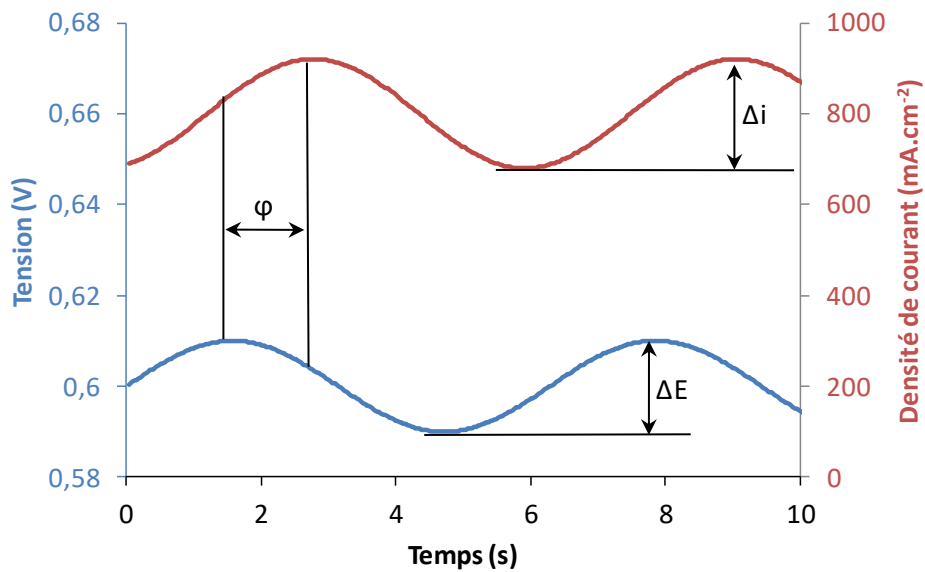


Figure 5.5 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'impédance Z du système (Equation 5.5) pour une fréquence donnée est un nombre complexe tel que son module $|Z|$ est le rapport $\Delta E/\Delta I$ et son argument correspond à φ :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{i\varphi} \quad (5.5)$$

où :

$$|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (5.6)$$

$$\arg(Z) = \varphi \quad (5.7)$$

Ce nombre complexe peut être reporté sur un graphe de Nyquist (Figure 5.6a) représentant $-Im(Z)$ en fonction de $Re(Z)$. L'amplitude et le déphasage du signal mesuré varient en fonction de la fréquence de la sinusoïde d'entrée. Pour chaque fréquence, un nouveau point peut donc être tracé sur le graphe de Nyquist (Figure 5.6b). L'unité de l'impédance est généralement en $\Omega.cm^2$ car elle correspond au rapport entre une tension (en V) et une densité de courant (en $A.cm^{-2}$).

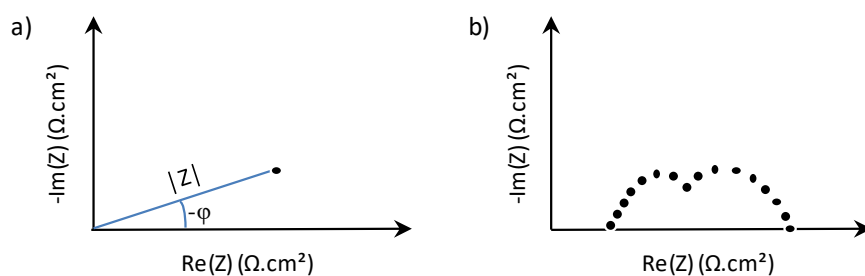


Figure 5.6 : Représentation d'un graphe de Nyquist. (a) Représentation d'un point à une fréquence donnée en fonction de son module $|Z|$ et de son argument φ ; (b) graphe de Nyquist représentant plusieurs points à différentes fréquences.

L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle permet de découpler certains phénomènes [25–28]. La Figure 5.7 montre un exemple classique de graphe complet de spectroscopie d'impédance mesuré sur une PEMFC fonctionnant en mode H_2 /air et à une tension de 0,6 V. La résistance haute fréquence correspond à la première intersection avec l'axe $Re(Z)$. Elle est la somme des résistances de la membrane, des résistances électroniques et des résistances de contact. Cette valeur ne comprend cependant pas la résistance ionique dans les couches catalytiques à cause de la conductivité électronique élevée de celles-ci. La résistance de la membrane est généralement prépondérante dans la valeur totale de la résistance haute fréquence, ce qui permet à ce paramètre d'être un bon indicateur du niveau d'humidité dans la membrane [28]. La longueur du segment à 45° à haute fréquence (Figure 5.7) augmente avec la résistance ionique de la couche catalytique. Une mesure d'impédance sous azote permet d'obtenir également une portion de droite et la longueur de ce segment peut être utilisée dans ce cas pour déterminer la résistance ionique de la couche catalytique [29–32]. L'arc à haute fréquence est généralement associé aux phénomènes de surtension d'activation dans la couche catalytique cathodique. L'arc à basse fréquence est pour sa part associé à la diminution de la concentration en oxygène proche de la sortie de la pile [33].

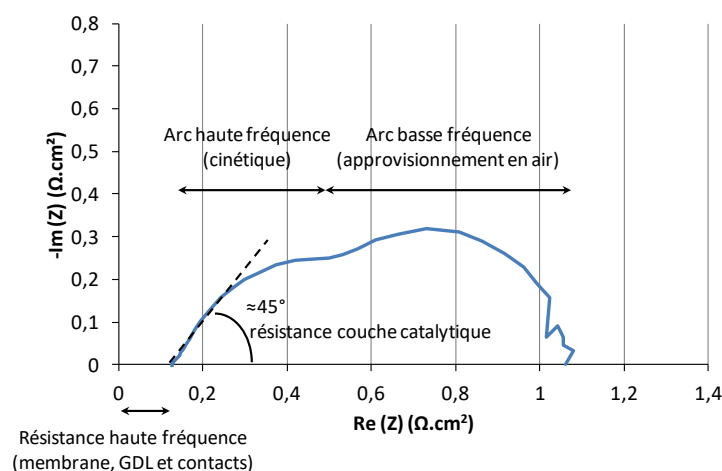


Figure 5.7 : Exemple d'un graphe de Nyquist pour une PEMFC à 0,6 V en mode H_2 /air.

Cette technique permet donc bien de découpler différents phénomènes. La raison est que chaque phénomène ne réagit pas de la même manière à une variation de fréquence donnée. Par exemple, les concentrations en O_2 ne sont pas affectées par des variations à haute fréquence. En effet, lorsque que la fréquence de la perturbation est trop élevée, la concentration en oxygène n'a pas le temps

d'être modifiée ; le phénomène n'est donc pas détecté. A plus basse fréquence, la variation en intensité entraîne une variation plus significative de la concentration en oxygène car la durée de chaque sinusoïde est plus longue. Le phénomène n'est donc détecté qu'à basse fréquence.

Cette méthode peut être utilisée qualitativement pour comparer l'influence de différents phénomènes. Cependant, la compréhension complète et quantitative d'un graphe d'impédance est plus complexe car il est nécessaire de comprendre et de modéliser tous les phénomènes entrant en jeu pour expliquer les courbes obtenues [27].

- **Voltammétrie cyclique en mode H₂/N₂**

Cette méthode, décrite en détails dans l'annexe A.1.7, est presque systématiquement utilisée afin de connaître la surface de platine électrochimiquement active. En effet, lors de la diminution du potentiel entre 0,4 et 0,05 V, des liaisons Pt-H sont formées sur la totalité de la surface de platine active (Equation 5.8) :



Cette réaction entraîne l'obtention d'un pic de courant négatif (par convention), correspondant à une consommation d'électrons. Puis, lors de l'augmentation du potentiel entre 0,05 V et 0,4 V, un pic positif est observé ; celui-ci correspond à la désorption de tous les atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du platine (Equation 5.9) :



L'aire de ce pic correspond à la charge nécessaire à éliminer tous les atomes d'hydrogène adsorbés à la surface des particules de platine. Cette charge peut donc être reliée directement à la surface de platine active, en considérant que l'oxydation d'une monocouche de platine requiert 210 μC.cm⁻²_{Pt} [12].

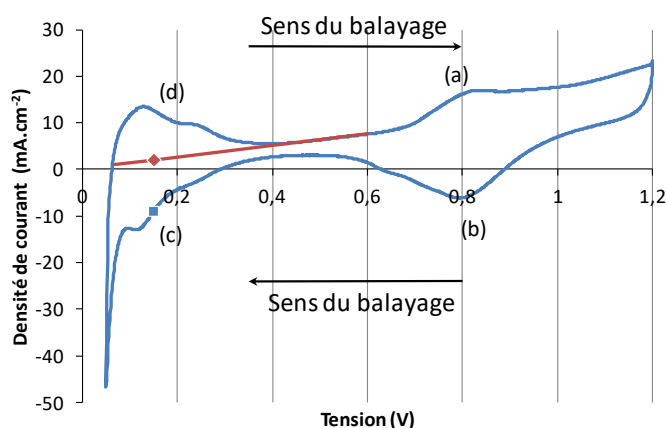


Figure 5.8 : Exemple de voltammétrie à 20 mV.s⁻¹ en mode H₂/N₂ pour un assemblage commercial Paxitech (0,5 mg_{Pt}.cm⁻² à chaque électrode). (■) Courbe de voltammétrie cyclique, (◆) ligne de base

calculée par régression linéaire entre 0,45 V et 0,6 V. (a) Formation d'oxyde de platine, (b) réduction des oxydes de platine, (c) adsorption du proton, (d) désorption du proton.

En comparant cette valeur avec la surface de platine totale obtenue par des méthodes physicochimiques (DRX, TEM) [34], le taux d'utilisation des nanoparticules de platine peut être déduit. Cette méthode permet également de suivre la dégradation de la surface de platine au cours du temps.

La capacité de double couche entre le carbone et la Nafion® peut également calculée à partir du courant capacitif vers 0,45 V par l'Equation 5.10 :

$$I_{capa} = C \frac{dU}{dt} \quad (5.10)$$

où I_{capa} est le courant capacitif en A, C la capacité du système en F, U la tension aux bornes du système en V et t le temps en s. Cette équation peut elle-même être simplifiée dans le cas d'une voltammétrie cyclique (Equation 5.11) :

$$I_{capa} = C \cdot V_b \quad (5.11)$$

où I_{capa} est le courant capacitif en A, C la capacité du système en F et V_b la vitesse de balayage en $V \cdot s^{-1}$.

Ce type de voltammétrie cyclique est également fréquemment utilisé en demi-pile pour caractériser les performances intrinsèques du catalyseur en milieu aqueux, sans influence de la mise en forme en assemblage membrane-électrode [12,35–37]. En effet, dans ce cas, le contact platine/électrolyte est maximisé par le milieu aqueux. Les mesures de CO stripping en demi-pile, consistant à chimisorber du CO à la surface du métal, puis à l'électro-oxyder, permettent de déduire la surface électroactive totale du catalyseur, d'estimer la taille des particules de Pt, et de détecter la présence d'agrégats ou de défauts [38–40]. Ces mesures en demi-pile peuvent être comparées avec les mesures en PEMFC afin de déterminer la proportion de particules inactives en PEMFC, provenant d'un mauvais contact avec l'électrolyte.

- **Mesure du courant de crossover**

Le crossover en hydrogène dans une PEMFC correspond à l'hydrogène qui traverse la membrane en Nafion® par diffusion, du côté anodique vers le côté cathodique [41,42]. Cette quantité d'hydrogène est généralement négligeable en comparaison de celle consommée lors du fonctionnement normal d'une PEMFC. Cependant, cet hydrogène traversant la membrane s'oxyde en formant du peroxyde d'hydrogène, qui peut ensuite se décomposer en radical HO^* ou HO_2^* [43]. Ces radicaux augmentent fortement la dégradation de la membrane et de la couche catalytique [44,45]. L'hydrogène s'oxydant à la cathode entraîne par ailleurs un courant (de crossover) de sens opposé à la réduction de l'oxygène. Ce courant est faible mais induit une diminution du potentiel à l'équilibre et à faible densité de courant, ce qui entraîne des difficultés lors de l'étude de la partie cinétique (à bas

courant) d'une courbe de polarisation. Il doit être ajouté au courant produit par la pile afin d'éliminer son effet sur les courbes de polarisation. Il est donc nécessaire de le mesurer.

Le débit d'hydrogène traversant la membrane peut être déterminé directement en mesurant la concentration en hydrogène en sortie de la pile côté cathodique, par spectroscopie de masse par exemple [46]. Dans ce cas, le potentiel de la cathode doit être suffisamment bas pour que l'oxydation de l'hydrogène à la cathode n'ait pas lieu.

Le courant de crossover peut également être mesuré par un balayage linéaire en tension, typiquement entre 0,2 V et 0,6 V, avec une vitesse de balayage généralement compris entre 0,1 et 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en fonction des études [41]. Comme dans le cas de la voltammétrie cyclique, le compartiment cathodique doit être purgé avec un gaz inerte (azote ou argon habituellement) jusqu'à stabilisation du potentiel en circuit ouvert à environ 0,1 V. La vitesse de balayage est volontairement très faible dans ce type de mesure pour s'affranchir du courant capacitif de double couche et du courant de désorption des protons. La Figure 5.9 montre un exemple de mesure de crossover par balayage linéaire en tension. La courbe peut être modélisée entre 0,4 V et 0,6 V par une droite, dont l'ordonnée à l'origine correspond au courant de crossover, car ce dernier est invariant en fonction de la tension. La pente de cette droite correspond à l'inverse de la résistance de court-circuit [42,47].

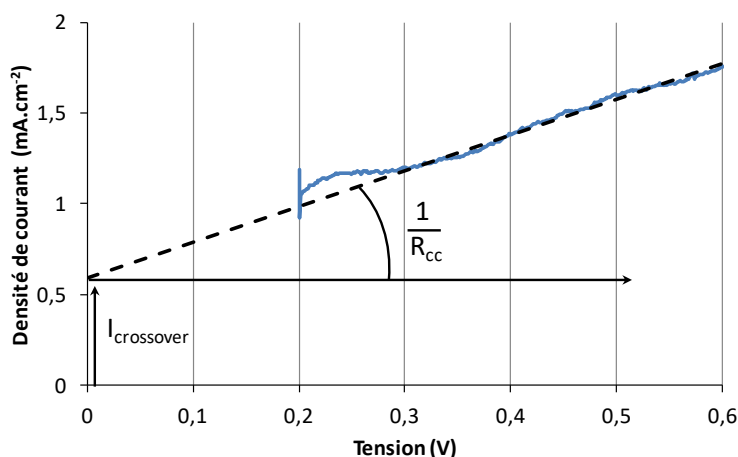


Figure 5.9 : Balayage linéaire en tension entre 0,2 V et 0,6 V à $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en mode H_2/N_2 pour un assemblage commercial à $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Paxitech en Nafion® NR212. (—) Courbe expérimentale, (- -) régression linéaire de la portion entre 0,3 V et 0,6 V de la courbe expérimentale.

La résistance de court-circuit d'une pile correspond à la résistance électrique entre les deux électrodes. Elle est en théorie la plus élevée possible afin d'obliger les électrons à passer par le circuit électrique et non pas à travers la membrane. Le courant de court-circuit entraîne une perte de rendement, ainsi qu'une diminution du potentiel en circuit ouvert et à faible densité de courant.

La détermination des valeurs de courant de crossover et de résistance de court-circuit est importante pour l'étude plus fine des paramètres cinétiques, étant donné leur forte influence sur le courant dans la partie cinétique des courbes de polarisation [12].

Etude des gels de carbone en PEMFC

Les gels de carbone sont envisagés comme support de catalyseur pour PEMFC, qu'ils soient de type xérogel de carbone [48–51] ou aérogel de carbone [10,52–54]. En effet, ce sont des matériaux carbonés poreux dont la taille et le volume poreux peuvent être contrôlés en modifiant les conditions de synthèses [55]. Plusieurs études portent sur l'étude de l'influence de la taille des pores des gels de carbone sur les performances en PEMFC [10,50,53]. Les tailles de pores considérées peuvent varier fortement (de 8 à 7000 nm) mais les valeurs de 20 à 100 nm sont les plus étudiées. Dans ces études, le dépôt des particules de platine est généralement réalisé par des méthodes d'imprégnation en utilisant un sel de platine comme précurseur ; le platine est ensuite réduit en solution aqueuse (par NaBH_4 par exemple) ou sous hydrogène après séchage pour former les nanoparticules métalliques. La porosité des gels de carbone est généralement étudiée par adsorption d'azote et porosimétrie au mercure. La taille des particules microporeuses des gels de carbone n'est généralement pas mesurée, bien que celle-ci puisse avoir une influence importante sur l'architecture de la couche et puisse varier d'une étude à l'autre. L'influence de la porosité semble importante en fonction des xérogels caractérisés en PEMFC. Les meilleures performances semblent être atteintes pour des tailles de pore comprises entre 40 et 300 nm [10,50,53]. Afin d'analyser les résultats des catalyseurs à base de gel de carbone, les courbes de polarisation sont souvent modélisées par des modèles semi-empiriques permettant de distinguer la partie cinétique, résistive et diffusion des courbes de polarisations [50–53]. Cependant, ces modèles ne sont pas assez précis ou fiables pour en déduire avec certitude les limitations diffusionnelles provenant de la couche catalytique. L'influence du rapport Nafion®/Carbone, ou de l'ajout de PTFE afin d'augmenter l'hydrophobicité de la couche a également été étudié [52]. L'optimisation des gels de carbone en PEMFC porte également sur la modification de la chimie de surface, notamment par la modification ou l'ajout de groupements fonctionnels [56], ou en association avec des nanotubes de carbones ou d'autres types de catalyseurs non précieux [48].

Globalement, des liens entre l'architecture de la couche catalytique et les performances en PEMFC ont pu être observés, mais il est cependant difficile de comprendre précisément ces liens afin d'optimiser plus efficacement ce type de couches. Une connaissance de la répartition locale et globale du Nafion®, du catalyseur et des pores dans la couche serait nécessaire, et devrait être associée à une modélisation des phénomènes électrochimiques dans la couche afin de mieux comprendre les liens existant entre architecture et performances. Cet objectif semble cependant assez complexe à réaliser.

5.1.2 Objectifs

L'objectif global de ce chapitre est de réaliser des caractérisations préliminaires de piles fabriquées à base de catalyseur commercial et de catalyseur supporté sur xérogel de carbone afin d'obtenir une première idée des performances obtenues à partir des techniques de mise en forme utilisées dans cette thèse. Ces caractérisations permettent également d'éprouver les méthodes de caractérisations classiques en PEMFC lorsqu'elles sont réalisées sur deux types de supports très différents, et ce afin de mettre au point des protocoles de caractérisation plus efficaces et flexibles.

Pour ce faire, des piles à base de catalyseur commercial avec un chargement à la cathode de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ont été fabriquées avec les méthodes décrites dans le Chapitre 2 et caractérisées en PEMFC. Dans tout ce chapitre, les anodes sont identiques, à base de catalyseur commercial et avec un chargement de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ces caractérisations ont permis : (i) d'obtenir une première idée la reproductibilité du spray et de la fabrication des assemblages, (ii) d'analyser l'impact de l'épaisseur de la couche sur les caractérisations en PEMFC et (iii) de comparer les piles chargées à $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ réalisées au laboratoire avec une pile commerciale fabriquée à partir du même catalyseur et avec le même chargement en Pt.

Deux piles à base de xérogel de carbone ont été préparées et caractérisées en montage monocellule PEMFC. Ces expériences ont pour objectif d'estimer les performances des assemblages réalisés au laboratoire à partir de catalyseurs supportés sur xérogel de carbone, de comparer les performances par rapport la littérature et d'identifier d'éventuels points bloquants liés à l'assemblage ou à la caractérisation. En effet, la taille des particules de carbone ($\approx 5 \mu\text{m}$ de diamètre) est un élément important à prendre en compte, comme déjà observé dans les chapitres précédents.

A la suite des premiers résultats obtenus, une procédure de caractérisation complète pour des cœurs de pile commerciaux a ensuite été mise au point. Cette procédure doit comprendre les caractérisations les plus classiquement utilisées dans les PEMFC : stabilisation de la pile, spectroscopie d'impédance, courbes U-I, voltammétrie cyclique en mode H_2/N_2 et mesure du courant de crossover. Cette procédure doit permettre une caractérisation reproductible des cœurs de pile sans les dégrader. Elle doit également être modulable afin de s'adapter à d'autres types de caractérisations tout en permettant le contrôle des performances. Par exemple, cette méthode doit permettre de suivre l'évolution des performances lors de tests de vieillissements accélérés réalisés dans le cadre d'autres projets.

5.2. Caractérisations préliminaires en PEMFC

5.2.1 Couches catalytiques cathodiques à base de catalyseur commercial

5.2.1.1 Protocoles expérimentaux

Dépôt des couches catalytiques

Ces couches catalytiques ont été réalisées par spray à partir d'un catalyseur commercial platine sur carbone Tanaka® TEC10E70TPM chargé à 66,7 % en poids. L'encre utilisée pour le dépôt est composée de 0,303 g de catalyseur, de 0,673 g de Nafion® (Liquion® LQ-1115 1100 EW 15 % en poids), de 13,4 g d'isopropanol (Acros®, 99,5 % en poids extra sec) et de 17,2 g d'eau (MilliQ, 18 M Ω). Ces quantités permettent d'obtenir un rapport massique Nafion®/carbone (N/C) de 1, et un rapport massique eau/isopropanol de 1,28, comme expliqué à la section 2.2.1.1. Les dépôts ont été réalisés sur une membrane en Nafion® NR 212 sur laquelle une couche catalytique de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ a déjà été réalisée pour l'anode, par la société Paxitech®, à partir du même catalyseur (Tanaka® TEC10E70TPM) ; le chargement en platine de cette anode est de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$.

L'encre a été déposée par spray sur une surface de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ en utilisant le protocole décrit précédemment (section 2.2.1.1). En partant des résultats de pesées réalisées sur des dépôts de

carbone XC-72R, le nombre de passages a été ajusté à respectivement 6 et 30 afin de réaliser deux piles avec un chargement à la cathode de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ et deux piles avec un chargement à la cathode de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$.

Pressage des assemblages et montage en cellule

L'assemblage des joints (Sil-Pad® 400) et des GDL (H23C6 de Freudenberg®) a été réalisé par pressage à 20 kN et 117°C durant 210 s, comme décrit dans la section 2.3.1.1. L'assemblage a ensuite été monté dans une cellule utilisant des plaques monopolaires en graphite (Figure 3.5).

Piles caractérisées et répétition des mesures

Les mesures en pile à combustible ont été répétées deux fois, sur deux jours différents, sur chaque pile car les performances se stabilisent le deuxième jour. Un total de 5 piles a été caractérisé dans cette section :

- 2 piles avec une cathode chargée à $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$, fabriquées au laboratoire : Tanaka 1_0,1mg_{Pt}.cm⁻² et Tanaka 2_0,1mg_{Pt}.cm⁻².
- 2 piles avec une cathode chargée à $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$, fabriquées au laboratoire : Tanaka 1_0,5mg_{Pt}.cm⁻² et Tanaka 2_0,5mg_{Pt}.cm⁻².
- 1 pile avec une cathode chargée à $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ fabriquée par la société Paxitech® : Commercial_0,5mg_{Pt}.cm⁻².

La pile fabriquée par la société Paxitech® a été réalisée à partir des mêmes composants de base (catalyseur, membrane en Nafion®, GDL et joint). Les différences sont la composition de l'encre, le rapport Nafion®/carbone et les méthodes de spray et de pressage utilisées. Les conditions précises de fabrication et la composition de l'encre sont confidentielles.

Démarrage de la pile

Durant toutes les mesures, la température de la cellule est fixée à 70°C et la pression des gaz à 1 bar absolu. Les humidités sont respectivement fixées à 100 % pour la cathode et 0 % pour l'anode. Les gaz employés ont une pureté Alphagaz 1 (Air Liquide).

Une chronoampérométrie est tout d'abord appliquée à 0,6 V jusqu'à stabilisation du courant (environ 3 h). Les débits de gaz sont fixés à une stœchiométrie de 2 pour l'air (cathode) et de 1,2 pour l'anode (hydrogène) : le débit est en permanence réajusté automatiquement en fonction du courant produit par la pile afin que le débit d'air corresponde à 2 fois la quantité d'oxygène consommée par la pile et celui d'hydrogène à 1,2 fois la quantité d'hydrogène consommée par la pile. Un débit minimum de $350 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$ pour l'air et de $80 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$ pour l'hydrogène est cependant imposé même si le courant produit par la pile est trop faible pour que les stœchiométries atteignent ces valeurs.

Courbe de polarisation

Une courbe de polarisation est ensuite réalisée dans les mêmes conditions par paliers successifs de 5 min et espacés 0,025 V entre 0,9 V et 0,75 V ; ensuite, un palier à 0,7 V durant 5 min est appliqué, et est suivi de paliers de 10 min espacés de 0,1 V entre 0,6 V et 0,4 V. Le courant de chaque palier est moyenné sur les 10 dernières secondes de chaque palier.

Spectroscopie d'impédance et courbe U-I dynamique

La tension est ensuite fixée à 0,6 V jusqu'à stabilisation du courant durant environ 1 h. Les débits d'air et d'hydrogène sont alors respectivement fixés à $480 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$ et $300 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$.

Une spectroscopie d'impédance est ensuite réalisée à 0,6 V entre 10 kHz et 100 mHz avec une amplitude de 10 mV. Puis, un balayage linéaire en tension à $20 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ entre la tension en circuit ouvert et jusqu'à 0,2 V est réalisé. Ce type de courbe sera nommé « courbe U-I dynamique » durant tout le chapitre pour éviter les confusions avec les courbes de polarisation réalisées par palier et avec les voltammétries cycliques sous azote réalisées dans ce chapitre.

Les étapes de stabilisation à 0,6 V, les spectroscopies d'impédance et les courbes U-I dynamiques sont ensuite répétées avec un débit d'air de $750 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$ puis de $1000 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$.

Voltammétrie cyclique sous H_2/N_2 et mesure de crossover

Le compartiment cathodique est purgé en circuit ouvert par un flux d'azote à $300 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$ tandis que le débit d'hydrogène est fixé à $80 \text{ mL}_{\text{STP}}.\text{min}^{-1}$ à l'anode, jusqu'à stabilisation de la tension à environ 0,2 V. Trois cycles de voltammétrie cyclique à $20 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ entre 0,05 V et 1,2 V sont ensuite réalisés. Ensuite, une mesure de crossover est réalisée par balayage linéaire en tension entre 0,1 V et 0,6 V à $1 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions de débits de gaz.

5.2.1.2 Résultats

Courbes de polarisation

La Figure 5.10 montre les courbes de polarisation par palier pour les différents échantillons. La reproductibilité des piles fabriquées au laboratoire est très bonne, excepté à courant élevé pour les échantillons à $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$. La courbe de polarisation de la pile commerciale est très proche de celle des piles fabriquées au laboratoire avec le même chargement à la cathode ($0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$). Entre les deux lots de piles fabriqués au laboratoire ($0,1$ et $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$), la principale différence se situe au niveau de la partie cinétique de la pile, c'est à dire à faible courant. Cette différence s'explique par la différence de chargement d'un facteur 5 entre les deux lots étudiés.

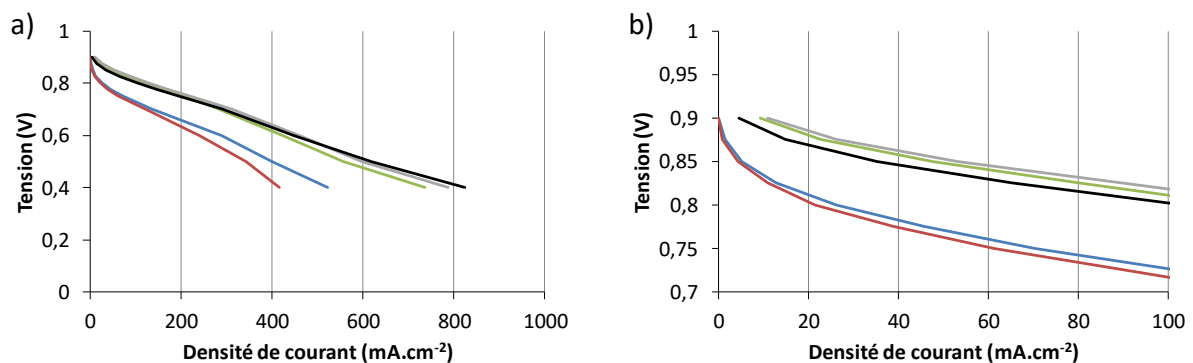


Figure 5.10 : Courbe de polarisation par palier : (a) courbe complète, (b) zoom à haut potentiel. (—) Tanaka 1_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka 2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka 1_0,5mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka 2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² et (—) Commercial_0,5mg_{Pt}.cm⁻².

Courbe U-I dynamique

La Figure 5.11 montre les courbes U-I dynamiques à 480 mL_{STP}.min⁻¹ et 1000 mL_{STP}.min⁻¹ pour les différents échantillons. Pour les deux lots de piles fabriquées au laboratoire, la reproductibilité est très bonne à faible courant, mais les écarts augmentent lorsque le courant augmente. La très bonne reproductibilité à bas courant indique que le chargement en catalyseur déposé par spray est très reproductible. En fin de courbe, l'écart moyen en courant entre les courbes est de 4,3 % et 8,3 % à respectivement 480 mL_{STP}.min⁻¹ et 1000 mL_{STP}.min⁻¹. Les performances de la pile commerciale sont très similaires à celles des échantillons de même chargement à la cathode fabriqués au laboratoire. La chute de potentiel en fin de courbe, dans la zone généralement contrôlée par la diffusion ou par l'insuffisance de l'apport en réactif, est logiquement plus marquée à 480 mL_{STP}.min⁻¹ qu'à 1000 mL_{STP}.min⁻¹. Ce phénomène n'est pas visible sur les courbes de polarisation par palier (Figure 5.10) malgré le fait que le débit en fin de courbe de courbe soit similaire. En effet, les débits à 0,4 V pour la courbe de polarisation (Figure 5.10) sont compris entre 580 mL_{STP}.min⁻¹ et de 980 mL_{STP}.min⁻¹ pour, respectivement, la pile délivrant le courant le plus faible et le plus élevé. Deux raisons peuvent expliquer cette différence : (i) dans le cas de la courbe par palier, le débit est contrôlé par la stœchiométrie de la réaction, ce qui entraîne une augmentation progressive du débit lorsque le courant augmente ; (ii) lors des mesures par palier, le courant tend à se stabiliser vers un nouvel état d'équilibre avec des conditions différentes (humidité, oxydation de la surface de platine, température locale, etc.). La stabilisation dans de nouvelles conditions peut conduire à atteindre des conditions plus favorables lorsque le courant augmente dans le cas de mesures dynamiques.

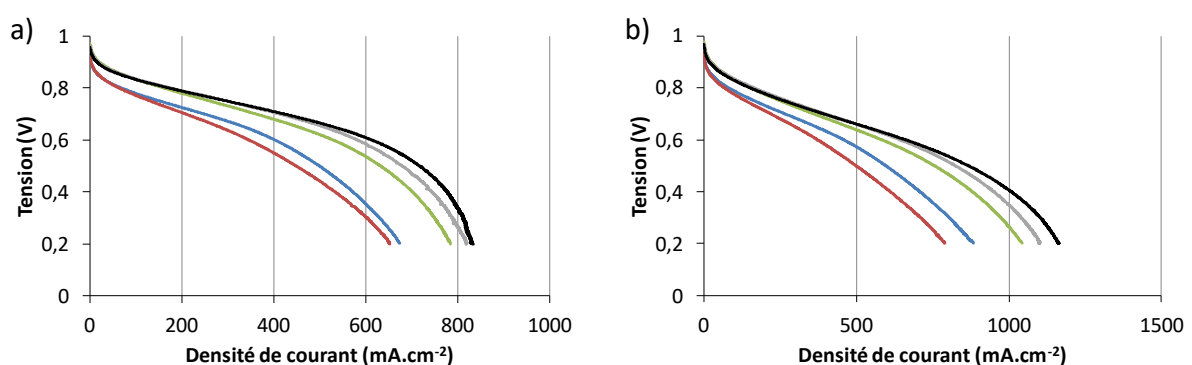


Figure 5.11 : Courbe U-I dynamique. (a) 480 mL_{STP}.min⁻¹, (b) 1000 mL_{STP}.min⁻¹. (—) Tanaka 1_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka1_0,5mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² et (—) Commercial_0,5mg_{Pt}.cm⁻².

Les courbes de polarisation par palier sont plus adaptées pour déterminer les performances de la pile en régime stationnaire à différents régimes de fonctionnement. Cependant, les conditions de la pile

(humidité, oxydation de la surface de platine, etc.) varient en fonction des différents points de fonctionnement.

Les courbes U-I dynamiques semblent plus adaptées lorsque l'objectif est d'identifier des limitations cinétiques, de résistivité et diffusionnelles, car elles permettent de fixer certaines conditions sur toute la courbe comme par exemple l'humidité de la pile. Par ailleurs, elles sont beaucoup plus rapides (70 s contre 1h15), ce qui permet de multiplier les caractérisations dans différentes conditions de fonctionnement. Par ailleurs, les paliers de 5 ou 10 min réalisés dans le cas des courbes par paliers ne sont pas suffisants pour atteindre la stabilisation complète dans des conditions de courants élevés. Une durée totale de plusieurs heures pour une courbe par palier serait nécessaire pour stabiliser le courant à chaque point de fonctionnement. Par la suite, les courbes U-I dynamiques seront privilégiées dans cette étude.

La Figure 5.12 montre que les débits n'ont pas d'influence sur les courbes U-I dynamiques pour des courants inférieurs à $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la pile Tanaka_0,1 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ et inférieur à $400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la pile Tanaka2_0,5 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci montre que les limitations dues à l'approvisionnement en air sont négligeables pour des courants inférieurs à ces valeurs. Par ailleurs, l'humidité dans les couches catalytiques est probablement similaire quel que soit le débit utilisé car il n'y a pas d'impact visible sur la partie résistive de la courbe. Cependant, il ne peut pas être conclu qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles avant $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ou $400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ car le débit influence essentiellement l'approvisionnement sur toute la surface de la pile et non pas sur la diffusion dans la couche catalytique. Par ailleurs, les portions à bas potentiel ne sont pas bruitées, ce qui indique que la pile ne semble ni noyée, ni asséchée. De plus, le débit a un impact à une densité de courant plus faible pour les échantillons dont la cathode est chargée à $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ par rapport à ceux dont la cathode est chargée à $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$; ce devrait être l'inverse si cette chute de performances provenait uniquement d'un gradient de concentration dans la couche catalytique.

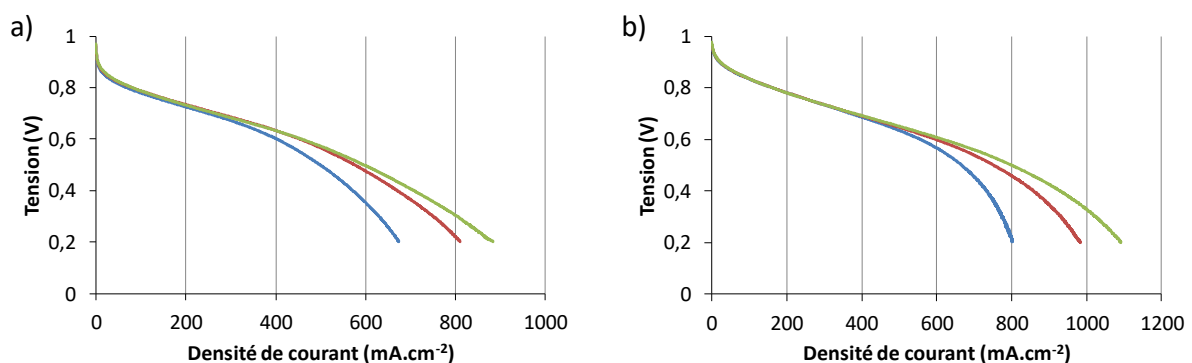


Figure 5.12 : Courbe U-I dynamique. (a) Tanaka2_0,1 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b) Tanaka2_0,5 $\text{mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. (—) Débit d'air à $480 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{min}^{-1}$, (—) débit d'air à $750 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{min}^{-1}$, (—) débit d'air à $1000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{min}^{-1}$.

Spectroscopie d'impédance

La Figure 5.13 récapitule les principaux phénomènes qui peuvent être reliés aux graphes de Nyquist dans le cas des PEMFC.

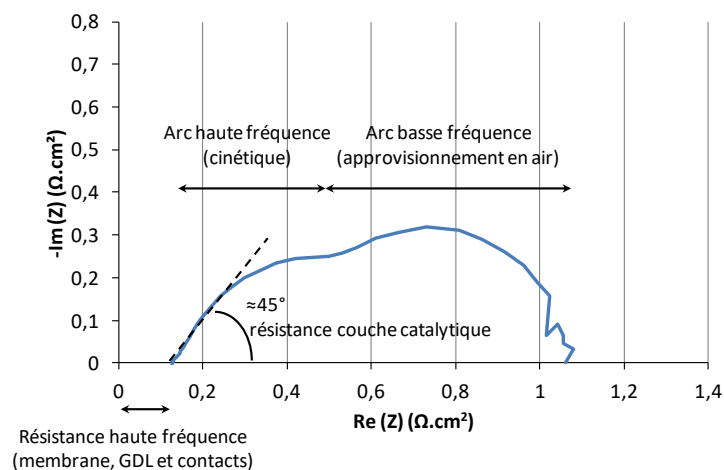


Figure 5.13 : Explication d'un graphe de Nyquist pour une PEMFC à 0,6 V en mode H₂/air.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 5.14) montrent que la résistance haute fréquence ne varie pas en fonction du débit, ce qui confirme que l'humidité dans la pile est similaire dans tous les cas. Pour l'échantillon fortement chargé (Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻², Figure 5.14b), la partie haute fréquence commence par une pente à 45° correspondant à la résistivité de la couche catalytique [33]. Ce phénomène est très peu visible sur l'échantillon faiblement chargé (Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², Figure 5.14a) car l'épaisseur, et donc la résistance de la couche catalytique, est environ 5 fois plus faible. L'arc à haute fréquence (correspondant à la résistance de transfert de charge) est plus petit pour l'échantillon fortement chargé car celui-ci possède une surface de platine active plus élevée. L'arc à basse fréquence, généralement associé à la diminution de la concentration en oxygène dans la zone proche de la sortie de la pile [33], est plus marqué pour l'échantillon fortement chargé (Figure 5.14b) probablement parce que le courant à 0,6 V est environ 25 % plus élevé que pour l'échantillon faiblement chargé. Afin de découpler les différents phénomènes et d'obtenir des valeurs quantitatives, une modélisation du système serait nécessaire, mais cela n'a pas été réalisé dans ces travaux.

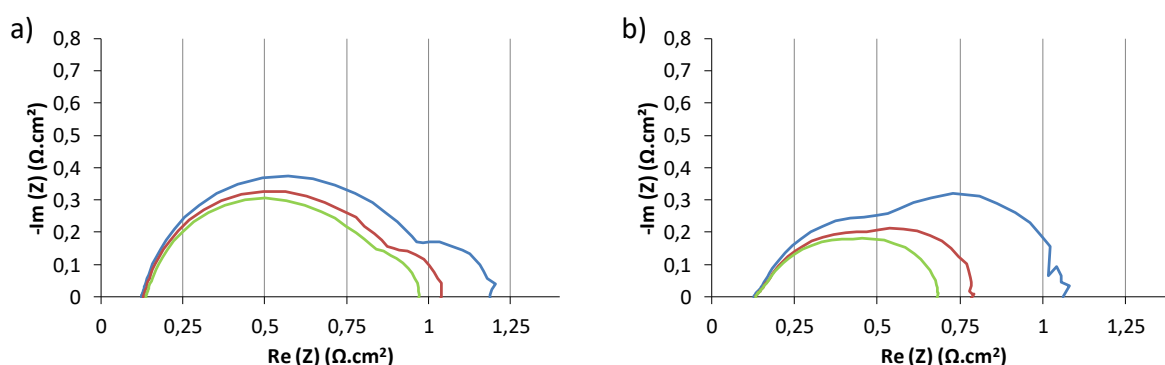


Figure 5.14 : Graphe de Nyquist à 0,6 V. (a) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (b) Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻². (—) Débit d'air à 480 mL_{STP}.min⁻¹, (—) débit d'air à 750 mL_{STP}.min⁻¹, (—) débit d'air à 1000 mL_{STP}.min⁻¹.

Voltammétrie cyclique

La Figure 5.15 montre le troisième cycle de voltammétrie cyclique sous H_2/N_2 pour les différents échantillons. Les deux piles réalisées avec des cathodes chargées à $0,5 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ présentent des résultats presque identiques. Afin de mieux comparer la reproductibilité des surfaces de platine des échantillons chargés à $0,1 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ à la cathode, les courbes ont ensuite été corrigées du courant de crossover (I_{cross}) et de la résistance de court-circuit (R_{cc}) par une ligne de base de pente $1/R_{cc}$ et d'ordonnée à l'origine I_{cross} (Figure 5.15 a', b' et c'). Les valeurs de R_{cc} ont été ajustées manuellement de façon à obtenir une pente nulle vers 0.4 V, que ce soit pour les potentiels croissants ou décroissants (Figure 5.15). Les valeurs de I_{cross} ont été ajustées pour que la somme des courbes « aller » et « retour » soient nulles vers 0.4 V. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tableau 5.1. Après correction, les courbes des piles chargées à $0,1 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ à la cathode sont très proches.

Comme expliqué dans la section 5.1.1, la surface de platine active peut être calculée à partir de l'aire du pic de d'oxydation-désorption des protons vers 0,2 V. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tableau 5.1. La surface active par unité de masse de platine de l'échantillon Tanaka2_0,5 $\text{mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ est supérieure aux autres d'environ 20%. Cet écart vient très probablement d'une erreur expérimentale dans la valeur du débit de N_2 pour cet échantillon. En effet, sur la Figure 5.15 b', l'écart entre les deux échantillons est visible en tout début de courbe, puis les courbes sont presque identiques ; cela semble indiquer que les deux échantillons possèdent la même masse de catalyseur. Cette différence en début de courbe peut s'expliquer par un débit d'azote plus faible. En effet, un débit de N_2 plus faible entraîne une évacuation moins efficace du H_2 produit à 0,05 V. Ce dernier, présent en plus forte concentration, s'oxyde ensuite en plus grande quantité au même moment que le début du pic de désorption des protons (vers 0,1 V), ce qui entraîne un courant plus élevé à très faible potentiel. Ces courbes confirment globalement que les masses déposées sont reproductibles et que celles-ci sont proportionnelles à la durée du dépôt par spray. La surface de platine active est plus faible pour l'échantillon commercial, mais cela peut provenir du fait que la composition de l'encre et la méthode de dépôt soient différentes, ce qui peut modifier les taux de particules de platine en contact avec le Nafion®.

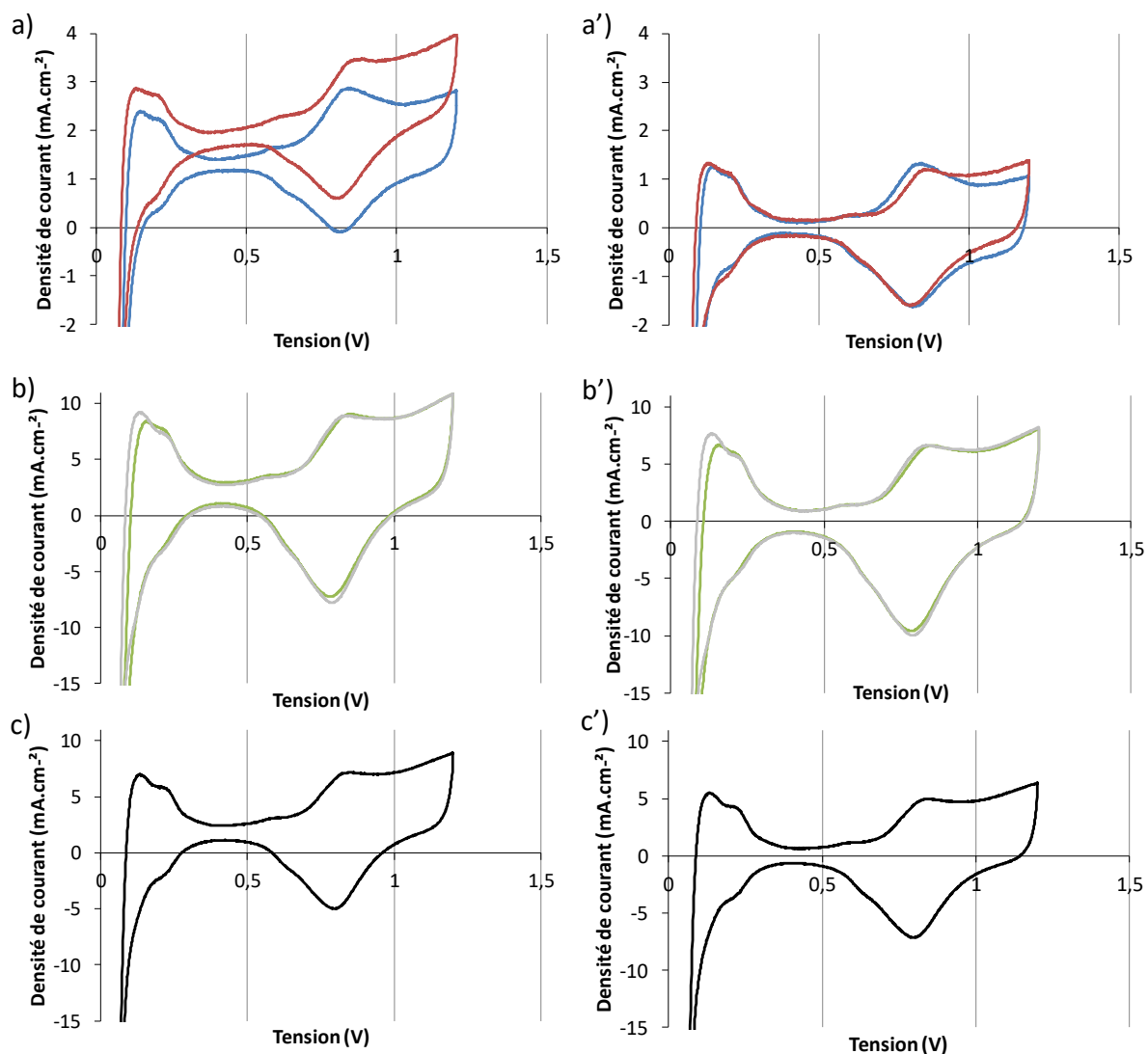


Figure 5.15 : Troisième cycle de voltammétrie cyclique entre 0,05 V et 1,2 V à 20 mV.s^{-1} sous H_2/N_2 . (—) Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka1_0,5mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² et (—) Commercial_0,5mg_{Pt}.cm⁻². (a), (b) et (c) données non corrigés. (a'), (b') et (c') données corrigées par estimation du courant de crossover et de la résistance court-circuit (Tableau 5.1).

Crossover

La Figure 5.16 montre les mesures de crossover pour tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻² pour lequel la mesure n'a pas été réalisée. A partir de ces courbes, des régressions linéaires entre 0,3 V et 0,5 V ont été réalisées afin de déterminer I_{cross} et R_{CC} , comme expliqué dans la section 5.1.1. Les valeurs obtenues (Tableau 5.1) sont proches de celles estimées à partir de la voltammétrie cyclique. Pour ces échantillons, les valeurs sont du même ordre de grandeur. Elles peuvent varier fortement d'un échantillon à l'autre s'il y a un défaut lors du pressage par exemple. Il est à noter que les valeurs de I_{cross} mesurées présentent également un « offset » en courant dû au potentiostat, comme expliqué dans l'annexe A.5.1.

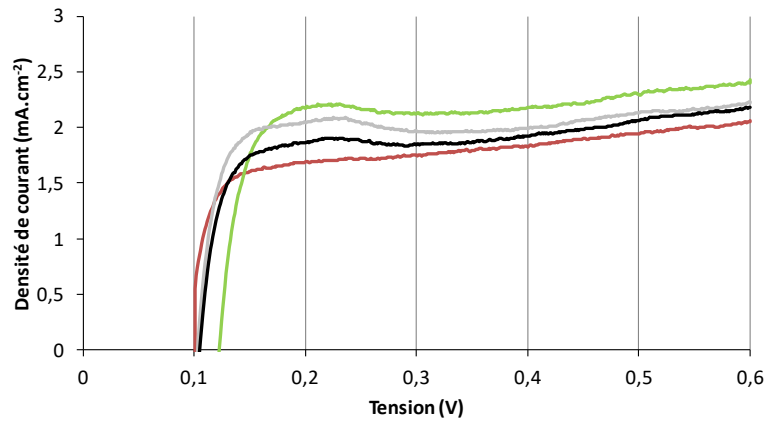


Figure 5.16 : Mesure de crossover à 1 mV.s^{-1} sous H_2/N_2 . (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka1_0,5mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² et (—) Commercial_0,5mg_{Pt}.cm⁻².

Tableau 5.1 : Résultats du troisième cycle de voltammétrie cyclique et des mesures de crossover sous H_2/N_2 .

	Voltammétrie cyclique				Mesure de crossover	
	C_{dc}	R_{cc}	I_{cross}	S_{ECSA}	R_{cc}	I_{cross}
	(mF.cm ⁻²)	(Ω.cm ²)	(mA.cm ⁻²)	(m _{Pt} ² .g ⁻¹)	(Ω.cm ²)	(mA.cm ⁻²)
Tanaka1_0,1mg _{Pt} .cm ⁻²	6,0	1700	1,05	38	^a	^a
Tanaka2_0,1mg _{Pt} .cm ⁻²	8,0	1000	1,40	38	1010	1,45
Tanaka1_0,5mg _{Pt} .cm ⁻²	46	1000	1,55	38	945	1,75
Tanaka2_0,5mg _{Pt} .cm ⁻²	48	1000	1,40	47	1080	1,65
Commercial_0,5mg _{Pt} .cm ⁻²	32	1400	1,35	33	910	1,10

^a Non mesuré.

Modélisation de la partie cinétique des courbes U-I dynamiques

Les mesures de I_{cross} et de R_{cc} permettent de corriger la partie cinétique des courbes de polarisation. En effet, I_{cross} et R_{cc} ont un impact important à faible densité de courant uniquement (Figure 5.17a). La correction est appliquée en utilisant l'Equation 5.12 :

$$I_{corrigé} = I_{non\ corrigé} + I_{cross} + \frac{U}{R_{CC}} \quad (5.12)$$

où $I_{corrigé}$ est le courant corrigé de la courbe U-I dynamique (A.cm⁻²), $I_{non\ corrigé}$ le courant non corrigé de la courbe U-I dynamique (A.cm⁻²), I_{cross} le courant de crossover en (A.cm⁻²), U la tension de la courbe U-I dynamique (V) et R_{CC} la résistance de court-circuit (Ω.cm²). Il est à noter que les courants $I_{corrigé}$ et $I_{non\ corrigé}$ sont de signes opposés aux notations usuelles d'électrochimie. En effet, un courant d'oxydation est, par convention, positif. Dans le cas des courbes de polarisation, les courants sont généralement arbitrairement fixés comme positifs afin de raisonner uniquement sur

des valeurs positives. Le courant I_{cross} suit les notations d'électrochimie classiques, ce qui explique pourquoi il est ajouté et non pas soustrait à $I_{non\ corrigé}$ dans l'Equation 5.12.

Lorsque la réaction de réduction de l'oxygène est uniquement contrôlée par la cinétique de la réaction dans la couche catalytique, elle suit la loi de Tafel :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_{act}\right) \quad (5.13)$$

où i_0 , est la densité de courant d'échange ($A.cm^{-2}$), α le coefficient de transfert, z le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température (K), et η_{act} la surtension d'activation (V).

L'Equation 5.14 peut être obtenue à partir de l'Equation 5.13 :

$$U = E_0 - b \log i + b \log i_0 \quad (5.14)$$

où E_0 est le potentiel d'équilibre de la réaction (V), et U le potentiel de l'électrode (V), et avec :

$$b = \frac{RT \ln 10}{(1-\alpha)zF} \quad (5.15)$$

D'après l'Equation 5.14, la partie cinétique d'une courbe de polarisation représentée en $U = f(\log(i))$ est une droite si elle correspond à la relation de Tafel. La Figure 5.17b montre que, après correction de I_{cross} et de R_{cc} , la partie cinétique de la courbe $U=f(\log(i))$ est une droite pour des valeurs de $\log(i)$ comprises entre 0,5 et 1,5, ce qui indique que cette portion est contrôlée uniquement par la cinétique de la réaction. Une régression linéaire de cette droite pour les différents échantillons permet d'obtenir des pentes comprises entre 69 mV/décade et 84 mV/décade (Tableau 5.2), valeurs cohérentes avec la littérature [24,57].

Par ailleurs, les valeurs de E_0 et de b (Equation 5.14) ne dépendent pas du chargement en platine de l'électrode et sont donc théoriquement identiques pour les piles chargées à $0,1\ mg_{Pt}.cm^{-2}$ et $0,5\ mg_{Pt}.cm^{-2}$ à la cathode. Seul le terme i_0 dépend du chargement en platine car ce dernier est proportionnel à la surface de platine active. Généralement, les résultats sont présentés en termes de densité de courant, donc :

$$i_0 = j_0 \times S_{Pt} \quad (5.16)$$

où i_0 est le courant d'échange par unité de surface d'électrode ($A.cm_{electrode}^{-2}$), j_0 est la densité de courant d'échange par unité de surface de platine actif ($mA.cm_{Pt}^{-2}$), et S_{Pt} est la surface de platine actif par unité de surface d'électrode ($cm_{Pt}^2.cm_{electrode}^{-2}$).

Le terme j_0 (Equation 5.16) dépend de l'activité intrinsèque des particules de platine et donc, en théorie, ne varie pas en fonction du chargement en platine à la cathode. S_{Pt} est le seul paramètre qui varie entre les échantillons chargés à $0,1\ mg_{Pt}.cm^{-2}$ et à $0,5\ mg_{Pt}.cm^{-2}$ à la cathode, dans la zone contrôlée par la cinétique de la réaction.

D'après les Equations 5.14 et 5.16, à un courant donné, la différence de potentiel entre les deux échantillons de chargements différents peut, en considérant E_0 et b constants, s'écrire (Equation 5.17) :

$$U_{0,5\text{mgPt}/\text{cm}^2} - U_{0,1\text{mgPt}/\text{cm}^2} = b \log \frac{S_{0,5\text{mgPt}/\text{cm}^2}}{S_{0,1\text{mgPt}/\text{cm}^2}} \quad (5.17)$$

Cet écart devrait donc être constant dans la zone contrôlée par la cinétique des réactions. D'après la Figure 5.18, les écarts entre les courbes pour des valeurs de $\log(i)$ comprises entre 0,5 et 1,25 peuvent effectivement être considérées comme constants.

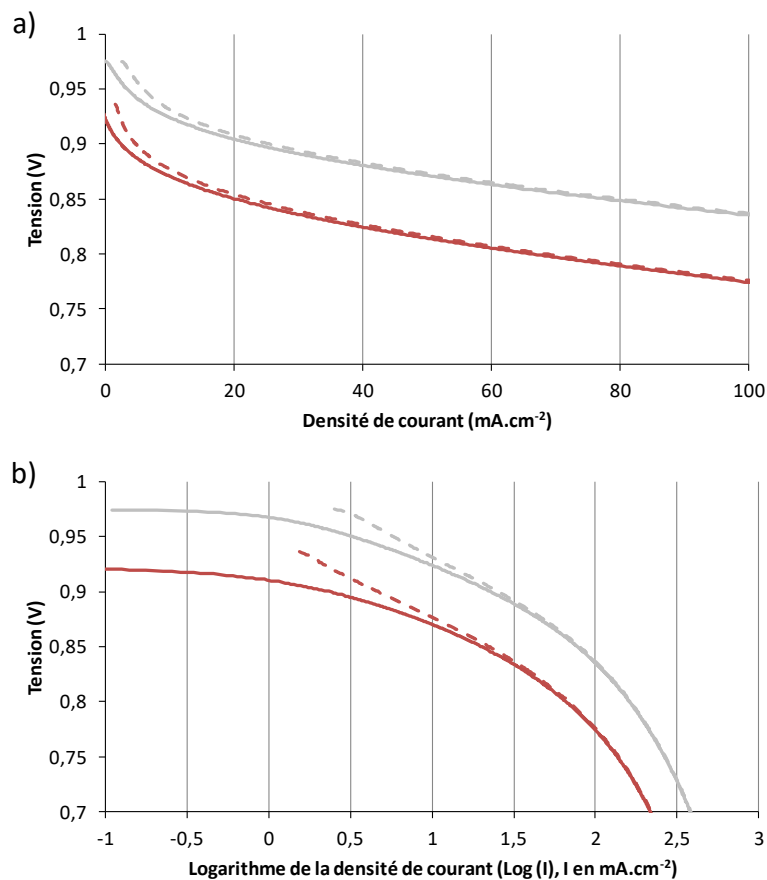


Figure 5.17b : Courbes U-I dynamiques représentées en $U = \log(I)$ avant et après correction de I_{cross} et de R_{cc} . (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻² non corrigé, (---) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻² corrigé, (—) Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² non corrigé, (---) Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² corrigé.

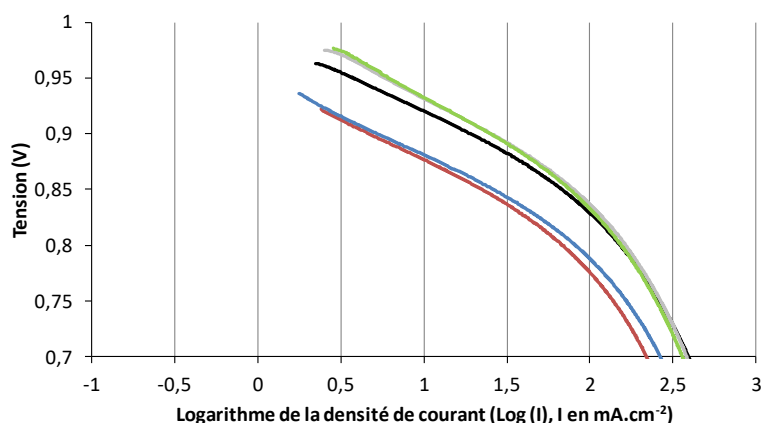


Figure 5.18 : Courbes U-I dynamiques après correction de I_{cross} et de R_{cc} représentées en $U=\log(I)$. (—) Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka1_0,5mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² et (—) Commercial_0,5mg_{Pt}.cm⁻². Les courbes Tanaka1_0,5mg_{Pt}.cm⁻² et Tanaka2_0,5mg_{Pt}.cm⁻² sont presque parfaitement superposées.

D'après l'Equation 5.17, la différence de tension entre les deux échantillons, à un courant donné, peut permettre de déterminer le rapport des surfaces de platine électrochimiquement actives pour deux échantillons fabriqués à partir de la même encre. Cette équation a été appliquée à tous les échantillons en prenant arbitrairement le Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻² comme référence. Le Tableau 5.2 récapitule les rapports des surfaces pour les différents échantillons. Ces valeurs confirment les mesures de voltammétrie cycliques. En effet, pour les échantillons fabriqués au laboratoire, les deux cathodes avec un chargement de 0,1 mg_{Pt}.cm⁻² possèdent une surface de platine active environ 5 fois plus faible que celles avec un chargement de 0,5 mg_{Pt}.cm⁻². La surface de platine active calculée par cette méthode pour l'échantillon Commercial_0,5mg_{Pt}.cm⁻² montre que sa surface est plus faible dans le cas de couches cathodiques de même chargement réalisées au laboratoire, comme le montraient déjà les mesures de voltammétrie cyclique.

Ces mêmes calculs peuvent être effectués en considérant les tensions moyennes pour les deux lots fabriqués au laboratoire. Un rapport moyen de 5,16 entre les deux surfaces est obtenu, ce qui est en adéquation parfaite avec les voltammétries cycliques et les durées de dépôts par spray.

Tableau 5.2 : Régression linéaire des courbes de la Figure 5.18 pour des valeurs de $\log(i)$ comprises entre 0,5 et 1,25, et calcul des rapports des surfaces de platine active par rapport à l'échantillon Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻².

	b (mV.decade ⁻¹)	$E_0 - b \times \log(i_0)$ (mV)	R^2 ^a (-)	U à $\log(i)=1$ (mV)	$U - U_1$ ^b (mV)	S/S_1 ^c (-)
Tanaka1_0,1mg _{Pt} .cm ⁻²	68,6	949	0,9998	881	0	1
Tanaka2_0,1mg _{Pt} .cm ⁻²	71,3	948	0,9998	877	4,3	0,88
Tanaka1_0,5mg _{Pt} .cm ⁻²	83,7	1017	0,9996	933	51,7	4,94
Tanaka2_0,5mg _{Pt} .cm ⁻²	79,1	1011	0,9996	931	50,3	4,73
Commercial_0,5mg _{Pt} .cm ⁻²	69,9	990	0,9999	920	39,3	3,37

^a Coefficient de détermination de la régression linéaire.

^b U_1 correspond à la tension de l'échantillon Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻² pour $\log(i)=1$.

^c S_1 n'est pas connu ; cependant en appliquant l'Equation 5.17 aux valeurs $U - U_1$, le rapport S/S_1 peut être déterminé.

5.2.1.3 Conclusions

Deux lots de deux piles ont été réalisés par spray à partir du même catalyseur commercial. La seule différence se situe au niveau du nombre de passages en spray pour fabriquer la cathode (6 et 30 passages) afin de fabriquer un lot de 2 piles avec un chargement de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ à la cathode et un lot de 2 piles avec un chargement de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ à la cathode. Une pile commerciale de référence réalisée à partir du même catalyseur et avec un chargement de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ à la cathode a également été caractérisée.

Les courbes de polarisation et U-I dynamiques pour chaque lot sont presque superposées à faible densité de courant. Des écarts plus importants sont présents à forte densité de courant, mais ceux-ci restent inférieurs à 10 % en courant pour les courbes dynamiques. Ce niveau reproductibilité est largement suffisant pour la comparaison entre ces deux lots. Cependant, un nombre plus important d'éléments aurait dû être caractérisées pour connaître plus précisément la reproductibilité de ces assemblages.

La chute de tension élevée à forte densité courant semble provenir de la diminution de l'approvisionnement en air provenant de la diminution de stœchiométrie, et non de limitations diffusionnelles sur l'épaisseur de la couche catalytique. De futurs travaux porteront sur une meilleure compréhension et modélisation des liens entre l'architecture de la couche catalytique et les performances des piles (cinétique, résistances, diffusion, etc.).

Les performances de la couche commerciale sont légèrement plus élevées (+7,7 % en courant à 0,6 V en moyenne) que celles de même chargement, déposées au laboratoire, et ce sans optimisation de la composition de l'encre. Ceci indique que les performances des assemblages fabriqués au laboratoire sont très acceptables.

La principale différence entre les piles à $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et à $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ à la cathode portent sur la partie cinétique. Une modélisation de cette partie par la relation de Tafel a permis de montrer que l'écart entre les courbes correspondait à un facteur 5 du courant d'échange (i_0). Ceci montre que les assemblages ont la même activité par unité de volume, quelle que soit l'épaisseur de la couche. Cela permet aussi de montrer que la méthode de dépôt par spray permet un ajustement précis des masses déposées. Les mesures de voltammétrie cyclique confirment que, pour les couches fabriquées au laboratoire, la surface active de platine est environ 5 fois plus élevée pour les échantillons chargés à $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$, par rapport à ceux présentant un chargement de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Les courbes U-I dynamiques semblent plus adaptées que les courbes de polarisation pour distinguer les différents phénomènes (cinétique, résistance, diffusion) et pour modéliser le système, notamment car le système est moins perturbé du fait que la courbe est beaucoup plus rapide (70 s contre 1h15). Par ailleurs, la durée de 1h15 pour la courbe de polarisation par palier n'est pas encore suffisante pour atteindre un régime stationnaire en chaque point. Cependant, les courbes U-I dynamiques ne peuvent pas être considérées comme permettant de figer le système sur toute la courbe. Par exemple, l'activité de la surface de platine dépend son état d'oxydation, qui varie en fonction de l'évolution du potentiel. D'autres expériences (non présentées dans cette thèse) et de

prochaines études ont porté et porteront sur l'amélioration des caractérisations lors des courbes U-I dynamiques et sur la modélisation de ces courbes. Par exemple, l'application d'un potentiel d'environ 0,1 V durant une fraction de seconde (de l'ordre de 1 μ s à 1 ms), à intervalles réguliers durant la courbe U-I dynamique, semble permettre de conserver la surface de platine dans un état réduit sur toute la courbe U-I dynamique. Cependant, cette méthode devrait être étudiée plus en détail. Dans la suite de ce travail de thèse, les courbes U-I dynamiques seront privilégiées car jugées plus efficaces pour le découplage des différents phénomènes.

5.2.2 Couches catalytiques cathodiques à base de xérogel de carbone

5.2.2.1 Protocoles expérimentaux

Dépôt des couches catalytiques

Deux couches catalytiques (Xérogel1_0,16mg_{Pt}.cm⁻² et Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻²) ont été réalisées par spray à partir du catalyseur Pt/X85p_34% synthétisé et étudié dans la section 2.3. Ce catalyseur est composé de nanoparticules de platine d'environ 4 nm, déposées sur des particules de xérogel de carbone d'environ 5 μ m de diamètre et possédant des tailles de pores d'environ 85 nm. Le chargement en platine de ce catalyseur est de 34 % en poids. L'encre utilisée pour le dépôt est composée de 0,140 g de catalyseur, de 0,606 g de Nafion® (Liquion® LQ-1115 1100 EW 15 % en poids), de 12,06 g d'isopropanol (Acros®, 99,5 % en poids extra sec) et de 15,57g d'eau (MilliQ®, 18 M Ω). Ces quantités permettent d'obtenir un rapport massique Nafion®/carbone (N/C) de 1, et un rapport massique eau/isopropanol de 1,28. Le protocole utilisé pour le dépôt de l'encre est décrit dans la section 2.2.1.1. Les dépôts ont été réalisés sur une membrane en Nafion® NR 212 dont la face anodique est recouverte d'une couche catalytique de 5 cm \times 5 cm réalisée par la société Paxitech à partir du catalyseur Tanaka TEC10E70TPM et avec un chargement en platine de 0,5 mg_{Pt}.cm⁻².

Une comparaison de ces couches catalytiques a été effectuée avec les couches de la section 5.2.1 préparées à partir de Tanaka TEC10E70TPM 66,7 % en poids, avec un chargement de 0,1 mg_{Pt}.cm⁻² (Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻² et Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻²).

L'objectif de ces caractérisations préliminaires est d'obtenir une première estimation des performances et de la reproductibilité de ces piles dans des conditions classiques de fonctionnement et de comparer ces résultats avec celles d'un catalyseur commercial.

Démarrage de la pile

La température de la cellule a été fixée à 70°C et la pression des gaz à 1 bar absolu. Les taux d'humidité des gaz ont respectivement été fixés à 100 % pour la cathode (air) et 0 % pour l'anode (H₂).

Comme dans la section 5.2.1, une chronoampérométrie a tout d'abord été appliquée à 0,6 V avec des débits de gaz fixés à une stœchiométrie de 2 pour la cathode (air) et à 1,2 pour l'anode (H₂) avec des débits minimaux de 350 mL_{STP}.min⁻¹ pour l'air et de 80 mL_{STP}.min⁻¹ pour l'hydrogène. Les courants produits étant très faibles (environ 0,15 A.cm²), les débits ont été fixés après 10 min à 450 mL_{STP}.min⁻¹

¹ pour l'air et de 200 mL_{STP}.min⁻¹ pour l'hydrogène, jusqu'à stabilisation des performances (environ 0,18 A.cm⁻²). Pour le deuxième échantillon, le débit a directement été fixé à ces dernières valeurs.

Spectroscopie d'impédance et courbe U-I dynamique

Une spectroscopie d'impédance est ensuite réalisée à 0,6 V entre 10 kHz et 100 mHz avec une amplitude de 10 mV. Après cette étape, un balayage linéaire en tension (courbe U-I dynamique) à 20 mV.s⁻¹ entre la tension en circuit ouvert et jusqu'à 0,2 V a été réalisé. Ces deux caractérisations ont été réalisées avec des débits de 450 mL_{STP}.min⁻¹ pour l'air et de 200 mL_{STP}.min⁻¹ pour l'hydrogène.

Voltammétrie cyclique sous H₂/N₂ et mesure de crossover

Le compartiment cathodique a ensuite été purgé en circuit ouvert par un flux d'azote à 235 mL_{STP}.min⁻¹ tandis que le débit d'hydrogène a été fixé à 80 mL_{STP}.min⁻¹ jusqu'à stabilisation de la tension à environ 0,12 V. Quatre cycles de voltammétrie cyclique à 20 mV.s⁻¹ entre 0,05 V et 1,2 V ont ensuite été effectués. Une mesure de crossover a ensuite été effectuée par balayage linéaire en tension entre 0,1 V et 0,6 V à 1 mV.s⁻¹. Cette dernière mesure n'a été réalisée que sur l'échantillon Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻².

5.2.2.2 Résultats

La Figure 5.19 montre que les courbes U-I des deux échantillons à base de xérogel de carbone sont reproductibles, sauf à très faible densité de courant. En effet, l'écart en courant est d'environ -4 % à 0,2 V et de -34 % à 0,8 V par rapport à la valeur la plus élevée entre les deux courbes. Un nombre plus important d'échantillons aurait été nécessaire afin d'évaluer plus précisément la reproductibilité des mesures. Il est à noter que des différences d'environ 30 % à forte densité de courant ont été fréquemment observées sur des assemblages à base de xérogel de carbone réalisés dans des conditions similaires dans le cadre d'autres projets. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour confirmer la reproductibilité des mesures et comprendre ces différences.

Les couches catalytiques préparées à partir de catalyseurs supportés sur xérogel de carbone peuvent être comparées à celles préparées à partir du catalyseur Tanaka, car les différences entre ces deux lots sont significatives par rapport aux différences d'un même lot. La principale différence entre les deux lots provient de la partie cinétique. L'activité du catalyseur à base de xérogel de carbone est beaucoup plus faible que celle du Tanaka, bien que le chargement en platine soit plus élevé pour le catalyseur supporté sur xérogel de carbone (0,16 mg_{Pt}.cm⁻² contre 0,10 mg_{Pt}.cm⁻²). Les différences au niveau de la partie cinétiques sont étudiées plus précisément à la Figure 5.23.

La partie des courbes comprise entre 100 et 300 mA.cm⁻² correspond approximativement à la zone généralement associée aux phénomènes résistifs. La chute de performance est plus élevée pour l'échantillon à base de xérogel de carbone. Ceci peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la couche catalytique à base de xérogel de carbone est plus épaisse, d'un facteur 4 environ, que celle à base de Tanaka : en effet, les quantités de platine sur l'électrode sont similaires mais le chargement en platine du Tanaka est beaucoup plus élevé (66,7 % contre 34 % en poids). Les limitations diffusionnelles, de résistivité ionique, et résistivité électrique sont donc probablement

plus élevées. Ensuite, il a été montré dans le Chapitre 4 que la conductivité électrique intrinsèque des couches à base de xérogel de carbone est beaucoup plus faible que celles à base de noir de carbone.

Les performances de ces couches à base de xérogel de carbone peuvent également être comparées avec des données de la littérature [10,48–54]. Ce travail est cependant difficile, car les types de catalyseurs, les chargements en platine, les conditions de préparation des couches catalytiques et les conditions de caractérisations ne sont pas les mêmes. Les études des références [50,51] utilisent des catalyseurs proches de celui caractérisé dans cette section et avec des chargements en platine proches. Les performances des catalyseurs présentés dans ces deux publications sont similaires à celles présentées ici.

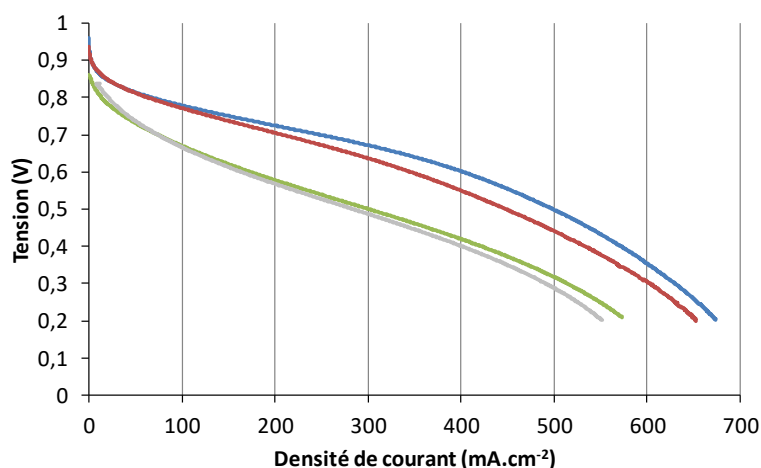


Figure 5.19 : Courbe U-I dynamique. (—) Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Xérogel1_0,16mg_{Pt}.cm⁻², (—) Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻². Les conditions de fonctionnement sont identiques pour tous les échantillons sauf pour le débit d'air : 480 mL_{STP}.min⁻¹ pour les échantillons à base de Tanaka et 450 mL_{STP}.min⁻¹ pour les échantillons à base de xérogel de carbone.

La Figure 5.20 montre les graphes de Nyquist à 0,6 V pour les échantillons Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻², Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻² et Xérogel1_0,16mg_{Pt}.cm⁻². La mesure n'a pas été effectuée sur l'échantillon Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻². La principale différence entre les deux types d'échantillons se situe au niveau de l'arc à basse fréquence, vers 1 Ω.cm². Cet arc n'est présent que pour les couches préparées à partir de catalyseur Tanaka. En effet, le courant produit par ces échantillons est environ deux fois plus important à 0,6 V que dans le cas de ceux préparés à partir de xérogel de carbone (Figure 5.19). Le débit d'air étant fixe et presque identique dans les deux cas, la stœchiométrie est environ deux fois plus faible pour les couches de Tanaka que celle à base de xérogel de carbone. Ceci entraîne une concentration plus faible dans la zone proche de la sortie d'air de la pile, ce qui entraîne un arc à basse fréquence plus prononcé. Le même raisonnement peut être tenu entre les deux couches cathodiques préparées avec le catalyseur Tanaka. En effet, l'échantillon Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻² présente un courant plus élevé à 0,6 V que l'échantillon Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², ce qui entraîne un demi-cercle à basse fréquence plus prononcé.

Au niveau du demi-cercle à haute fréquence, le diamètre est assez proche pour les trois échantillons. Ce dernier est généralement en grande partie associé à la résistance de transfert de charge. Il peut sembler à première vue étonnant que ces valeurs soient similaires, car l'activité du catalyseur supporté sur xérogel de carbone est beaucoup plus faible que celle du Tanaka au début de la courbe

U-I. Cependant, la résistance de transfert de charge dépend également de la concentration en oxygène. Celle-ci est plus élevée dans le cas du xérogel de carbone car le courant produit est plus faible, donc la stœchiométrie est plus élevée. Par ailleurs, l'arc à haute fréquence ne dépend pas uniquement de l'activité intrinsèque du catalyseur. Il est également couplé aux phénomènes de résistivité et de diffusion dans la couche catalytique. Tous ces éléments peuvent impacter la forme de cet arc. Une étude qualitative des graphes ne permet donc pas de déterminer directement la résistance de transfert de charge. Par ailleurs, dans le cas d'une couche catalytique de PEMFC, la résistance de transfert de charge varie en fonction de la position dans l'épaisseur de la couche lorsque les courants sont élevés. Une modélisation complète du dispositif associée à de nombreuses mesures expérimentales serait nécessaire pour obtenir des valeurs quantitatives pertinentes.

Les valeurs de résistance hautes fréquences sont comprises entre 0,10 et 0,12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour tous les échantillons. Ces valeurs correspondent à une bonne humidification de tous les échantillons caractérisés.

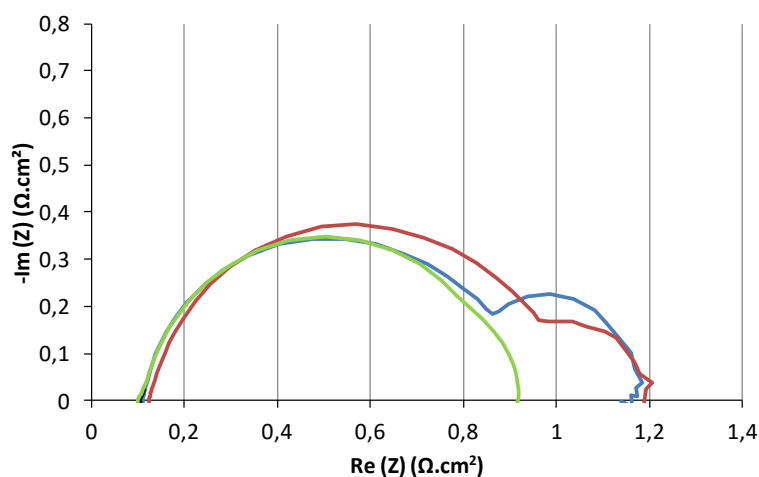


Figure 5.20 : Graphe de Nyquist à 0,6 V. (—) Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻². (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Xérogel1_0,16mg_{Pt}.cm⁻². Les conditions de fonctionnement sont identiques pour tous les échantillons sauf pour le débit d'air : 480 mL_{STP}.min⁻¹ pour les échantillons à base de Tanaka et 450 mL_{STP}.min⁻¹ pour l'échantillon à base de xérogel de carbone.

Les mesures de voltammétrie cyclique sous H₂/N₂ à 20 mV.s⁻¹ (Figure 5.21 a et b) montrent que les couches à base de xérogel de carbone sont caractérisées par une résistance de court-circuit (R_{cc}) beaucoup plus faible ; en effet, la ligne de base vers 0,4 V présente une pente beaucoup plus grande. La correction de ces courbes par une ligne de base de pente $1/R_{cc}$ et d'ordonnée à l'origine I_{cross} (Figure 5.21 a' et b') est nécessaire afin de comparer les courbes. Les valeurs de R_{cc} et de I_{cross} sont récapitulées dans le Tableau 5.3. Ces différences importantes au niveau de R_{cc} proviennent de la taille des particules de xérogel de carbone. En effet, bien que le diamètre des particules soit d'environ 5 μm , les mesures de granulométrie par diffraction laser montrent que la dispersion de diamètre des particules est importante (Figure 1.25). Environ 10 % de volume de ce catalyseur correspond à des particules de diamètre supérieur à 14 μm . D'après la Figure 1.25, des particules avec des diamètres supérieures à 30 μm doivent exister dans ce catalyseur. Ces particules peuvent

déformer ou même éventuellement percer localement la membrane en Nafion® lors du pressage. Ceci explique les valeurs très faibles de R_{cc} . L'impact est plus modéré sur I_{cross} , car la membrane est naturellement perméable au H_2 .

La surface de platine détectée (par unité de masse de platine) des couches à base de xérogel de carbone est légèrement plus faible que celles à base de Tanaka, avec des valeurs moyennes de respectivement $25 \text{ m}_{Pt}^2 \cdot g^{-1}$ et $38 \text{ m}_{Pt}^2 \cdot g^{-1}$. Cependant, ces écarts ne permettent pas d'expliquer les écarts dans la partie cinétique des courbes de polarisation pour ces échantillons. En effet, la masse de platine des couches préparées à partir de catalyseur supporté sur xérogel de carbone est 1,6 fois plus grande que celle des couches obtenues à partir de catalyseur Tanaka. La surface développée des échantillons à base de xérogel est au final légèrement plus élevée que celle des échantillons à base de Tanaka ($0,10 \text{ m}_{Pt}^2$ respectivement contre $0,095 \text{ m}_{Pt}^2$).

La capacité de double couche électrochimique dépend de beaucoup de variables, comme le type de catalyseur, le ratio Nafion®/Carbone et la masse de carbone. Il est à noter dans ce cas-ci, que la masse de carbone dans l'électrode est beaucoup plus élevée pour les échantillons à base de xérogel de carbone. En effet, (i) le chargement sur l'électrode est plus important ($0,16 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ contre $0,1 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$) et (ii) le chargement en platine est plus faible (34 % contre 66,7 % en poids).

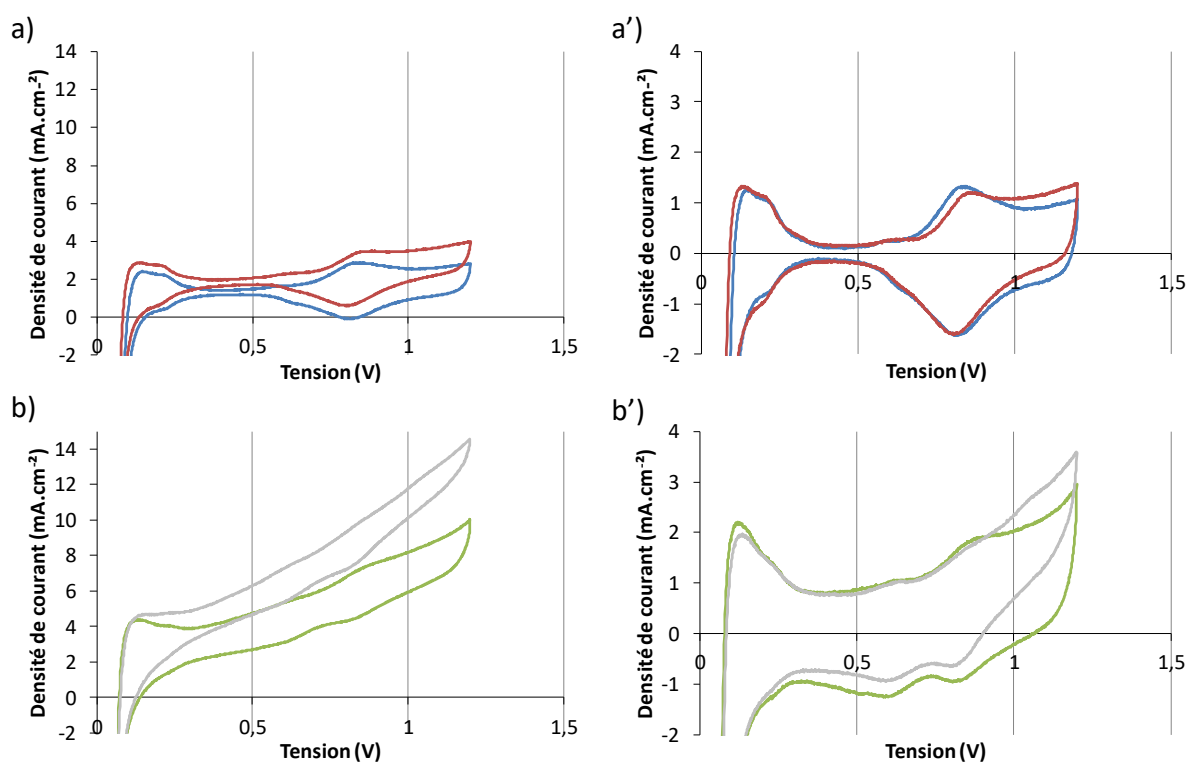


Figure 5.21 : Voltammétrie cyclique entre 0,05 V et 1,2 V à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sous H_2/N_2 . (—) Tanaka1_0,1 $\text{mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$, (—) Tanaka2_0,1 $\text{mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$, (—) Xérogel1_0,16 $\text{mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$, (—) Xérogel2_0,16 $\text{mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$; (a) et (b) données non corrigés; (a') et (b') données corrigées par estimation du courant de crossover et de la résistance de court-circuit (Tableau 5.3).

Tableau 5.3 : Résultats du troisième cycle de voltammétrie cyclique et des mesures de crossover sous H₂/N₂.

	Voltammétrie cyclique				Mesure de crossover	
	C _{dc}	R _{cc}	I _{cross}	S _{ECSA}	R _{cc}	I _{cross}
	(mF.cm ⁻²)	(Ω.cm ²)	(mA.cm ⁻²)	(m _{Pt} ² .g ⁻¹)	(Ω.cm ²)	(mA.cm ⁻²)
Tanaka1_0,1mg _{Pt} .cm ⁻²	6,0	1700	1,05	38	- ^a	- ^a
Tanaka2_0,1mg _{Pt} .cm ⁻²	8,0	1000	1,40	38	1010	1,45
Xérogel1_0,16mg _{Pt} .cm ⁻²	43	220	1,6	27	- ^a	- ^a
Xérogel2_0,16mg _{Pt} .cm ⁻²	38	128	1,6	23	121	1,61

^a Non mesuré

Les mesures de crossover (Figure 5.22) ont été réalisées uniquement sur les échantillons Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻² et Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻². Les résultats confirment les valeurs déduites des voltammétries cycliques (Tableau 5.3). Ces dernières permettent donc une bonne estimation de R_{cc} et de I_{cross}.

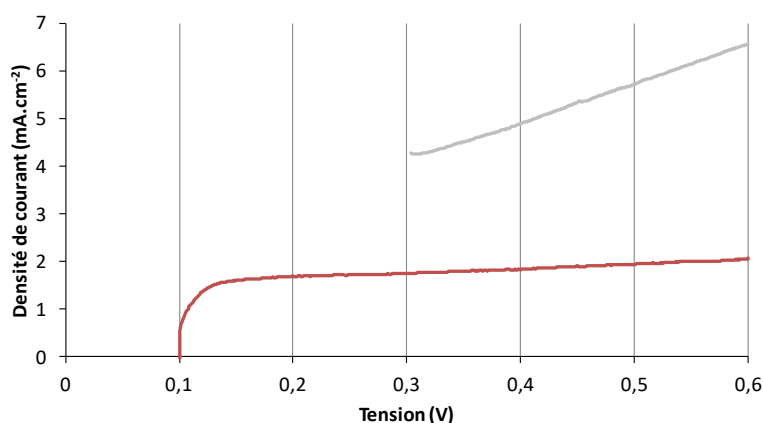


Figure 5.22 : Mesure de crossover sous H₂/N₂. (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻² entre 0,1 V et 0,6 V à 1 mV.s⁻¹, (—) Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻² entre 0,3 V et 0,6 V à 0,5 mV.s⁻¹.

Les courbes U-I dynamiques peuvent être corrigées par I_{cross} et R_{cc} afin de comparer plus précisément les parties cinétiques des courbes U-I. La Figure 5.23 montre ces courbes en U = f(log(I)) après correction par I_{cross} et R_{cc}. Pour les couches préparées à partir de catalyseur Tanaka (Figure 5.18), cette correction a permis d'obtenir un domaine linéaire pour des valeurs de log(i) comprises entre 0,25 et 1,5. Dans le cas des échantillons à base de xérogel de carbone, les valeurs à très faible densité de courant ne sont pas accessibles à cause du courant de court-circuit élevé dans la pile (R_{cc} faible). En effet, une valeur faible de R_{cc} ou élevée de I_{cross} entraîne une production de courant par la pile même en circuit ouvert (environ 5,6 mA.cm⁻² pour Xérogel1_0,16mg_{Pt}.cm⁻² et 8,2 pour Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻²).

Même après correction, le début des courbes des échantillons à base de xérogel de carbone n'est pas reproductible et les pentes sont plus fortes que dans le cas du catalyseur Tanaka. De plus, malgré la correction, l'activité du catalyseur supporté sur xérogel de carbone est plus faible. L'écart est du même ordre de grandeur que celui observé entre les échantillons Tanaka_0,1mg_{Pt}.cm⁻² et Tanaka_0,5mg_{Pt}.cm⁻² (Figure 5.18). Or, pour ces échantillons, l'écart d'activité était d'un facteur 5, ce qui s'expliquait par le chargement 5 fois plus élevé des échantillons Tanaka_0,5mg_{Pt}.cm⁻².

Dans le cas présent, l'écart est du même ordre de grandeur (facteur 5) mais en faveur des échantillons Tanaka_0,1mg_{Pt}.cm⁻² par rapport aux échantillons Xérogel_0,16mg_{Pt}.cm⁻². Il est à noter que, dans ce cas, on peut uniquement parler d'ordre de grandeur car les pentes des courbes de la Figure 5.23 ne sont pas identiques et sont peu reproductibles pour les couches à base de xérogel. L'activité est cependant beaucoup plus faible pour les échantillons Xérogel_0,16mg_{Pt}.cm⁻² que pour les échantillons Tanaka_0,1mg_{Pt}.cm⁻², et ce malgré un chargement en platine 1,6 fois plus élevée pour les couches à base de xérogel de carbone.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces écarts importants, mais une étude plus approfondie serait nécessaires pour valider ou infirmer ces hypothèses :

- (i) La méthode de synthèse du catalyseur utilisée produit des particules de platine moins actives que dans le cas du catalyseur commercial à cause d'une plus grande dispersion de la taille des particules, de la présence d'agrégats ou d'une pollution de la surface de platine lors de la synthèse par exemple.
- (ii) Le Nafion® n'entre pas dans la totalité des pores des xérogels de carbone, ce qui peut conduire à ce qu'une partie des particules de platine ne soit pas en contact ionique avec la membrane.
- (iii) Le Nafion® bloque une partie de l'accès à l'oxygène au cœur des particules de xérogel de carbone (en recouvrant la majorité de la surface des particules de xérogel de carbone par exemple).
- (iv) Une partie des particules de xérogel de carbone n'est pas en contact électrique avec la GDL. Cette hypothèse confirmerait les résultats du Chapitre 4. En effet, la très faible conductivité électrique des couches à base de xérogel de carbone pouvait s'expliquer par un faible nombre de contacts entre les particules de carbone entre-elles à cause du Nafion® et de la taille élevée des particules.

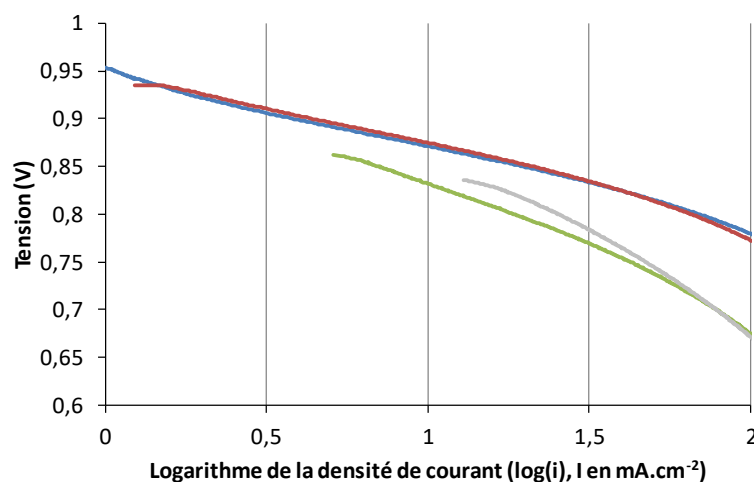


Figure 5.23 : Courbes U-I dynamiques après correction de I_{cross} et de R_{cc} représentées en $U = f(\log(I))$. (—) Tanaka1_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Tanaka2_0,1mg_{Pt}.cm⁻², (—) Xérogel1_0,16mg_{Pt}.cm⁻² et (—) Xérogel2_0,16mg_{Pt}.cm⁻². Les conditions de fonctionnement sont identiques pour tous les échantillons, sauf le débit d'air : 480 mL_{STP}.min⁻¹ pour les échantillons à base de Tanaka et de 450 mL_{STP}.min⁻¹ pour les échantillons à base de xérogel de carbone.

5.2.2.3 Conclusions

Deux couches cathodiques préparées à partir de catalyseurs de platine déposé sur xérogel de carbone, avec un chargement de $0,16 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur l'électrode, ont été caractérisées en PEMFC. Le catalyseur (34 % en poids de Pt) est composé de nanoparticules de platine de 4 nm de diamètre moyen, déposées sur des particules poreuses de xérogel de carbone d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre. Les performances des couches obtenues ont été comparées avec celles des échantillons Tanaka1_0,1 $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et Tanaka2_0,1 $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ de la section 5.2.1.

La reproductibilité des résultats de caractérisation en pile des échantillons à base de xérogel de carbone est globalement très bonne (4 % d'écart en courant à 0,2 V) sauf à très haut potentiel (34 % à 0,8 V). Les échantillons devraient être réalisés en plus grand nombre pour estimer plus précisément la reproductibilité de ces assemblages. Cependant, la comparaison avec les échantillons à base de catalyseur commercial est possible car les différences sont importantes.

Les courbes U-I des échantillons à base de xérogel de carbone montrent que ceux-ci ont une activité beaucoup plus faible que ceux à base de catalyseur Tanaka, malgré un chargement en platine plus élevé (respectivement $0,16 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les surfaces actives de platine, mesurées par voltammétrie cycliques en H_2/N_2 , sont légèrement plus faibles pour les échantillons à base de xérogel de carbone (environ $25 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ contre $38 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) ; cette différence de surface active ne permet pas d'expliquer les différences d'activité à bas courant, où la cinétique de la réaction est prépondérante. L'écart à bas courant des courbes U-I pourrait s'expliquer par une activité intrinsèque des particules de platine plus faible ou à une difficulté d'accès des espèces réactionnelles (O_2 , H^+ ou e^-) aux sites actifs plus élevée dans le cas de ces catalyseurs à base de xérogel de carbone. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour déterminer d'où viennent ces limitations.

Le diamètre élevé des particules de xérogel (10 % du volume correspondant à des particules de taille supérieure à $14 \mu\text{m}$) induit une résistance de court-circuit (R_{cc}) beaucoup plus faible par rapport aux échantillons à base de catalyseur Tanaka. Le courant de crossover (I_{cross}) est également environ 30 % plus élevé pour les couches préparées à partir de catalyseur supporté sur xérogel de carbone que pour celles obtenues à partir de catalyseur Tanaka. Les estimations de R_{cc} et de I_{cross} à partir des voltammétries cycliques autour de 0,4 V permettent d'atteindre approximativement les mêmes valeurs que les mesures de crossover.

Il aurait été intéressant de comparer un catalyseur à base de xérogel de carbone avec un catalyseur à base de noir de carbone de même chargement en platine, préparé en utilisant la même méthode de synthèse des nanoparticules de platine.

5.3 Protocole de caractérisation de performance

A la suite des caractérisations préliminaires de la partie 5.2, un protocole de caractérisation flexible de PEMFC a été mis en place et utilisé sur des assemblages commerciaux afin de vérifier son applicabilité. L'objectif est double. Premièrement, il s'agit d'établir un protocole permettant une caractérisation classique, aussi complète que possible, des performances des assemblages. Deuxièmement, le protocole établi doit permettre une vérification de la stabilité des performances

de l'assemblage lors de caractérisations plus spécifiques pouvant entraîner un vieillissement de celui-ci.

Ce protocole servira de base à d'autres études ; la structure pourra être conservée, les durées de stabilisation et certaines variables opératoires devront être modifiées en fonction du type d'assemblage, et notamment du type de matériau utilisé pour réaliser les couches catalytiques.

5.3.1 Mise au point des caractérisations U-I dynamiques en mode H₂/air

5.3.1.1 Protocoles expérimentaux

Matériel

Les gaz employés pour cette procédure ont une pureté Alphagaz[®] 1 (Air Liquide). L'eau utilisée pour alimenter les débitmètres liquides est de qualité Milli-Q (R > 18 MΩ).

Un assemblage commercial trois couches de 5 cm × 5 cm de la société Paxitech est utilisé pour cette mise au point. La membrane est en Nafion[®] NR 212, les couches catalytiques sont réalisées à partir de catalyseur platine sur carbone Tanaka TEC10E70TPM, chargé à 66,7 % en poids. Le chargement en platine, tant à l'anode qu'à la cathode, est de 0,5 mg_{pt}.cm⁻². Ce cœur de pile a ensuite été pressé à 120°C et 20 kN durant 3 min afin d'assembler les couches de diffusion GDL H23C6 de Freudenberg et les joints en Sil Pad 400 (procédure décrite dans la section 2.3).

Choix des variables opératoires

La température et la pression dans la cellule ont été fixées pour toutes les mesures à respectivement 70°C et 150 kPa absolu, ce qui représente les valeurs les plus fréquemment utilisées dans la littérature (cf. Chapitre 3, Tableau 3.1). L'humidité relative des gaz a été fixée à 65 % pour le côté anodique et 85% pour le côté cathodique lors des caractérisations en mode H₂/air. Le choix de ces valeurs résulte de différents essais non présentés et sont proches des valeurs généralement rencontrées dans la littérature (cf. Chapitre 3, Tableau 3.1). Lors des caractérisations en mode H₂/N₂, l'humidité relative a été fixée à 0 % côté anodique et à 100 % côté cathodique, ce qui permet une humidification suffisante de l'assemblage durant les mesures.

Utilisation de débits fixes pour la mesure des performances

La mesure des performances par voltammétrie cyclique entre la tension en circuit ouvert et 0,3 V, à vitesse de balayage élevée (50 mV.s⁻¹), seront nommées « courbes U-I dynamiques » afin de les distinguer des courbes de polarisation traditionnelles, réalisées généralement par paliers en tension ou en courant [9,12,21]. Ceci permet également de les distinguer des voltammétries cycliques en mode H₂/N₂. Les performances ont été évaluées à débits fixes, et non pas avec une stœchiométrie fixe, pour deux raisons. Premièrement, l'utilisation de débits fixes est plus adaptée aux mesures d'impédance électrochimique. En effet, ces dernières sont généralement réalisées en appliquant une sinusoïde en tension de fréquence variable autour d'un point de fonctionnement et en mesurant la réponse en intensité. A basse fréquence, la variation d'intensité entraîne une modification du débit lorsque ce dernier est régulé par stœchiométrie, ce qui peut éventuellement perturber la mesure. Deuxièmement, la réalisation de courbes U-I dynamiques avec une vitesse de balayage élevée (50

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), comme choisi ici, nécessite de travailler à débit fixe, car la régulation des débits n'est pas assez rapide pour suivre avec précision la variation d'intensité durant la mesure.

Les débits ont été fixés à $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ pour l'hydrogène et $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ pour l'air pour cette série d'expériences. En effet, l'intensité en fin de courbe U-I dynamique dans ces conditions de fonctionnement atteint environ 40 A avec une pile standard de Paxitech, ce qui correspond à une stœchiométrie d'environ 1,4 à 40 A. La pile est donc correctement alimentée en gaz, et ce même à haut courant.

Optimisation des courbes U-I dynamiques

Les tracés issus des caractérisations U-I dynamiques sont très similaires aux courbes de polarisation classiques par palier. La partie limitée par l'apport en oxygène n'est pas masquée par la vitesse de balayage élevée. Cette vitesse élevée entraîne plusieurs avantages par rapport aux mesures classiques :

- Humidité et température dans la pile moins perturbées ;
- Calcul des paramètres cinétiques, résistifs, et diffusifs probablement plus précis, car l'humidité varie beaucoup moins lors de l'établissement de la courbe U-I dynamique que durant les courbes de polarisation plus lentes ou par paliers ;
- Stabilisation (à 0,6 V) plus rapide entre deux mesures ;
- Meilleure reproductibilité ;
- Durée de caractérisation plus courte.

La comparaison entre les deux méthodes de mesure (courbe de polarisation classique et caractérisation U-I dynamique) a été présentée dans la section 5.2.

Dans la présente section, l'influence de la vitesse de balayage, de la durée de la mise en circuit ouvert et de la tension de stabilisation sont étudiés sur une même pile. Pour ce faire, une pile standard de Paxitech a été stabilisée à 0,6 V durant 3 h dans les conditions décrites ci-avant (« Choix des variables opératoires »). Ensuite, plusieurs courbes U-I dynamiques, entrecoupées par 15 min de stabilisation à 0,6 V, ont été effectuées en modifiant une variable opératoire à chaque fois. Premièrement, des mesures avec des vitesses de balayage croissantes ont été effectuées ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, puis $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Ensuite, des durées croissantes de mesure de la tension en circuit ouvert précédant les courbes U-I dynamiques ont été réalisées (1 s, 4 s puis 12 s). Enfin, une stabilisation à 0,75 V durant 3 h a été utilisée pour conditionner la pile à une autre tension que la valeur nominale (0,6 V). L'objectif est d'estimer l'influence de toutes ces variables sur les courbes U-I dynamiques.

5.3.1.2 Résultats

Stabilisation à 0,6 V entre chaque courbe U-I dynamique

Entre chaque courbe U-I dynamique, la pile est stabilisée à 0,6 V. Cette stabilisation dure 1 à 2 h lors du démarrage de la pile. Par la suite, la durée de stabilisation a été réduite à 15 min car, la mesure de la courbe U-I dynamique étant très rapide, la perturbation du système par cette caractérisation reste fortement limitée. La Figure 5.24 montre la succession des phases de chronoampérométrie à 0,6 V entre caractérisation U-I dynamique lors de cette étude : on constate que la densité de courant reste constante, malgré la réalisation des caractérisations. Même si la durée de 15 min peut sembler

inutilement longue au vu des résultats obtenus, il a été observé qu'elle était nécessaire dans d'autres cas ; elle sera donc maintenue par la suite.

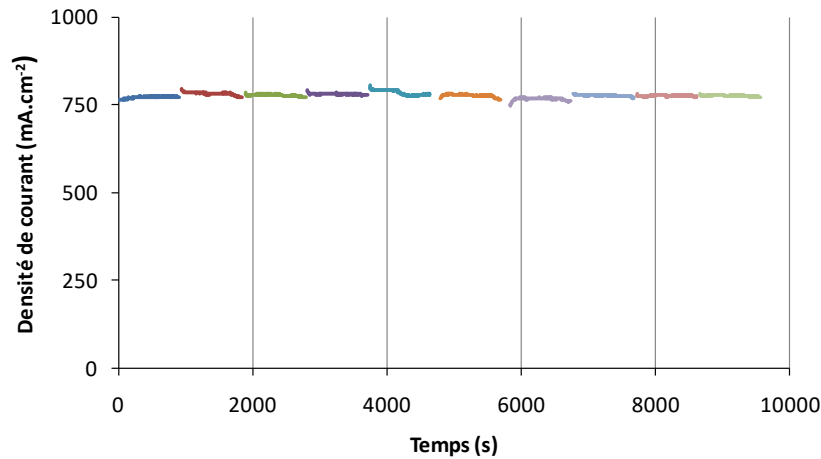


Figure 5.24 : Chronoampérométries à 0,6 V entre chaque mesure U-I dynamique. Chaque couleur correspond à une stabilisation de 15 min. T = 70°C, 150 kPa absolu, air : 1000 mL.min⁻¹_{STP} et 85 % d'humidité relative, H₂ : 400 mL.min⁻¹_{STP} et 65 % d'humidité relative.

Influence de la vitesse de balayage lors la courbe U-I dynamique

La Figure 5.25 montre les courbes U-I dynamiques à différentes vitesses de balayage pour une pile standard de Paxitech. L'allure de ces courbes est classique pour des PEMFC avec des matériaux commerciaux. Elles présentent une partie à haut potentiel régie par les limitations cinétiques, une partie à potentiels intermédiaires où les phénomènes résistifs prennent de l'importance et, à bas potentiel, une partie contrôlée par les limitations diffusionnelles ou d'apport en oxygène.

Cependant, les courbes « aller » et « retour » ne sont pas exactement superposées. Les différences observées peuvent essentiellement s'expliquer par deux phénomènes. Le premier phénomène, le plus classiquement rencontré lors des mesures de voltammétries cycliques, est l'influence de la capacité de double-couche du système. Cette dernière génère un courant positif lorsque les potentiels sont croissants et négatif lorsque que les potentiels sont décroissants, en suivant les Equations 5.18 et 5.19 :

$$I = C \frac{dU}{dt} \quad (5.18)$$

où I est le courant de double-couche (A), C est la capacité de double-couche (F), U est la tension du système (V), t est le temps (s). De plus, lors d'une voltammétrie cyclique, $\frac{dU}{dt}$ est constant :

$$I = C \cdot V_b \quad (5.19)$$

où V_b est la vitesse de balayage ($V.s^{-1}$).

Les voltammétries cycliques en mode H_2/N_2 permettent d'obtenir une bonne estimation de la capacité de double-couche du système, comme expliqué dans l'annexe A.1.7. Dans le cas de l'assemblage standard Paxitech, la valeur mesurée est de 60 mF.cm^{-2} . Dans ce qui suit, afin d'alléger le texte, le trajet « aller » sera défini comme le balayage vers les potentiels décroissants et le trajet « retour » comme étant le balayage vers les potentiels croissants.

Le Tableau 5.4 montre les différences entre « aller » et « retour » des courbes à 0,8 V, 0,6 V et 0,31 V. Ces valeurs sont comparées avec le courant capacitif de la pile calculé à partir de sa capacité mesurée par voltammétrie cyclique sous H_2/N_2 (60 mF.cm^{-2}). Le courant capacitif permet d'expliquer les différences entre « aller » et « retour » uniquement aux alentours de 0,31 V (Tableau 5.4), soit juste après le début du retour. Par contre, des divergences bien plus importantes et de signes opposés sont observées à 0,6 V et 0,8 V. De ce fait, il est nécessaire de s'intéresser à un second phénomène qui prend en compte l'évolution de l'état de surface des particules de platine lors de la voltammétrie cyclique. En effet, la surface des particules de platine s'oxyde lorsque le potentiel augmente et se réduit à bas potentiel. Il est établi que les particules de platine sont plus actives dans leur état réduit [58]. En début de courbe U-I dynamique (*i.e.* à haut potentiel), la surface est oxydée, ce qui entraîne de moins bonnes performances qu'au « retour » où la surface des particules de platine est partiellement ou totalement réduite suite au passage à 0,3 V.

Dans le cas de la courbe réalisée avec un balayage à 150 mV.s^{-1} (Figure 5.25a), le courant capacitif induit par la capacité de double-couche est plus important que dans les autres cas, car ce courant est proportionnel à la vitesse de balayage. Ceci contrebalance partiellement l'hystérèse provenant de la réduction de la surface des particules de platine ; par conséquent, une plus faible différence et un croisement entre les deux courbes (à 0,42 V) sont observés.

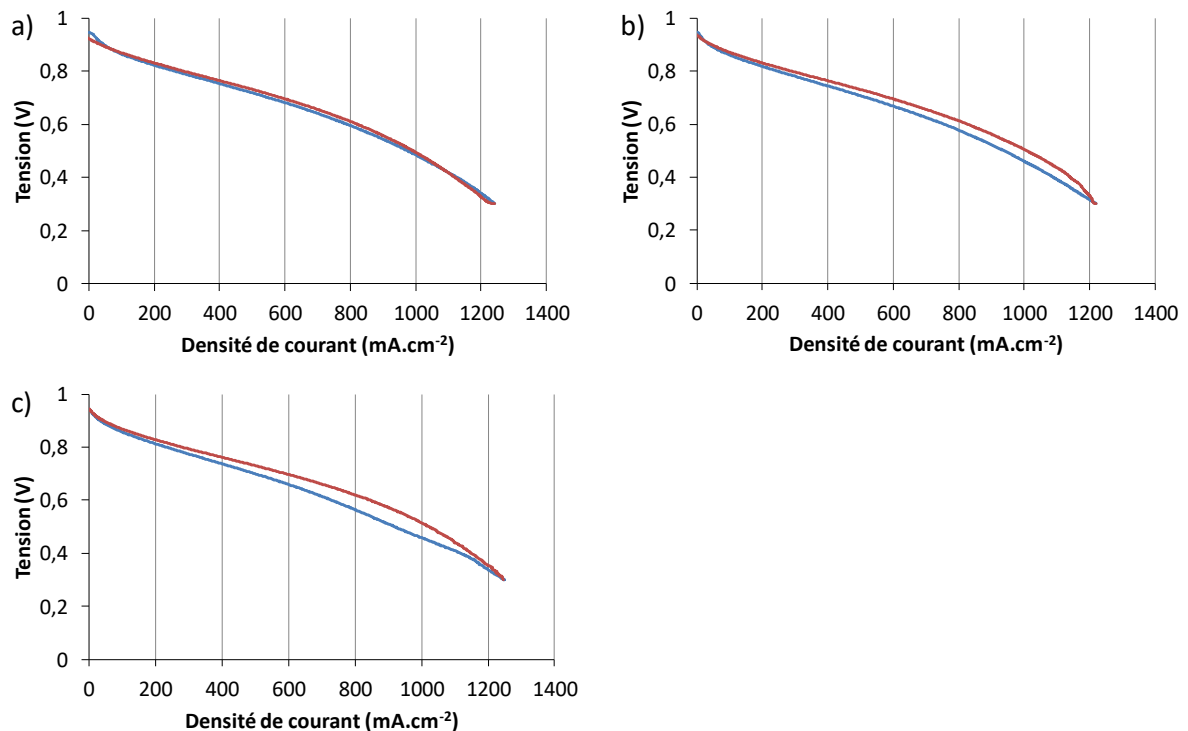


Figure 5.25 : Voltammétries cycliques réalisées à différentes vitesses de balayage : (a) 150 mV.s⁻¹, (b) 50 mV.s⁻¹, (c) 10 mV.s⁻¹. (—) « Aller », potentiels décroissants. (—) « Retour », potentiels croissants. T = 70°C, 150 kPa absolu, air : 1000 mL.min⁻¹_{STP} et 85 % d'humidité relative, H₂ : 400 mL.min⁻¹_{STP} et 65 % d'humidité relative.

Tableau 5.4 : Ecart entre les courbes « aller » et « retour » à 0,8 V, 0,6 V et 0,31 V en fonction de la vitesse de balayage.

	Ecart à 0,8 V	Ecart à 0,6 V	Ecart à 0,31 V ^a	Ecart théorique de l'effet capacitif ^b
	(mA.cm ⁻²)	(mA.cm ⁻²)	(mA.cm ⁻²)	(mA.cm ⁻²)
10 mV.s ⁻¹	-46	-114	≈1	1,2
50 mV.s ⁻¹	-42	-72	≈4	6
150 mV.s ⁻¹	-27	-31	20	18

^a Valeurs mesurées après la fin de l'effet capacitif à environ 0,31 V.

^b D'après l'Equation 5.19, avec une capacité mesurée par voltammétrie cyclique en mode H₂/N₂ de 60 mF.cm⁻².

La Figure 5.26 superpose séparément les courbes « aller » et « retour » pour les différentes vitesses de balayage. Ces tracés sont très similaires, quelle que soit la vitesse de balayage, surtout pour les courbes « retour ». La vitesse de balayage élevée ne masque pas les limitations d'apport en oxygène à bas potentiel, même à 150 mV.s⁻¹. Dans le protocole final, les caractérisations de performances des assemblages seront réalisées par voltammétrie cyclique à 50 mV.s⁻¹.

Par ailleurs, les courbes « retour » se superposent mieux que les courbes « aller », probablement parce que la surface des nanoparticules de platine reste dans un état réduit ou peu oxydé durant la totalité du balayage « retour ».

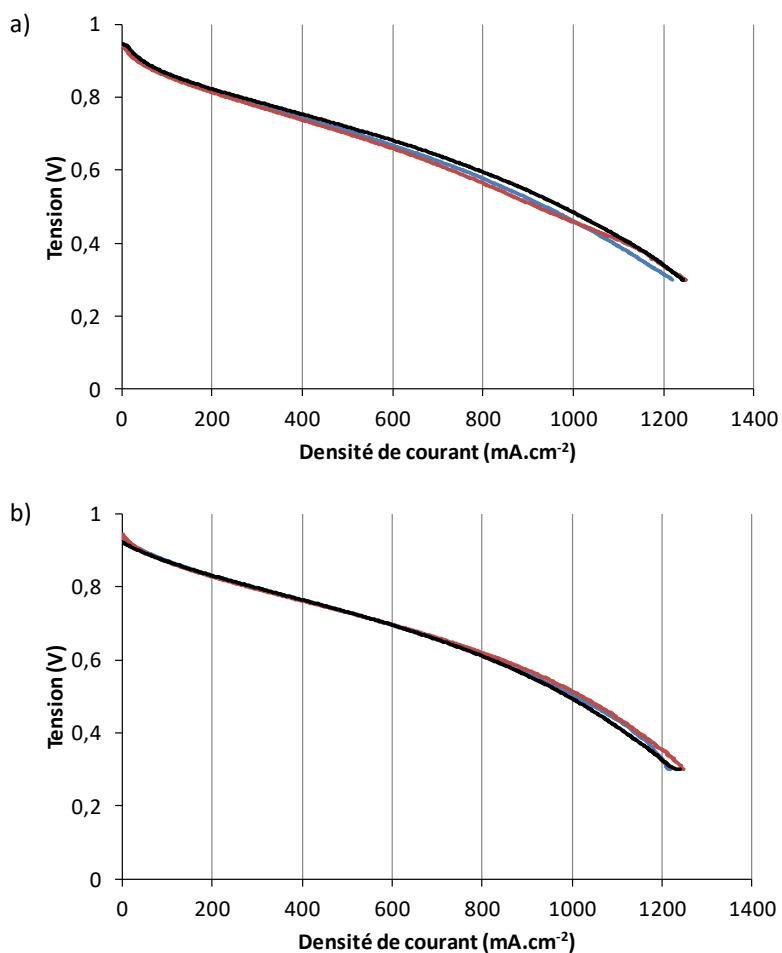


Figure 5.26 : Influence de la vitesse de balayage sur les courbes de voltammétrie cycliques. (a) Courbes « aller », potentiels décroissants ; (b) courbes « retour », potentiels croissants ; (—) 10 mV.s^{-1} , (—) 50 mV.s^{-1} et (—) 150 mV.s^{-1} . $T = 70^\circ\text{C}$, 150 kPa absolu, air : $1000 \text{ mL.min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 85% d'humidité relative, H_2 : $400 \text{ mL.min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 65% d'humidité relative.

Influence de la durée de la mesure de tension en circuit ouvert

Avant d'effectuer une voltammétrie cyclique, il est préférable de mesurer la tension en circuit ouvert afin d'utiliser cette valeur comme point de départ pour la voltammétrie cyclique. Cette dernière a été mesurée pour des durées croissantes (1 s, 4 s, 12 s) afin d'optimiser et de connaître l'influence de cet intervalle de temps. La Figure 5.27 montre l'évolution de la tension en circuit ouvert en fonction de la durée de la mesure pour les différentes expériences. Une durée de 1 s est trop courte pour atteindre une stabilisation de la tension en circuit ouvert, contrairement aux durées de 4 s et 12 s. La valeur de 4 s sera sélectionnée pour la suite de la thèse car l'objectif est de limiter au maximum le temps durant lequel où la pile n'est pas en conditions de stabilisation à 0,6 V, et ce afin de minimiser les perturbations.

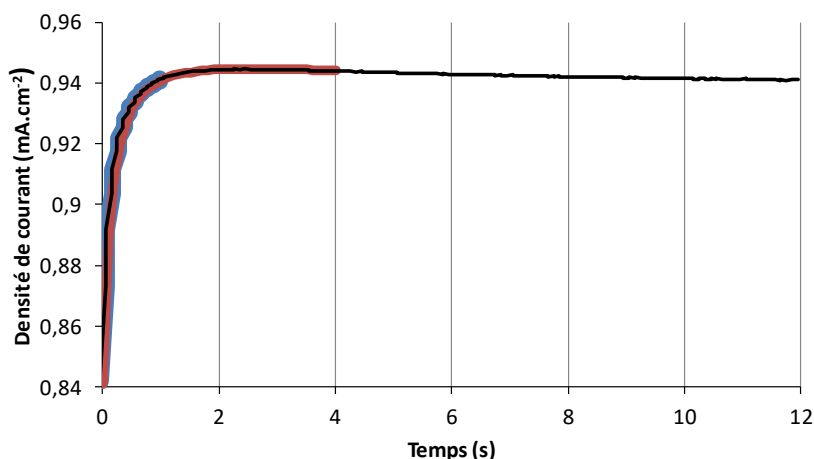


Figure 5.27 : Mesures de la tension en circuit ouvert pour des durées croissantes réalisées juste avant une courbe U-I dynamique. (—) 1 s, (—) 4 s et (—) 12 s. $T = 70^{\circ}\text{C}$, 150 kPa absolu, air : $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 85 % d'humidité relative, H_2 : $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 65 % d'humidité relative.

La Figure 5.28 montre que la durée de la mesure de la tension en circuit ouvert n'a par la suite aucune influence sur les courbes U-I dynamiques pour ce type d'assemblage. En effet, quelle que soit la durée de la mesure de tension en circuit ouvert (1 s, 4 s ou 12 s), les courbes « aller » et « retour » sont parfaitement superposées.

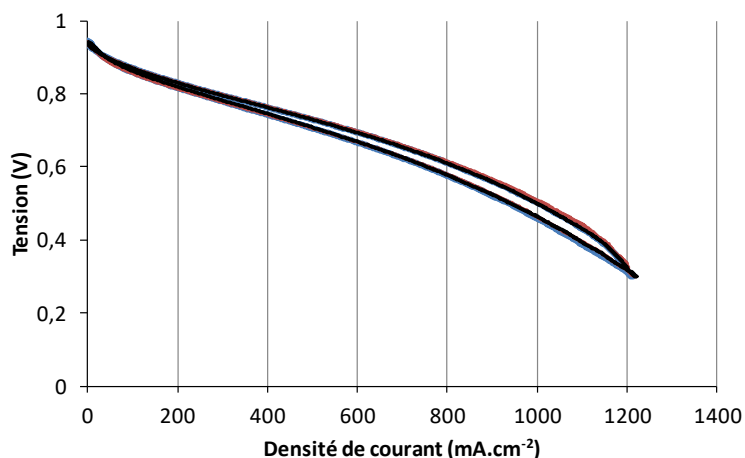


Figure 5.28 : Influence de la durée de la mesure de la tension en circuit ouvert sur les voltammétries cycliques. (—) 1 s, (—) 4 s et (—) 12 s. $T=70^{\circ}\text{C}$, 150 kPa absolu, air : $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 85 % d'humidité relative, H_2 : $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 65 % d'humidité relative.

Influence de la tension de stabilisation

Afin de montrer l'influence de la tension appliquée lors de la stabilisation sur les résultats issus des mesures U-I dynamiques, la stabilisation a été effectuée soit à 0.6 V, soit à 0.75 V. La Figure 5.29 compare l'influence du potentiel de stabilisation sur les courbes U-I dynamiques. Les deux courbes

sont réalisées exactement dans les mêmes conditions ($T = 70^{\circ}\text{C}$, 150 kPa absolu, air : $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 85 % d'humidité relative, H_2 : $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 65 % d'humidité relative), et les performances sont cependant très différentes. En effet, contrairement aux courbes de polarisation où la pile a plus de temps pour se stabiliser pendant la mesure, les courbes U-I dynamiques dépendent fortement des conditions de stabilisation qui précèdent la mesure. Les courbes U-I dynamiques doivent être suffisamment rapides pour conserver certains paramètres, notamment l'humidité et la température, aussi constants que possible. En particulier, une stabilisation préalable à une tension différente entraîne une modification de la quantité d'eau produite dans la pile et une modification de l'état d'oxydation de surface des nanoparticules de platine. La courbe stabilisée à 0,75 V présente notamment de plus faibles performances et une hystérèse plus marquée, ce qui peut correspondre à une forte oxydation de la surface des nanoparticules et donc à une diminution de l'activité du catalyseur. La surface de ce dernier est ensuite partiellement ou totalement réduite au passage à 0,3 V, ce qui entraîne une hystérèse plus importante. Un assèchement de la couche catalytique provenant de la stabilisation à plus haut potentiel, et par conséquent à plus faible courant, peut également provoquer une diminution des performances.

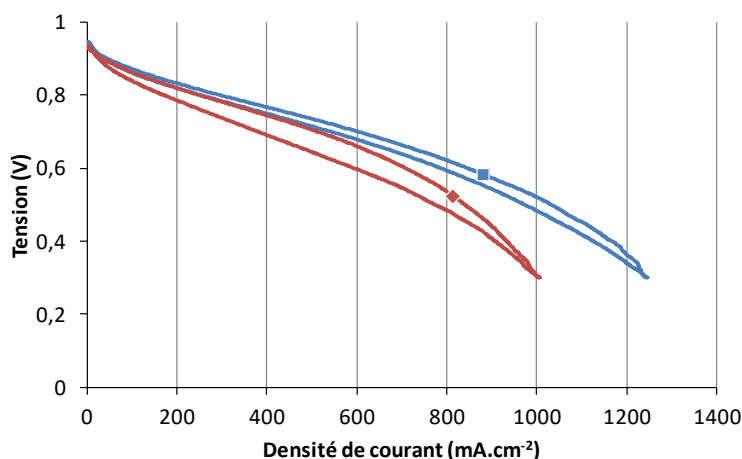


Figure 5.29 : Influence de la tension de stabilisation sur les courbes U-I dynamiques. (■) Stabilisation à 0,6 V, (◆) stabilisation à 0,75 V. $T = 70^{\circ}\text{C}$, 150 kPa absolu, air : $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 85 % d'humidité relative, H_2 : $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et 65 % d'humidité relative.

5.3.2 Procédure de caractérisation complète et reproductibilité

5.3.2.1 Protocoles expérimentaux

Objectifs de la procédure de caractérisation

La procédure de caractérisation est composée de plusieurs blocs comprenant chacun plusieurs techniques et ayant chacun un objectif précis. Les blocs sont les suivants :

- (i) Démarrage de la pile (anode/cathode : H_2/air) ;
- (ii) Stabilisation et caractérisation des performances à débit fixe (anode/cathode : H_2/air) ;
- (iii) Mesure de la surface de Pt électrochimiquement active (anode/cathode : H_2/N_2) ;

- (iv) Mesure du courant de crossover et du courant de court-circuit (anode/cathode : H_2/N_2).

La caractérisation de chaque assemblage se déroule sur trois jours consécutifs. Le premier jour permet en grande partie d'atteindre une stabilisation des performances. Les jours 2 et 3 sont consacrés à la caractérisation des performances de la pile dans des conditions stables et d'en vérifier la constance dans le temps. La Figure 5.30 résume le déroulement de chaque journée.

Comme décrit ci-après, le démarrage de la pile commence systématiquement par une étape où les débits sont contrôlés par stœchiométrie. Ensuite, le premier jour, une étape de stabilisation, suivie de caractérisations, effectuées à débits constants (air : $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{STP}$ et H_2 : $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{STP}$), sont réalisées pour obtenir les premières informations quant aux performances de la pile après stabilisation durant environ 4 h. En fin de journée, des mesures en mode H_2/N_2 sont effectuées afin de déterminer notamment la surface de Pt électrochimiquement active des assemblages.

Les jours suivants, une étape de stabilisation et de vérification des performances est réalisée dans les mêmes conditions (air : $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{STP}$ et H_2 : $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{STP}$) en début et fin de journée. Dans l'intervalle, d'autres caractérisations plus spécifiques peuvent être effectuées (modifications des débits, humidité des gaz, potentiels de fonctionnement, remplacement de l'air par de l'oxygène, etc.). La vérification des performances permet tout d'abord de contrôler le bon fonctionnement de la pile en début de journée, puis de vérifier que les caractérisations du milieu de journée n'ont pas dégradé la pile. L'objectif global de cette procédure est de permettre une caractérisation complète et reproductible tout en étant modulable. Dans la suite de ce chapitre, le débit d'air est simplement réduit à $650 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{STP}$ en milieu de journée afin d'accentuer les limitations diffusionnelles.

Etant donné que des essais préalables (non détaillés ici) ont montré que les résultats des caractérisations en mode H_2/N_2 n'évoluent pas sur les trois jours de caractérisation, elles ne seront effectuées que lors du premier et du troisième jour.

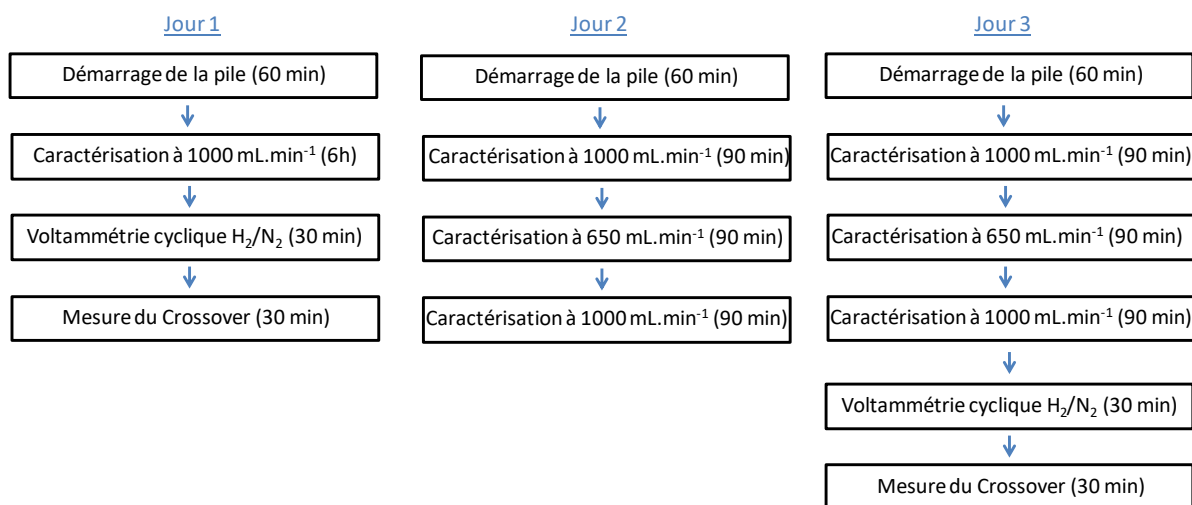


Figure 5.30 : Schéma de la séquence des différents blocs de mesures pour les trois jours de caractérisation.

Les procédures communes à tous les jours de caractérisations, dont le programme est montré à la Figure 5.30, sont décrites plus en détail ci-après.

Démarrage de la pile (H_2/air)

Lors de cette étape, La tension de la pile est maintenue à 0,6 V jusqu'à stabilisation des performances. Toutes les 10 min, une mesure d'impédance électrochimique à haute fréquence entre 20 kHz et 100 Hz à 0,6 V et une amplitude de 10 mV est réalisée afin de contrôler la résistance de la membrane, comme résumé à la Figure 5.31.

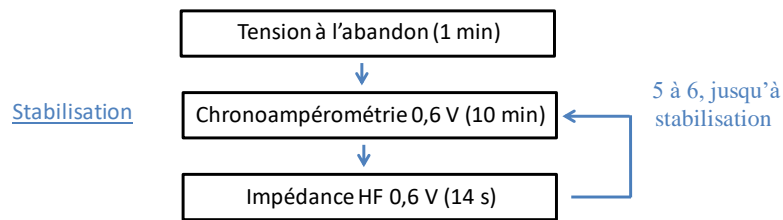


Figure 5.31 : Schéma de la séquence des techniques pour le démarrage de la pile.

Les débits sont contrôlés avec une stœchiométrie de 2 pour l'air et de 1,2 pour l'hydrogène. Si le courant de la pile est nul ou trop faible, des débits minimaux de respectivement $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ et $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$ sont appliqués d'office pour maintenir une alimentation en gaz. La Figure 5.32 montre l'évolution du débit d'air en fonction du courant produit par la pile pour une stœchiométrie de 2 et un débit minimum de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$. Un fonctionnement en stœchiométrie est plus adapté que l'utilisation de débits fixes lors du démarrage de la pile car les débits sont automatiquement adaptés au courant produit par la pile. En effet, ce dernier varie fortement au démarrage de la pile car les différentes variables opératoires n'ont pas encore atteint leurs valeurs définitives.

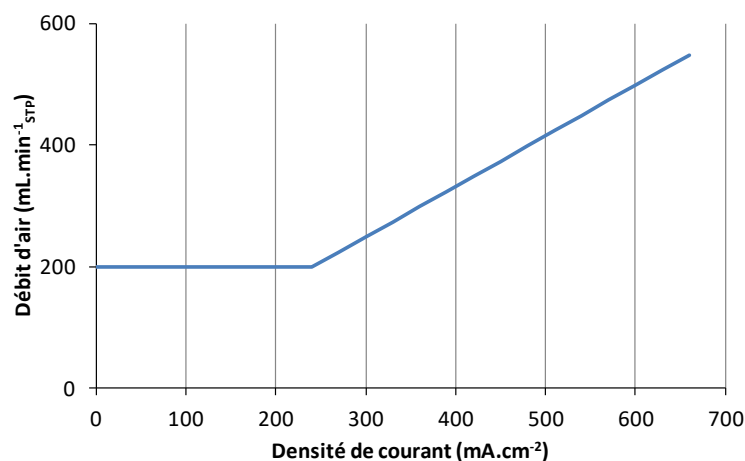


Figure 5.32 : Evolution du débit d'air en fonction du courant produit par une pile de 25 cm^2 pour une stœchiométrie de 2 et avec un débit minimum de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{\text{STP}}$.

Stabilisation et caractérisation de performances à débits fixes (H_2/air)

Cette étape de caractérisation se décompose en plusieurs phases. Tout d'abord, une chronoampérométrie à 0,6 V durant environ 1 h permet de stabiliser la pile à débits constants, excepté lors du premier jour de caractérisation où le temps de stabilisation est d'environ 3 à 4 h. Comme dans le cas précédent, une mesure d'impédance électrochimique haute fréquence entre 20 kHz et 100 Hz à 0,6 V et 10 mV d'amplitude est réalisée toutes les 10 min durant la phase de stabilisation. Ensuite, deux impédances électrochimiques complètes (entre 20 kHz et 100 mHz à 0,6 V et avec une amplitude de 10 mV), puis deux courbes U-I dynamiques sont réalisées entre la tension en circuit ouvert et 0,3 V avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. La Figure 5.33 détaille l'ordre des différentes techniques. Entre chaque courbe U-I, le système est maintenu de 10 à 15 min à 0,6 V afin de stabiliser à nouveau le système.

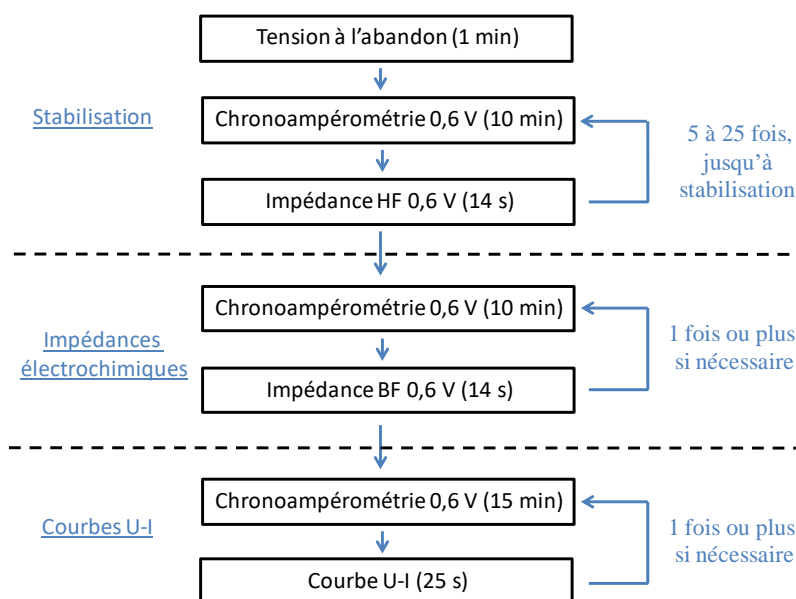


Figure 5.33 : Schéma de la séquence des techniques la caractérisation de performances à débits fixes.

Caractérisation de la surface de Pt électrochimiquement active (H₂/N₂)

Cette section consiste à mesurer la surface de Pt qui participe effectivement à la réaction de réduction de l'oxygène. La première étape consiste à purger la ligne cathodique pour remplacer l'air par de l'azote. Les débits sont fixés à 80 mL.min⁻¹_{STP} pour l'hydrogène et 200 mL.min⁻¹_{STP} pour l'azote. La purge est terminée lorsque la tension en circuit ouvert se stabilise à environ 0,1 V. Une voltammétrie cyclique à 20 mV.s⁻¹ entre 0,05 V et 1,2 V est ensuite réalisée durant quatre cycles (Figure 5.34). Ces valeurs sont classiquement utilisées dans la littérature [11,15].

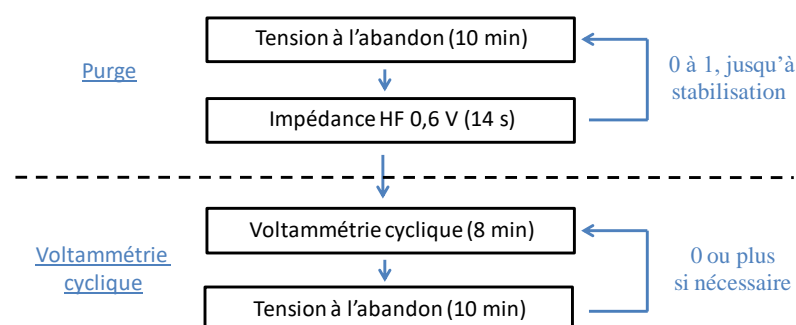


Figure 5.34 : Schéma de la séquence des techniques pour la caractérisation de la surface électrochimiquement active.

Caractérisation du courant de crossover et de la résistance de court-circuit (H_2/N_2)

Le courant de crossover d'une pile correspond au passage de l'hydrogène à travers la membrane vers le coté cathodique où il subit une oxydation. Le courant résultant induit une diminution du courant total mesuré dans le circuit extérieur de la pile. Le courant de court-circuit correspond quant à lui au courant électrique qui traverse directement la membrane. Cette mesure est réalisée après la caractérisation de la surface électrochimiquement active ; la ligne cathodique est donc déjà purgée correctement avec de l'azote et la tension en circuit ouvert est stabilisée à environ 0,1 V. La détermination des courants de crossover et de court-circuit est réalisée par balayage linéaire en tension entre 0,4 V et 0,6 V à $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 5.35).

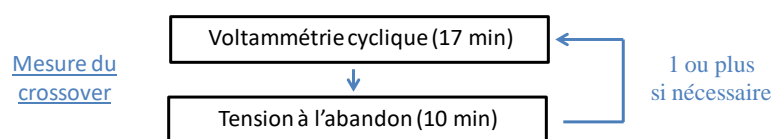


Figure 5.35 : Schéma de la séquence des techniques pour la caractérisation du courant de crossover et de la résistance de court-circuit.

5.3.2.2 Résultats

Reproductibilité des mesures sur une pile commerciale

La Figure 5.36 compare les caractérisations réalisées le jour 2 et le jour 3 afin de vérifier la reproductibilité des mesures sur un même échantillon. La comparaison porte sur les courbes U-I et les graphes d'impédance obtenus pour un débit d'air de $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}_{STP}$, les voltammétries cycliques et les mesures du courant de crossover. Ces résultats montrent que l'ensemble des courbes se superposent parfaitement, sauf pour le courant de crossover où une légère déviation est observée. Ceci permet de confirmer que ce protocole de caractérisation mis au point permet d'atteindre, après le deuxième jour, des performances stables. Le troisième jour permet de confirmer les résultats. La courbe de mesure du crossover n'a pas été réalisée le deuxième jour mais uniquement le premier et le troisième jour, ce qui explique les légères différences observées ; en effet, la pile n'est pas encore complètement stable lors du premier jour de caractérisation.

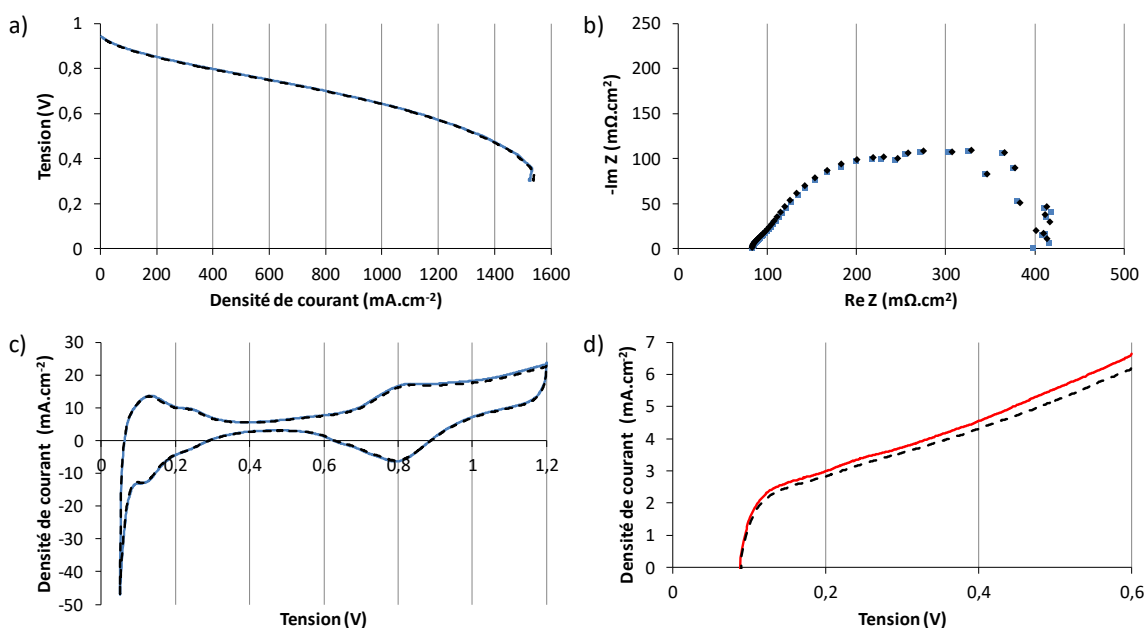


Figure 5.36 : Comparaison des caractérisations entre le jour 2 (—) et le jour 3 (- -) sur des piles commerciales. (a) Courbe U-I dynamique, (b) spectroscopie d'impédance à 0,6 V, (c) voltammétrie cyclique en mode H₂/N₂, (d) Mesure du crossover en mode H₂/N₂ (jour 1 (—) et jour 3 (- -)).

Afin d'évaluer la reproductibilité et la précision des caractérisations électrochimiques sur un nombre plus important d'échantillons commerciaux, des comparaisons entre les données obtenues le jour 2 et le jour 3 ont été réalisées sur les six échantillons commerciaux Paxitech de la section 2.3. Ces échantillons ont été pressés à des pressions variant de 10 kN à 50 kN. L'influence de la force de pressage sur les performances est discutée plus en détail dans la section 2.3. L'objectif de la présente section est uniquement de comparer la reproductibilité des mesures entre le jour 2 et 3 sur un même échantillon et de réaliser une moyenne pour les six échantillons. Le Tableau 5.5 regroupe les moyennes des écarts obtenus, pour chaque caractérisation, entre le jour 2 et le jour 3 pour ces six échantillons commerciaux. Ces valeurs confirment la très bonne reproductibilité des mesures pour toutes les techniques de caractérisation, à l'exception des mesures de crossover, notamment car ces mesures ont été uniquement réalisées le jour 1 et 3 non pas le jour 2 et 3.

Tableau 5.5 : Ecart moyen entre le deuxième et le troisième jour pour six cœurs de pile commerciales en fonction des différentes caractérisations électrochimiques.

Technique	Valeur caractéristique	Ecart en %
Chronoampérométrie à un débit d'air de 1000 mL.min ⁻¹ _{STP}	Courant en fin de stabilisation	0,7
Spectroscopie d'impédance	Résistance haute fréquence	0,9
	Résistance basse fréquence	1,4
Courbe U-I dynamique	Courant à 0,85 V	2,8
	Courant à 0,60 V	0,8
	Courant à 0,35 V	1,1
Voltammétrie cyclique en mode H ₂ /N ₂	Surface électrochimiquement active	5,7
Mesure du crossover	Courant de crossover	- ^a
	Résistance de court-circuit	9,9

^a Les écarts varient fortement et ne sont pas cohérents notamment parce que la résistance de court-circuit de ces échantillons est faible, ce qui entraîne une mesure du courant de crossover approximative.

5.4 Conclusions

Des piles à base de catalyseur commercial (Tanaka 66,7 % en poids) avec un chargement cathodique de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ont été fabriquées et caractérisées. Le but était de réaliser des caractérisations préliminaires de piles fabriquées à base de catalyseur commercial et de catalyseur supporté sur xérogel de carbone afin d'obtenir une première idée des performances obtenues à partir des techniques de mise en forme utilisées dans cette thèse. La principale différence entre ces deux chargements porte sur le début de la courbe U-I, essentiellement contrôlé par la cinétique de la réaction. Cette partie de la courbe a été modélisée par la relation de Tafel après correction du courant de court-circuit et du courant de crossover pour les deux échantillons. L'écart entre les courbes correspond à une modification d'un facteur 5 du courant d'échange (i_0). Ceci montre que les assemblages ont la même activité catalytique rapportée à la masse de platine déposée. Les mesures de voltammétrie cyclique sous H_2/N_2 conduisent également un facteur 5 en surface électrochimiquement active. Ces résultats montrent que la méthode de dépôt par spray détaillée au chapitre 2 permet un ajustement précis des masses déposées, et que l'accessibilité des nanoparticules de Pt ne dépend pas de l'épaisseur de la couche déposée.

Les piles présentant un chargement de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ à la cathode et fabriquées au laboratoire ont été comparées avec une pile commerciale complète fabriquée par Paxitech avec le même catalyseur. Les performances de la pile commerciale sont légèrement plus élevées (+7,7 % à 0,6 V) que celles des piles assemblées au laboratoire avec le même chargement en platine, et ce sans optimisation de la composition de l'encre (quantité de Nafion®). Ceci indique des performances très acceptables des assemblages fabriquées au laboratoire.

Deux couches cathodiques avec un chargement de $0,16 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ont ensuite été préparées à partir d'un catalyseur de platine supporté sur xérogel de carbone. Le catalyseur, d'une teneur en métal de 34 % en poids, est composé de particules de platine de 4 nm de diamètre moyen, déposées sur des particules de xérogel de carbone d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre. Ces échantillons ont été comparés avec les couches cathodiques à base de Tanaka 66,7 % en poids avec un chargement de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Les courbes U-I des échantillons à base de xérogel de carbone présentent une activité beaucoup plus faible que ceux préparés à base de catalyseur Tanaka, malgré un chargement en platine plus élevé à la cathode (respectivement $0,16 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les surfaces de platine électrochimiquement active mesurées par voltammétrie cycliques en H_2/N_2 , bien que légèrement plus faibles pour les échantillons à base de xérogel de carbone (environ $25 \text{ m}_{\text{Pt}} \cdot \text{g}^{-1}$ contre $38 \text{ m}_{\text{Pt}} \cdot \text{g}^{-1}$) ne permettent pas d'expliquer les différences cinétiques observées. Ces différences élevées peuvent s'expliquer au niveau de l'activité intrinsèque des particules de Pt synthétisées ou au niveau de l'accès des différents réactifs (O_2 , H^+ ou e^-) à ces particules. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour déterminer d'où viennent ces limitations. Le diamètre élevé des particules de xérogel (10 % du volume supérieur à $14 \mu\text{m}$ de diamètre) induit également une résistance de court-circuit beaucoup plus faible : $220 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $128 \Omega \cdot \text{cm}^2$, contre $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $1700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les deux échantillons à base de Tanaka.

A partir des résultats sur les échantillons à base de Tanaka et de xérogel de carbone, une procédure flexible et reproductible de caractérisation des performances d'assemblages a été établie. Celle-ci comprend les caractérisations les plus classiques :

- Stabilisation des performances à 0,6 V ;
- Spectroscopie d'impédance électrochimique à 0,6 V ;
- Courbes U-I dynamiques ;
- Voltammétrie cyclique en mode H₂/N₂ ;
- Mesure du courant de crossover et de la résistance de court-circuit en mode H₂/N₂.

Les variables opératoires utilisées pour ces caractérisations correspondent à des valeurs classiquement utilisées dans la littérature à l'exception des courbes U-I dynamiques. En effet, ces dernières ont été réalisées à 50 mV.s⁻¹, une vitesse bien plus élevée qu'habituellement constaté dans la littérature. Cette vitesse de balayage élevée permet essentiellement de limiter la modification de l'humidité et de la température dans le cœur de pile, ce qui permet de diminuer le temps nécessaire pour stabiliser à nouveau la pile (à 0,6 V dans cette procédure).

La procédure complète nécessite trois jours de caractérisation pour des cœurs de pile commerciaux. Le premier jour permet essentiellement de stabiliser la pile. Les deuxième et troisième jours permettent de déterminer les performances de la pile et de vérifier la reproductibilité des résultats. Par ailleurs, cette procédure est construite pour être flexible, et permet d'inclure facilement de nouveaux types de caractérisations, tout en vérifiant la stabilité et l'éventuelle dégradation de la pile. Le banc de caractérisation PEMFC développé permet de réaliser cette procédure efficacement. L'erreur sur tous les paramètres mesurés entre les jours 2 et 3 est inférieure à 3 % pour les caractérisations en mode H₂/air et inférieure à 6 % pour la mesure de la surface active.

Références

- [1] G. Tsotridis, A. Pilenga, G. De Marco, T. Malkow, EU HARMONISED TEST PROTOCOLS FOR PEMFC MEA TESTING IN SINGLE CELL CONFIGURATION FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS, 2015. doi:10.2790/54653.
- [2] F. Nandjou, J. Poirot-crouvezier, M. Chandesris, J. Blachot, Impact of heat and water management on proton exchange membrane fuel cells degradation in automotive application, *J. Power Sources*. 326 (2016) 182–192. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.07.004.
- [3] S. Kocha, H.A. Gasteiger, G. Motors, F. Cell, H. Falls, N. York, Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells A Mechanistic Investigation, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 2256–2271. doi:10.1149/1.2050347.
- [4] B. Han, C.E. Carlton, A. Kongkanand, R.S. Kukreja, B.R. Theobald, L. Gan, et al., Environmental Science catalysts for proton exchange membrane fuel cells †, *Energy Environ. Sci.* 8 (2014) 258–266. doi:10.1039/C4EE02144D.
- [5] Q. Jia, J. Li, K. Caldwell, D.E. Ramaker, J.M. Ziegelbauer, R.S. Kukreja, et al., Circumventing Metal Dissolution Induced Degradation of Pt-Alloy Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells : Revealing the Asymmetric Volcano Nature of Redox Catalysis, *ACS Catal.* 6 (2016) 928–938. doi:10.1021/acscatal.5b02750.
- [6] D. Bezmalinovic, B. Simic, F. Barbir, Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves, *J. Power Sources*. 294 (2015) 82–87.
- [7] A. Lamibrac, G. Maranzana, J. Dillet, O. Lottin, S. Didierjean, Local degradations resulting from

- repeated start-ups and shut-downs in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), *Energy Procedia*. 29 (2012) 318–324. doi:10.1016/j.egypro.2012.09.038.
- [8] E.P. Ambrosio, M.A. Dumitrescu, C. Francia, C. Gerbaldi, P. Spinelli, Ordered Mesoporous Carbons as Catalyst Support for PEM Fuel Cells, *Fuel Cells*. 9 (2009) 197–200. doi:10.1002/fuce.200800082.
- [9] P. Spinelli, C. Francia, E.P. Ambrosio, M. Lucariello, Semi-empirical evaluation of PEMFC electro-catalytic activity, *J. Power Sources*. 178 (2008) 517–524. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.040.
- [10] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, M. Chatenet, N. Job, M. Sennour, et al., Influence of the carbon texture of platinum/carbon aerogel electrocatalysts on their behavior in a proton exchange membrane fuel cell cathode, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 9742–9757. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.085.
- [11] R.R. Passos, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, Studies of the performance of PEM fuel cell cathodes with the catalyst layer directly applied on Nafion membranes, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 5239–5245. doi:10.1016/j.electacta.2006.01.044.
- [12] H. a. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ*. 56 (2005) 9–35. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.021.
- [13] S. Kaytako, L. Akyalçın, Optimization of parametric performance of a PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 4418–4423. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.06.025.
- [14] M.G. Santarelli, M.F. Torchio, Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 40–51. doi:10.1016/j.enconman.2006.05.013.
- [15] S. Jeon, J. Lee, G.M. Rios, H. Kim, S. Lee, E. Cho, et al., Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9678–9686. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.044.
- [16] H.J. Cho, H. Jang, S. Lim, E. Cho, T. Lim, I. Oh, et al., Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 12465–12473. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.113.
- [17] A.M. Chaparro, R. Ben, L. Gubler, G.G. Scherer, L. Daza, Study of membrane electrode assemblies for PEMFC , with cathodes prepared by the electrospray method, *J. Power Sources*. 169 (2007) 77–84. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.01.044.
- [18] S. Galbiati, P.-E. Coulon, G. Rizza, M.-C. Clochard, C. Micaelaino, M. Sangermano, et al., Poly(vinylimidazole) radiografted PVDF nanospheres as alternative binder for high temperature PEMFC electrodes, *J. Power Sources*. 296 (2015) 117–121.
- [19] D. Benouioua, D. Candusso, F. Harel, L. Oukhellou, PEMFC stack voltage singularity measurement and fault classification, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 21631–21637. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.117.
- [20] B. Li, D.C. Higgins, Q. Xiao, D. Yang, C. Zhng, M. Cai, et al., The durability of carbon supported Pt nanowire as novel cathode catalyst for a 1 . 5 kW PEMFC stack, *Appl. Catal. B Environ*. 162

- (2015) 133–140. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.040.
- [21] F. Mack, M. Klages, J. Scholta, L. Jörissen, T. Morawietz, R. Hiesgen, et al., Morphology studies on high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes, *J. Power Sources*. 255 (2014) 431–438. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.032.
- [22] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Kinetics of Electrode Reactions, in: *Electrochem. METHODS*, 2001: pp. 87–137.
- [23] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, a. Hernandez, a. Aslanides, A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization, *J. Power Sources*. 183 (2008) 260–274. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.04.037.
- [24] J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin, Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2670–2674.
- [25] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Techniques based on concepts of impedance, in: *Electrochem. METHODS Fundam. Appl.*, 2001: pp. 368–417.
- [26] W. Merida, D.A. Harrington, J.M. Le Canut, G. Mclean, Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*. 161 (2006) 264–274. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.067.
- [27] S.M. Rezaei Niya, M. Hoorfar, Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review, *J. Power Sources*. 240 (2013) 281–293. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.011.
- [28] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis — A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 4365–4380. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.05.036.
- [29] R. Makharia, M.F. Mathias, D.R. Baker, Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 970–977. doi:10.1149/1.1888367.
- [30] J.H. Jang, S. Jeon, J.H. Cho, S.-K. Kim, S.-Y. Lee, E. Cho, et al., Complex Capacitance Analysis of Ionic Resistance and Interfacial Capacitance in PEMFC and DMFC Catalyst Layers, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 1293–1300. doi:10.1149/1.3187928.
- [31] Y. Liu, M.W. Murphy, D.R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, et al., Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 970–980. doi:10.1149/1.3143965.
- [32] Y. Liu, C. Ji, W. Gu, D.R. Baker, J. Jorne, H. a. Gasteiger, Proton Conduction in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Electrode Thickness and Ionomer Equivalent Weight, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) 1154–1162. doi:10.1149/1.3435323.
- [33] W. Vielstich, H. Yokokawa, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications*, 2009.
- [34] N. Job, M. Chatenet, S. Berthon-fabry, S. Hermans, Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells : Avoid chloride-based Pt salts !, *J. Power Sources*. 240 (2013) 294–305. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.188.
- [35] Y. Garsany, J. Ge, J. St-Pierre, R. Rocheleau, K.E. Swider-Lyons, Analytical Procedure for

- Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt/C, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 628–640. doi:10.1149/2.036405jes.
- [36] Y. Garsany, I.L. Singer, K.E. Swider-Lyons, Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 396–406. doi:10.1016/j.jelechem.2011.09.016.
- [37] Y. Garsany, O. a Baturina, K.E. Swider-Lyons, S.S. Kocha, Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Anal. Chem.* 82 (2010) 6321–6328. doi:10.1021/ac100306c.
- [38] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles : Further insights into the particle size effects, *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 221–232. doi:10.1016/j.jelechem.2006.02.024.
- [39] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, et al., Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 385–393.
- [40] F. Maillard, M. Eikerling, O. V Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, et al., Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation : The role of surface mobility, *Faraday Discuss.* 125 (2004) 357–377. doi:10.1039/b303911k.
- [41] J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, Hydrogen Crossover, in: *PEM Fuel Cell Test. Diagnosis*, 2013: pp. 171–185. doi:10.1016/B978-0-444-53688-4.00006-1.
- [42] S. Zhang, X.-Z. Yuan, H. Wang, Linear Sweep Voltammetry, in: *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, 2012: pp. 87–101.
- [43] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umabayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 5746–5753. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.008.
- [44] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M. Péra, N. Zerhouni, Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMFC, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* 148 (2016) 78–95. doi:10.1016/j.ress.2015.12.003.
- [45] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, et al., A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources.* 184 (2008) 104–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.006.
- [46] K.D. Baik, B.K. Hong, M.S. Kim, Effects of operating parameters on hydrogen crossover rate through Na fi on Ò membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Renew. Energy.* 57 (2013) 234–239. doi:10.1016/j.renene.2013.01.046.
- [47] S.S. Kocha, J.D. Yang, J.S. Yi, Characterization of Gas Crossover and Its Implications in PEM Fuel Cells, *AIChE J.* 52 (2006) 1916–1925. doi:10.1002/aic.
- [48] C. Arbizzani, S. Righi, F. Soavi, M. Mastragostino, Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction reaction in proton-exchange-membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 5038–5046. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.083.
- [49] B. Liu, S. Creager, Carbon xerogels as Pt catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications, *J. Power Sources.* 195 (2010) 1812–1820.

doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.033.

- [50] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 2461–2470. doi:10.1016/j.enconman.2008.03.025.
- [51] N. Job, S. Lambert, M. Chatenet, C.J. Gommès, F. Maillard, S. Berthon-Fabry, et al., Preparation of highly loaded Pt/carbon xerogel catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells by the Strong Electrostatic Adsorption method, *Catal. Today.* 150 (2010) 119–127. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.022.
- [52] M. Ouattara-Brigaudet, S. Berthon-Fabry, C. Beauger, P. Achard, Correlations between the catalytic layer composition, the relative humidity and the performance for PEMFC carbon aerogel based membrane electrode assemblies, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 1420–1429. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.107.
- [53] J. Marie, R. Chenitz, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, N. Cornet, P. Achard, Highly porous PEM fuel cell cathodes based on low density carbon aerogels as Pt-support: Experimental study of the mass-transport losses, *J. Power Sources.* 190 (2009) 423–434. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.047.
- [54] a Smirnova, X. Dong, H. Hara, a Vasiliev, N. Sammes, Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 30 (2005) 149–158. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.04.014.
- [55] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard, Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 619–628. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.072.
- [56] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 195–201. doi:10.1016/S2095-4956(13)60025-X.
- [57] D. Chu, R. Jiang, C. Walker, Analysis of PEM fuel cell stacks using an empirical current - voltage equation, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 365–370.
- [58] A. Damjanovic, O. Bockris, THE RATE CONSTANTS FOR OXYGEN DISSOLUTION ON BARE AND OXIDE-COVERED PLATINUM *, *Electrochim. Acta.* 11 (1966) 376–377.

Conclusion

L'objectif global de cette thèse a été de mettre au point des méthodes de mise en forme et de caractérisation permettant l'étude de catalyseurs de piles à combustible PEM à base de supports carbonés nanostructurés. Les travaux se sont focalisés sur la mise au point de méthodes applicables à des supports très variés, ainsi qu'à la détermination de conditions de caractérisations adéquates.

Dans le cadre de cette thèse, les différentes techniques ont été appliquées à des catalyseurs supportés sur des matériaux carbonés classiques (noirs de carbone) et sur des xérogels de carbone. Ces derniers se différencient fortement des noirs de carbone. En effet, ils sont synthétisés sous forme de monolithes, et présentent une texture poreuse contrôlée. Il est ensuite possible de les broyer et d'obtenir des particules micrométriques possédant une taille de pores choisie. Ce type de matériaux a déjà été étudié par le passé dans le cadre des couches catalytiques de piles PEM, mais peu de travaux étudient l'impact de la taille des particules sur les procédés de mise en forme de l'électrode ou sur les méthodes de caractérisation de ces matériaux sous forme d'électrode.

Les résultats obtenus ont permis de valider l'intérêt de ces méthodes génériques sur deux supports de catalyseurs très différents. De plus, l'étude de xérogels de carbone a permis d'appréhender les difficultés de mises en œuvre et de caractérisations de matériaux poreux volumineux.

Matériaux carbonés supports

La première partie du **Chapitre 1** s'est intéressée à la synthèse de supports de catalyseurs et au dépôt du platine sur ces supports.

Plusieurs xérogels de carbone présentant des tailles de pores différentes ont été synthétisés suivant un procédé mis au point au laboratoire depuis plusieurs années. Les matériaux obtenus sont en réalité composés de nodules de carbone microporeux de tailles variables, assemblés en une structure tridimensionnelle rigide. Les méso/macropores constituent les vides entre ces nodules et peuvent être contrôlés en taille. Ces matériaux sont obtenus sous forme de monolithe qu'il faut broyer finement pour pouvoir ensuite réaliser des électrodes de piles, une fois le platine déposé.

Le broyage des xérogels de carbone n'est pas trivial : en réalité, obtenir une poudre composée de particules de taille contrôlée, reproductible et monodisperse est difficile. Par ailleurs, il faut noter que ce problème est très rarement évoqué dans les études portant sur les catalyseurs de PEMFC. Deux techniques (liquide ou sèche) ont été testées. Dans le cas de la voie sèche, il s'est avéré difficile d'obtenir des particules de taille inférieure à 5 μm en moyenne. La voie liquide a quant à elle conduit à deux populations de particules : une première de taille moyenne proche de 1 μm et une deuxième dont la taille moyenne était inférieure à 100 nm.

Ensuite, le dépôt des nanoparticules de platine sur les supports a été réalisé par la méthode dite de « Multiple Strong Electrostatic Adsorption », également mise au point au laboratoire dans une étude précédente. Cette technique permet d'obtenir un dépôt homogène dans tout le volume des particules de xérogel de carbone, avec un chargement de platine élevé ($\approx 40\%$).

Caractérisation des catalyseurs en électrode tournante

Dans la **suite du Chapitre 1**, les catalyseurs obtenus ont été caractérisés en électrolyte liquide sur électrode à disque tournant. Cette étape est généralement réalisée préalablement à toute mise en forme d'électrode de pile PEM afin de déterminer l'activité des catalyseurs.

Les supports de catalyseur étudiés dans cette étude étant constitués de particules poreuses d'environ 5 μm de diamètre, la caractérisation classiquement réalisée sur électrode à disque tournant peut comporter des difficultés qui doivent être prise en compte. En effet, ce type de caractérisation est normalement réalisé sur des couches d'épaisseur totale inférieure à 1 μm . Etant donné la taille des particules de xérogel de carbone après broyage ($\approx 5 \mu\text{m}$), il n'est pas possible de réaliser des couches homogènes aussi fines.

Des caractérisations en électrode à disque tournant ont donc été réalisées sur des catalyseurs supportés sur noir de carbone et sur xérogel de carbone, avec des chargements en catalyseur (i) faible ($37,3 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour le noir de carbone uniquement, et (ii) dix fois plus élevé ($\approx 373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour le noir de carbone et un xérogel de carbone. La seconde configuration correspond à une couche au moins dix fois plus épaisse qu'habituellement pour un catalyseur supporté sur noir de carbone, et est la seule option possible pour le xérogel si une couche continue homogène doit être réalisée (≈ 3 fois la taille des particules, soit, environ 15 μm).

Les résultats montrent qu'une caractérisation électrochimique sur électrode tournante reste possible pour les couches épaisses et donc pour les xérogels de carbone. Cependant, des modifications des protocoles de mesure doivent être implémentées. Elles concernent (i) une augmentation du potentiel de référence pour la mesure du courant cinétique et (ii) une diminution de la vitesse de balayage pour les mesures d'activité à la réaction de réduction de l'oxygène.

Difficultés lors de la mise en forme des électrodes de piles

Les électrodes de piles peuvent être réalisées par différentes techniques, en particulier l'enduction ou le spray-coating, utilisés dans ce travail pour étudier la formation de couches à base de carbones différents. En fonction de la morphologie du support carboné, des difficultés de mise en forme peuvent apparaître lors de la fabrication de l'électrode. Il est donc nécessaire de vérifier la qualité des dépôts, surtout lorsque de nouveaux matériaux sont étudiés, car les différences de performances observées dans la pile peuvent autant provenir d'une méthode de mise en forme mal maîtrisée que du matériau lui-même. Le **Chapitre 2** a donc été consacré à l'étude de la réalisation des couches catalytiques des assemblages membrane-électrodes.

Dans le cas des xérogels de carbone par exemple, les encres réalisées à partir de poudres de carbone, de Nafion® et de solvant (eau/alcool) destinées à un dépôt par spray étaient visiblement moins stables que dans le cas des noirs de carbone commerciaux, à cause de la taille des particules. Il a donc été nécessaire de mélanger continûment l'encre lors du dépôt, à l'intérieur de la seringue du spray. Par ailleurs, la morphologie du dépôt obtenu est très différente d'un carbone à l'autre, car la taille des particules est très différente (agrégats de quelques centaines de nm pour les noirs de

carbone, particules autour de 5 μm pour les xérogels). Il est donc nécessaire de vérifier l'état des dépôts quand on change de support, via une mesure de l'épaisseur de la couche et de sa rugosité, par exemple. Ces paramètres ne sont presque jamais mesurés dans les études publiées. Finalement, un protocole assez simple de vérification de l'homogénéité et de l'épaisseur du dépôt sur toute la surface de l'électrode, par profilométrie, a été mis en place.

Une conclusion importante de ce travail est que le spray-coating (ici robotisé) semble constituer une technique flexible, permettant de s'adapter à une grande variété de supports ou de types d'encre, tout en conservant une bonne homogénéité globale des dépôts. Il faut souligner que, bien maîtrisée, cette technique permet une excellente reproductibilité des couches catalytiques, même à l'échelle laboratoire, ce qui n'est pas non plus trivial à réaliser et pourtant extrêmement important pour assurer la reproductibilité des résultats de caractérisation en pile. Actuellement, le laboratoire est capable de réaliser des petites séries de couches catalytiques présentant des performances identiques (à 4-5 % près en courant à 0.3 V), ce qui permettra à l'avenir des études poussées concernant les phénomènes de transport dans les couches catalytiques.

Une autre difficulté rencontrée lors de la fabrication des assemblages membrane-électrodes à partir de xérogels de carbone est intrinsèquement due à la taille des particules. Etant donné la distribution de taille, 10% du volume du carbone se trouve sous forme de particules de taille supérieure à 20 μm . Lors du pressage, celles-ci peuvent potentiellement traverser la membrane si celle-ci est trop mince, ce qui provoque un court-circuit entre l'anode et la cathode. Ces courts-circuits, bien que faibles, impactent fortement les courbes de polarisation à faible densité de courant, ce qui complique les mesures de courant cinétique. Pour ces caractérisations, il est nécessaire d'utiliser du Nafion® N117 (175 μm) au lieu de N212 (50 μm). Par corollaire, si des membranes plus minces doivent être utilisées, notamment pour diminuer les pertes ohmiques dues à la conduction ionique, des particules de xérogel plus petites et plus monodisperses sont nécessaires. Pour ce faire, le broyage doit être amélioré.

Banc de caractérisation et mise au point des protocoles de mesure

Le **Chapitre 3** a concerné le montage et la mise au point du banc de caractérisation d'éléments de piles à combustible. Cette étape s'est avérée longue au cours du travail, mais indispensable. Le banc d'essai est aujourd'hui utilisé quotidiennement au laboratoire NCE pour des études concernant l'impact de la nature du catalyseur et de l'architecture des couches catalytiques sur les performances des piles. Ce banc a été conçu pour être aussi versatile que possible dans une large gamme de conditions expérimentales. Les protocoles de mesure sont définis (Chapitre 5), mais restent adaptables en fonction du matériau ou de l'objectif des mesures.

Mesures de conductivité ionique et électrique

Dans le **Chapitre 4**, des mesures de conductivité ionique et électrique de couches catalytiques pour PEM ont été réalisées. Ces types de mesures sont à nouveau très rarement réalisés ; la plupart des études partent du principe que la résistance électrique est négligeable devant la résistance ionique et certaines mesures de conductivité ionique peuvent être biaisées si la résistance électrique n'est pas

négligeable. Or, pour certains supports de catalyseurs, la question de l'importance des deux modes de transports de charges doit être posée. En effet, la conductivité électrique des couches catalytiques dépend d'une part de la conductivité électrique intrinsèque du support de catalyseur, mais également des contacts entre les particules, qui peuvent varier fortement en fonction des couches catalytiques (proportion de Nafion[®], forme des particules etc.).

Des mesures de conductivité électrique et ionique ont donc été réalisées sur des couches contenant du carbone et du Nafion[®]. Pour ce faire, un dispositif de mesures *ex situ* de conductivité ionique et électrique a été mis au point afin de comparer les valeurs obtenues pour des couches à base de noir de carbone XC-72R et pour des couches préparées à base de xérogels de carbone. Le montage consiste en une mesure à 4 points, simple pour la mesure de la conductivité électrique, plus complexe pour celle de la conductivité ionique.

Si des noirs de carbone sont utilisés, les mesures confirment bien que la résistivité électrique des couches est négligeable vis-à-vis de la résistivité ionique, et ce même si des taux de Nafion[®] beaucoup plus élevés qu'usuellement sont utilisés. Il est donc justifié de considérer que la conduction électrique n'est pas limitante. Les résultats montrent également que, pour les 2 types de support de carbone utilisés, les résistivités ioniques sont du même ordre de grandeur. Par contre, la résistivité électrique des couches catalytiques préparées à partir de xérogel de carbone est de 5 à 7 fois plus élevée que leur résistivité ionique. Dans ce cas, c'est bien la conductivité électrique qui devient limitante et peut alors diminuer les performances du catalyseur mis en forme en PEMFC. Cette diminution importante de conductivité est certainement due à une diminution des surfaces de contact entre les particules de xérogels de carbone, étant donné la taille de celles-ci. Il est également possible qu'une fraction non négligeable de ces particules soit totalement déconnectée du réseau électrique, et donc inactive, si le Nafion[®] les enrobe. Ces phénomènes peuvent expliquer en partie les plus faibles performances des couches catalytiques préparées à partir de xérogel de carbone en PEMFC, observées dans le Chapitre 5.

Il faut noter que la technique de mesure appliquée permet de déterminer la conductivité ionique de la couche catalytique dans le plan de couche mais pas celle à l'intérieur des particules de xérogel de carbone. Des limitations dues à la conduction ionique dans les particules de xérogel de carbone peuvent donc également subsister.

Mesures en piles

Dans le **Chapitre 5**, les premières mesures en cellule de type PEMFC ont été réalisées, avec des catalyseurs commerciaux et un catalyseur supporté sur xérogel de carbone, synthétisé au laboratoire. Les performances obtenues sont plus élevées avec les catalyseurs commerciaux, mais il n'a pas été possible de déterminer avec précision les raisons des écarts observés. En effet, plusieurs explications peuvent être avancées. Si un xérogel de carbone est utilisé, les écarts par rapport au catalyseur commercial peuvent s'expliquer par une activité intrinsèque des particules de platine plus faible ou par une plus grande difficulté d'accès de l'O₂ aux sites actifs. Certaines particules de xérogels pourraient également rester isolées (i.e. non connectées électriquement) avec le réseau de particules. Le Nafion[®] pourrait également être moins bien réparti, étant donné la porosité des

particules. En ce qui concerne ce dernier phénomène, il est clair que le taux de Nafion® utilisé pour réaliser les couches doit être optimisé en fonction du support, ce qui n'a pas été réalisé ici.

La compréhension des raisons des bonnes ou mauvaises performances en PEMFC des supports de catalyseurs reste donc un challenge important. En effet, La modification du support impacte les méthodes de dépôt des catalyseurs et les méthodes de fabrication des assemblages, la répartition du Nafion® et du carbone à l'échelle submicrométrique, et tous les contacts entre les différents éléments. Toutes ces modifications ont un impact important sur l'activité du catalyseur, sur les propriétés de conduction ionique et électrique, ainsi que sur les limitations diffusionnelles des fluides dans la couche catalytique. Par ailleurs, les couches à deux niveaux de porosité, comme celles constituées de xérogels de carbone (et par extension de matériaux nanostructurés divers), sont beaucoup plus compliquées à analyser car il faut réussir à caractériser les couches sur les deux niveaux et comprendre les limitations de performances sur les deux niveaux.

On comprend dès lors l'importance primordiale de la maîtrise des techniques de fabrication et de caractérisation des éléments de pile PEM, ainsi que la nécessité de caractériser beaucoup plus en profondeur (i) la morphologie des couches et (ii) l'impact de celle-ci sur tous les paramètres gouvernant le fonctionnement de la pile finale.

Perspectives

A l'heure actuelle, de nombreux travaux se penchent sur la modification des éléments constituant la couche catalytique des piles à combustible PEM, que ce soit pour des raisons de performance, d'économie (remplacement du Pt) ou de durabilité. Chaque nouveau support de catalyseur entraîne des modifications importantes de l'architecture de la couche, ce qui impacte tous les phénomènes de transport (ionique, électrique, transport des réactifs et des produits), et les performances finales de la couche catalytique. Cette thèse a mis en évidence la difficulté (i) à élaborer des couches catalytiques en fonction du type de support et (ii) à caractériser de manière adéquate ces couches pour pouvoir tirer des conclusions sur les liens entre l'architecture de la couche et ces performances. Ce travail démontre la nécessité d'approfondir les méthodes de caractérisation des couches, d'une part au niveau de l'agencement du carbone/Nafion®/phase gazeuse (et eau) dans la couche, et d'autre part, au niveau de la dissociation des différents phénomènes limitant les performances de la couche (activité, conduction ionique, conduction électrique, diffusion) à l'échelle nanométriques et micrométriques.

L'utilisation systématique d'une stœchiométrie très élevée (en conditions humides pour éviter l'assèchement de la pile) pourrait permettre d'éliminer les différences d'approvisionnement en O₂ de la couche catalytique entre l'entrée et la sortie de la pile car la consommation en oxygène devient dans ce cas négligeable par rapport au flux de gaz. L'étude des limitations diffusionnelles dans la couche pourrait être envisagée en faisant varier la composition de l'alimentation de la cathode, en utilisant par exemple des mélanges N₂/O₂ en proportions différentes ; on pourrait alors faire varier en parallèle la pression dans la pile pour conserver la même pression partielle d'O₂, tout faisant varier les possibles limitations diffusionnelles. L'utilisation d'un autre gaz inerte que le N₂ pourrait aussi être envisagée.

Enfin, certains phénomènes de transport dans la couche catalytique pourraient être plus facilement découplés en réalisant des couches catalytiques avec des compositions variables dans son épaisseur couplée à de la modélisation. On pourrait par exemple imaginer de répartir le platine (à chargement constant) uniquement à une distance spécifique plus ou moins proche de la membrane pour modifier la distance moyenne parcourue par les ions, les électrons ou les réactifs. Si tout le platine est concentré près de la membrane, le chemin de conduction ionique est court, tandis que les électrons et l'O₂ doivent en parcourir toute l'épaisseur. *A contrario*, concentrer le platine loin de la membrane permettrait d'aggraver les limitations liées à la conduction ionique, et donc de mettre leur importance en évidence. La méthode de dépôt par spray robotisé est particulièrement bien adaptée pour réaliser ce genre de dépôts. Dans un premier temps, l'exercice devrait être réalisé avec des catalyseurs commerciaux, avant d'être étendu à d'autres types de supports. Bien évidemment, il est nécessaire que la reproductibilité des résultats en pile, elle-même dépendante de toute la chaîne de fabrication, soit telle que les différences de performance mesurées puissent être précisément attribuées à la modification de la structure de la couche. La reproductibilité des mesures obtenues au laboratoire NCE est aujourd'hui suffisante pour envisager une telle étude, qui fera l'objet d'une thèse de doctorat dans les années à venir. Ces travaux permettraient de contribuer à réaliser des liens plus objectifs entre architectures et les performances pour de nouveaux supports de catalyseur, mais également d'envisager des couches composées d'un gradient de composition en fonction de l'épaisseur de manière moins empirique.

Annexes

A.1.1 Montage à trois électrodes et électrode à disque tournant

Montage à trois électrodes

En électrochimie, un montage à trois électrodes est un dispositif comprenant une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Ce système est très fréquemment utilisé car il permet d'étudier une seule réaction électrochimique. En effet, dans un système basique à deux électrodes (Figure 1a), une oxydation a lieu à une électrode et une réduction a lieu à la seconde afin de respecter l'électro-neutralité des charges. En fonction du courant parcourant les deux électrodes, les potentiels de ces dernières varient (apparition de surtensions dues à la cinétique des réactions et aux phénomènes de transport). Ainsi, la tension mesurée correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes, mais le potentiel de chaque électrode n'est généralement pas connu.

Dans un montage à trois électrodes, une électrode de référence est ajoutée au système (Figure 1b) ; cette électrode a un potentiel connu et fixe, qui sert de potentiel de référence. Cette électrode possède également une très forte impédance afin d'éviter qu'un courant ne la traverse. Le potentiel de chacune des deux autres électrodes peut donc être mesuré de manière indépendante. Habituellement, une seule réaction électrochimique est étudiée ; l'électrode sur laquelle cette réaction a lieu est appelée « électrode de travail ». La seconde électrode est appelée « contre-électrode » ; elle est généralement composée d'un matériau noble comme le platine et permet l'oxydation de l'eau ou la réduction des protons dans le cas de solutions acides.

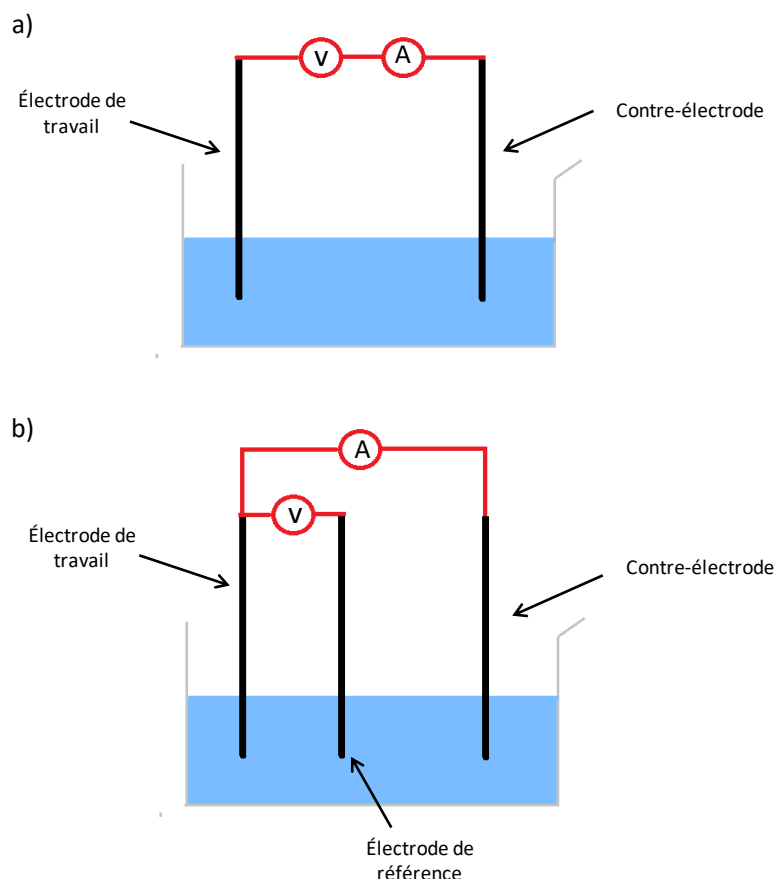


Figure 1 : (a) Schéma d'un montage à deux électrodes, (b) schéma d'un montage à trois électrodes.

Électrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (EDT) est une électrode de travail composée d'un disque, généralement en carbone vitreux. Ce disque est la plupart du temps inséré dans un tube en matériau inerte et non-conducteur comme le PTFE. La connexion électrique de l'électrode avec le carbone vitreux se fait par l'intermédiaire d'un fil en platine ou en or. Le matériau à étudier est déposé sur l'électrode en carbone vitreux. Le tube en PTFE est ensuite vissé à un moteur afin permettre la rotation de l'électrode.

L'EDT permet de contrôler la convection à la surface de l'électrode en fixant la vitesse de rotation. Par ailleurs, les équations de convection sont résolues analytiquement, ce qui permet de calculer, par exemple, le flux maximal de réactifs pouvant atteindre l'électrode en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. L'ensemble des bases sur la théorie des EDT sont décrites dans la référence [1].

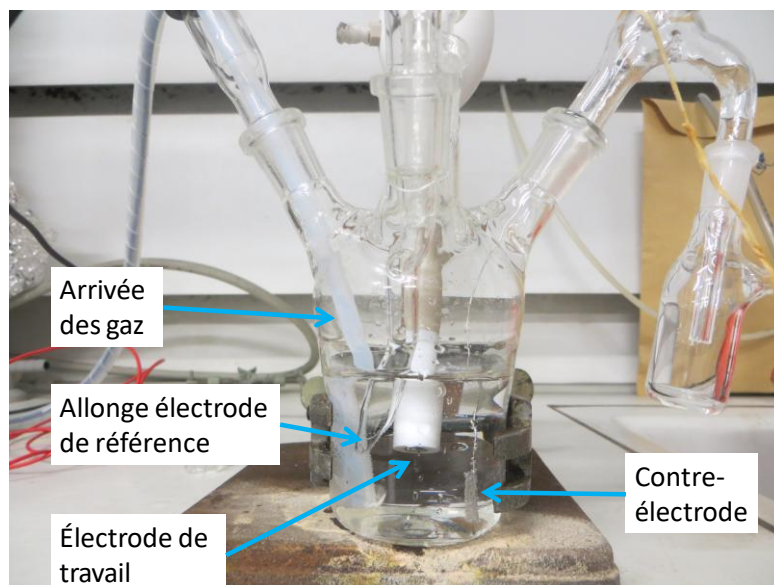


Figure 2 : Photo d'un montage à trois électrodes avec une électrode à disque tournant (électrode de travail).

Montage à trois électrodes pour catalyseur de pile à combustible

Dans le cas de cette thèse et plus généralement pour la caractérisation de catalyseur de PEMFC, le montage est habituellement composé des éléments suivants :

- une cellule en verre ;
- une électrode de travail de type EDT en carbone vitreux ;
- une contre-électrode composée d'une grille en platine permettant l'oxydation de l'eau ou la réduction des protons en milieu acide ;
- une électrode relative à hydrogène (ERH) commerciale Hydroflex® de Gaskatel, utilisée comme référence ;
- une arrivée de gaz permettant de faire buller de l'O₂, Ar, ou CO en solution ;
- une sortie de gaz.

C'est sur ce montage que sont réalisées les mesures de CO stripping permettant de déterminer la surface de platine disponible des catalyseurs platine sur carbone et les mesures de la cinétique de la réduction de l'oxygène sur ces mêmes catalyseurs.

Référence

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, METHODS INVOLVING FORCED CONVECTION—HYDRODYNAMIC METHODS, in: *Electrochem. METHODS Fundam. Appl.*, 2001: pp. 331–368.

A.1.2 Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la texture de matériaux poreux, comme leur volume microporeux (pores inférieurs à 2 nm), leur surface spécifique ou la forme et la taille de leurs pores dans certains cas. Le principe général consiste à mettre le matériau poreux en contact avec de petits volumes d'azote en gardant la température du système à 77 K (température normale d'ébullition de l'azote). Une partie de l'azote gazeux s'adsorbe physiquement sur le solide poreux jusqu'à atteindre un équilibre entre l'azote adsorbé et l'azote gazeux. En augmentant progressivement les quantités d'azote, le volume adsorbé et la pression d'azote dans l'enceinte, augmentent. Une courbe représentant le volume adsorbé d'azote en fonction de la pression d'équilibre peut donc être tracée ; c'est ce qu'on appelle une isotherme d'adsorption d'azote (Figure 1) à une température donnée (77 K dans ce cas-ci). Inversement, il est possible de tracer le volume de désorption d'azote en fonction de la pression d'azote de l'enceinte lorsque l'échantillon est ensuite remis sous vide progressivement. En pratique, cette technique nécessite préalablement de dégazer et de mettre sous vide le solide poreux.

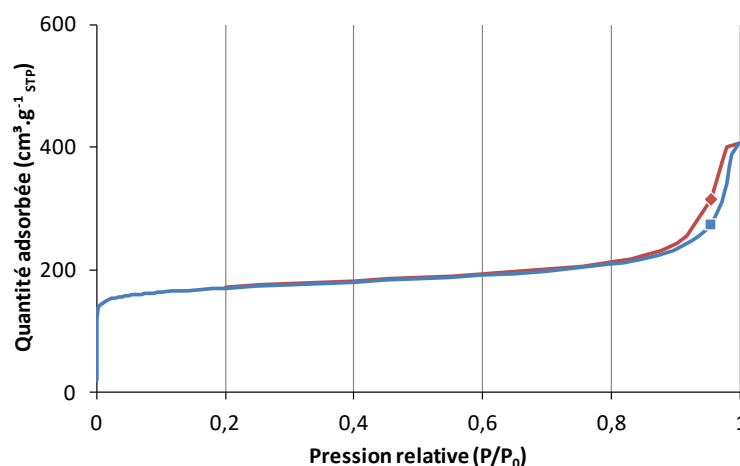


Figure 1 : Exemple de courbe d'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote : (■) adsorption, (◆) désorption.

La partie basse pression de la courbe permet de connaître la surface spécifique de l'échantillon par la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) [1,2]. Cette théorie part de trois hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites bien définis ne pouvant admettre qu'une molécule. Tous les sites possèdent la même énergie et les molécules n'interagissent pas entre-elles.
- L'adsorption se fait directement en plusieurs couches, les molécules adsorbées servant de sites d'adsorption pour les couches suivantes.
- Un équilibre entre les molécules s'adsorbant et celles se désorbant s'installe. La désorption des molécules à la surface du solide correspond à une énergie d'activation E_1 . La désorption au niveau des couches suivantes correspond à la chaleur de liquéfaction du gaz à la température considérée E_L .

A partir de ces hypothèses, l'Equation 1 peut être déduite :

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot p}{(p_0 - p) \left(1 + \frac{(c - 1) \cdot p}{p_0}\right)} \quad (1)$$

avec

$$c = \exp\left(-\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

où v est le volume de gaz adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), v_m le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide par une monocouche d'azote ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), p la pression du gaz (Pa), p_0 la pression de vapeur saturante du gaz (Pa), E_1 la chaleur différentielle d'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), E_L la chaleur latente de liquéfaction du gaz ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfait ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), et T la température (K).

Cette équation n'est généralement valable que pour des valeurs de p/p_0 comprises entre 0,05 et 0,35. Les paramètres v_m et E_1 peuvent être extraits en appliquant cette équation à la courbe d'isotherme d'adsorption dans le domaine de validité mentionné, car tous les autres paramètres sont connus. A partir du volume v_m correspondant au volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide par une monocouche d'azote, une surface spécifique peut être déduite par l'Equation 3 :

$$S_{BET} = 4,37v_m \quad (3)$$

où S_{BET} est la surface spécifique du solide ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et v_m le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide par une monocouche d'azote ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette correspondance est valable pour de l'azote à 77 K.

Une seconde méthode, la théorie de Dubinin [1,2], permet de calculer un volume microporeux à basse pression. Cette théorie permet de modéliser la courbe d'isotherme d'adsorption à basse pression par l'Equation 4 :

$$\log v = \log v_0 - D \left(\log \frac{p_0}{p}\right)^2 \quad (4)$$

où v est le volume de gaz adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), v_0 le volume de gaz maximal qui peut condenser dans les micropores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), D un facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié (sans unité), p la pression du gaz (Pa) et p_0 la pression de vapeur saturante du gaz (Pa).

En traçant $\log v$ en fonction de $\left(\log \frac{p_0}{p}\right)^2$, l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire à basse pression permet de déterminer v_0 . En convertissant v_0 en volume d'azote liquide, le volume microporeux du solide v_{Dub} est obtenu.

D'autres informations peuvent être obtenues à partir de la forme de l'isotherme, et en particulier de l'hystérèse entre les isothermes d'adsorption et de désorption [1,2]; celles-ci ne seront pas

détaillées dans cette annexe. Dans le cadre de cette thèse, les mesures d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées avec un analyseur ASAP 2420 de Micromeritics.

Références

- [1] A. Lecloux, Mémoires Société Royale des Sciences de Liège, sixième série, Tome I, Fasc. 4, 1971.
- [2] D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Chemical Engineer Series, Volume 2), 1998.

A.1.3 Porosimétrie au mercure

Cette méthode permet de mesurer le volume poreux et la taille des pores d'un matériau ayant des pores de taille supérieure à quelques nanomètres (7,5 nm dans le cas des porosimètres Pascal 140 et 240 utilisés dans le cadre de cette thèse).

Cette méthode consiste tout d'abord à mettre sous vide un échantillon, puis à l'immerger dans du mercure. Une pression croissante est ensuite imposée et la variation de volume de mercure correspondant généralement à l'intrusion du mercure dans les pores du matériau est mesurée. Le mercure ne mouillant pas spontanément les solides, une pression doit être appliquée pour le forcer à entrer dans les pores. Plus la pression appliquée est importante, plus le mercure pourra entrer dans des pores de petites tailles. La relation de Washburn (Equation 1 [1]) permet de connaître la pression minimale nécessaire pour entrer dans un pore cylindrique d'une taille donnée.

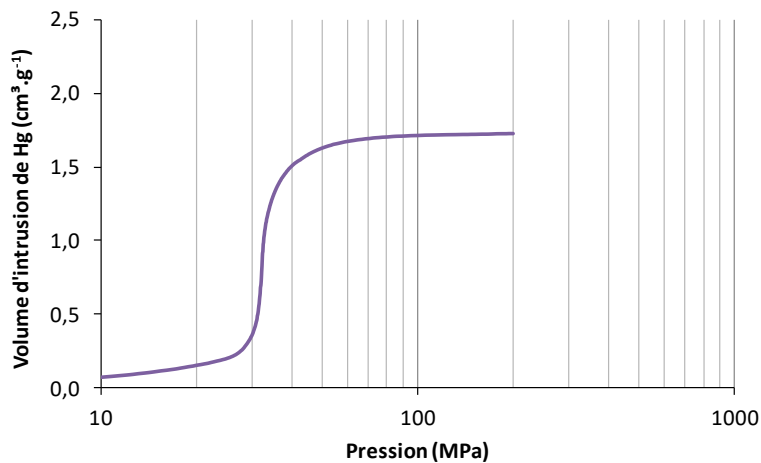


Figure 1 : Exemple de courbe du volume d'intrusion du mercure en fonction de pression exercée pour un xérogel de carbone monolithique.

$$\Delta P = -\frac{4\gamma \cos \theta}{d} \quad (1)$$

où ΔP est la différence de pression entre le mercure et le pore (MPa), γ est la tension de surface du mercure ($0,485 \text{ N.m}^{-1}$ à 298 K), θ est l'angle de contact solide/mercure ($120^\circ < \theta < 150^\circ$) et d est le diamètre du pore (nm). Cette relation est généralement simplifiée par l'Equation 2.

$$d = \frac{1500}{P} \quad (2)$$

où d est le diamètre du pore (nm) et P est la pression d'intrusion de mercure (MPa).

En appliquant l'Equation 2 à la courbe d'intrusion du mercure en fonction de la pression appliquée (Figure 1), une courbe d'intrusion en fonction de la taille des pores peut être calculée (Figure 2). Dans

le cas présenté à la Figure 2, le volume méso-macroporeux du matériau est d'environ $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et une majorité du volume poreux correspond à des pores de diamètres compris entre 30 et 60 nm.

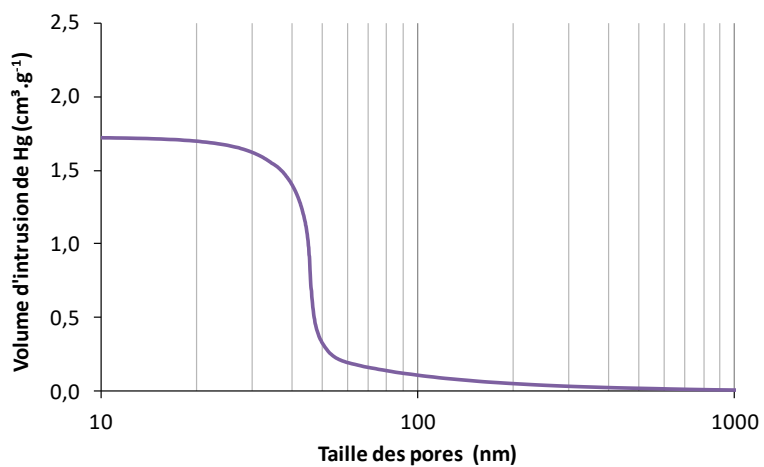


Figure 2 : Exemple de courbe du volume d'intrusion du mercure en fonction de la taille des pores.

Reference

- [1] E.. Washburn, Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 7 (1921) 115–116.

A.1.4 Granulométrie à diffraction laser

Cette technique permet de déterminer la taille des particules dans une dispersion en voie liquide ou une poudre en voie sèche. Dans le cas du Mastersizer 2000 de Malvern Panalytical utilisé dans ce travail, les particules de tailles comprises entre 0,02 et 2000 μm de diamètre peuvent être détectées et quantifiées. Cette technique est basée sur le principe de diffraction de la lumière au contact des particules. Plus la taille de la particule est petite, plus l'angle de diffraction est élevé. La théorie de Mie permet de calculer la figure de diffraction en fonction de la taille de la particule. Dans le cas d'une distribution taille de particules, l'analyse mathématique du signal est plus complexe mais le principe reste le même.

De manière expérimentale, les particules sont préalablement dispersées en voie liquide ou en voie sèche, puis un laser traverse l'échantillon et l'intensité lumineuse est mesurée en fonction de l'angle par rapport à la direction du laser. A partir de ces données, une distribution de taille de particules est calculée de manière itérative afin de s'approcher au maximum du signal lumineux mesuré.



Figure 1 : Photographie d'un granulomètre à diffraction laser Mastersizer 2000.

A.1.5 Spectrométrie plasma à couplage inductif optique

Principe de fonctionnement

Dans le cas d'un échantillon solide, une étape préalable de dissolution est généralement nécessaire. La solution comprenant l'échantillon est ensuite ionisée en l'injectant dans un plasma à plusieurs milliers de Kelvin. Les électrons excités émettent alors des rayonnements de longueurs d'ondes spécifiques lorsqu'ils retournent à leurs états fondamentaux. Chaque élément émet à plusieurs longueurs d'ondes spécifiques, ce qui permet de distinguer la plupart des éléments chimiques. En utilisant une courbe d'étalonnage sur des échantillons de référence, cette méthode peut être quantitative.

Protocole de mesure

Dans le cadre de cette thèse l'appareil utilisé est un ICAP 6500 THERMO. La solution d'analyse est préparée par ajout d'une masse connue d'échantillon dans une solution de 10 mL d'acide sulfurique et de 5 mL d'acide nitrique. Cette solution est chauffée à 300°C jusqu'à ce que le carbone soit complètement dissout et évaporé sous forme de CO₂. 3 mL d'acide chlorhydrique et 1 mL d'acide nitrique sont ensuite ajoutés. La solution obtenue est finalement chauffée à 220 °C et transférée dans 50 mL d'une flasque calibrée et remplie d'eau déionisée, puis l'analyse est réalisée à partir de cette solution.

A.1.6 CO stripping

Le CO stripping est une technique analytique permettant de déterminer la surface active du catalyseur. Le principe repose sur l'adsorption d'une molécule (généralement du CO) à la surface du métal actif, suivie de l'électrooxydation de cette molécule. La quantité adsorbée, et donc la surface active, peut être déduite du courant d'oxydation mesuré, moyennant des hypothèses. Par ailleurs, la position des pics est liée à la structure des nanoparticules métalliques car toutes les surfaces ne sont pas actives pour le même potentiel d'oxydation. Il est donc aussi possible de déduire des informations concernant la taille des particules et leur éventuelle agrégation.

Adsorption du CO

Le potentiel de l'électrode de travail est tout d'abord fixé à une valeur inférieure au potentiel d'oxydation du CO afin d'éviter l'oxydation du CO adsorbé à la surface du platine (typiquement $0,1 V_{/ERH}$). Puis, un flux de CO est injecté dans la cellule durant quelques minutes afin de saturer toute la surface du platine présent dans l'électrode. La cellule est ensuite purgée par un flux de gaz inerte durant un temps suffisant afin d'éliminer la totalité du CO en solution.

Oxydation du CO

Une voltammétrie cyclique entre $0,05 V_{/ERH}$ et $1,2 V_{/ERH}$ est ensuite réalisée afin de d'oxyder le CO adsorbé à la surface du platine. Le potentiel d'oxydation dépend de la taille des particules [1,2], de la présence d'agrégats [3], et éventuellement de la présence de polluants à la surface du platine [4]. La Figure 1 montre un exemple de voltammétrie cyclique après adsorption de CO en bleu, et le cycle suivant en rouge. Lors du premier cycle, le pic vers $0,85 V_{/ERH}$ correspond à l'électrooxydation du CO à la surface du platine. Ce pic n'est plus présent lors du deuxième cycle (en rouge) car la totalité du CO est oxydée lors du premier cycle.

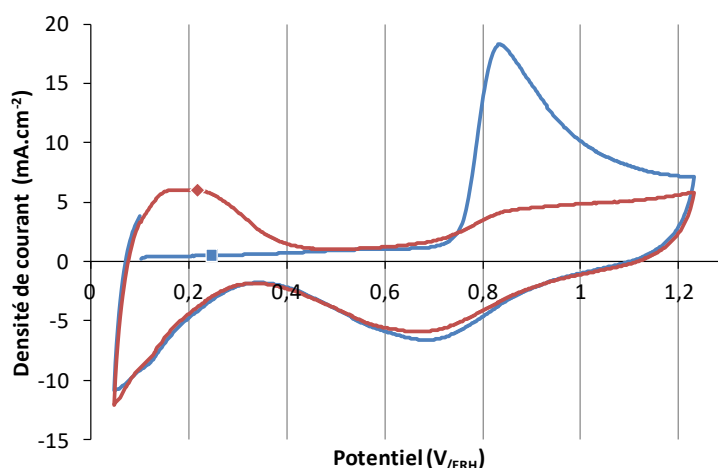


Figure 1 : Exemple de voltammétrie cyclique à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ après 9 min sous CO et 30 min sous argon à $0,1 V_{/ERH}$. (■) Cycle après adsorption de CO, (◆) cycle suivant.

Ce pic d'oxydation peut être relié au nombre de liaisons formées entre le CO et les atomes de platine en surface, ce qui permet dès lors de déduire la surface de platine accessible S_{CO} . En effet, la charge

en coulomb du pic d'oxydation est proportionnelle à la surface de platine S_{CO} et correspond à 420 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ de platine présent sur l'électrode [2].

A partir de la valeur de S_{CO} , un diamètre moyen des particules de platine, d_{CO} , peut être calculé en faisant l'hypothèse que toute la surface de platine correspond à des sphères de même diamètre. Dans ce cas :

$$d_{CO} = \frac{6 \times 10^{-3}}{\rho_{Pt} S_{CO}} \quad (1)$$

où d_{CO} est le diamètre moyen des particules en nm, ρ_{Pt} est la masse volumique du platine en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, et S_{CO} est la surface de platine calculée à partir de la mesure de CO stripping, en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Références

- [1] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles : Further insights into the particle size effects, *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 221–232. doi:10.1016/j.jelechem.2006.02.024.
- [2] F. Maillard, M. Eikerling, O. V Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation : The role of surface mobility, *Faraday Discuss.* 125 (2004) 357–377. doi:10.1039/b303911k.
- [3] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, et al., Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 385–393.
- [4] N. Job, M. Chatenet, S. Berthon-fabry, S. Hermans, Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells : Avoid chloride-based Pt salts !, *J. Power Sources.* 240 (2013) 294–305. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.188.

A.1.7 Voltammétrie cyclique sous gaz inerte

L'objectif de cette technique est essentiellement d'estimer la surface électrochimiquement active des nanoparticules de platine [1,2]. Cette technique est détaillée dans cette annexe dans le cas de l'utilisation en PEMFC. Le principe est le même dans le cas des mesures en montage en 3 électrodes en milieu acide. Les différences mineures sont détaillées à la fin de l'annexe.

En pile à combustible

Une purge préalable du compartiment cathodique par un gaz inerte (N_2 habituellement), jusqu'à stabilisation du potentiel à l'abandon jusqu'à environ 0,1 V est nécessaire, puis le débit est maintenu durant toute l'expérience. Au niveau anodique, un débit d'hydrogène est maintenu durant la purge et la mesure. Une variation linéaire en tension est par la suite réalisée généralement entre 0,05 et 1,2 V, à une vitesse d'environ 20 à 50 $mV.s^{-1}$ [2]. En mesurant la réponse en courant, un graphique I-U peut être tracé (Figure 1). Le pic d'oxydation (Figure 1, pic (a)) vers 0,8 V correspond à l'oxydation de la surface de platine par la formation de type $Pt - OH$ ou $Pt - O$ par exemple (Equation 1) [1,2]. Lors du retour, le pic de réduction (b) correspond à la réduction ou dissociation de ces mêmes liaisons $Pt - OH$ ou $Pt - O$ (Equation 2). Puis, en dessous de 0,3 V, la liaison $Pt - H$ se forme (c) à la surface des nanoparticules de platine (Equation 3), et la tension de la cellule est généralement diminuée jusqu'à une valeur proche de 0 V afin d'obtenir une adsorption complète du proton sur toute la surface de platine active. Le pic d'oxydation (d) correspond à la désorption du proton et se produit entre 0 V et 0,4 V (Equation 4). L'adsorption et la désorption du proton ne se produisant qu'à la surface des nanoparticules de platine, le nombre de liaisons $Pt - H$ désorbées est donc proportionnel à la surface de platine active. La charge du pic (d) en coulomb déterminée à partir de l'aire entre le pic (d) et une ligne de base généralement mesurée entre 0,45 et 0,6 V permet ainsi d'obtenir la surface de platine électrochimiquement active en utilisant correspondance de 210 $\mu C.cm^{-2}$ de platine [1,2]. Seules les particules en contact électrique avec le carbone support et également en contact ionique avec le Nafion[®] peuvent être détectées, d'où l'appellation surface électrochimiquement active.

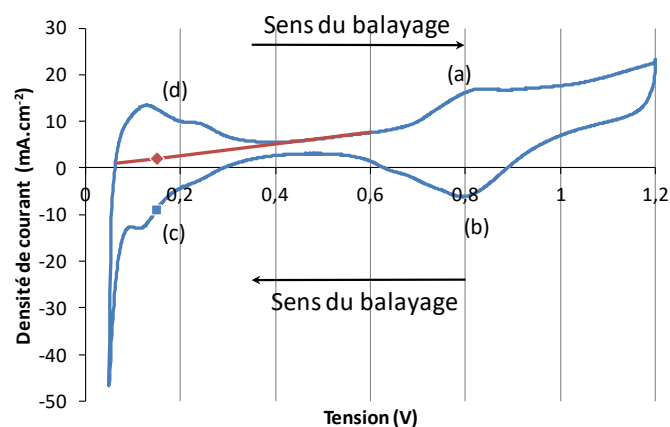


Figure 1 : Exemple de voltammétrie à 20 $mV.s^{-1}$ en mode H_2/N_2 pour un assemblage commercial (0,5 $mg.cm^{-2}$) de platine à chaque électrode et membrane en Nafion[®] NR 212. (a) Formation de la liaison

$Pt - O$, (b) dissociation de la liaison $Pt - O$, (c) adsorption du proton, (d) désorption du proton. (■) Courbe de voltammétrie cyclique, (◆) ligne de base calculée par régression linéaire entre 0,45 V et 0,6 V.



Cette technique permet également d'estimer la capacité de double couche du système. En effet, une PEMFC se comporte comme un condensateur électrochimique, car elle possède deux électrodes carbonées ayant une grande surface de contact avec l'électrolyte (le Nafion®). Ceci entraîne une accumulation de charges à la surface Nafion®/Carbone des électrodes lorsqu'une différence de potentiel est appliquée. Dans le cas d'une voltammétrie cyclique sous H_2/N_2 , seul le potentiel de l'électrode sous N_2 varie car la présence H_2 en concentration fixe et la présence de H_2O permet de fixer le potentiel de cette électrode, comme dans le cas d'une électrode de référence. En première approche, ce phénomène capacitif peut être modélisé par l'Equation 5. Dans le cas d'une voltammétrie cyclique, la variation de la tension au cours du temps est imposée par la vitesse de balayage en $mV.s^{-1}$. Lorsque la tension augmente, cette valeur est positive et constante, et elle est négative et constante lorsque que la tension diminue. L'Equation 5 peut être simplifiée dans le cas d'une voltammétrie cyclique par l'Equation 6. Entre 0,45 et 0,6 V, la différence entre les deux courbes correspond à deux fois le courant capacitif, car en théorie, aucune réaction électrochimique ne se produit dans cette zone. Cette zone est donc adaptée pour estimer la capacité de la pile à combustible.

$$I_{capa} = C \frac{dU}{dt} \quad (5)$$

Où I_{capa} est le courant capacitif en A, C la capacité du système en F, U la tension aux bornes du système en V et t le temps en s.

$$I_{capa} = C \cdot V_b \quad (5)$$

Où I_{capa} est le courant capacitif en A, C la capacité du système en F et V_b la vitesse de balayage en $V.s^{-1}$.

En montage à trois électrodes

Dans ce cas, le principe de la méthode est le même qu'en pile à combustible, et les courbes obtenues sont similaires. La purge de la cellule se fait par un flux d'argon durant 30 minutes. La seule différence se situe au niveau de l'électrolyte. En effet, en montage à trois électrodes, la conduction protonique se fait le milieu aqueux, contrairement au montage en pile où la conduction se fait par l'intermédiaire du Nafion. Les valeurs de surfaces actives mesurées sont généralement plus élevées en électrode à disque tournant qu'en pile car l'électrolyte liquide permet un contact avec un plus grand nombre de nanoparticules de platine que le Nafion. Un effet capacitif est également présent mais il se produit entre les ions de la solution et la surface de carbone de carbone

Références

- [1] J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, Techniques for PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis, in: PEM Fuel Cell Test. Diagnosis, 2013: pp. 81–119.
- [2] and H.W. Jinfeng Wu, Xiao-Zi Yuan, Cyclic Voltammetry, in: PEM Fuel Cell Diagnostic Tools, 2012: pp. 71–87.

A.1.8 Voltammétrie cyclique sous O₂

Une voltammétrie cyclique sous O₂ en électrode à disque tournant (EDT) permet de mesurer l'activité intrinsèque du catalyseur. Elle consiste à faire buller de l'O₂ dans l'électrolyte jusqu'à saturation de la solution (typiquement 20 min). Puis, tout en maintenant le bullage (et donc la saturation en O₂ de l'électrolyte), une voltammétrie cyclique est effectuée entre environ 0,2 et 1,05 V_{ERH}. La Figure 1 montre un exemple de voltammétrie cyclique pour un catalyseur commercial.

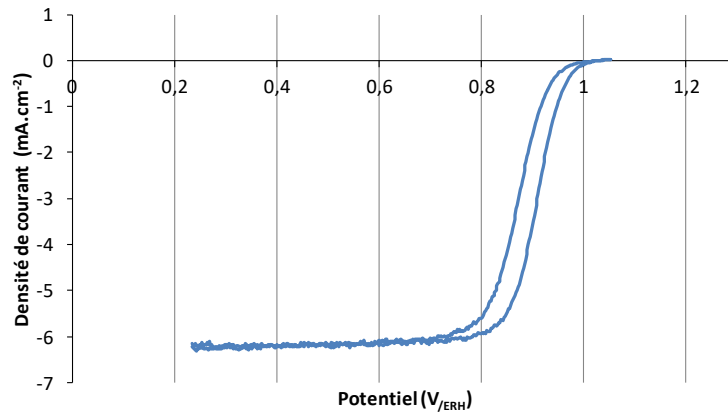


Figure 1 : Exemple de voltammétrie cyclique sous O₂ pour un catalyseur commercial Tanaka 37 %.

La partie à haut potentiel, où le courant est faible, est essentiellement contrôlée pour la surtension d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène. Cette surtension peut être modélisée par la relation de Tafel (Equation 1) [1] :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_{act}\right) \quad (1)$$

où i_0 est la densité de courant d'échange (A.cm⁻²), α le coefficient de transfert (sans unité), z le nombre d'électrons échangé (sans unité), F la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (K), et η_{act} la surtension d'activation (V).

A bas potentiel, la totalité de l'oxygène atteignant la surface de l'électrode est consommée, ce qui résulte en un courant limite. Ce courant limite dépend de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant (Equation 2) [2] :

$$i_l = 0.62nFS D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_o^* \quad (2)$$

où i_l est le courant limite (A), n le nombre d'électrons échangés (sans dimensions), F la constante de faraday (96500 C.mol⁻¹), S l'aire géométrique de l'électrode (cm²), D_o le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte (cm².s⁻¹), ω la vitesse angulaire (rad.s⁻¹), ν la viscosité cinématique de l'électrolyte (cm².s⁻¹) et C_o^* la concentration de l'oxygène dans la solution (mol.cm⁻³).

Références

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Kinetics of Electrode Reactions, in: *Electrochem. METHODS*, 2001: pp. 87–137.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, METHODS INVOLVING FORCED CONVECTION—HYDRODYNAMIC METHODS, in: *Electrochem. METHODS Fundam. Appl.*, 2001: pp. 331–368.

A.1.9 Courant de diffusion-convection en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'EDT

Lors des mesures électrochimiques sous oxygène en électrode à disque tournant (EDT), le courant limite de diffusion-convection est en théorie proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'EDT, d'après l'Equation de Levich [1]:

$$i_l = 0,62nFSD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_o^* \quad (1)$$

où i_l est le courant limite (A), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (94485 C.mol⁻¹), S l'aire géométrique (cm²), D_o le coefficient de diffusion de l'oxygène (cm².s⁻¹), ω la vitesse angulaire (rad.s⁻¹), ν la viscosité cinématique de l'électrolyte (cm².s⁻¹) et C_o^* la concentration en oxygène dans la solution (mol.cm⁻³).

Pour les trois types de couches catalytiques caractérisées dans les sections 1.3.2 et 1.3.3 (Tanaka à 37,3 µg_{pt}.cm⁻², Tanaka à 373 µg_{pt}.cm⁻² et Pt/X85 à 373 µg_{pt}.cm⁻²), le courant limite de diffusion-convection a été mesuré pour les quatre vitesses de rotations de l'électrode étudiées (400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm et 2500 rpm) afin de vérifier le dispositif expérimental et de confirmer qu'une quantité très élevée de platine (373 µg_{pt}.cm⁻²), n'a pas d'effet sur ce palier. Dans le cas de la couche avec une quantité de platine de 37,3 µg_{pt}.cm⁻², le courant de diffusion-convection a directement été lu sur la courbe (Figure 1.32a chapitre 1) à un potentiel de 0,35 V_{ERH}. Dans le cas des couches avec une quantité de platine de 373 µg_{pt}.cm⁻², le courant de diffusion-convection n'est pas égal entre l'aller et le retour (Figure 1.32b et Figure 1.37 chapitre 1) car la capacité de double couche est très élevée. La valeur sélectionnée correspond à la moyenne des valeurs entre les courbes « aller » et « retour » à 0,35 V_{ERH}.

La Figure 1 montre que le courant limite de diffusion-convection est effectivement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode pour les trois types de couches catalytiques.

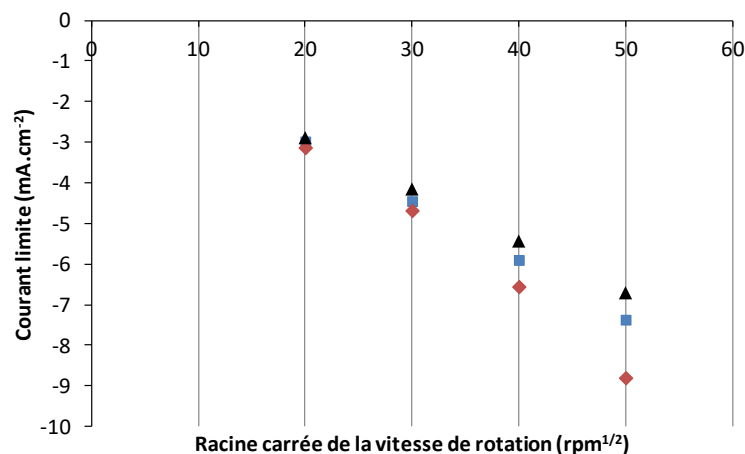


Figure 1 : Palier de diffusion convection mesuré à $0,35 V_{/ERH}$ lors des voltammétries sont oxygène en EDT : (■) Tanaka à $37,3 \mu\text{g}_{\text{pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$, (◆) Tanaka à $373 \mu\text{g}_{\text{pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$, et (▲) Pt/X85 à $373 \mu\text{g}_{\text{pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A.1.10 Profilométrie sur électrode à disque tournant

Protocole de mesure

Les dépôts de couches catalytiques sur le carbone vitreux de l'électrode à disque tournant (EDT) de 5 mm de diamètre ont été réalisés en suivant la méthode décrite dans le chapitre 1, section 1.3.2.1. Cette méthode consiste à déposer une goutte de 10 μl d'encre à base de catalyseur et de Nafion[®] sur l'électrode en rotation en position verticale, puis à sécher l'encre par un flux d'air chaud. Des mesures de profilométrie ont été réalisées sur des dépôts identiques aux dépôts réalisés dans ce chapitre afin d'estimer la reproductibilité, l'homogénéité et l'épaisseur des différents dépôts.

Le protocole de mesure par profilométrie de ces couches est très semblable aux mesures réalisées sur Kapton[®] dans le chapitre 2, section 2.2.1, bien que la distance de mesure soit seulement de 3,8 mm dans ce cas. Afin de mesurer l'épaisseur des couches déposées sur le carbone vitreux, une partie de la couche doit être enlevée à l'aide d'un cure-dents sur les bords du dépôt. Les zones où le dépôt a été retiré forment un carré afin de permettre deux mesures de profilométrie à 90° comme schématisé à la Figure 1.

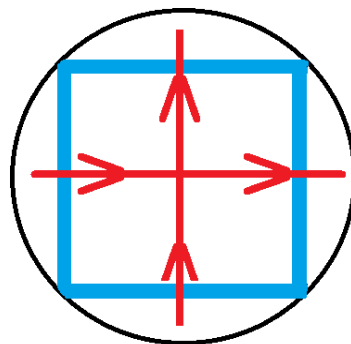


Figure 1 : Schéma de la préparation, pour la profilométrie, du dépôt réalisé sur l'EDT. (—) EDT en carbone vitreux de 5 mm de diamètre, (—) zone où la couche a été retirée, (—) trajets pour la profilométrie.

Profilométrie du support (carbone vitreux seul)

Des mesures ont été réalisées sur carbone vitreux après polissage avec de la pâte diamantée Mecaprex[®] à 1 μm afin de mesurer son état de surface. La Figure 2 montre que le carbone vitreux forme un dôme de quelques microns de hauteur. Ceci provient probablement des étapes de polissage successives. Cependant, cette valeur reste relativement faible en comparaison avec la distance parcourue (3,8 mm). La rugosité de la surface est, quant à elle, est très faible en comparaison de la forme du dôme ou de l'épaisseur des dépôts. Par ailleurs, d'autres mesures de profilométrie ont été réalisées après plusieurs dépôts et nettoyages, sans polissage, et les résultats montrent que ni la forme du dôme, ni la rugosité ne varient de manière significative par rapport à l'épaisseur des dépôts. Un polissage systématique de l'électrode n'est donc peut-être pas nécessaire lors de dépôts de couches catalytiques d'environ 1 μm .

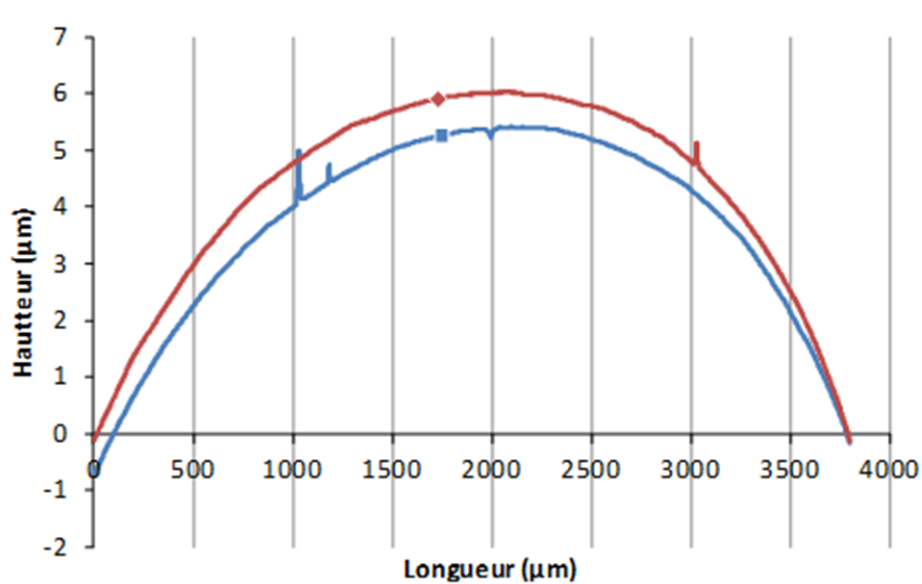


Figure 2 : Profilométrie sur carbone vitreux après polissage avec une pâte diamantée à 1 µm. (■) Première mesure, (◆) deuxième mesure à 90° de la première mesure.

Épaisseur d'une couche à base de catalyseur commercial Tanaka 37 % chargée à 37,3 µg_{pt}.cm⁻²

Le chargement en platine de 37,3 µg_{pt}.cm⁻² correspond à des valeurs relativement élevées mais acceptables pour des mesures de d'activité de catalyseurs [1]. La Figure 3 montre que l'épaisseur moyenne varie fortement et que le dépôt est très rugueux, les zones parfaitement lisses correspondent aux zones où la couche catalytique a été enlevée. La mesure d'une épaisseur moyenne ne serait pas très significative car les mesures de profilométrie sont fortement biaisées lorsque le dépôt est rugueux, comme expliqué dans le chapitre 2, section 2.2.3. De plus, la correction de la mesure vis-à-vis de la forme du support ne peut pas être effectuée efficacement dans ce cas-ci. La surface de l'électrode est par contre totalement recouverte par une couche catalytique. Ces résultats confirment les inspections visuelles qui montrent des « plaques » sur l'électrode qui semblent plus épaisses que le reste de la surface, comme montré à la Figure 3b vers 400 µm et 2800 µm de distance parcourue. Cette expérience a été réalisée sur un deuxième échantillon et les conclusions sont identiques.

La méthode de dépôt utilisée [2] est relativement classique lors de mesures en électrode à disque tournant, mais ne permet pas d'obtenir des dépôts très homogènes. L'homogénéité n'est cependant peut-être pas déterminante tant que l'épaisseur des dépôts reste faible, car une épaisseur faible permet que les limitations diffusionnelles soient négligeables aux potentiels où les mesures cinétiques sont réalisées (0,90 ou 0,95 V_{/ERH}).

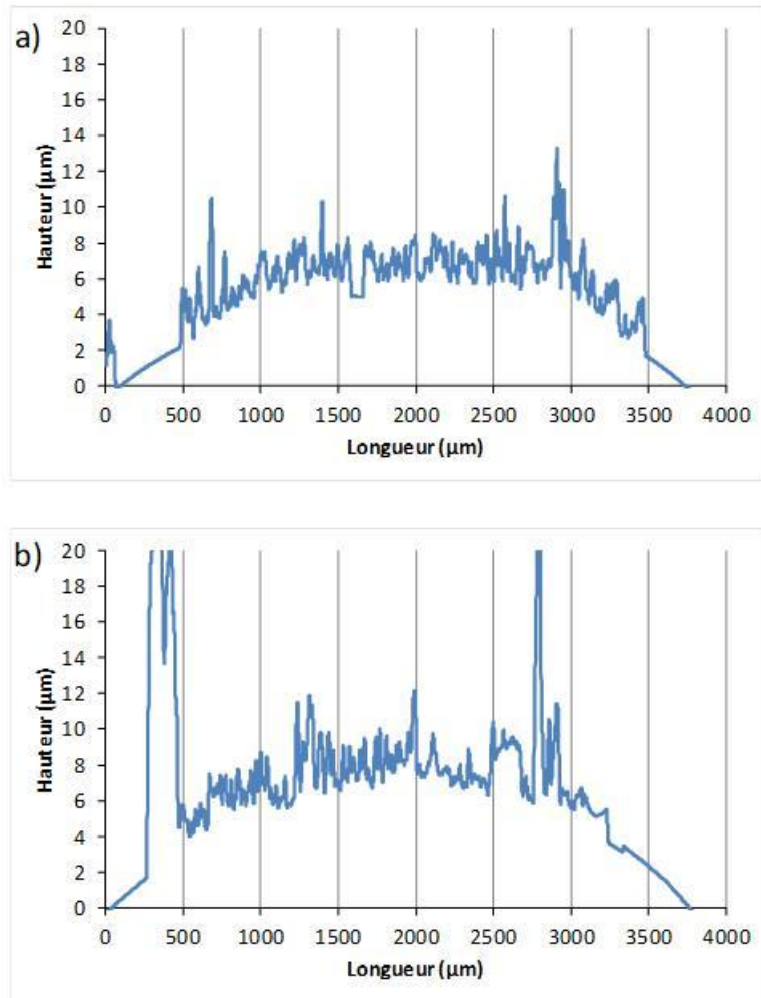


Figure 3 : Profilométrie d'une couche à base de catalyseur commercial Tanaka 37 % sur EDT (couche chargée à $37,3 \mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$). (a) Première mesure, (b) mesure perpendiculaire à la première mesure.

Épaisseur de couche à base de catalyseur commercial Tanaka 37 % chargée à $373 \mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$

La Figure 4 montre les mesures de profilométrie pour des couches d'un catalyseur commercial mais préparée avec des chargements très élevés. Les résultats montrent que la rugosité est importante. On décèle la présence de craquelures dans la couche, mais la surface de l'électrode est complètement recouverte. L'épaisseur moyenne mesurée est d'environ $30 \mu\text{m}$. Cependant, en cas de rugosité élevée, cette valeur est grandement surestimée (de 30 % dans le cas des xérogels de carbone et déposés par spray chapitre 2, section 2.2.3). En utilisant ce même chiffre de 30 %, une valeur d'environ $20 \mu\text{m}$ est obtenue, cette valeur étant juste un ordre de grandeur.

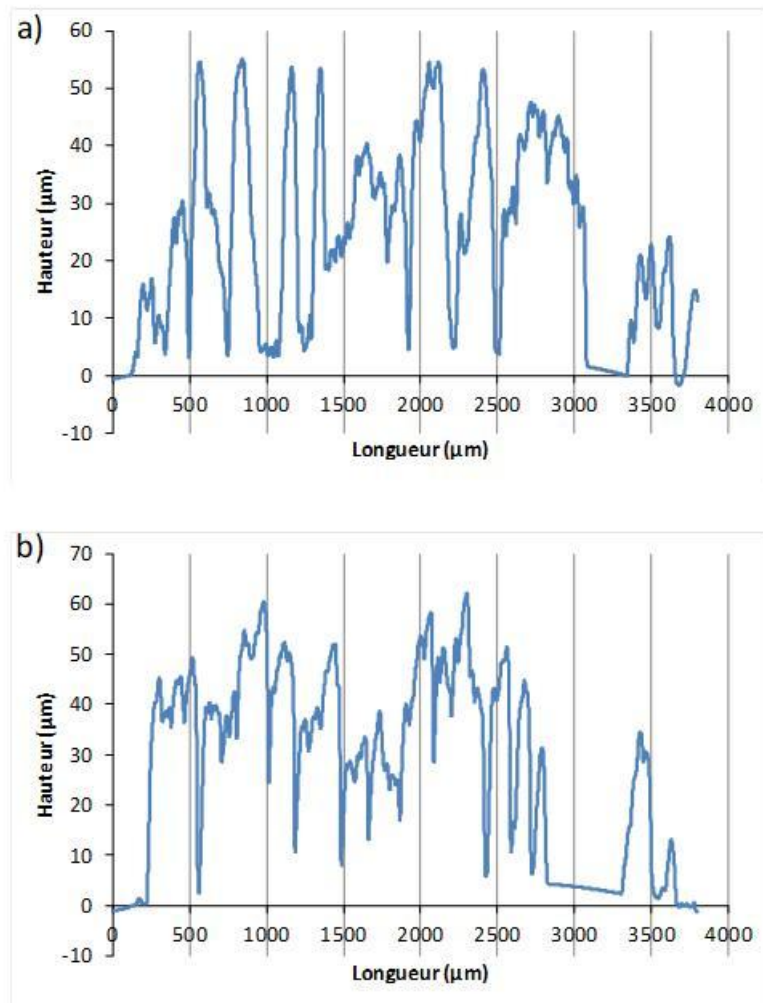


Figure 4 : Profilométrie d'une couche à base de catalyseur commercial Tanaka 37 % sur EDT (couche chargée à $373 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$). (a) Première mesure, (b) mesure perpendiculaire à la première mesure.

Épaisseur de couche à base de xérogel de carbone 34 %

La couche à base de xérogel de carbone (Figure 5) est plus homogène que celle à base de catalyseur commercial avec le même chargement en platine (Figure 4). L'épaisseur moyenne mesurée est d'environ $25 \mu\text{m}$ d'après la Figure 5 mais est surestimée à cause de la rugosité. Des mesures de microscopie 3D sur des couches réalisées à partir du même xérogel de carbone et du même type d'encre (chapitre 2, section 2.2.3) ont montré une surestimation d'environ 30 % de l'épaisseur. En utilisant ce même chiffre, l'épaisseur réelle serait d'environ $17,5 \mu\text{m}$, valeur très proche de l'épaisseur prévue de $15 \mu\text{m}$ pour ce dépôt (Chapitre 1, section 1.3.3).

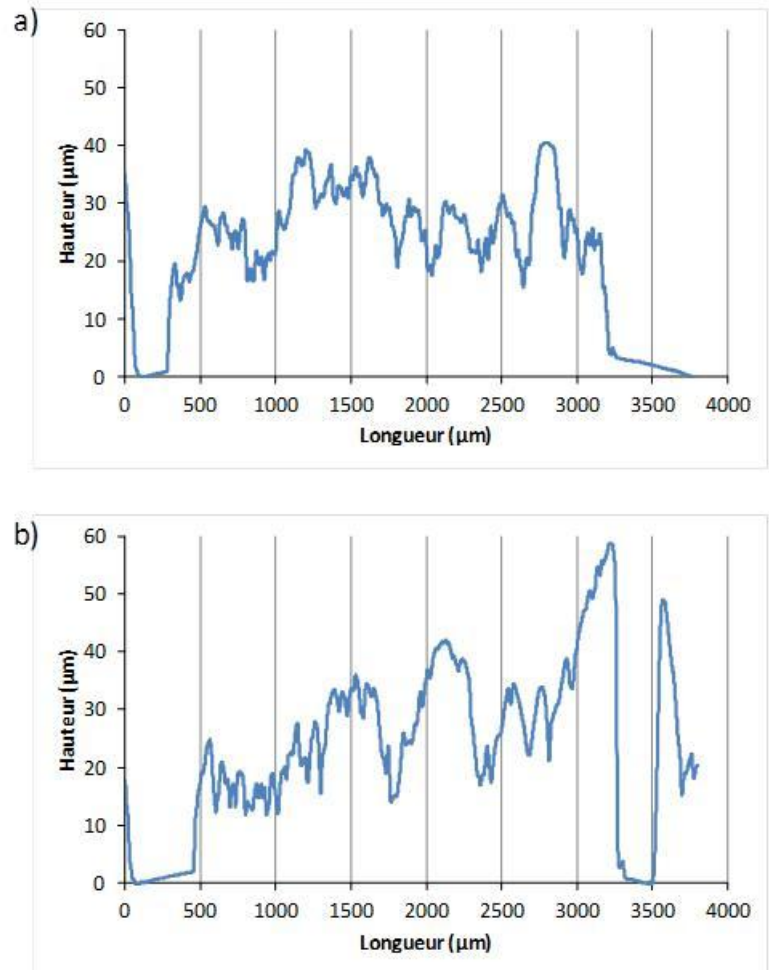


Figure 5 : Profilométrie d'une couche à base de xérogel de carbone 34 % sur EDT (couche chargée à $373 \mu\text{g}_{\text{pt}}.\text{cm}^{-2}$). (a) Première mesure, (b) mesure perpendiculaire à la première mesure.

A.1.11 Calcul de coefficient de diffusion effectif dans un milieu à deux niveaux de porosité

Dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion effectif D_{eff} dépend de la fraction de vide du milieu et de la tortuosité de celui-ci (Equation 1) :

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (1)$$

où ε est la fraction de vide de le milieu poreux (sans dimensions), τ sa tortuosité (sans dimensions) et D le coefficient de diffusion dans le milieu considéré $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Cependant, la tortuosité du milieu poreux n'est souvent pas connue et est souvent approximée par l'inverse de la fraction de vide du milieu [1] :

$$D_{eff} = \varepsilon^2 D \quad (2)$$

Cette hypothèse permet uniquement de donner un ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif.

Les limites de Hashin-Shtrikman permettent de connaitre les bornes d'une conductivité d'un matériau isotrope diphasique (Equation 3 et 4) [2].

Si $\sigma_1 < \sigma_2$:

$$\sigma_L = \phi_1 \sigma_1 + \phi_2 \sigma_2 - \frac{\phi_1 \phi_2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2}{\phi_1 \sigma_2 + \phi_2 \sigma_1 + (d - 1) \sigma_1} \quad (3)$$

$$\sigma_U = \phi_1 \sigma_1 + \phi_2 \sigma_2 - \frac{\phi_1 \phi_2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2}{\phi_1 \sigma_2 + \phi_2 \sigma_1 + (d - 1) \sigma_2} \quad (4)$$

où σ_L est la borne basse de conductivité, σ_U est la borne haute de conductivité, σ_1 est la conductivité dans la phase ϕ_1 , σ_2 est la conductivité dans la phase ϕ_2 et d est la dimension de la conductivité considérée (3 dans le cas d'un coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, dans un milieu à 3 dimensions).

Dans le cas d'un carbone poreux isotrope comportant un seul niveau de porosité, la phase « carbone » ϕ_1 peut être considérée comme étant caractérisée par un coefficient de diffusion nul et la phase « pores » ϕ_2 comme présentant un coefficient de diffusion D (coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau dans le cas qui nous occupe). D'après les limites de Hashin-Shtrikman (Equations 3 et 4), le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans le milieu poreux est compris entre :

$$D_L = 0 \quad (5)$$

$$D_U = D \frac{2\phi_2}{\phi_1 + 2} \quad (6)$$

où D_L et D_U sont respectivement les bornes basses et hautes du coefficient de diffusion effectif dans le matériau. La limite basse correspond à des pores non connectés entre eux. Des calculs, non détaillés ici, montrent que la borne haute donne des valeurs plus élevées que l'Equation 2, quelle que soit la valeur de ϕ_2 .

Ces résultats montrent que le coefficient de diffusion effectif peut dépendre fortement de l'organisation même des pores pour deux matériaux ayant la même fraction de vide. Cependant, dans les différents exemples montrés dans [2], les valeurs expérimentales sont généralement plus proches de la borne haute de Hashin-Shtrikman.

Cas d'une particule de xérogel de carbone (section 2.3.2)

Une particule de xérogel de carbone peut être considérée comme composée de nodules microporeux connectés les uns aux autres, avec un volume méso/macroporeux correspondant aux vides entre les nodules connectés [1]. Au niveau des nodules, le coefficient de diffusion est généralement calculé en utilisant l'Equation 2. En considérant les données présentées à la section 2.3.3 (Tableau 1), l'Equation 2 mène à un coefficient de diffusion effectif de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les bornes de Hashin-Shtrikman peuvent également être appliquées aux nodules, ce qui conduit à $D_{U\mu} = 5,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{L\mu} = 0 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En prenant une valeur de coefficient de diffusion dans les nodules microporeux de $2,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ calculée par l'Equation 2, une valeur de coefficient de diffusion effectif dans la particule peut ensuite être calculée en considérant une phase de carbone microporeux (de $2,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et une phase constituée des mésopores, où un coefficient de diffusion de $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ peut être considéré (Tableau 1). D'après les données du Tableau 1 et les limites de Hashin-Shtrikman, des valeurs de $D_{Uparticule}$ de $1,04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $D_{Lparticule}$ de $0,67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sont obtenues.

Cependant, des écarts plus grands entre $D_{Uparticule}$ et $D_{Lparticule}$ peuvent être calculés, en prenant les valeurs extrêmes des coefficients de diffusion pour les nodules ($D_{U\mu}$ et $D_{L\mu}$).

Dans la section 2.3.3, l'Equation 2 a directement été utilisée sur la particule en ajoutant les volumes microporeux et mésoporeux sans distinguer les deux niveaux de porosité. Cette hypothèse donne une valeur de coefficient de diffusion effectif de $0,97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur comprise entre les bornes $D_{Uparticule}$ et $D_{Lparticule}$. Cette hypothèse semble donc *a priori* cohérente. Elle permet également d'utiliser la même équation (Equation 2), pour la particule de xérogel de carbone (partie 2.3.3) et la couche catalytique à base de catalyseur commercial (2.3.2).

Tableau 1 : Données sur la particule de xérogel de carbone de la section 2.3.3 et du coefficient de diffusion de l'O₂ dans l'eau nécessaires aux calculs de coefficient de diffusion effectif.

Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,26
--	------

Volume mésoporeux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,8
Masse volumique vraie du carbone ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,0
D O ₂ dans l'eau à 20°C ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,1 \cdot 10^{-5}$

Références

- [1] N. Job, B. Heinrichs, S. Lambert, J.-P. Pirard, Carbon Xerogels as Catalyst Supports: Study of Mass Transfer, AIChE J. 52 (2006) 2663–2676.
- [2] T. Salvatore, Random Heterogeneous Materials, 2005.

A.2.1 Annexe Spray robotisé

Introduction

Dans le cadre du dépôt de couches catalytiques pour PEMFC, la conception et le montage d'un spray robotisé a été décidé au laboratoire il y a plusieurs années. En effet, les électrodes de piles étaient auparavant réalisées en utilisant un spray manuel (type aérographe), ou par dépôt d'une encre très visqueuse au pinceau sur des GDLs. Ces techniques rendaient évidemment impossible le contrôle des dépôts, tant en termes de masse de catalyseur déposée qu'au niveau de leur homogénéité. L'utilisation d'un spray robotisé est un atout important pour réaliser ce type de dépôt. Cette méthode permet de contrôler un grand nombre de variables, et le fonctionnement « robotisé » permet une très bonne reproductibilité des expériences quel que soit l'opérateur. Le champ d'application d'un spray robotisé dans notre laboratoire va au-delà des PEMFC : ce robot a par exemple été utilisé de manière très intensive pour le dépôt de matériaux de cathodes pour batteries Li-ion. De manière générale, l'objectif était de réaliser une installation de spray la plus versatile possible, qui permettrait le dépôt d'un grand nombre de couches de nature, taille et épaisseurs variables, sur différents substrats, et ce pour des domaines d'application aussi larges que possible. Par ailleurs, l'installation se devait d'être évolutive afin de pouvoir l'adapter aux besoins des projets futurs.

Dans un premier temps, la conception et le montage du robot spray ont été essentiellement réalisés par M. Patrick Kreit et M. Jean-Pol Dechamps dans le cadre d'un projet « Crédit Classiques ULg », juste antérieur au début de cette thèse. Dans un deuxième temps, la mise au point et l'optimisation des dépôts ont été réalisées par M. Carlos Páez (pour les électrodes de batteries, dans le cadre du projet PHOSPHAGEL), ainsi que dans le cadre de cette thèse (pour la réalisation de couches catalytiques pour PEMFC).

Cahier des charges

La construction est basée sur un bâti rigide en aluminium ; ce bâti doit être capable de soutenir le dispositif de spray robotisé tout en étant résistant à la corrosion. En partie supérieure, un système mécanique doit permettre le déplacement de la tête du spray sur un plan horizontal selon deux axes perpendiculaires X et Y (Figure 1). Le système de déplacement doit également permettre un mouvement vertical selon Z (Figure 1) afin d'ajuster la hauteur de la tête du spray. En partie inférieure, un plateau tournant doit permettre la rotation du substrat à $\pm 180^\circ$ sur le plan XY ; *in fine*, le substrat peut donc subir une rotation de 360° . Ce plateau doit également être chauffant avec une température ajustable jusqu'à 90°C car le Nafion® fond au delà de cette température.

Toutes les pièces et moteurs doivent être constituées de matériaux inoxydables ou protégées d'éventuelles projections de liquide provenant du spray. Un second plateau en acier inoxydable intégrant un système de contrôle de température doit surmonter le plateau de rotation. Les deux plateaux doivent être séparés par des entretoises afin de limiter les transferts de chaleur. Sous les deux plateaux, un bac récolteur doit permettre l'évacuation d'éventuelles fuites de liquide provenant du spray.

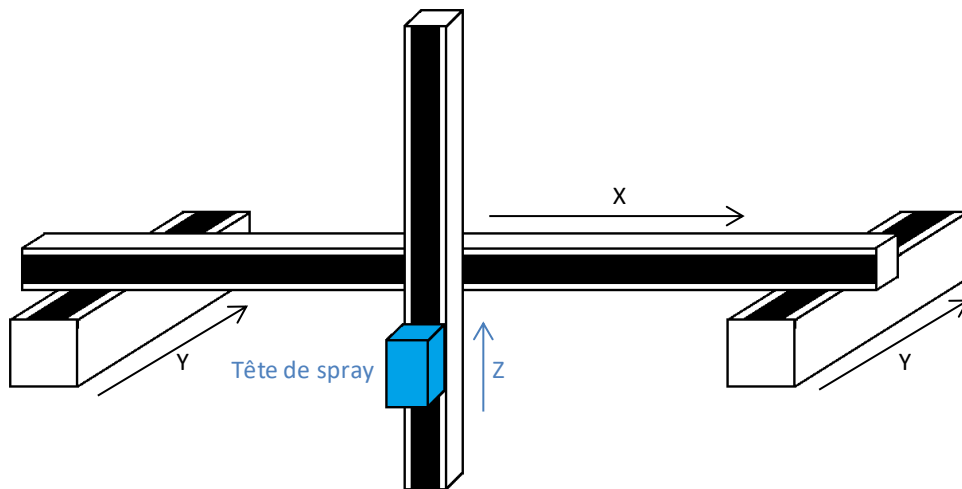


Figure 1 : Schéma des axes du robot spray.

Les caractéristiques de déplacements et rotations demandées sont les suivantes :

Axe Z :

- Le mouvement Z doit déplacer la tête du spray.
- Amplitude : 100-150 mm
- Précision des positions : 1 mm
- Vitesse : $0,01 \text{ m.s}^{-1}$
- Masse déplacée : 2 kg

Axe X :

- Le mouvement X doit déplacer le chariot renfermant le mouvement selon Z.
- Amplitude : 400 mm
- Précision des positions : 0,1 mm
- Vitesse : de $0,01$ à $0,3 \text{ m.s}^{-1}$
- Masse déplacée : 2 kg + masse chariot Z

Axe Y :

- Le mouvement Y doit déplacer le chariot renfermant le mouvement selon X.
- Amplitude : 400 mm
- Précision des positions : 0,1 mm
- Vitesse : de $0,01$ à $0,3 \text{ m.s}^{-1}$
- Masse déplacée 2 kg + masse chariot Z + masse chariot X

Rotation sur le plan XY :

- Diamètre du plateau : 300 mm
- Angle de rotation : de 0 à 180°
- Précision des positions : 1°
- Masse supportée : 10 kg

Les caractéristiques nécessaires de la buse du spray et du système d'alimentation en liquide sont les suivantes afin de permettre une polyvalence suffisante :

Caractéristiques de la buse :

- Grande variété de fluides (dont des solutions aqueuses et alcooliques)
- Adaptée pour quelques centimètres carrés jusqu'à un format A4
- Volume d'encre à déposer de quelques mL à quelques dizaines de mL
- Débit de fluide ajustable
- Débit d'air ajustable
- Possibilité de « start/stop » des flux

Pilotage des variables :

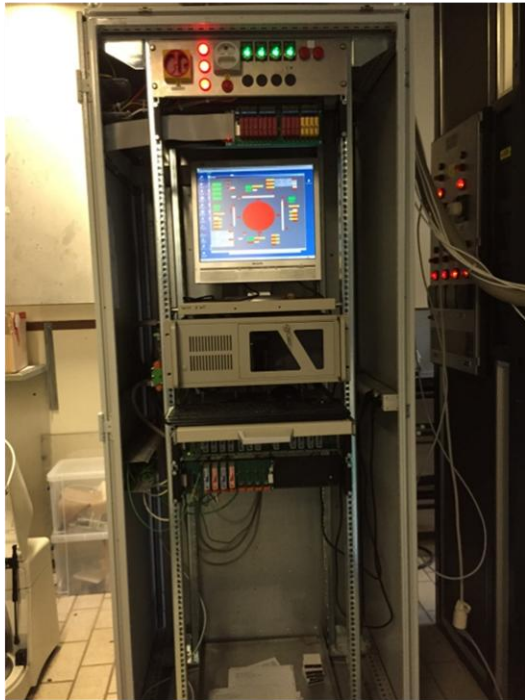
- Pilotées par ordinateur
- Variables à piloter : déplacements, température, ouverture et débit d'air dans la buse
- Interface permettant le contrôle de chaque variable individuellement
- Possibilité de programmer des séquences

Description de l'installation

Composition globale de l'installation

L'installation de spray est divisée en deux parties distinctes. L'armoire de commande (Figure 2a) comprend toutes les parties acquisitions, commandes et alimentations électriques. La partie robot spray (Figure 2b) comprend uniquement les parties mécaniques : châssis, axes robotisés, plateau chauffant, électrovannes et capteurs.

a)



b)



Figure 2 : (a) Photo de de l'armoire de commande, (b) photo du robot spray.

Systeme de déplacement

Comme indiqué dans le cahier des charges, l'axe Y (Figure 3) comprend le chariot de déplacement selon X, qui lui-même comprend le chariot de déplacement selon Z, qui lui-même comprend la buse du spray. Les déplacements selon X et Y sont assurés par des moteurs pas à pas 103H7126 (SANMOTION) associés à des unités linéaires à courroie crantée TEA5050 (R&K). Le mouvement selon l'axe Z est assuré par un moteur pas à pas 103H6704 (SANMOTION) associé à une unité linéaire avec vis trapézoïdale TCA5050I (R&K). La rotation dans le plan XY en partie inférieure est assurée par un moteur pas à pas 103H7126 (SANMOTION) associé à une table rotative SP-B4818TS (VELMEX). Chacun des moteurs est associé à des détecteurs de fin de course permettant également d'initialiser la position de départ du robot.

Les caractéristiques des déplacements ont été vérifiées expérimentalement :

Axe X et Y :

- Amplitude : 350 mm
- Précision des positions : < 1 mm (probablement plus précis)
- Vitesse : de 0,001 à 0,6 m.s⁻¹
- Accélérations : de 0,01 à 6 m.s⁻²

Axe Z :

- Amplitude : 55 mm
- Précision des positions : < 1 mm (probablement plus précis)
- Vitesse : de 0 à 0,095 m.s⁻¹
- Masse déplacée : 2 kg

Rotation sur le plan XY :

- Caractéristiques non vérifiées car le plateau n'est pas utilisé régulièrement
- Angle de rotation : de 0 à 180°

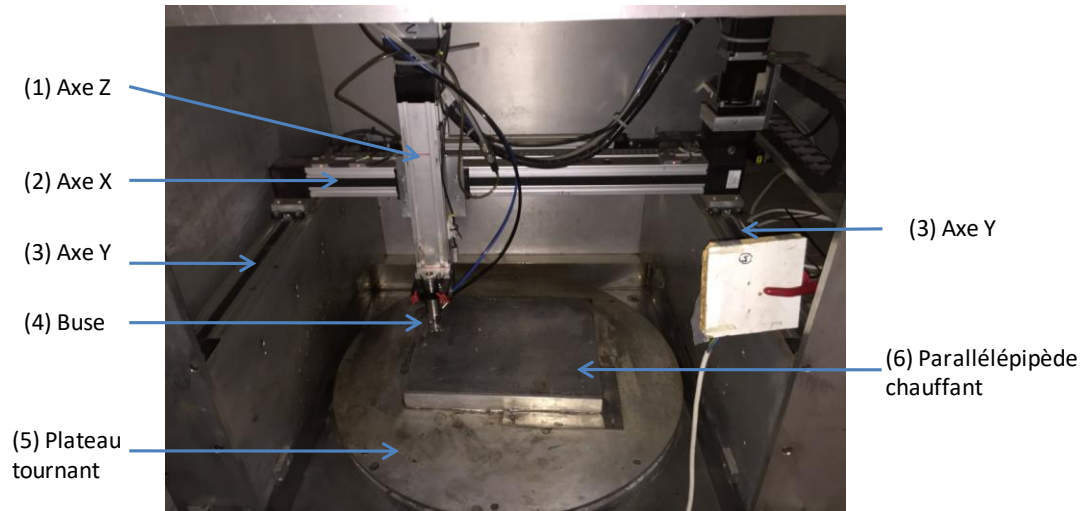


Figure 3 : Photo et description de l'intérieur du robot spray.

Description de la buse et de son alimentation

La buse sélectionnée pour les dépôts (Figure 4a) est une buse EFD-781 de la société Nordson avec un embout de buse 7856-28SS. Les parties de la buse en contact avec l'encre à déposer étant en acier inoxydable ou en Viton® (joints), les compositions des encres susceptibles d'être utilisées sont donc très variées. Le fonctionnement de la buse est basé sur une alimentation par trois flux présentés à la Figure 4a et détaillés ci-dessous.

Tout d'abord, le flux de liquide à déposer peut être contrôlé en imposant une pression constante de quelques bars, comme conseillé par le constructeur. Le flux est ainsi proportionnel à la pression appliquée. Afin d'obtenir une pression constante, celle-ci est contrôlée par une bouteille B50 d'azote N27 (peu coûteuse) associée à un manomètre fixé sur 1,2 bar, et l'ouverture est contrôlée par une électrovanne. Cependant, ce type de contrôle ne permet pas d'ajuster directement le débit car ce dernier dépend également de la viscosité de l'encre et du taux d'ouverture de la tête de la buse. Dans le cadre de cette thèse, le flux a été contrôlé par un pousse-seringue imposant un débit de $0,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Afin d'éviter la décantation de l'encre dans la seringue de 60 mL, une agitation magnétique a été associée au pousse-seringue.

L'ouverture de la buse est contrôlée par une pointe (Figure 4 (7)), qui peut être en position ouverte ou fermée. En position fermée, le flux du liquide est complètement bloqué. La position ouverte est réglable : le taux d'ouverture est modifiable par l'intermédiaire d'une molette (Figure 4 (1)). La position ouverte est actionnée de manière pneumatique avec une électrovanne à une pression supérieure à 4,8 bar relatif.

L'atomisation du liquide est contrôlée par un flux de gaz sortant à proximité du flux de liquide (Figure (3) et (5)). Ce flux de gaz est contrôlé par un régulateur de pression Intensité/Pression (IP) entre 0,4

et 2,1 bar relatif, asservi par l'ordinateur de pilotage. A une pression de 0,4 bar relatif, ce flux de gaz correspond à environ 12 L.min⁻¹. Ce flux de gaz provenait au départ du réseau d'air comprimé du laboratoire, par la suite, une bouteille d'azote ALPHAGAZ 1 y a été connectée afin de s'assurer de la qualité du gaz utilisé et d'éviter la présence éventuelle d'impuretés provenant du compresseur.

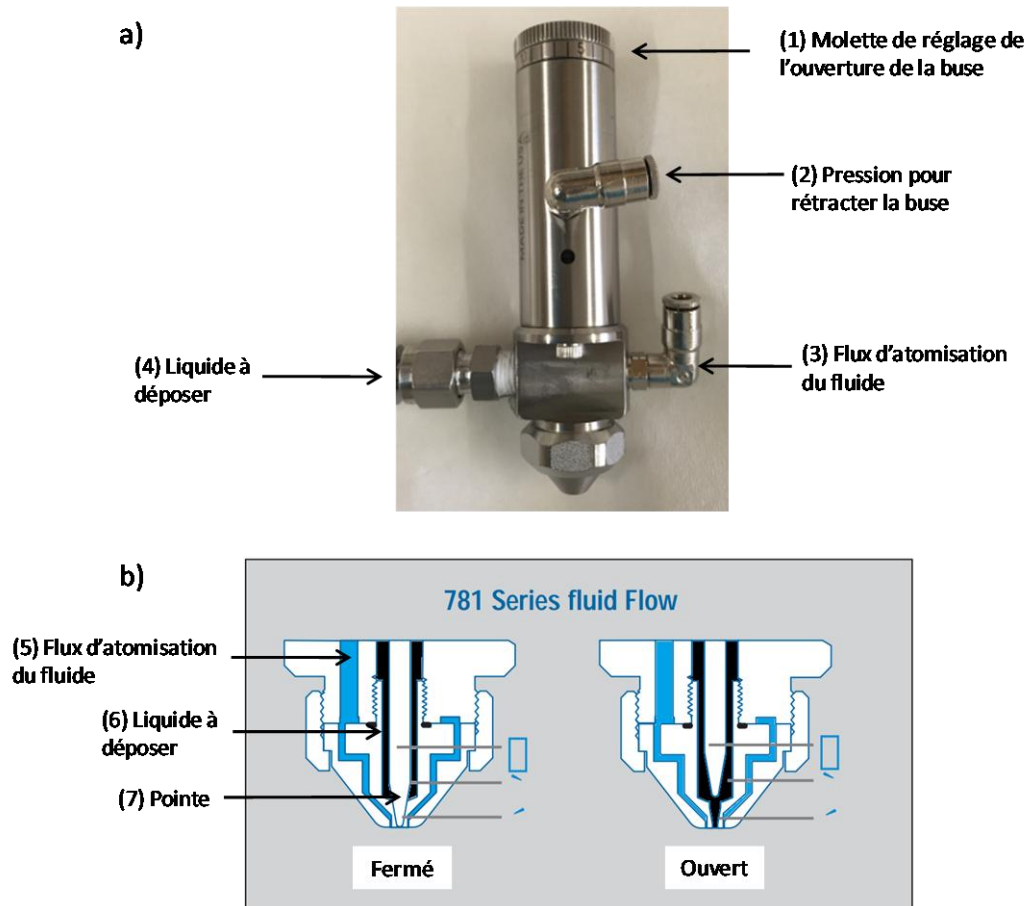


Figure 4 : (a) Photo de la buse EFD-781 avec un embout de buse 7856-28SS, (b) Schéma du constructeur de la tête de la buse : le flux d'air d'atomisation du liquide est représenté en bleu, le fluide à déposer en noir.

Contrôle de la température

Le chauffage du substrat est assuré par un disque chauffant alimenté en 48 V alternatif (Figure 3 (6)). Deux thermocouples (nommés dans l'installation TKPL2 et TKPL3) ont été placés en contact avec le disque chauffant permettant ainsi d'en mesurer la température. Un troisième thermocouple (TKPL1) a été placé à une distance un peu plus importante du disque chauffant (probablement en contact avec le parallépipède en aluminium) et permet la mesure de la température de celui-ci. Le contrôle de la température est ensuite assuré par un contrôle PID avec une boucle maître utilisant le thermocouple TKPL 1 et une boucle esclave associée au thermocouple TKPL 2. La consigne de température peut être fixée entre la température ambiante et 120°C. A cause des dissipations de chaleur, la température mesurée expérimentalement est inférieure à celle de la consigne. Pour une consigne de 120°C, la température mesurée expérimentalement atteint 91°C au niveau de la surface du parallépipède en aluminium, et la durée de montée en température est de 3 h pour atteindre une température stable.

Plaque aspirante

Une plaque aspirante (Figure 5) a été ajoutée à l'installation afin d'assurer l'adhérence du substrat. Elle fonctionne par l'intermédiaire de trous espacés de 2,5 cm et reliés à une pompe à vide. Un tissu en fibres verre enrobées de PTFE, posée sur la table percée, permet ensuite d'homogénéiser l'aspiration sur toute la surface du substrat.

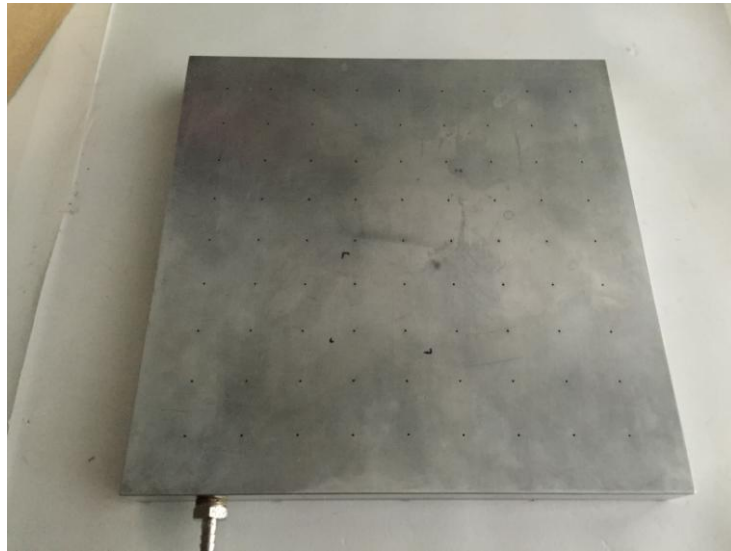


Figure 5 : Photo de la plaque aspirante.

Armoire de commande et alimentations électriques

L'armoire de commande (Figure 6), comprend principalement l'ordinateur de contrôle, les transformateurs de tension, les cartes et les modules permettant l'acquisition des données et l'envoi des ordres pour les vannes, le disque chauffant et les moteurs.

L'alimentation générale en courant électrique 220 V triphasé de l'installation est protégée par un disjoncteur, nommé TH1 (Figure 7 (2)). L'alimentation est ensuite subdivisée en sept lignes de courant, chacune étant protégée par un disjoncteur (Figure 7 (2)).

- La ligne du disjoncteur TH2 alimente les voyants de la face avant de l'installation, ce qui permet de connaître l'état de l'alimentation électrique de l'installation (Figure 6 (1)).
- La ligne du disjoncteur TH3 alimente le transformateur ± 15 V DC 3A (non utilisé) (Figure 7 (4)) et le transformateur 5 V DC 10 A (Figure 7 (5)) servant à l'alimentation des cartes supports des modules de commande et d'acquisition (Figure 6 (2), (3) et (4)).
- La ligne du disjoncteur TH4 alimente le transformateur ± 24 V AC 20 A (Figure 7 (14)). La tension alternative totale (48 V) est ensuite transformée en tension continue de 37 V par l'intermédiaire d'un pont redresseur (Figure 7 (8)) et de capacités (Figure 7 (9)). La ligne de courant est ensuite subdivisée en quatre alimentations continues de 37 V, contrôlées par des relais statiques (Figure 7 (10)), et correspondant à chacun des quatre moteurs. Le fusible F3 (Figure 7 (3)) protège cette ligne entre les capacités et les relais statiques.
- La ligne du disjoncteur TH5 alimente le transformateur 24 V DC 13 A (Figure 7 (13)). Cette ligne est subdivisée en deux lignes protégées chacune par un fusible (Figure 7 (3)). Celle correspondant au fusible F2 permet l'alimentation des électrovannes et celle correspondant

au fusible F1 correspond à l'alimentation des détecteurs de fin de course et des modules moteurs (Figure 9).

- La ligne du disjoncteur TH6 alimente la réglette de prises 220 V AC permettant d'alimenter l'ordinateur de contrôle et l'écran.
- La ligne du disjoncteur TH7 alimente le transformateur ± 24 V AC 10 A (Figure 7 (12)) permettant d'alimenter le disque chauffant dans le parallélépipède en aluminium en 48 V AC. En sortie de transformateur, le fusible F4 (Figure 7 (3)) permet de protéger la ligne. La régulation se fait ensuite par l'intermédiaire d'un relais statique (Figure 7 (7)) lui-même contrôlé par le module numéro 2 de la carte support de modules analogiques (Figure 6 (4)). Un relais électromécanique (Figure 7 (6)) est également présent sur cette ligne et sert de sécurité, notamment en cas de défaillance du relais statique.
- La ligne du disjoncteur TH8 sert de réserve pour d'éventuelles modifications de l'installation.

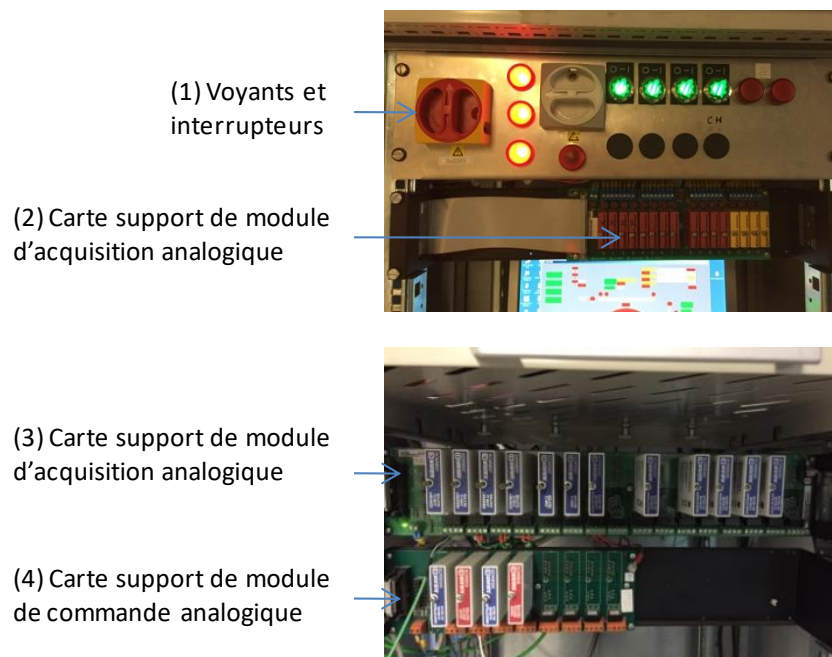


Figure 6 : Photos de la face avant de l'armoire de commande.

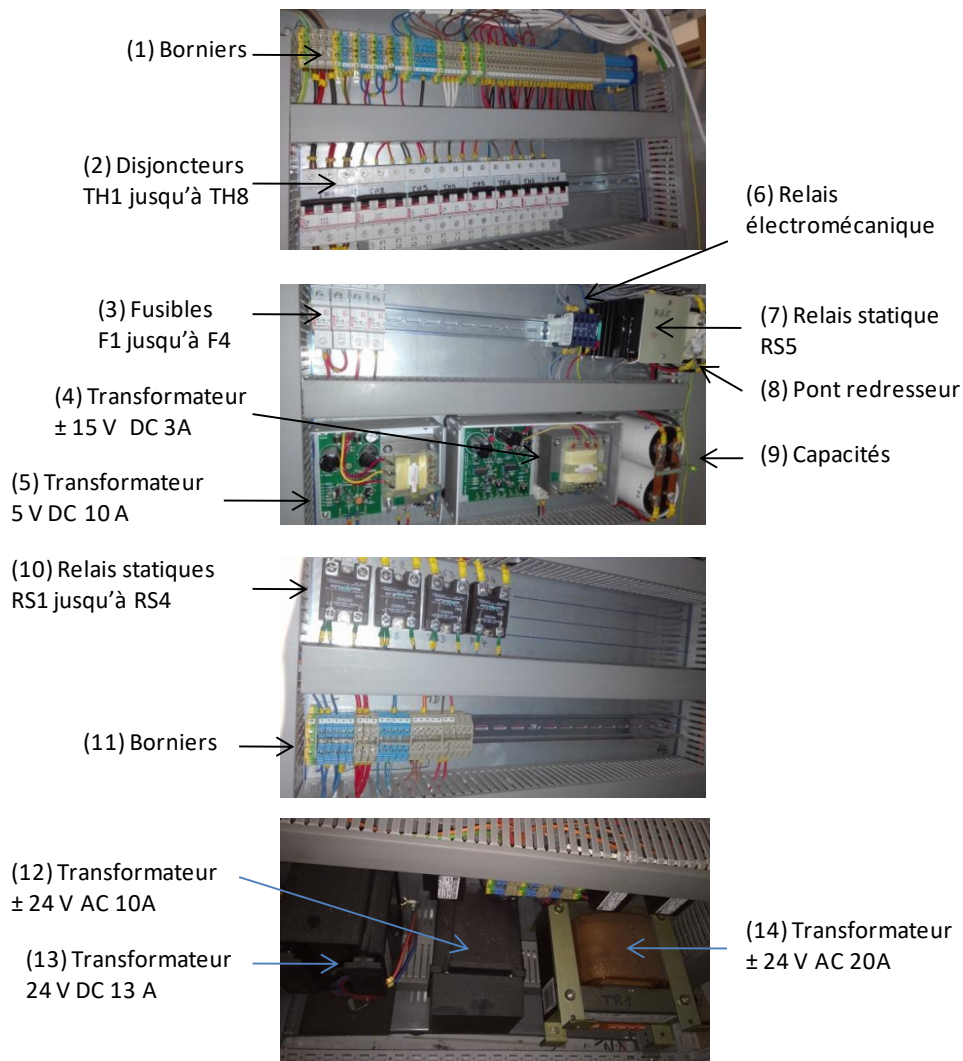


Figure 7 : Photos de la face arrière de l'armoire de commande.

Cartes supports de modules et modules convertisseurs

Dans les installations du laboratoire, les acquisitions et les commandes sont généralement réalisées par l'intermédiaire de trois types de cartes sur la face avant de l'armoire (Figure 6 (2), (3) et (4)). Sur ces cartes supports de modules, un module convertisseur est présent pour chaque capteur ou chaque élément à commander. Différents types de signaux doivent être distingués. Tout d'abord, les signaux INPUT et OUTPUT correspondent respectivement aux acquisitions et aux commandes. Ensuite, les signaux peuvent être de type digital ou analogique. Un signal digital ne peut prendre que deux valeurs tandis qu'un signal analogique peut prendre une infinité de valeurs comprises entre deux bornes (4 - 20 mA par exemple). Dans le cas de l'acquisition analogique, les signaux provenant des différents capteurs peuvent être des signaux de différentes formes et gammes, comme par exemple $\pm 5\text{ V}$, $\pm 10\text{ V}$ ou 4 - 20 mA. La carte d'acquisition dans l'ordinateur de contrôle ne peut interpréter que des signaux en $\pm 5\text{ V}$. Un module convertisseur est donc utilisé pour convertir, par exemple, un signal 4 - 20 mA ou $\pm 10\text{ V}$ en signal $\pm 5\text{ V}$. Les modules sont donc différents en fonction de la conversion à réaliser. Dans le cas des commandes, le principe est identique : la carte de commande envoie des ordres analogiques avec des signaux 0 - 5 V. Des modules convertisseurs sont donc nécessaires pour convertir ce signal en un signal adéquat. C'est également le même principe pour la carte digitale. Cependant, cette carte peut réaliser l'acquisition et les commandes.

Tableau 1: Carte support de module pour l'acquisition analogique (Figure 6 (3)).

Voie	Description	Variable	Type de module
1	Non utilisée		
2	Température du disque chauffant (maître)	TKPL1	Pour thermocouple K
3	Température du disque chauffant (esclave)	TKPL2	Pour thermocouple K
4	Température du disque chauffant (réserve/sécurité)	TKPL3	Pour thermocouple K
5-16	Non utilisées		

Tableau 2 : Carte support de module pour les commandes analogiques (Figure 6 (4)).

Voie	Description	Variable	Type de module
1	Régulateur de pression (atomisation du spray)	ASPRAY	4-20 mA
2	Contrôle du disque chauffant ¹	CHPL	
3-16	Non utilisées		

¹Contrôle le relais statique (Figure 6 (7)), qui lui-même contrôle l'alimentation en courant du disque chauffant.

Tableau 3 : Carte support de module pour les commandes digitales (Figure 6 (2)).

Voie	Description	Variable	Type de module
0	Relais statique contrôlant l'axe Y	DO_DRIVE1_ON	5-200 V DC
1	Relais statique contrôlant l'axe X	DO_DRIVE2_ON	5-200 V DC
2	Relais statique contrôlant l'axe Z	DO_DRIVE3_ON	5-200 V DC
3	Relais statique contrôlant la rotation de la table	DO_DRIVE4_ON	5-200 V DC
4	Electrovanne contrôlant la pression du liquide	PECH	5-200 V DC
5	Electrovanne contrôlant l'atomisation du spray	SPRAY	5-200 V DC
6	Electrovanne contrôlant l'ouverture de la buse	VSP	5-200 V DC
7-15	Non utilisées		

Cartes de commandes et d'acquisition

L'ordinateur de pilotage comprend, en plus de la carte mère (Figure 8 (1)), quatre cartes de commandes et d'acquisitions. La carte (Figure 8 (5)) permet l'acquisition analogique des signaux en ± 5 V provenant de la carte de module pour l'acquisition analogique. La carte (Figure 8 (4)) permet de réaliser des commandes analogiques en imposant des tensions en 0-5 V à la carte support de module pour les commandes analogiques, qui sont ensuite transformées en signaux adéquats en fonction des éléments à contrôler. La carte (Figure 8 (2)) permet l'acquisition et la commande de signaux digitaux par l'intermédiaire de la carte support de module pour les commandes digitales.

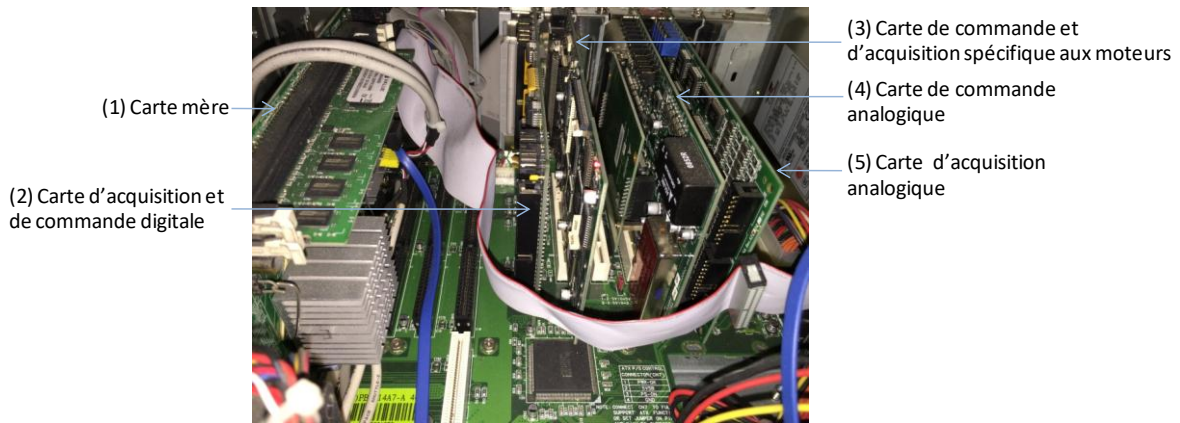


Figure 8 : Photo des cartes de commande et d'acquisition dans l'ordinateur de pilotage du spray.

Pilotage des moteurs

La gestion des moteurs pas à pas est plus complexe que la commande analogique d'un régulateur de pression par exemple. Par ailleurs, il est également nécessaire de régler l'accélération et la décélération des moteurs, mais aussi de recalibrer la position de tous les axes après chaque expérience. La gestion des moteurs est donc réalisée par un logiciel spécifique. Ce logiciel envoie les ordres aux moteurs par l'intermédiaire d'une carte de commande spécifique (Figure 8 (3)), qui elle-même envoie les ordres à des modules (Figure 9) présents dans le robot spray. Ces modules envoient ensuite les consignes adéquates aux moteurs pas à pas.



Figure 9 : Photos des modules de contrôle des moteurs.

Logiciel d'acquisition

Le logiciel d'acquisition sélectionné est ICOE de la société ICOE international. C'est un logiciel adapté pour ce type d'installation et déjà utilisé pour plusieurs installations du laboratoire. Il permet l'acquisition des données, la commande des différentes variables (températures, pressions, etc.) provenant des cartes d'acquisitions et de commandes. Il possède également une interface graphique paramétrable et permet de réaliser des séquences automatisées (tracés du spray par exemple).

Dans le cas de cette installation, il permet par ailleurs la communication avec le logiciel de commande spécifique des moteurs pas à pas. L'interface graphique (Figure 10) donne un accès aisé aux différentes variables de l'installation.

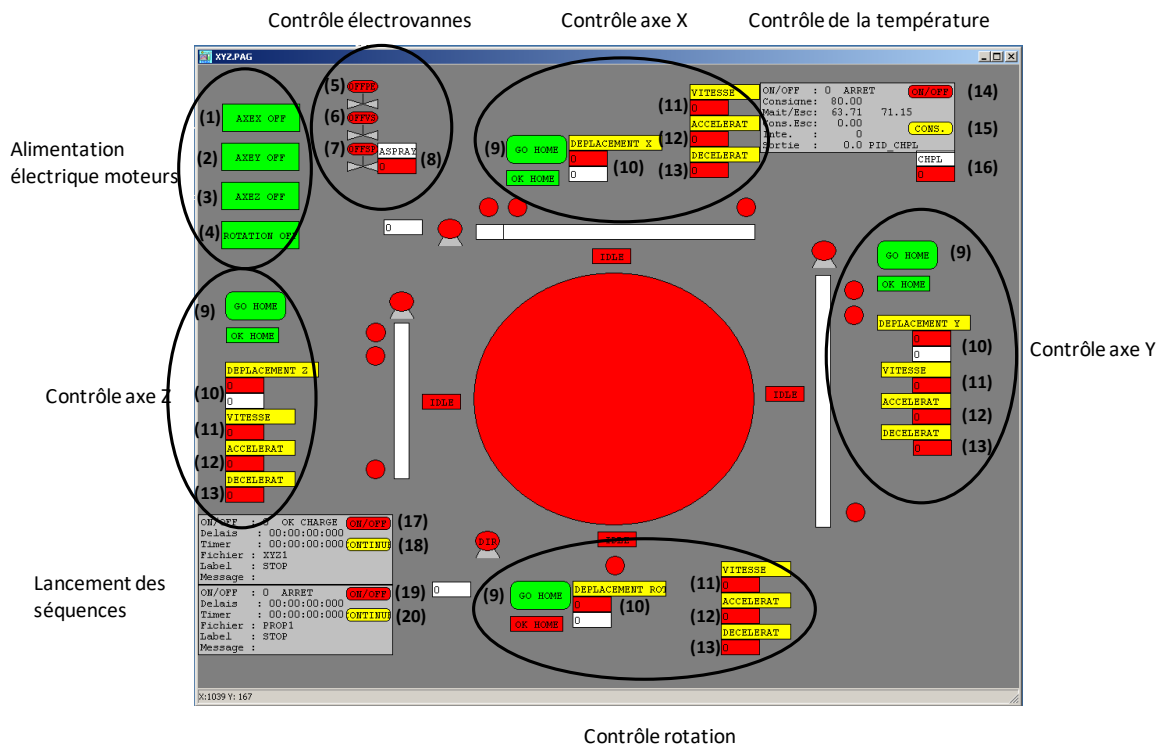


Figure 10 : Interface graphique de contrôle du robot spray. Les numérotations sont décrites dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Numérotation et description de l'interface graphique.

Numéro	Description
1	On/Off moteur axe X
2	On/Off moteur axe Y
3	On/Off moteur axe Z
4	On/Off moteur rotation
5	On/Off pression d'air sur l'échantillon
6	On/Off ouverture de la point de la buse
7	On/Off Flux d'atomisation du spray
8	Consigne de la pression du flux d'atomisation
9	Calibration de l'origine du moteur
10	Consigne de déplacement du moteur
11	Consigne de la vitesse du moteur
12	Consigne de l'accélération du moteur

13	Consigne de la décélération du moteur
14	On/Off chauffage parallélépipède
15	Consigne température parallélépipède
16	Consigne température parallélépipède
17	On/Off séquence 1
18	Validations des étapes de la séquence 1
19	On/Off séquence 2
20	Validations des étapes de la séquence 2

A.2.2 Description du programme permettant le parcours du spray

Le langage de programmation utilisé pour piloter le spray est relativement ancien, ce qui entraîne certaines contraintes notamment au niveau des parenthèses dans les équations. Globalement, ce programme est paramétrable et permet de réaliser le tracé de la Figure 1. Il est possible de modifier un grand nombre de variables, dont la longueur et la largeur de dépôt, le pas entre chaque créneau, le nombre de passages ou les vitesses de déplacement. Toutes les variables modifiables sont présentées au début du programme. En fonction du pas et de la surface de dépôt, le programme calcule le nombre de créneaux nécessaire. Par ailleurs, entre chaque passage, le programme calcule également une nouvelle position de départ de manière à légèrement décaler chaque passage. Pour dix passages par exemple, le programme modifiera la position initiale d'un dixième de "pas" après chaque passage, afin d'éviter de superposer exactement chaque passage. Ceci permet en théorie une meilleure homogénéité des dépôts.

Entre chaque créneau, une fermeture puis une réouverture d'environ 0,1 à 0,2 s de la tête du spray est également implantée dans ce programme. Ceci permet d'éviter le colmatage de la buse lors de l'utilisation d'encre contenant des particules relativement grosses, comme les xérogels de carbone broyés à 5 μm de diamètre, par exemple.

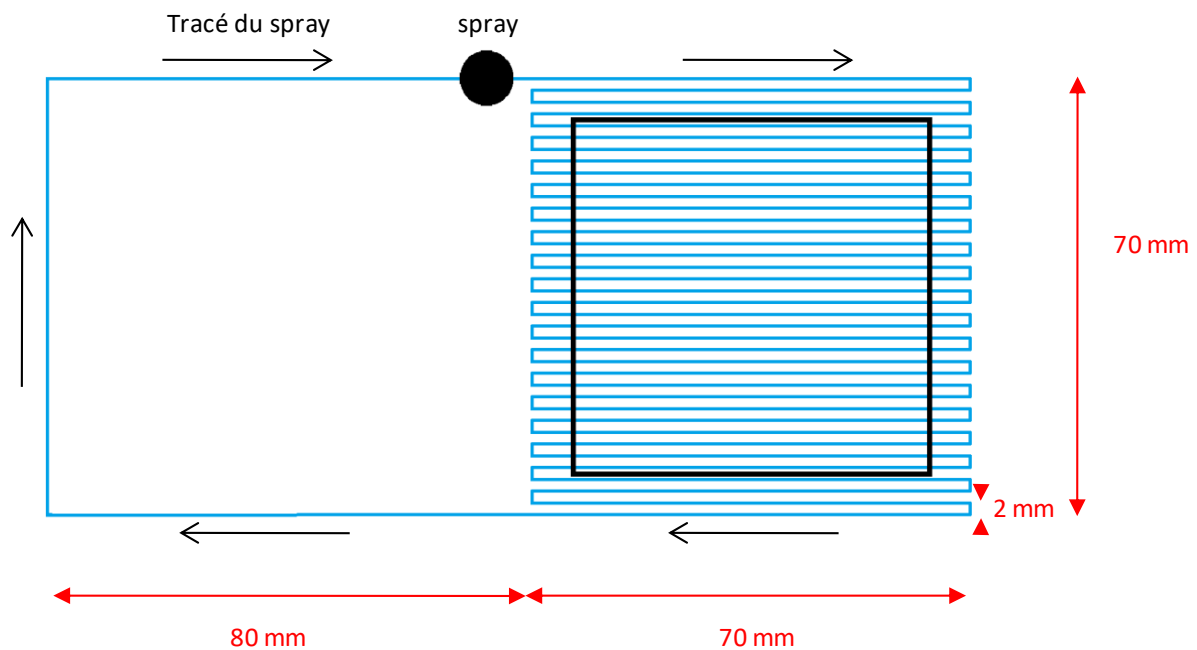


Figure 1 : Schéma du déplacement du spray robotisé.

L'algorithme est décrit ci-dessous. Les valeurs chiffrées ne sont pas converties en unités du système international et correspondent à des unités arbitraires.

```
LABEL INIT  
INITTIMER
```

```

REM paramètres de vitesses et d'accélération
SETANG ([AO_AXEX_VITESSE], 8000)
SETANG ([AO_AXEY_VITESSE], 8000)
SETANG ([AO_AXEZ_VITESSE], 8000)

SETANG ([AO_AXEX_ACCEL], 30000)
SETANG ([AO_AXEY_ACCEL], 16000)
SETANG ([AO_AXEZ_ACCEL], 1500)

SETANG ([AO_AXEX_DECEL], 30000)
SETANG ([AO_AXEY_DECEL], 16000)
SETANG ([AO_AXEZ_DECEL], 1500)
SETANG ([ASPRAY], 0)

REM X initial
SETANG ([X0], 8900)

REM Y initial
SETANG ([Y0], 5550)

REM hauteur du spray
SETANG ([Z0], 8800)

REM longueur du dépôt (sur Y)
SETANG ([LO], 3626)

REM largeur du dépôt (sur X)
SETANG ([LA], 3626)

REM pas entre chaque créneau
SETANG ([PAS], 100)

REM nombre de passages
SETANG ([N], 30)

REM distance de décalage du spray après chaque passage
SETANG ([DECAL], 4000)

REM laisser K=0
SETANG ([K], 0)

REM laisser I=0
SETANG ([I], 0)

REM alimentation moteur ON
OPEN ([DO_DRIVE1_ON])
OPEN ([DO_DRIVE2_ON])
OPEN ([DO_DRIVE3_ON])
OPEN ([DO_DRIVE4_ON])
ENDINIT CONT0

LABEL PROCESS
ONSTATE

```



```
REM instructions lors de l'arrêt du programme (moteurs et électrovannes  
OFF)
```

```
LABEL OFF  
CLOSE ([DO_DRIVE1_ON])  
CLOSE ([DO_DRIVE2_ON])  
CLOSE ([DO_DRIVE3_ON])  
CLOSE ([DO_DRIVE4_ON])  
CLOSE ([VSP])  
CLOSE ([SPRAY])  
CLOSE ([PECH])
```

```
REM initialisation des positions des axes
```

```
LABEL CONT0  
MESSAGE " ZERO PRESSEZ C"  
WAITKEY  
INITTIMER  
REM GOSUB LBEEP  
OPEN ([DO_DRIVE2_ON])  
OPEN ([DO_AXEX_GOHOME])  
INITTIMER  
GOTO AXEX
```

```
LABEL AXEX  
MESSAGE "ZERO X"  
IFNOTTIME(1000) RETURN  
IFCLOSE ([DI_AXEX_IDLE]) RETURN  
OPEN ([DO_DRIVE1_ON])  
OPEN ([DO_AXEY_GOHOME])  
INITTIMER  
GOTO AXEY
```

```
LABEL AXEY  
MESSAGE "ZERO Y"  
IFNOTTIME(1000) RETURN  
IFCLOSE ([DI_AXEY_IDLE]) RETURN  
OPEN ([DO_DRIVE3_ON])  
OPEN ([DO_AXEZ_GOHOME])  
INITTIMER  
GOTO AXEZ
```

```
LABEL AXEZ  
MESSAGE "ZERO Z"  
IFNOTTIME(1000) RETURN  
IFCLOSE ([DI_AXEZ_IDLE]) RETURN  
INITTIMER  
GOTO ROTA
```

```
LABEL ROTA  
IFNOTTIME(1000) RETURN  
MESSAGE "ROT SUR VERT->C"  
WAITKEY  
INITTIMER  
OPEN ([DO_DRIVE4_ON])  
OPEN ([DO_ROTATION_GOHOME])  
GOTO ROT
```

```

LABEL ROT
MESSAGE "ZERO ROT"
IFNOTTIME(1000) RETURN
IFCLOSE([DI_ROTATION_IDLE]) RETURN
GOTO CHAUFFAGE

REM demande de vérification de la température de la plaque
LABEL CHAUFFAGE
MESSAGE "CHAUFFAGE->C"
WAITKEY
INITTIMER
GOTO CONT2

REM confirmation du lancement du parcours du spray
LABEL CONT2
MESSAGE "BALAYAGE-> C"
WAITKEY

INITTIMER

GOTO POS0

REM premiers mouvements d'initialisation: nécessaire pour éviter certains
bugs
LABEL POS0
IFNOTTIME(1000) RETURN
SETANG([AO_AXEX_MOVEA],200)
SETANG([AO_AXEY_MOVEA],200)
SETANG([AO_AXEZ_MOVEA],200)
GOTO POS1

REM position initiale d'attente
LABEL POS1
IFNOTTIME(2000) RETURN
SETANG([AO_AXEX_MOVEA],{[X0]-[DECAL]})
SETANG([AO_AXEY_MOVEA],{[Y0]})
SETANG([AO_AXEZ_MOVEA],{[Z0]})
GOTO ATTENDRE

LABEL ATTENDRE
IFNOTTIME(10000) RETURN
CLOSE([VSP])
INITTIMER
GOTO ATTENDRE2

REM ouverture fermeture du de la tête en 0,1 s pour éviter l'encrassement
LABEL ATTENDRE2
IFNOTTIME(100) RETURN
OPEN([VSP])
GOTO CYCLE

REM contrôle le nombre de passage du spray
LABEL CYCLE
IFANG<([I],[N]) PASSAGE
STOP

```

```

REM calcule si un créneau est nécessaire ou si le passage est fini
LABEL PASSAGE
IFANG<([K],[LA]+[PAS])) CRENEAU

REM lance la séquence permettant d'éviter la couche pour revenir a la
position initiale
SETANG([AO_AXEX_MOVEA],[X0]-[DECAL]))
INITTIMER
GOTO WAITX10

REM calcule la nouvelle position initiale (léger décalage selon l'axe Y a
chaque passage)
LABEL WAITX10
IFNOTTIME(100) RETURN
IFCLOSE([DI_AXEX_IDLE]) RETURN
CLOSE([VSP])
SETANG([AO_AXEY_MOVEA],[Y0]+([PAS]*([I]+1)/[N]))
SETANG([I],[I]+1))
SETANG([K],0)
INITTIMER
GOTO CLOSPRAY

REM ouverture fermeture de la tête contre l'encrassement
LABEL CLOSPRAY
IFNOTTIME(100) RETURN
OPEN([VSP])
GOTO WAITY1

REM attente de la fin d'un ordre avant de lancer le suivant
LABEL WAITY1
IFNOTTIME(100) RETURN
IFCLOSE([DI_AXEY_IDLE]) RETURN
GOTO CYCLE

REM parcours d'un créneau
LABEL CRENEAU

SETANG([AO_AXEX_MOVEA],[X0]+[LO]))
INITTIMER
GOTO WAITX1

REM attente de la fin d'un ordre avant de lancer le suivant
LABEL WAITX1
IFNOTTIME(100) RETURN
IFCLOSE([DI_AXEX_IDLE]) RETURN

SETANG([AO_AXEY_MOVEA],[Y0]+[PAS]+[K]+([PAS]*[I]/[N]))
INITTIMER
GOTO WAITY2

LABEL WAITY2
IFNOTTIME(100) RETURN
IFCLOSE([DI_AXEY_IDLE]) RETURN

SETANG([AO_AXEX_MOVEA],[X0]))

```

```

INITTIMER
GOTO WAITX2

REM dans if K>0 mettre 100000 pour ne pas lancer l'ouverture et la
fermeture du spray ou mettre 0 pour la lancer
LABEL WAITX2
IFNOTTIME(100) RETURN
IFCLOSE([DI_AXEX_IDLE]) RETURN
SETANG([AO_AXEY_MOVEA], {[Y0]+(2*[PAS])+[K]+([PAS]*[I]/[N])})
IFANG>([K],0) CLOSSPRAY2
INITTIMER
GOTO WAITY3

LABEL WAITY3
IFNOTTIME(100) RETURN
IFCLOSE([DI_AXEY_IDLE]) RETURN
SETANG([K], {[K]+2*[PAS]})
GOTO PASSAGE
STOP

REM ouverture fermeture du spray entre chaque créneau
LABEL CLOSSPRAY2
IFANG<([K],1000000) THEN
GOTO CLOSSPRAY3
ELSE
GOTO WAITY3

LABEL CLOSSPRAY3
CLOSE([VSP])
INITTIMER
GOTO CLOSSPRAY4

LABEL CLOSSPRAY4
IFNOTTIME(100) RETURN
OPEN([VSP])
GOTO WAITY3

GOTO FIN
LABEL FIN
IFNOTTIME(2500) RETURN

STOP

```

A.2.3 Influence du flux d'air du spray sur la couche catalytique

Cette expérience a été réalisée lors de la mise au point du robot spray. La composition de l'encre est présentée dans le Tableau 1 et est similaire aux encres de la section 2.2.1. Le nombre de passages du spray a été fixé à 145. Les autres variables sont identiques à celles de la section 2.2.1, à l'exception du tracé du spray. La Figure 1a, représente le tracé du spray lors des premiers essais (pas de décalage lors du retour à la position initiale), et la Figure 1b représente le tracé du spray pour toutes les autres expériences présentées dans la thèse (décalage de 8 cm). L'échantillon réalisé en utilisant ces variables est nommé S_XC72R_A. L'échantillon a ensuite été caractérisé par profilométrie en suivant le protocole de la section 2.2.1.

Tableau 1 : Composition de l'encre.

Type de carbone	Masse carbone (% massique)	Solution Nafion® 15 % (% massique)	Masse Isopropanol (% massique)
	± 0,01	± 0,01	± 0,1
XC-72R	0,1	0,64	99,3

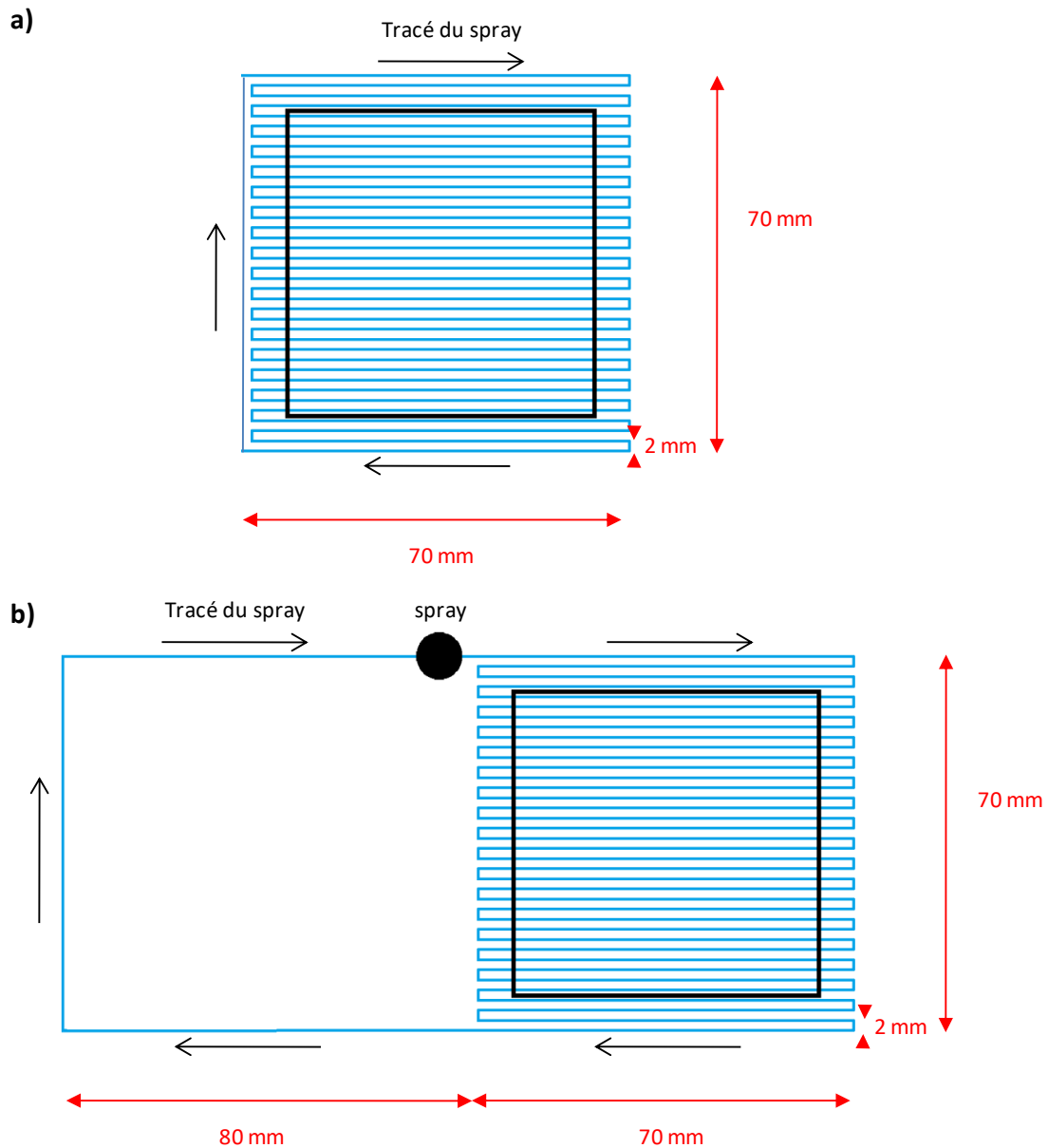
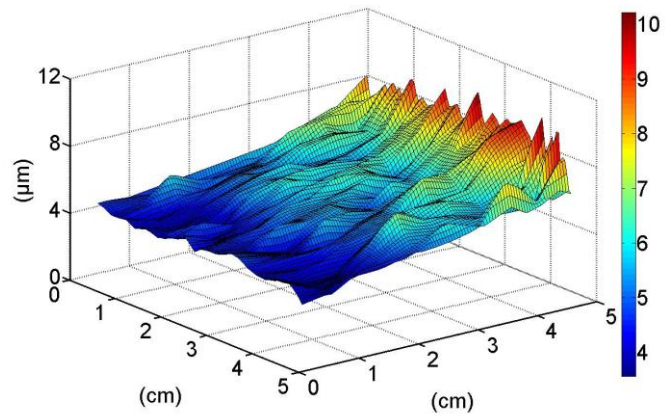


Figure 1 : (a) Tracé du spray robotisé lors des premiers essais et (b) tracé final du spray robotisé.

La Figure 2 compare le profil 3D de la couche S_XC72R_A, réalisée en suivant le tracé A, avec celui du dépôt S_XC72R, réalisé en suivant le tracé B (section 3.2.1). Sur la couche S_XC72R_A, on observe clairement un côté d'épaisseur plus faible et qui correspond au côté où passe le spray pour revenir à sa position initiale (bord gauche de la Figure 1a). Ce phénomène disparaît pour les dépôts réalisés en suivant le tracé B, ce qui montre que le spray érode une partie du dépôt lors des passages successifs à proximité de la couche. Ce résultat est également confirmé par ceux de la section 2.2.2.2.

a) S_XC72R_A



b) S_XC72R

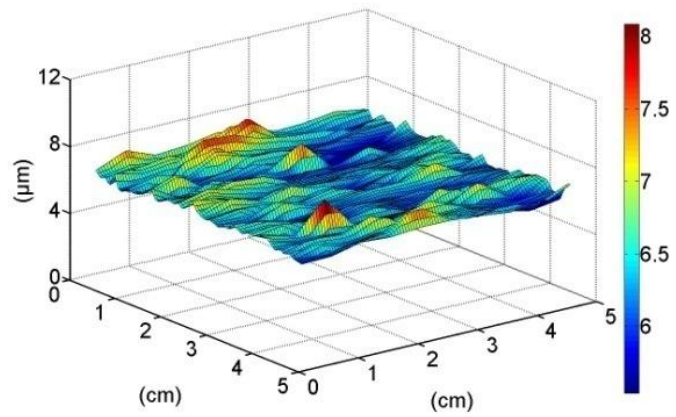


Figure 2 : Profil 3D de couches réalisées avec différents tracés du spray robotisé. (a) S_XC72R_A (tracé A), (b) S_XC72R (tracé B).

A.2.4 Mise au point des dépôts par spray

L'objectif de cette annexe est d'expliquer les choix des valeurs des différentes variables expérimentales lors de la mise au point des dépôts par spray. En particulier, il a été nécessaire de tenir compte, d'une part, de la nature de l'encre à déposer (composition, viscosité, solvants) et, d'autre part, des contraintes physiques liées à l'installation elle-même, sa conception globale étant juste antérieure à cette thèse. Cette mise au point a été faite de manière empirique, et le choix de certaines variables influe fortement sur d'autres. Il est donc possible que d'autres combinaisons de variables permettent d'obtenir de meilleurs résultats. Par ailleurs, toutes ces variables dépendent fortement du type de buse choisie alors qu'une seule buse a été utilisée dans ces travaux. La mise au point a été réalisée dans un premier temps sur des encres à base de dispersion de Nafion® et de noir de carbone XC-72R dans de l'isopropanol et sur des substrats en Kapton®.

Choix de la méthode de contrôle du débit d'encre

Le constructeur de la buse préconise un contrôle du débit en imposant une pression constante sur l'échantillon et en réglant le taux d'ouverture de la buse. Cette méthode ne permet pas directement de contrôler le débit, car celui-ci dépend également de la viscosité de l'encre à déposer. Par ailleurs, dans le cas d'encres à base de noir de carbone, le débit diminue graduellement, probablement à cause d'un dépôt de carbone sur les parois de la buse. Il n'est donc pas possible d'obtenir un débit constant *via* cette méthode. Pour pallier cette difficulté, le contrôle du débit a été réalisé par l'ajout d'un pousse-seringue. Le taux d'ouverture de la buse a été fixé à une valeur relativement faible (7,5 sur la molette de réglage (Figure 4, Annexe A.2.1)) afin de permettre l'accès de l'encre à la tête d'injection tout en imposant une pression suffisamment élevée dans le tuyau entre le pousse-seringue et la buse. Ceci permet d'éviter que les mouvements du tuyau lors du mouvement du spray robotisé ne modifient ponctuellement le débit instantané de l'encre.

Pression du flux d'atomisation

Ce flux permet d'atomiser l'encre en fines gouttelettes. L'augmentation de ce flux diminue la taille des gouttelettes mais augmente également le flux d'air en direction du substrat, ce qui provoque la formation de traînées d'encre sur celui-ci. Il est donc nécessaire d'augmenter la hauteur de la buse ou de diminuer le débit d'encre afin d'éviter ce problème. L'objectif étant d'augmenter le débit d'encre, cette valeur a été fixée au minimum (0,4 bar, ce qui correspond à 12 L.min⁻¹ d'air).

Hauteur de la buse du spray

La zone recouverte par le spray correspond à un disque dont le diamètre augmente avec la hauteur entre la buse et le substrat. L'augmentation de cette hauteur permet d'augmenter le débit d'encre car le séchage a lieu sur une surface plus grande et le flux d'atomisation provoque moins de traînées d'encre sur le substrat. Cependant, pour obtenir un dépôt homogène, il est nécessaire que les positions où s'arrêtent le spray ne soient pas en contact avec le substrat (Figure 1, cercles bleus). Une augmentation de la hauteur du spray entraîne donc une perte d'encre plus importante. Le choix de la hauteur est un compromis entre la vitesse de dépôt et la perte d'encre sur les bords. La hauteur du spray a été fixée à 33 mm du substrat, ce qui correspond à un disque d'environ 15 mm de diamètre.

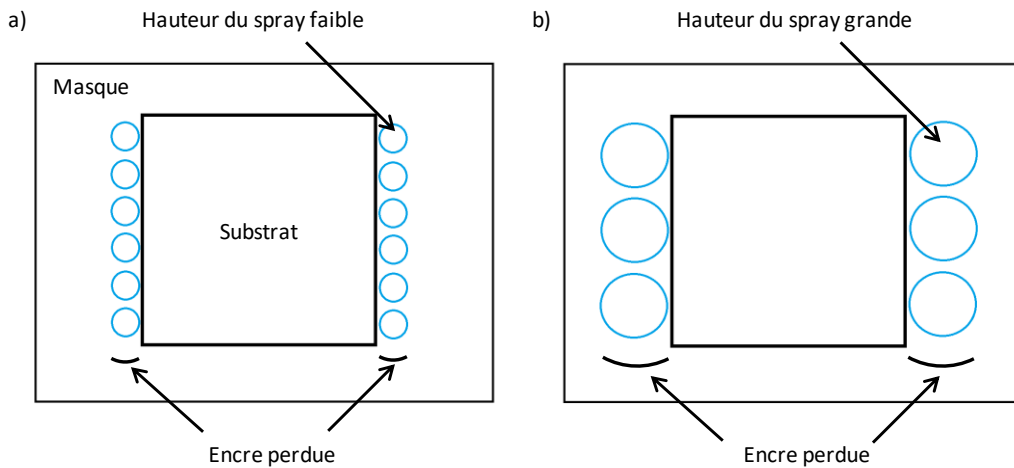


Figure 1 : Schéma de l'impact de la hauteur de la tête du spray sur la perte d'encre durant le dépôt ; (a) hauteur de tête de spray faible, (b) hauteur de tête de spray grande.

Parcours du spray

Afin d'obtenir un dépôt homogène, les zones parcourues par le spray doivent se faire à vitesse constante. L'accélération et la décélération selon X ont donc été fixées à une valeur proche du maximum ($5,55 \text{ m.s}^{-2}$) et la vitesse à $0,15 \text{ m.s}^{-1}$, car des vitesses plus élevées ne sont pas compatibles avec cette accélération. Ces valeurs conduisent à une distance d'accélération ou de décélération d'environ 2 mm. Par ailleurs, la hauteur de la buse entraîne la projection de l'encre sur un disque d'environ 15 mm de diamètre. Il est donc nécessaire de laisser une marge d'environ 1 cm sur chaque côté du dépôt. Le parcours du spray est donc basé sur des créneaux parcourant au total une surface de $7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ Figure 2. Le substrat est protégé par un masque dans lequel une fenêtre de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ est découpée. Pour atteindre la position initiale, le spray est ensuite décalé de 80 mm avant de revenir au départ afin de ne pas éroder la couche catalytique (Annexe A.2.4).

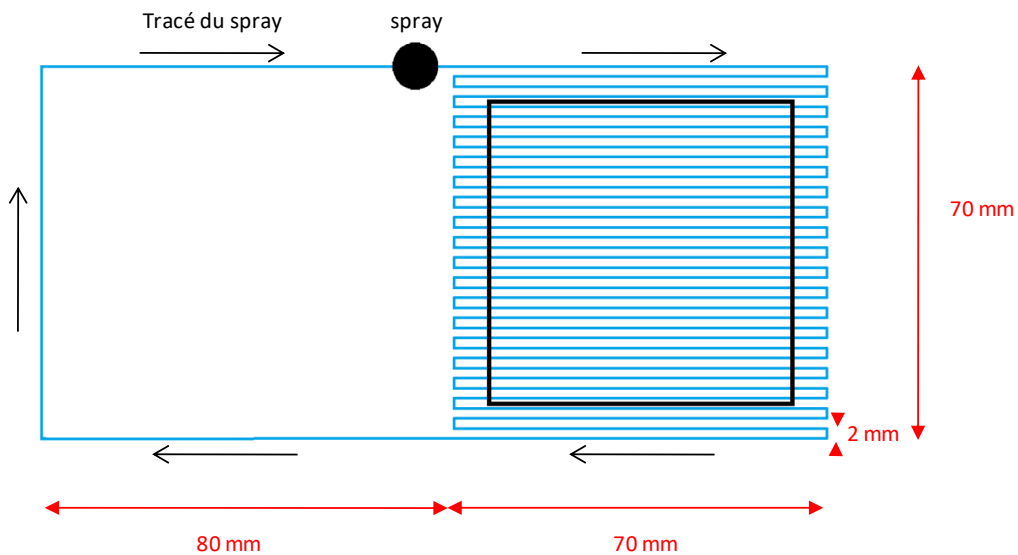


Figure 2 : Schéma du parcours du spray.

Température de la plaque chauffante

La température de consigne de la plaque chauffante a été fixée à 110°C, ce qui permet en réalité d'atteindre une température de surface d'environ 80°C. L'objectif est de permettre une évaporation rapide de l'encre déposée sans endommager le substrat (Nafion® ou Kapton®).

Débit de l'encre

Le débit d'encre a été fixé à la valeur maximale permettant un séchage complet entre chaque créneau tout en évitant la présence de traînées d'encre. Cette valeur est de 0,714 mL.min⁻¹ mais dépend fortement des autres variables (hauteur de la buse, température de la plaque, etc.). Cette valeur non arrondie correspond au résultat du calcul du débit réel à partir du diamètre intérieur de la seringue et de la vitesse sélectionnée.

Spécificités liées aux xérogels de carbone présentant des particules de grande taille (environ 7 µm de diamètre)

L'utilisation d'encres à base de particules de grande taille entraîne des difficultés supplémentaires par rapport aux noirs de carbone. La taille élevée des particules accroît fortement la décantation des particules dans la seringue et surtout dans la buse du spray. Pour pallier ces difficultés, une agitation magnétique a été ajoutée au niveau de la seringue, des concentrations plus faibles ont été utilisées et la pointe de la buse (Figure 4 Annexe A.2.1) a été basculée en position fermée durant environ 0,1 à 0,2 s, puis rouverte, et ce, entre chaque créneau. Cette procédure permet d'éviter tout bouchage de la buse.

A.2.5 Algorithme de correction de profil du à la forme de la pointe du profilomètre

Cette annexe s'attache essentiellement à la description des calculs de correction du profil d'épaisseur obtenu sur les couches catalytiques en utilisant le profilomètre Veeco Dektak 8.

A chaque point du profil mesuré, il est possible d'associer la forme sphérique de la pointe du profilomètre. Le profil obtenu par profilométrie étant en 2D, la pointe est donc modélisée par un demi-disque. La Figure 1 schématise une portion d'un profil mesuré $p(x)$ en noir ; le demi-cercle $c(x)$ correspond à la forme de la pointe du profilomètre au contact du point A. Le point B correspond au centre du demi-cercle de rayon r . Le calcul sera détaillé dans cette annexe pour un point A quelconque, et celui-ci doit en pratique être réalisé sur tous les points du profil $p(x)$. Les coordonnées du point A étant connues, les coordonnées du point B sont donc déterminés à partir du point A et du rayon du disque (Equation 1).

$$x_b = x_a ; y_b = y_a + r \quad (1)$$

L'équation du demi-cercle $c(x)$ de centre B est calculée en utilisant l'équation d'un cercle:

$$(x - x_b)^2 + (c(x) - y_b)^2 = r^2 \quad (2)$$

$$\rightarrow c(x) = y_b \pm \sqrt{r^2 - (x - x_b)^2} \quad (3)$$

Equation demi-cercle :
$$\rightarrow c(x) = y_b - \sqrt{r^2 - (x - x_b)^2} \quad (4)$$

Soit $p'(x)$, le profil corrigé de $p(x)$:

$$\forall x_b - r < x < x_b + r ; p'(x) = \min [c(x); p(x)] \quad (5)$$

De manière plus générale, $p'(x)$ est initialisé avec les valeurs de $p(x)$, puis l'algorithme vérifie pour chaque courbe $c(x)$ si de nouvelles valeurs inférieures à $p'(x)$ sont trouvées pour les remplacer dans $p'(x)$.

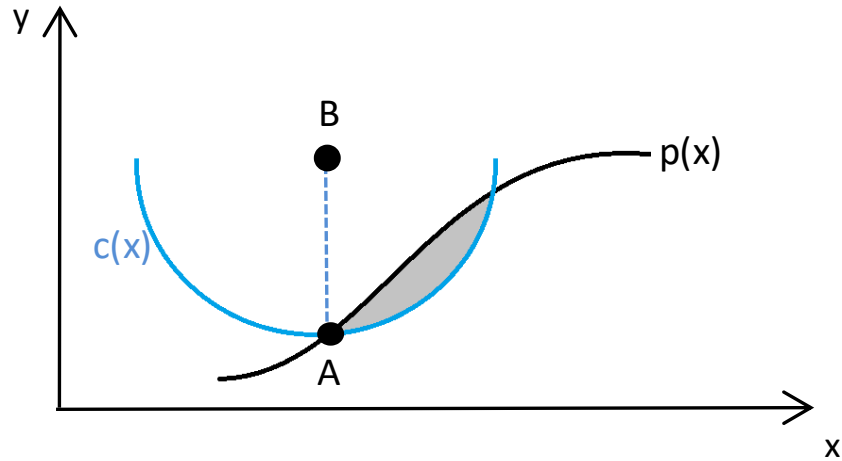


Figure 1: Schéma explicatif des calculs concernant l'impact de la forme de la pointe du profilomètre (en bleu) sur le profil mesuré (en noir).

L'algorithme Matlab utilisé est le suivant :

```
function [out]=traitepointe(in)

%correction de l'impact de la forme de la pointe du profilomètre sur les
%profil"
% (in) profil non corrigé
% (out) profil non corrigé

r=12.5; % r rayon du demi cercle
[m,n]=size(in);
out=in;

%permet au calcul de démarrer à "x">r
deb=1;
while in(deb,1)<r
    deb=deb+1;
end
deb=deb+1;

%permet au calcul de finir à "x"<xmax-r
fin=m;
while in(fin,1)>in(m,1)-r
    fin=fin-1;
end
fin=fin-1;

for i=deb:fin

    % calcul du centre du cercle
    xe=in(i,1);
    ye=in(i,2)+r;

    %vérifie et corrige les points pour x>xe
    k=1;
    while in(i+k,1)<xe+r
        if ye-sqrt(r*r-(in(i+k,1)-xe)*(in(i+k,1)-xe))<out(i+k,2)
```

```

        out(i+k,2)=ye-sqrt(r*r-(in(i+k,1)-xe)*(in(i+k,1)-xe));
    end
    k=k+1;
end

    %vérifie et corrige les points pour x<xe
    k=1;
    while in(i-k,1)>xe-r
        if ye-sqrt(r*r-(in(i-k,1)-xe)*(in(i-k,1)-xe))<out(i-k,2)
            out(i-k,2)=ye-sqrt(r*r-(in(i-k,1)-xe)*(in(i-k,1)-xe));
        end
        k=k+1;
    end
end
end

```

A.2.6 Enduction de couches à base de noir de carbone avec et sans flux d'air

Ces dépôts ont été réalisés pour vérifier l'influence d'un flux d'air sur la texture des dépôts par enduction. L'encre sélectionnée est préparée à partir de carbone XC-72R de la société Cabot® et de solution de Nafion® Liquion® LQ-1115 1100 EW 15 % en poids et d'isopropanol (Acros 99,5 % en poids extra sec). Le rapport massique Nafion®/Carbone est égal à 1, et le rapport massique Solvant/Carbone égal à 290. La composition de l'encre est détaillée dans le Tableau 1. Comme dans le cas des autres essais, cette encre a été mise sous agitation magnétique durant au moins 1 h et jusqu'à quelques secondes avant son utilisation. Les deux dépôts ont été réalisés en suivant le protocole Chapitre 2, section 2.2.1.1, avec une hauteur de l'applicateur fixée à 50 µm.

Tableau 1 : Composition de l'encre.

Type de carbone	Masse carbone (% massique)	Solution Nafion® 15 % (% massique)	Masse Isopropanol (% massique)
	± 0,1	± 0,1	± 0,1
XC-72R	3,2	21,2	75,6

Ces deux dépôts au départ sont identiques, mais un flux d'air a été appliqué manuellement au deuxième échantillon après le dépôt de manière à accélérer le séchage. L'objectif est d'évaluer qualitativement si des flux d'air dans la pièce peuvent avoir des répercussions importantes ou non sur les dépôts finaux. Ces dépôts ont ensuite été préparés pour la profilométrie selon le protocole Chapitre 2, section 2.2.1.1. Un profil a été réalisé sur chaque échantillon sur 5 cm de longueur à environ 1 cm d'un bord du dépôt de 5 cm × 5 cm. Les Figures 1c et 1d comparent une portion du profil réalisé sur chaque échantillon et montrent que la rugosité du dépôt réalisé avec un flux d'air manuel est bien plus élevée que celle réalisée sans flux d'air, comme le confirme également la valeur de la rugosité moyenne, calculée avec l'Equation 2.2, Chapitre 2, sur le profil complet. En effet, la rugosité moyenne est de 0,3 µm pour l'échantillon réalisé sans flux d'air et de 3,8 µm pour l'échantillon avec flux d'air. Cette très forte rugosité provient de la fissuration du dépôt dans le cas d'un séchage trop rapide, comme le confirme la comparaison des photographies de ces deux échantillons à la Figure 2. Les Figures 1a et 1b comparent les valeurs moyennes de l'épaisseur de ces deux échantillons et semblent montrer que l'échantillon séché sous flux d'air est bien plus épais (13,8 µm contre 5,7 µm). Cependant, cette différence provient essentiellement de la méthode de profilométrie par contact qui surestime l'épaisseur des dépôts fortement rugueux.

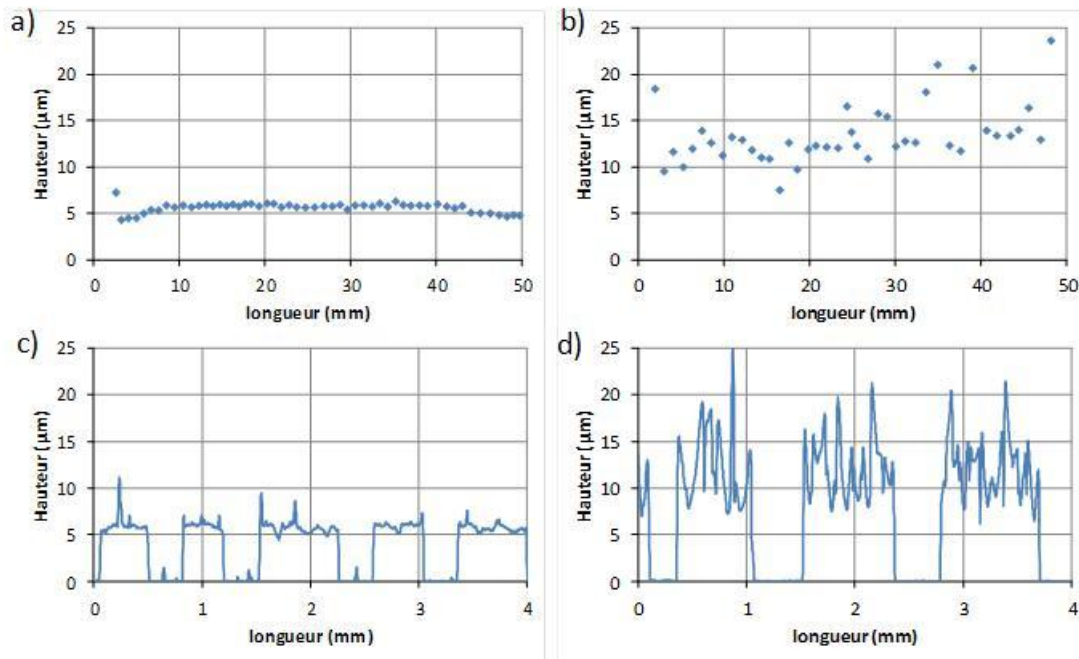


Figure 1 : Comparaison de profils de couches déposées par enduction sans (a, c) et avec (b, d) flux d'air : (a) et (b) valeurs moyenne de l'épaisseur, (c) et (d) portion de profil de la couche.

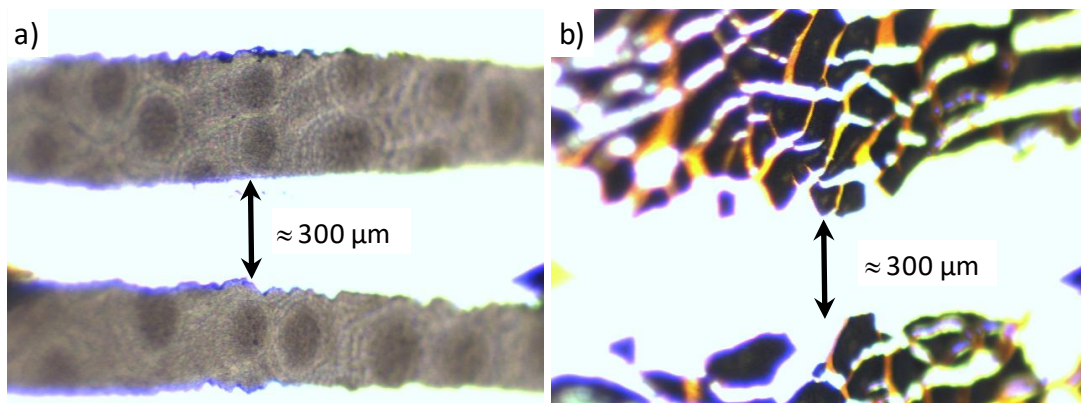


Figure 2 : Photographie de couches déposées par enduction après suppression de bandes d'environ 300 μm tous les 1 mm de dépôt ; (a) dépôt séché sans flux d'air, (b) dépôt séché sous flux d'air.

A.2.7 Simulation du passage d'une pointe sphérique d'un profilomètre sur les profils réalisés par microscopie 3D.

Cette annexe détaille les équations permettant de simuler le passage d'une pointe sphérique de rayon r sur un profil $z = p(x, y)$ réalisé par microscopie 3D (section 2.2.3.2).

L'objectif est tout d'abord de calculer pour chaque couple (x_a, y_a) du profil $z = p(x, y)$, la position verticale z' d'une sphère de coordonnées (x_a, y_a, z') , de rayon r , à partir de laquelle un point de contact a lieu entre le profil p et cette sphère. Pour calculer cette position verticale z' , il est nécessaire de déterminer quel point du profil p sera en contact avec cette sphère. Tous les points susceptibles d'entrer en contact avec la sphère de centre (x_a, y_a, z') doivent être vérifiés. Pour ce faire, une valeur théorique de z' est calculée pour chaque point du profil p susceptible d'entrer en contact avec la sphère. Parmi ces valeurs, la plus élevée correspond à un point de contact unique entre la sphère et le profil p .

L'Equation 1 correspond au contact de la sphère de rayon r et de centre (x_a, y_a, z') avec un point du profil p de coordonnées $(x, y, p(x, y))$ sans tenir compte du fait que la sphère peut avoir traversé le profil p pour atteindre ce point de contact.

$$(x - x_a)^2 + (y - y_a)^2 + (p(x, y) - z')^2 = r^2 \quad (1)$$

L'Equation 2 provient de l'Equation 1 et permet de déterminer la hauteur z' du centre de la sphère.

$$z' = p(x, y) + \sqrt{r^2 - (x - x_a)^2 - (y - y_a)^2} \quad (2)$$

La sphère de rayon r et de coordonnées (x_a, y_a, z') peut *a priori* être en contact avec n'importe quel point du profil p correspondant à un disque de rayon r et de centre (x_a, y_a) (Equation 3). Pour tous ces points, il est nécessaire de calculer les différentes positions verticales z' de la sphère de coordonnées (x_a, y_a, z') correspondant à un contact (Equation 2). Puis, parmi toutes ces positions verticales calculées, le point de contact correspondant à un contact unique entre la sphère et le profil p est la valeur z' la plus élevée parmi toutes les valeurs calculées.

$$(x - x_a)^2 + (y - y_a)^2 = r^2 \quad (3)$$

Le profilomètre interprète chaque point de contact comme s'il avait lieu avec la partie la plus basse de la sphère et non pas avec le centre de celle-ci. Le rayon de la sphère doit donc être soustrait à la valeur z' afin d'obtenir la nouvelle position verticale z'' du point A, ce qui permet de simuler une mesure réalisée par un profilomètre à contact sphérique de rayon r .

$$z'' = z' - r \quad (4)$$

Afin de recréer un profil simulant complètement le passage de la pointe du profilomètre sur chaque pixel du profil de microscopie 3D, il est nécessaire de réaliser le calcul précédent pour chacun des pixels. La durée de ces calculs étant excessivement longue pour chaque profil 3D, celui-ci a été réalisé sur 5 lignes équitablement espacées et non pas sur l'ensemble du profil. Par exemple, pour un profil de 1100 pixels de largeur, le calcul est réalisé sur les rangées 200, 400, 600, 800 et 1000.

L'algorithme Matlab® utilisé correspondant aux calculs ci-dessus est le suivant :

```
function [out]=pointe(A,taillepixel,deby,finy,X)

% A profil 3D en µm
% taillepixel en µm
% deby, finy en pixel et attention A(Y,X)
% X: rangé sélectionné pour le calcul

[out]=A(:,X);

n=floor(12.5/taillepixel);
k=deby;

while(k<finy)

    for i=k-n:k+n
        for j=X-n:X+n
            if ((k-i)*taillepixel)^2+((X-j)*taillepixel)^2<12.5^2
                if sqrt(12.5^2-((k-i)*taillepixel)^2-((X-
j)*taillepixel)^2)+A(i,j)-12.5>out(k,1)
                    out(k,1)=sqrt(12.5^2-((k-i)*taillepixel)^2-((X-
j)*taillepixel)^2)+A(i,j)-12.5;
                end
            end
        end
    end
    k=k+1;
end
```

A.4.1 Calcul des résistances liées au Nafion et aux pistes de platine dans les modèles complets

Calcul de R_{Naf}

La résistivité de la membrane en Nafion NRE 212 a été mesurée égale à $10,7 \Omega \cdot \text{cm}$ en milieu liquide et à environ 20°C avec le dispositif de mesure ionique. Cette valeur est confirmée par la littérature avec des valeurs mesurées de $10,6 \Omega \cdot \text{cm}$ [1] et de $10,9 \Omega \cdot \text{cm}$ [2].

Les résistances liées au Nafion, R_{Naf} , dans le modèle complet (Figure 4.11, chapitre 4), peuvent être calculées en appliquant :

$$R = \frac{r \cdot L}{S} \quad (1)$$

où R est la résistance en Ω , r la résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$, L la longueur traversée par le courant en cm, et S la section traversée par le courant en cm^2 .

Dans le modèle complet (Figure 4.11, chapitre 4), chaque résistance correspond à une longueur L de $0,05 \text{ cm}$. D'après la géométrie du système, la section traversée correspond au produit de l'épaisseur de la membrane en Nafion ($50 \mu\text{m}$) et de la largeur de celle-ci ($1,5 \text{ cm}$).

En appliquant l'Equation 1 avec ces paramètres, une valeur de 71Ω est obtenue pour R_{Naf} .

Calcul de R_{Pt}

La résistance des pistes du dispositif a été vérifiée avant son utilisation. Des valeurs inférieures à 1500Ω ont été obtenues entre les deux extrémités de chacune des quatre pistes. Lors de ces mesures, la longueur traversée est d'environ 20 mm , la section traversée correspond à l'épaisseur du dépôt de platine multipliée par la largeur traversée (1 mm).

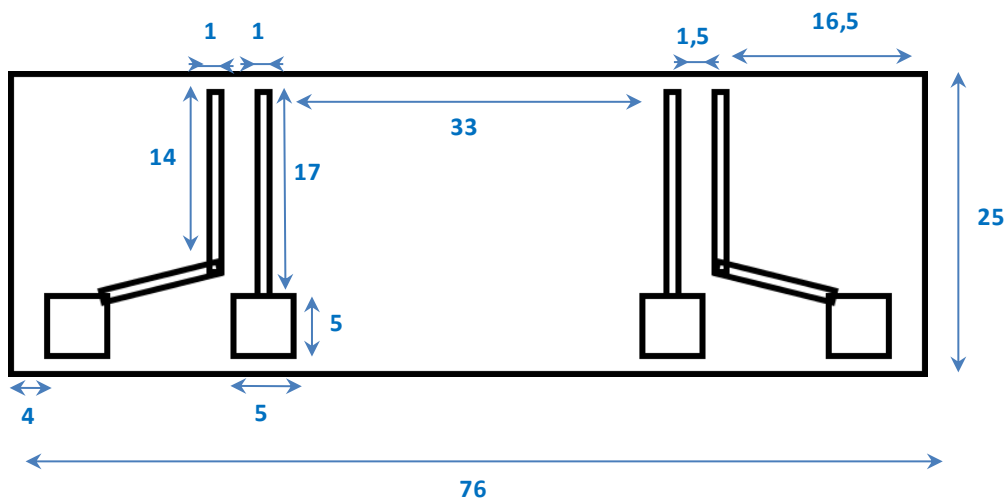


Figure 1 : Schéma et dimensions des pistes en platine pour le dispositif de mesures de conductivité électrique ; toutes les dimensions sont en mm.

Les résistances R_{pt} du modèle complet (Figure 4.11, chapitre 4) correspondent à une distance traversée de 0,05 cm et la section traversée correspond au produit de l'épaisseur du dépôt de platine multiplié par 14 ou 17 mm en fonction des pistes (Figure 1). En considérant une valeur moyenne de 15 mm et en utilisant l'Equation 1, une valeur de R_{pt} de 2,5 Ω est obtenue.

Les valeurs des résistances électriques, R_{pt} , et ioniques, R_{Naf} , sont très faibles en comparaison avec les résistances respectives électriques et ioniques des couches mesurées pour une même distance traversée. Le courant ionique/électrique passe donc essentiellement par les pistes en platine ou les languettes en Nafion lorsque cela est possible. L'ajout au modèle de ces résistances, faibles mais cependant non négligeables, permet donc d'affiner celui-ci.

Références

- [1] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2334–2342.
- [2] R.W. Kopitzke, C.A. Linkous, H.R. Anderson, G.L. Nelson, Conductivity and Water Uptake of Aromatic-Based Proton Exchange Membrane Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1677–1681.

A.5.1 Mesure de l'offset en courant de potentiostats

Le potentiostat Biologic® SP-150 avec un booster VMP3B-80 et le potentiostat Biologic® HCP-803 permettent d'atteindre des courants jusqu'à 80A. L'utilisation du booster entraîne cependant des difficultés lors des mesures à faible courant, notamment en mode H₂/N₂. En effet, lors de ces mesures, les courants sont de l'ordre 100 mA alors que l'offset (décalage entre la valeur réelle et la valeur mesurée) est de l'ordre quelque dizaines de mA. La déconnexion du booster pour ce type de mesure est possible mais n'est pas optimale pour deux raisons : (i) cette étape nécessite la déconnexion fréquente de certains câbles qui pourraient endommager les connexions à long terme, (ii) la limite de 200 mA sans booster peut être atteinte lors de certaines mesures de voltammétrie cyclique en mode H₂/N₂ (lors de la réduction à bas potentiel).

Afin d'estimer ce courant d'offset, une voltammétrie cyclique peut être réalisée en séparant les connexions cathodique et anodique du potentiostat de quelques centimètres avec l'air ambiant, afin d'obtenir une résistance presque infinie. En théorie, le courant devrait être nul, cependant, un courant fictif correspondant à l'offset est détecté. D'après la Figure A.5.1, ce courant est presque constant entre 0 V et 1 V. Par ailleurs, des mesures non détaillées dans ce manuscrit montrent que cet offset ne semble pas dépendre de l'impédance du système étudié. En effet, des voltammétries cycliques avec différentes valeurs de résistances ohmiques ont été réalisées ; elles n'ont pas entraîné de variations du courant d'offset.

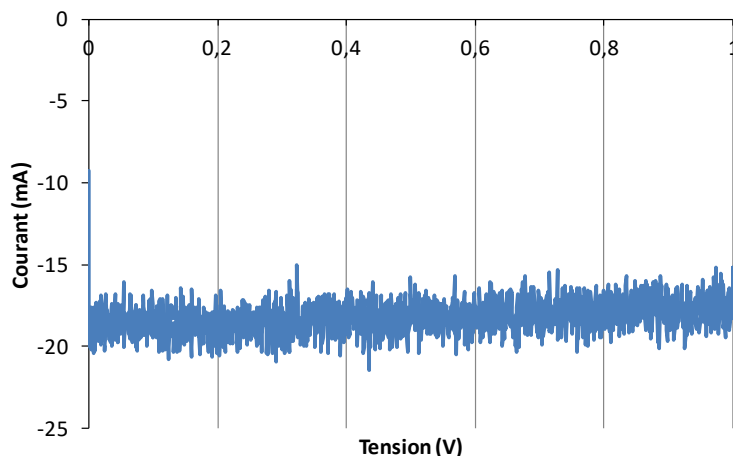


Figure 1 : Exemple de mesure de l'offset par voltammétrie cyclique entre 0 V et 1 V à 500 mV.s⁻¹ pour un potentiostat Biologic® HCP-803.

Lors d'une campagne de mesure avec le potentiostat Biologic® HCP-803, des mesures de voltammétrie cycliques entre 0 V et 1 V à 500 mV.s⁻¹ ont été réalisées en début et en fin de chaque journée sur une période de 2 mois afin de vérifier l'évolution de l'offset au cours du temps. La Figure A.5.2 montre que le courant d'offset évolue au cours du temps. A partir de la vingtième mesure, le caractère « saccadé » provient probablement d'une différence de température entre le matin et le soir dans le laboratoire, les valeurs les plus négatives correspondant systématiquement au soir. Une mesure de l'offset est donc nécessaire après chaque mesure de crossover afin de soustraire cette

valeur. Par ailleurs, cet offset varie fortement en fonction de l'appareil. En effet, l'offset du deuxième potentiostat (Biologic® SP-150 avec un booster VMP3B-80) est d'environ + 25 mA.

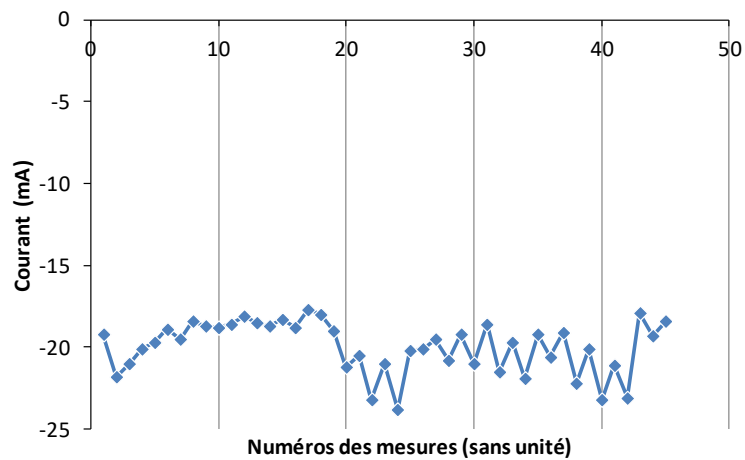


Figure 2 : Evolution du courant d'offset en fonction des mesures sur une période de 2 mois.