



**HAL**  
open science

# Development of fuel cell electrodes by plasma processing

Amaël Caillard

► **To cite this version:**

Amaël Caillard. Development of fuel cell electrodes by plasma processing. Energie électrique. Université d'Orléans; Australian National University, 2006. Français. NNT: . tel-00150605

**HAL Id: tel-00150605**

**<https://theses.hal.science/tel-00150605>**

Submitted on 31 May 2007

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

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



UNIVERSITE D'ORLEANS



AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY

**THESE EN COTUTELLE**  
**PRESENTEE**  
**A L'UNIVERSITE D'ORLEANS**  
**POUR OBTENIR LE GRADE DE**  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**  
**ET DE L'AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY**

**Discipline : Physique des plasmas**

**PAR**

**CAILLARD Amaël**

**ELABORATION D'ELECTRODES DE PILES A COMBUSTIBLE**  
**PAR PLASMA**

**Soutenue le 5 décembre 2006**

**MEMBRES DU JURY :**

**M. François BEGUIN**, Professeur - CRMD - CNRS - Orléans

**Président**

**M. Claude HENRY**, Directeur de Recherche - CRMCN - CNRS - Marseille

**Rapporteur**

**Mme Agnès GRANIER**, Directeur de Recherche -LPCM/IMN-CNRS- Nantes

**Rapporteur**

**M. Jean DURAND**, Directeur de Recherche - CNRS - Montpellier

**Examineur**

**Mme Christine CHARLES**, Senior Research Fellow - ANU - Australie

**Co-directrice de thèse**

**M. Pascal BRAULT**, Directeur de Recherche - GREMI - CNRS - Orléans

**Directeur de thèse**





UNIVERSITE D'ORLEANS



AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY

# ÉLABORATION D'ELECTRODES DE PILES A COMBUSTIBLE PAR PLASMA

## THESE EN COTUTELLE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

ET

DOCTOR OF THE AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY

PAR

**CAILLARD AMAËL**

*Soutenu le 5 décembre 2006*

### MEMBRES DU JURY :

<b>M. François BEGUIN</b> , <i>Professeur - CRMD - CNRS - Orléans</i>	Président
<b>M. Claude HENRY</b> , <i>Directeur de Recherche - CRMCN - CNRS - Marseille</i>	Rapporteur
<b>Mme Agnès GRANIER</b> , <i>Directeur de Recherche - LPCM/IMN-CNRS- Nantes</i>	Rapporteur
<b>M. Jean DURAND</b> , <i>Directeur de Recherche - CNRS - Montpellier</i>	Examineur
<b>Mme Christine CHARLES</b> , <i>Senior Research Fellow - ANU - Australie</i>	Co-directrice de thèse
<b>M. Pascal BRAULT</b> , <i>Directeur de Recherche - GREMI - CNRS - Orléans</i>	Directeur de thèse
<b>M. Christophe COUTANCEAU</b> , <i>Professeur - LACCO - CNRS - Poitiers</i>	Invité



# REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au Groupe de Recherche sur l'Energétique des milieux ionisés (GREMI, Orléans) en France et dans le Groupe Space Plasma Power & Propulsion (SP3, Canberra) en Australie. J'adresse mes remerciements à leur directeur français et australien, M. Jean Michel POUVESLE et M. Rod BOSWELL de m'avoir accueilli dans leur établissement respectif.

Mes chaleureux remerciements vont à Pascal BRAULT, directeur de ma thèse, qui a été l'investigateur de ces travaux sur l'élaboration d'électrodes de pile à combustible par plasma. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa confiance, sa patience, son dynamisme, sa sympathie et de son dévouement. Je le remercie enfin, pour m'avoir donné l'opportunité de rencontrer des grands spécialistes internationaux lors de conférences, de réunions, de colloques ; ce qui donné lieu à de fructueuses collaborations. J'exprime également mes vifs remerciements à Mme Christine CHARLES, co-directrice de ma thèse, qui m'a encadré dans le groupe SP3, grâce à qui j'ai pu notamment acquérir des compétences expérimentales dans le domaine des plasmas. Je la remercie profondément de son dévouement, de ses conseils, de son enthousiasme et de son soutien permanent tout au long de ses mois passés à Canberra. Je lui suis infiniment reconnaissant, ainsi qu'à Rod, de la confiance qu'ils m'ont donné, n'hésitant pas à me donner champ libre sur de nombreux choix scientifiques et technologiques.

Je souhaite remercier Mme Agnès GRANIER et M. Claude HENRY qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse dans un temps record et pour l'intérêt qu'ils ont portés à mon travail, et M. François BEGUIN qui a accepté de présider le jury de ma soutenance.

Dans le cadre d'une opération "d'incitation aux transferts de compétences" financée par la Mission Ressources et Compétences Technologiques du CNRS, je me suis rendu à l'Institut Européen des Membranes (IEM, Montpellier) pour développer une pile à combustible tout plasma. Outre Jean DURAND de l'IEM, je tiens à remercier Christophe COUTANCEAU et Andrew DICKS qu'ont également accueilli dans leur laboratoire respectif : le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique à Poitiers et le Centre for Functional Nanomaterials de Brisbane. Je leur suis infiniment reconnaissant de m'avoir accordé beaucoup de temps lors de nos nombreuses discussions. Ces trois collaborations très fructueuses ont permis d'ouvrir ma thèse, à l'origine dédiée à la physique des plasmas, vers de nouveaux domaines tels que l'électrochimie, la physique des matériaux et les nanotechnologies et bien sûr les piles à combustible. A ce titre, je remercie Pascal de m'avoir permis de participer aux nombreuses réunions du Groupe de Recherche Pile A Combustible Electrolyte Membranaire (regroupé aujourd'hui dans le GDR Piles A Combustible Tout Electrolyte) dans lequel j'ai pu connaître Christophe, Jean, Stéphanie ROUALDES (IEM), ainsi que de nombreuses autres personnalités scientifiques françaises liées au domaine des piles à combustible.

Je remercie également Thierry SAUVAGE du Centre l'Etude et de Recherche par Irradiation (Orléans) et Rob ELLIMAN de l'unité Materials Engineering de la Research School of Physical Sciences and Engineering (Canberra) de m'avoir permis d'utiliser leur équipement respectif pour mener des expériences de Spectroscopie par Rétrodiffusion Rutherford. Les analyses de microscopie électronique ont été réalisées en France par Didier COT de l'Institut Européen des Membranes, Thomas CACCIAGUERRA de Centre de Recherche sur la Matière Divisée (Orléans) et Annie RICHARD du Centre d'Etude de Microscopie (Orléans) que je remercie tous les trois sincèrement pour leurs travaux. En Australie, j'ai pu réaliser moi-même les expériences de microscopie électronique à l'ANU Electron Microscopy Unit après les conseils avisés de Sally STOWE. J'exprime mes vifs remerciements à Bernard DUMAX, Sébastien DOZIAS, Jacky MATHIAS, Yves TESSIER, Guy COUDRAT pour leur disponibilité, leur connaissance et conseils avisés en électronique et mécanique au sein du GREMI. Et qu'aurait été mes travaux réalisés au SP3 sans Peter ALEXANDER. Il a été d'une disponibilité et d'une compétence exceptionnelle en réalisant l'exploit de monter entièrement le réacteur Southern Cross en seulement trois mois. Le réacteur de mes rêves était ainsi né et pouvait nous délivrer ses premiers résultats pendant deux mois de travaux passionnés avant de conclure cette thèse.

Je tiens également à remercier les thésards, post doctorants et plus généralement le personnel scientifique et administratif pour l'ambiance très chaleureuse qu'ils ont assurés au sein du laboratoire GREMI et du groupe SP3. Il est très agréable de savoir que l'on peut être absent pendant un an dans un laboratoire et de pouvoir retrouver au premier contact une réelle amitié entre nous tous. J'espère réellement revoir toutes ces personnes durant les prochaines années. Je tiens particulièrement à remercier Sylvie JAUFFRION, EVELYNE COUDERT et Anna CIRJAK pour leur sourire quotidien, leur constante bonne humeur, leurs conseils amicaux, leur patience et leur disponibilité dans les moments de joie comme dans les moments difficiles.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à quelques personnes chères qui comptent énormément pour moi, amis rencontrés précédemment ou durant ces trois années de voyage à travers le monde. Je pense tout particulièrement à ma sœur, mes parents et plus généralement toute ma famille qui m'ont soutenu depuis toujours et que je suis très fier d'avoir à mes côtés. Et que serais-je sans mes amis de longues dates tels que Lise, Lulu, Mathieu, Vivie, Fago, Djay, Aurélie et tant d'autres... sans oublier mes amis Gremistes et d'Australie tel Clément, Lénaïc, Ratiba, Elise, mon frère Nico, Albert, Ane, et tant d'autres croisés au cours de ces trois années et que j'espère ne jamais perdre. Enfin, Cécile, je te remercie pour ces moments inoubliables passés ensemble en Oz...

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>9</b>
<b>1 PILE A COMBUSTIBLE.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 INTRODUCTION.....</b>	<b>13</b>
1.1.1 Historique.....	13
1.1.2 Classification des piles a combustible.....	15
<b>1.2 PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTON .....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Principe.....	16
1.2.2 La membrane protonique .....	18
1.2.3 Les électrodes.....	20
1.2.4 Les plaques bipolaires.....	26
1.2.5 Vers une nouvelle architecture.....	27
<b>2 DEPOT PAR PULVERISATION PLASMA.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1 PRINCIPES ET CONCEPTS .....</b>	<b>33</b>
2.1.1 Principe de la pulvérisation plasma basse pression .....	33
2.1.2 Principe de l'interaction entre particules .....	35
2.1.3 Organisation du modèle.....	43
<b>2.2 PROPRIETES DU FLUX D'IONS BOMBARDANT LA CIBLE.....</b>	<b>44</b>
2.2.1 Modélisation d'un plasma basse pression.....	44
2.2.2 Distribution énergétique du flux d'ions.....	45
<b>2.3 PULVERISATION D'UNE CIBLE PAR UN FLUX D'IONS.....</b>	<b>47</b>
2.3.1 Modèles analytiques.....	47
2.3.2 Modèle Monte Carlo SRIM .....	52
<b>2.4 MODELISATION MONTE CARLO DU TRANSPORT DES ATOMES PULVERISES DANS LE PLASMA.....</b>	<b>56</b>
2.4.1 « Sputtering and Particles Transport in Gas » : SPaTinG.....	56
2.4.2 Post-traitement et affichage .....	59
2.4.3 Résultats des simulations .....	62
<b>2.5 PRESENTATION DES REACTEURS DE PULVERISATION .....</b>	<b>64</b>
2.5.1 CataPulP (GREMI).....	64
2.5.2 Southern Cross (SP3).....	70
<b>2.6 COMPARAISON DES VITESSES DE DEPOT EXPERIMENTALES ET NUMERIQUES. ....</b>	<b>73</b>
2.6.1 Principe de la rétrodiffusion élastique d'ions $^4\text{He}$ .....	73
2.6.2 Post traitement des spectres RSB : RBS2tar .....	75
2.6.3 Principe du comparatif modèle / expérience.....	77
2.6.4 Homogénéité du dépôt sur Southern Cross.....	79
2.6.5 Vitesses de dépôt sur CataPulP.....	82



<b>3</b>	<b>IMPREGNATION CATALYTIQUE D'UNE COUCHE DE DIFFUSION CARBONÉE PAR PULVERISATION PLASMA DANS CATAPULP .....</b>	<b>85</b>
<b>3.1</b>	<b>PREPARATION CHIMIQUE DES COUCHES DE DIFFUSION .....</b>	<b>85</b>
<b>3.2</b>	<b>PULVERISATION DE CATALYSEUR SUR CATAPULP .....</b>	<b>86</b>
<b>3.3</b>	<b>MORPHOLOGIE DU DEPOT PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE .....</b>	<b>88</b>
3.3.1	<i>Structure des dépôt Pt/C et PtRu/C par pulvérisation plasma .....</i>	88
3.3.2	<i>Influence de la pression (p) et de la polarisation du substrat (<math>V_s</math>) .....</i>	91
<b>3.4</b>	<b>PENETRATION DU PLATINE DANS LA COUCHE POREUSE .....</b>	<b>96</b>
3.4.1	<i>Mise en évidence de la diffusion du platine par RBS .....</i>	96
3.4.2	<i>Influence de la pression (p) et de la polarisation du substrat (<math>V_s</math>) .....</i>	97
3.4.3	<i>Influence de la charge catalytique (temps de dépôt) .....</i>	98
<b>3.5</b>	<b>ANALYSE STATISTIQUE DE LA DIFFUSION DU PLATINE DANS LE SUPPORT POREUX ..</b>	<b>99</b>
3.5.1	<i>Transport en milieu poreux et exponentielle généralisée .....</i>	99
3.5.2	<i>Application au transport du platine dans la couche de diffusion poreuse dans CataPulP .....</i>	102
<b>3.6</b>	<b>PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DES COUCHES ACTIVES REALISEES PAR PULVERISATION PLASMA .....</b>	<b>106</b>
3.6.1	<i>Préparation des électrodes de référence .....</i>	106
3.6.2	<i>Principe des tests en piles <math>H_2/O_2</math> (PEMFC) et <math>MeOH/O_2</math> (DMFC) .....</i>	108
3.6.3	<i>Performances des anodes et cathodes réalisées par pulvérisation plasma pour PEMFC .....</i>	110
3.6.4	<i>Influence des paramètres de dépôt sur les performances des cathodes platinées pour PEMFC ..</i>	111
3.6.5	<i>Performance des couches actives PtRu/C pour DMFC .....</i>	112
<b>4</b>	<b>MODELISATION DE LA COUCHE ACTIVE CATHODIQUE D'UNE PEMFC .....</b>	<b>118</b>
<b>4.1</b>	<b>PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES D'UNE PILE .....</b>	<b>119</b>
4.1.1	<i>Définition du potentiel d'équilibre <math>E_{eq}</math> .....</i>	120
4.1.2	<i>Surtension d'activation <math>\Delta E_{act}</math> .....</i>	121
4.1.3	<i>Surtension résistive <math>\Delta E_{iR}</math> .....</i>	122
4.1.4	<i>Surtension due à la diffusion des gaz <math>\Delta E_{diff}</math> .....</i>	122
<b>4.2</b>	<b>MODELISATION MULTIPHYSIQUE D'UN ASSEMBLAGE MEA .....</b>	<b>124</b>
4.2.1	<i>Modélisation d'une couche active .....</i>	125
4.2.2	<i>Conduction électronique et protonique à travers l'assemblage .....</i>	127
4.2.3	<i>Diffusion et convection à travers les couches de diffusion .....</i>	127
4.2.4	<i>Comparaison des courbes de polarisation modélisées sous Femlab® à celles expérimentales ...</i>	128
<b>4.3</b>	<b>ANALYSE DE LA SURTENSION D'ACTIVATION CATHODIQUE .....</b>	<b>132</b>
4.3.1	<i>Description du modèle d'agglomérat sphérique .....</i>	132
4.3.2	<i>Validation du modèle de couche active .....</i>	138
4.3.3	<i>Limite de performance due à la diffusion de l'oxygène ou à la migration des protons .....</i>	139
4.3.4	<i>Influence de la surface spécifique sur la courbe de polarisation .....</i>	143
4.3.5	<i>Influence de l'épaisseur de la couche active sur la courbe de polarisation .....</i>	145
4.3.6	<i>Comparaison des courbes de polarisation modélisées et expérimentales .....</i>	147
4.3.7	<i>Optimisation de la couche active .....</i>	149

<b>5</b>	<b>CROISSANCE DE SUPPORTS CATALYTIQUES CARBONES .....</b>	<b>151</b>
<b>5.1</b>	<b>DEPOT DE CARBONE COLONNAIRE PAR PULVERISATION.....</b>	<b>151</b>
5.1.1	<i>Principe de la co-pulvérisation carbone / platine.....</i>	<i>151</i>
5.1.2	<i>Caractérisation de la morphologie du dépôt carboné.....</i>	<i>152</i>
5.1.3	<i>Imprégnation catalytique du dépôt colonnaire .....</i>	<i>153</i>
<b>5.2</b>	<b>CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOFIBRES DE CARBONE.....</b>	<b>154</b>
5.2.1	<i>Principe du co-procédé « Plasma Sputtering – PECVD » basse pression.....</i>	<i>154</i>
5.2.2	<i>Caractérisation des nanofibres de carbone par microscopie électronique.....</i>	<i>156</i>
5.2.3	<i>Influence des principaux paramètres plasma.....</i>	<i>161</i>
5.2.4	<i>Pulvérisation d'agrégats de platine sur les CNFs.....</i>	<i>164</i>
<b>5.3</b>	<b>COMPARATIF DES ELECTRODES REALISEES PAR PLASMA .....</b>	<b>166</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>168</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>171</b>
	<b>ANNEXE A: POUVOIR D'ARRET.....</b>	<b>179</b>



# INTRODUCTION GENERALE

Que l'on considère la pente de l'augmentation de la température du globe sous l'effet de serre, l'échéance des ressources d'énergie fossile, ou l'évolution de la demande mondiale d'énergie, il devient urgent, après les prises de conscience de Kyoto en 1997, de développer les ressources d'énergie les plus respectueuses de l'environnement et économes en ressources naturelles. Les énergies renouvelables sont les seules à offrir des perspectives suffisantes à cet égard. Il faut parallèlement optimiser la consommation pour obtenir un service donné avec la quantité d'énergie minimale. Parmi les énergies renouvelables qui suscitent un regain, on compte l'énergie solaire, l'éolien et la biomasse qui commencent à devenir réellement compétitifs grâce à l'action combinée de l'augmentation du prix des énergies fossiles, de la prise de conscience environnementale des acteurs sociopolitiques et économiques et de la recherche intense menée à travers le monde. A cause des installations nécessaires pour transformer l'énergie solaire ou éolienne en électricité, leur emploi concerne surtout des applications stationnaires.

L'hydrogène est régulièrement cité comme source d'énergie d'avenir car il est très abondant sur la terre (dans sa forme atomique) et sa combustion ne dégage que de l'eau. Mais, il ne s'agit pas d'une source d'énergie primaire, ou fossile, mais d'un moyen de stockage de l'énergie : un vecteur d'énergie. Dans une société dite hydrogène, il apportera à l'électricité la souplesse d'utilisation qui lui fait défaut. En effet, si l'on sait produire de l'électricité de multiples façons, on ne sait pas la stocker efficacement. Les batteries sont coûteuses et n'offrent qu'une autonomie très limitée. L'hydrogène, lui, peut être stocké. En le combinant à de l'oxygène dans une pile à combustible, il est possible de créer simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. Ainsi, avec une réserve d'hydrogène et une pile à combustible, il devient possible de produire de l'électricité n'importe où et n'importe quand, sans être relié au réseau électrique. Grâce à l'hydrogène et à la pile à combustible, électricité et mobilité deviennent plus aisément compatibles.

Le développement de la filière hydrogène repose donc en grande partie sur la technologie pile à combustible (PAC) dont le principe fut découvert dès 1839 par William R. Grove. S'il paraît relativement simple, sa mise en œuvre est complexe et coûteuse, ce qui interdisait jusqu'alors sa diffusion dans le grand public. Aujourd'hui, des progrès ont été réalisés et les applications envisageables sont nombreuses et pour la plupart au stade de la recherche et du développement : de la micro-pile qui ne produit que les quelques watts nécessaires à l'alimentation d'un téléphone mobile, à la pile capable de produire 1 MW pour fournir de

l'électricité à un immeuble collectif, en passant par la pile destinée aux applications embarquées, dans le secteur des transports. Le principe de fonctionnement est toujours le même, mais différentes technologies sont en développement. Actuellement, la pile à membrane échangeuse de protons est l'une des piles à combustible les plus prometteuses. Ce type de pile est alimenté par de l'hydrogène ou un alcool (méthanol ou éthanol) qui est oxydé à l'anode et en oxygène qui est réduit à la cathode. Les protons issus de l'oxydation sont conduits vers la cathode à travers la membrane échangeuse de proton, tandis que les électrons traversent le circuit électrique externe. La structure des électrodes est relativement complexe car leurs fonctions sont multiples : elles doivent assurer la diffusion des combustibles, les réactions électrochimiques et l'évacuation des produits des réactions. Basée sur une structure carbonée poreuse imprégnée de catalyseur, elles sont généralement réalisées par voie chimique. Pour permettre une commercialisation massive de ces piles, le coût par kW produit doit être considérablement diminué malgré les progrès déjà réalisés ces dernières décennies. Ceci passe par une optimisation de la structure nanométrique des électrodes. A ce titre, la technologie plasma, qui a permis une véritable révolution technologique dans l'industrie de la microélectronique, peut être utilisée pour déposer de nouvelles nanostructures catalytiques parfaitement adaptées aux électrodes de pile à combustible. Voici donc l'objet de ma thèse : l'élaboration d'électrodes de pile à combustible par plasma.

Cette thèse en cotutelle a été réalisée à temps égal entre le Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI, Université d'Orléans, France) et le groupe Space Plasma Power & Propulsion appartenant à l'école Research School of Physical Sciences & Engineering (SP3 - RSPHYSSE, Australian National University, Australie). Fort de leurs connaissances dans le domaine de la physique et des procédés plasmas, ces deux laboratoires ont entrepris cette activité pile à combustible il y a 5 et 2 ans (GREMI et SP3). L'objectif final commun aux deux laboratoires est de réaliser toute la pile à combustible par procédés plasmas. Pour cela, le GREMI collabore également avec l'Institut Européen des Membranes (Montpellier) pour la croissance de membrane protonique par procédés plasmas et avec le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique qui assemble et teste les piles. Par ailleurs, le groupe SP3 travaille avec l'université du Queensland (ARC Centre for Functional Nanomaterials) sur la caractérisation électrochimique des électrodes. Toutes ses collaborations ont donné lieu à de nombreuses missions scientifiques durant ma thèse dans chacun des laboratoires cités. Ces travaux ont été soutenus et/ou financés par plusieurs programmes français et/ou australiens. Citons notamment l'Action concertée incitative « PLASMAPAC » 2005 – 2008 du CNRS.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le principe de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton, ses différents éléments constitutifs et ses procédés d'élaboration.

Le chapitre suivant porte sur le procédé de pulvérisation plasma utilisé pour catalyser les électrodes de pile à combustible. Après avoir présenté son principe, un modèle en parti développé durant ma thèse qui décrit le phénomène de pulvérisation et le transport des atomes pulvérisés dans la phase plasma sera présenté. L'objectif de cette modélisation est de connaître précisément les très faibles quantités de catalyseur déposées par pulvérisation sur les électrodes de pile à combustible. Ce modèle sera comparé aux vitesses de dépôt expérimentales obtenues sur les deux réacteurs plasma utilisés : CataPulP (Catalyseur par Pulvérisation Plasma) au GREMI et Southern Cross au SP3.

Le troisième chapitre porte sur l'imprégnation catalytique de support carboné par pulvérisation plasma dans le réacteur CataPulP, et leur utilisation en tant qu'électrodes de pile à combustible. La morphologie du dépôt et la quantité de catalyseur déposée dans les électrodes poreuses y sont étudiées. Les tests électriques des électrodes catalysées sont également présentés.

La quatrième partie de ce travail est consacrée à la modélisation des électrodes de pile à combustible. L'objectif était de comprendre l'influence de la structure de l'électrode catalysée par plasma sur les tests électriques réalisés. Cette étude a permis de comprendre les limites imposées par le procédé de pulvérisation et d'élaborer un nouveau procédé plasma capable de déposer des nanostructures catalytiques parfaitement adaptées à l'application pile à combustible.

Le dernier chapitre porte sur la mise en œuvre de deux procédés plasma, entièrement développés durant ma thèse, capables de faire croître un support carboné poreux imprégné d'agrégats de catalyseur. L'un des deux procédés consiste à faire croître des nanofibres de carbones recouvertes d'agrégats de platine sur support carboné. La morphologie des électrodes de pile à combustible résultantes a été comparée à des électrodes réalisées par pulvérisation plasma, suivant le procédé décrite au second chapitre.



# 1 Pile à combustible

Face aux problèmes environnementaux croissants de ces dernières décennies, une prise de conscience internationale des citoyens et de nos politiques en faveur de nouvelles technologies propres est nécessaire. Depuis une décennie, d'intenses recherches sont menées à travers le monde sur les piles à combustible et plus particulièrement sur la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC). Ce chapitre présente le principe et la structure de cette pile.

## 1.1 Introduction

### 1.1.1 Historique

Les piles à combustible ne sont pas une technologie nouvelle puisque leur principe a été découvert dans la première moitié du 19<sup>ème</sup> siècle. Sir William Grove, considéré comme l'inventeur de la pile à combustible, réalisa en 1839 sa célèbre expérience avec une pile à combustible : il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreuse et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Cependant, cette technique resta ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques. Seuls quelques chercheurs continuèrent de s'intéresser à cette technologie afin de comprendre les différents phénomènes électrochimiques se produisant dans la pile. De nouveaux matériaux d'électrolytes furent également introduits tels que les carbonates fondus, les oxydes solides et l'acide phosphorique qui seront la base des différents types de piles d'aujourd'hui.

Les piles à combustible ne retrouvèrent un réel intérêt qu'en 1853 avec la réalisation d'un prototype  $H_2-O_2$  par F. Bacon. Cette pile utilisait des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel avec un électrolyte alcalin permettant de développer une densité de courant de  $1 A/cm^2$  pour une tension de 0,8 V. Ce prototype fut à la base des générateurs électriques propulsant les véhicules spatiaux habités de la NASA tels que Gemini en 1963.

Avec les chocs pétroliers des années 70, les recherches menées aux Etats-Unis, en Europe et au Japon se sont intensifiées afin d'améliorer les différents composants de la pile: électrolyte, électrodes, ainsi que tous les périphériques: compresseurs, échangeurs, systèmes de stockage, de distribution et production d'hydrogène, l'emploi de combustibles nécessitant moins d'investissements concernant les infrastructures de transport (méthanol, essence, gaz naturel et éthanol avec reformeur embarqué ou charbon et hydrocarbures légers avec reformeur stationnaire).



Malgré quelques réussites, les piles restent à cette époque coûteuses, de faible durée de vie, avec un volume et un poids trop importants pour être insérées dans un véhicule. Pour ces raisons, les travaux se ralentissent en France: seule une veille technologique ainsi que des travaux universitaires sont maintenus. En revanche, les Etats Unis, le Japon et l'Allemagne ont poursuivi leurs recherches. On assiste alors à une différenciation entre l'Amérique du Nord et le Japon où règne une intense activité de recherche et de développement poussée par leurs gouvernements respectifs alors qu'en Europe (sauf en Allemagne), cette activité est restée assez faible pendant les années 80. Les piles ont connu un développement accentué après 1987 avec la création de la firme canadienne Ballard. C'est réellement au début des années 1990 que les piles connaissent un regain d'intérêt. Cela est dû à un début de prise de conscience sur la nécessité de trouver des moyens de production d'énergie moins polluants, sur les réserves limitées en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) et les incertitudes liées à leur approvisionnement, sur l'augmentation des besoins énergétiques à l'échelle mondiale et enfin sur l'intérêt d'une production d'électricité décentralisée.

Les piles présentent un avantage en terme de pollution: si on utilise de l'hydrogène pur, les rejets sont pratiquement nuls et en principe plus faibles que dans les technologies concurrentes si l'hydrogène est produit par reformage. De plus, les nuisances sonores sont très faibles, ce qui facilite l'insertion urbaine.

Tous les constructeurs automobiles se lancent aujourd'hui dans l'aventure. 30 bus Citaro de Mercedes-Benz équipés d'une pile à combustible de 205 kW (fabriquée par Ballard) sillonnent différentes villes d'Europe. Une cinquantaine de voitures NECAR de Mercedes-Benz ont été livrées en 2004. Et tous les autres grands constructeurs automobiles ont maintenant des prototypes similaires. Les premières stations à hydrogène gazeux ou liquide viennent également de voir le jour, en particulier en Allemagne en Islande et au Japon.



Figure 1-1 : NECAR 5 de Mercedes F-Cell (2004), station d'hydrogène à Berlin (décembre 2002), Hydrogen3 de General Motor (2004) et Toyota Fine-s (2004).

### 1.1.2 Classification des piles à combustible

Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique à relativement basse température ce qui permet d'éviter la formation de NOx. Une cellule élémentaire est constituée d'un électrolyte séparé par deux électrodes. Le combustible (en général de l'hydrogène) est amené à l'anode alors que la cathode est alimentée en oxygène (ou air). A ce jour, on compte 6 types de pile à combustible, chacune étant identifiée par leur électrolyte :

- AFC (Alkaline fuel Cell),
- PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell),
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell),
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- MCFC (Molten carbonate Fuel Cell),
- SOFC (Solid Oxid Fuel Cell).

Tableau 1-1 : Caractéristiques des différentes piles à combustible.

Type de pile à combustible	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
	Pile alcaline	Pile à membrane échangeuse de protons	Pile à membrane échangeuse de protons alimenté en méthanol	Pile à acide phosphorique	Pile à carbonates fondus	Pile à oxyde solide
Température de fonctionnement	70-100°C	70 - 100°C	70-100°C	150-210°C	650-1000°C	800-1000°C
Electrolyte	35-50% KOH	Membrane échangeuse de protons	Membrane échangeuse de protons	Acide phosphorique concentré	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zircone yttrée
Ions dans l'électrolyte	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Applications	Spatiales	Transports, stationnaires, portables	Portables	Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire, transport( APU)s

Le regain d'intérêt de cette dernière décennie s'est principalement porté sur les PEMFC, les DMFC et les SOFC. En France, les principaux acteurs sont le CEA, le CNRS, les sociétés Helion, Axane et N-GHY.

## 1.2 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton

Les PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) sont actuellement le type de pile le plus étudié. Elles présentent en effet de nombreux avantages tels que leur insensibilité au  $\text{CO}_2$ , leur faible température de fonctionnement qui permet des démarrages rapides et une grande souplesse de fonctionnement (applications portables et de transport) et leur large gamme de puissance possible. Cependant, elles présentent encore de nombreux problèmes qui doivent être réglés : notamment sa sensibilité au  $\text{CO}$ , son coût global (catalyseurs platinés, plaques bipolaire en graphite et membrane protonique) et la faible température de fonctionnement qui ne permet pas de valoriser la chaleur en particulier pour les applications stationnaires.

### 1.2.1 Principe

Une PEMFC s'insère dans un système complexe de stockage et de gestion des combustibles : système de stockage, compresseurs, échangeurs, circuit de régulation en température, système d'humidification,... Le cœur de pile est lui constitué d'une membrane protonique et de deux électrodes formant un assemblage membrane - électrodes (MEA : Membrane Electrodes Assembly) ainsi que de deux plaques bipolaires assurant l'approvisionnement en combustible, comme montré sur la figure 1-2.

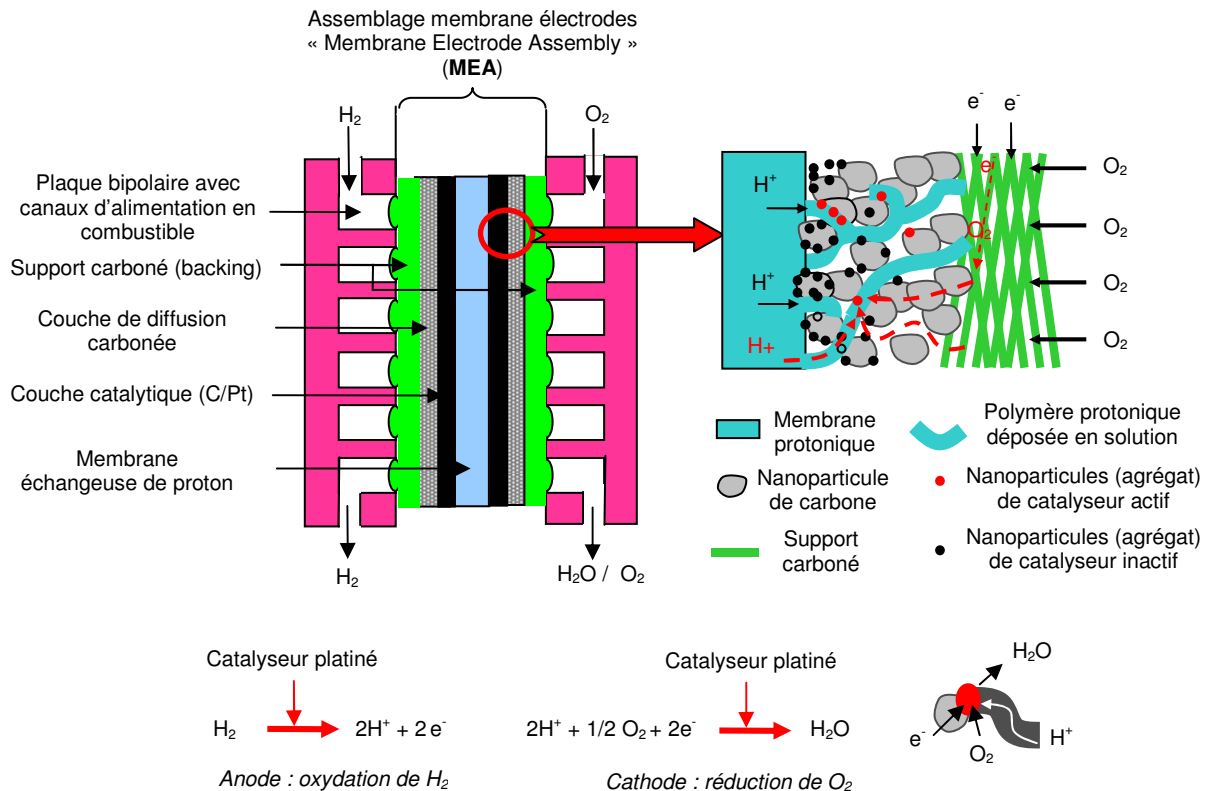
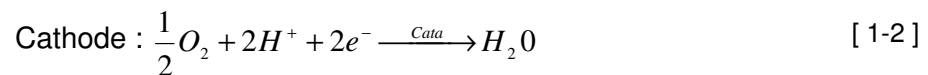


Figure 1-2 : Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton (PEMFC).

Les canaux de la plaque bipolaire anodique permettent de distribuer l'hydrogène dans la couche de diffusion carbonée (GDL) de l'électrode. Le combustible diffuse jusqu'à atteindre un site catalytique situé dans la couche active (encore appelée catalytique) où la réaction d'oxydation va se produire :



Les protons ainsi formés atteignent un des sites catalytiques de la cathode via le polymère protonique. Tandis que les électrons s'acheminent également vers un des sites actifs de la cathode mais en passant par les supports carbonés (backing et couche de diffusion) des électrodes et le circuit électrique externe. La réaction de réduction de l'oxygène (provenant de la plaque bipolaire et de la GDL cathodique) peut alors se produire au niveau d'un contact triple Catalyseur/Carbone/Electrolyte.



La réaction globale pour une PEMFC alimentée en hydrogène et oxygène est donc :



Pour que la réaction globale ait lieu, il faut une continuité électronique – protonique dans l'ensemble de l'assemblage. Ainsi, tout le catalyseur, présent sous forme de nanoparticules, ne peut pas être actif. Seules seront actives, les nanoparticules qui sont à la fois en contact avec une particule de carbone qui est elle-même en contact (directement ou indirectement via d'autres particules) avec le support carboné backing et avec la membrane via le polymère protonique (voir figure 1-2).

La figure 1-3 montre la structure des trois éléments principaux constituant un assemblage observé par microscopie électronique.

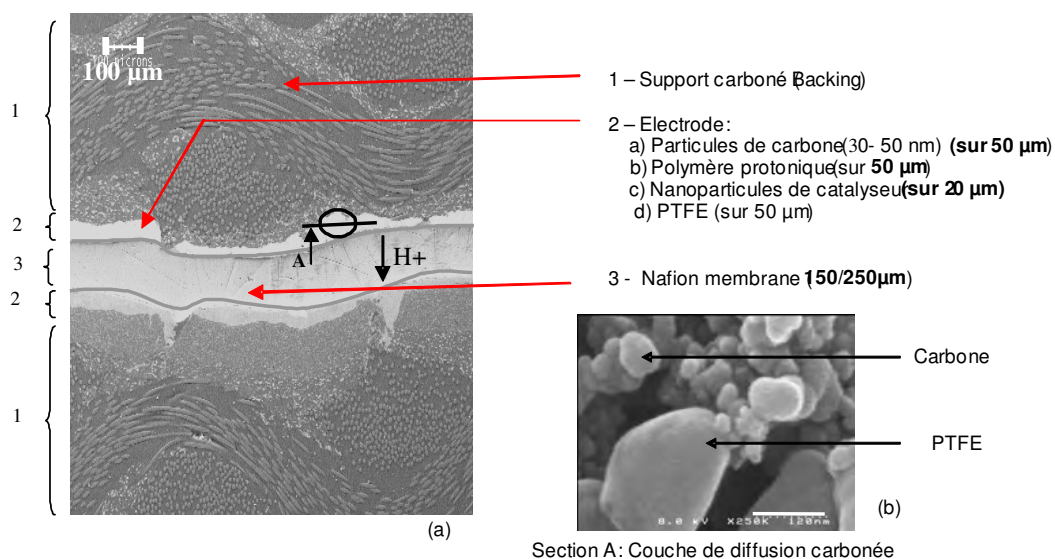


Figure 1-3 : Observations (coupe transversale) au microscope électronique à balayage (MEB) d'un assemblage membrane électrode MEA (a) et de la couche de diffusion carbonée (b).

### 1.2.2 La membrane protonique

La membrane polymère protonique d'une PEMFC doit posséder une forte conductivité protonique, une faible conductivité électronique, une forte imperméabilité vis-à-vis de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et une haute stabilité thermique et temporelle tout en restant relativement bon marché. Bien qu'il existe une multitude de membranes différentes, elles peuvent être classées en 5 catégories [1- 1] :

- les membranes perfluorées,
- les membranes partiellement fluorées,
- les membranes non fluorées,
- les membranes composites non fluorées,
- les membranes hybrides organiques/inorganiques

Les membranes perfluorées sont les plus répandues du fait de leur forte stabilité en environnement oxydant ou réducteur et de leur bonne conductivité protonique qui peut atteindre 0,2 S/cm. Cependant, ces membranes sont assez chères ( $1 \text{ m}^2 \approx 700 \text{ US\$}$ ), elles peuvent désorber des gaz toxiques (à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$ ) et doivent être hydratée en permanence pour un meilleur fonctionnement.

Le premier modèle qui reste aujourd'hui de référence est celui de la firme DuPont de Nemours: le Nafion® (Perfluorosulfonate – PFSA) découvert en 1960. Les performances en terme de conductivité de ces membranes sont dues aux groupes éther perfluorovinyle terminés par un groupe sulfoné  $\text{SO}_3\text{H}$  qui ont été incorporés à une longue chaîne tétrafluorethylène (voir figure 1-4a). Dans cette membrane, les ions négatifs  $\text{SO}_3^-$  sont retenus immobiles dans la structure carbonée. Seuls les ions hydrogène  $\text{H}^+$  sont mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane via les groupement  $\text{SO}_3^-$ , de l'anode vers la cathode. Plusieurs modèles élaborés ont été proposés pour décrire précisément la morphologie de la membrane Nafion® tel que celui montré sur la figure 1-4b. Dans ce cas, un réseau de clusters hydrophiles composés des groupes  $\text{SO}_3^-$  est contenu dans une matrice carbonée hydrophobe. Les modèles se différencient principalement par la taille des clusters et leur distribution. Le tableau 1-2 montre différentes membranes commerciales Nafion® selon leurs propriétés physicochimiques. Mais, il existe également d'autres membranes commerciales telles que le Flemion® et l'aciplex®. Toutes leurs propriétés dépendent fortement des conditions de fonctionnement. Ainsi, la conductivité ionique de la membrane varie avec sa température et son hydratation : celle ci doit toujours rester saturée en eau pour permettre le déplacement des ions  $\text{H}^+$ . La membrane va aussi gonfler lorsqu'elle sera en fonctionnement : typiquement +14% en épaisseur et +15% en élongation à  $100^\circ\text{C}$  avec une humidité relative de 50%.

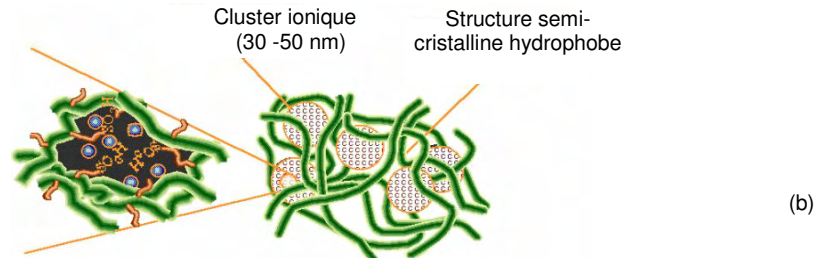
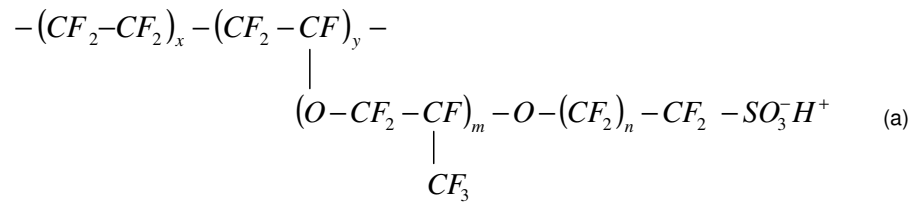


Figure 1-4 : Membrane perfluorée Nafion® : formule (a) et structure du ionomère hydraté (b).

Tableau 1-2 : Structure et épaisseur des principales membranes perfluorées commerciales (source : Electrochem Inc [1- 2]).

Compagnie	Paramètre de structure	Nom commercial	Épaisseur (µm) déshydratée	Conductivité (S/cm)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Masse surfacique (g/cm <sup>2</sup> )
DuPont de Nemours	x = 5-13 y = 1000 m=1 n=2	NE-120	250	0,1*	1,98	500
		NE-117	183			360
		NE-115	127			250
		NE-1135	89			190
		NE-112	51			109

\* dépend fortement des conditions de fonctionnement (hydratation, température, ...)

Ces membranes Nafion® fonctionnent à une température comprise entre 60 et 90 °C et à des pressions de 1 à 5 bars. Dans ces conditions, elles se montrent très stables et résistantes, ce qui permet d'atteindre des durées de vie de 3 000 à 4 000 h pour un fonctionnement en condition transport. A des températures supérieures à 90 °C, l'eau s'évapore et les protons ne peuvent plus migrer au sein de la membrane, les performances de la membrane commencent donc à se dégrader. Des recherches sont menées pour augmenter ces températures de fonctionnement ce qui permettrait d'augmenter l'activité des catalyseurs, d'améliorer le rendement thermique du système en permettant d'exploiter la chaleur des gaz en sortie de pile comme avec un système de cogénération. Une solution actuellement à l'étude est celle des membranes polyimides sulfonées, pouvant résister à de plus hautes températures. J. Durand et S. Rouades de l'Institut Européen des Membrane de Montpellier travaillent également sur une toute nouvelle membrane déposée par procédé plasma à partir d'acide triflique et de styrène [1- 3]. Ces deux types de membrane ont des performances comparables à celles du Nafion® et peuvent résister à des températures avoisinant 120 °C.

### 1.2.3 Les électrodes

Les électrodes doivent permettre plusieurs types de transport : la diffusion des combustibles gazeux (ou liquide en DMFC), l'évacuation de l'eau produite, la migration des protons et des électrons entre les sites catalytiques des deux électrodes via un polymère protonique pour les protons et via les particules de carbone, le support carboné et le circuit électrique extérieur pour les électrons. On sépare généralement les électrodes en trois [1- 4] : la couche catalytique, la couche de diffusion et le support carboné (backing).

Parce que toutes les réactions électrochimiques se produisent dans la couche active, les performances d'une pile à combustible dépendent largement de son optimisation. Cette couche doit présenter une grande surface spécifique pour augmenter les vitesses de réaction électrochimique en favorisant la dispersion du catalyseur, une bonne conductivité électronique et protonique pour faciliter le transport des protons et des électrons, être hydrophobe pour évacuer l'eau produite à la cathode nécessaire à l'hydratation de la membrane, être poreuse et avoir une très bonne stabilité mécanique dans un environnement corrosif (espèces oxygénées et acidité de la membrane). En conséquence, cette couche contient non seulement le catalyseur dispersé en général sur des particules de carbone, mais également du PTFE hydrophobe (téflon) car son prix est assez faible et un ionomère protonique, identique ou compatible avec la membrane pour assurer le transport des protons de/vers la membrane. La difficulté consiste alors à optimiser la structure sur une épaisseur qui varie de 400 nm à 20 µm selon les techniques d'élaboration employées.

Quant à la couche de diffusion, son rôle est d'approvisionner la couche active en réactif et de contribuer à l'évacuation des produits des réactions, notamment l'eau dans le cas d'une PEMFC fonctionnant en  $H_2/O_2$  purs. A ce titre, elle contient généralement des particules de PTFE (100 – 200 nm).

#### 1.2.3.1 Les composants élémentaires de l'électrode

- Le catalyseur

Dans une PEMFC, comme dans toutes les piles à basse température (PAFC, AFC), le platine et ses alliages sont toujours considérés à ce jour comme les meilleurs catalyseurs pour l'oxydation de l'hydrogène (ou le méthanol) et surtout pour la réduction de l'oxygène. Pour bien comprendre comment agit le platine dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène, voici les principales réactions se produisant de part et d'autre de l'électrolyte :

A l'anode :

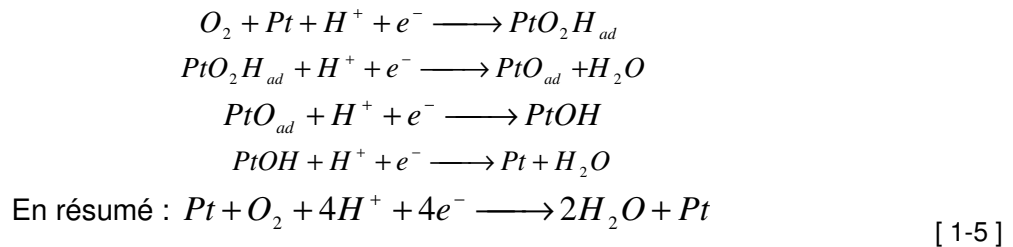


La première réaction est une étape relativement longue d'adsorption et de dissociation.

A la cathode, la réduction de l'oxygène est considérablement plus complexe à cause :

- de la liaison de forte énergie O-O,
- de la formation d'espèces intermédiaires relativement stables Pt-O et Pt-OH,
- de la possible formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, espèce partiellement oxydée.
- de la mise en jeu de 4 électrons (donc quatre étapes),

Voici ces 4 réactions :



Outre la nature du catalyseur, la morphologie et la dispersion du catalyseur doivent être optimisées afin d'augmenter sa surface catalytique (appelée également surface active), directement responsable des performances globales de la pile. Il se présente donc en général sous la forme de nanoparticules dispersées sur de la poudre de carbone possédant également une grande surface spécifique. Cependant, si ces nanoparticules sont trop petites, leur surface sera trop petite pour adsorber l'oxygène et tous les autres composés oxygénés intermédiaires et la réaction ne pourra se produire convenablement. La taille optimale des particules de platine se situe entre 2 et 4 nm pour une efficacité catalytique maximale.

Lorsque la pile est directement alimentée par un biocombustible tel que le méthanol dans une DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), la vitesse de réaction de l'oxydation est très faible notamment à cause de l'empoisonnement de la surface des sites actifs du platine par le CO (la liaison Pt-CO est plus forte que la liaison Pt-H). En conséquence, l'oxydation du méthanol peut seulement se produire une fois que le CO adsorbé est oxydé, ce qui mène à de fortes surtensions locales et donc à une diminution du potentiel de la pile. Pour lutter contre cet empoisonnement, deux méthodes peuvent être employées.

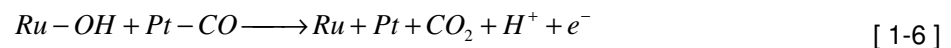


Pour oxyder le méthanol ou l'hydrogène en présence de monoxyde de carbone, la première solution consiste à utiliser un catalyseur binaire ou tertiaire à base de platine. Mehta et Cooper [1- 1] ont fait un inventaire de tous les catalyseurs métalliques pouvant être utilisé en anode. A ce jour, il a été démontré que les catalyseurs Platine/Ruthénium sont les plus actifs pour l'oxydation du méthanol. L'utilisation de ce catalyseur pour les PEMFC a été pour la première fois proposée dans les années 80. Le potentiel de la pile peut ainsi atteindre 0,65 V à 500 mA/cm<sup>2</sup> avec une charge catalytique Pt<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub> (ou x et y les concentrations atomiques respectives du platine et du ruthénium sont de l'ordre de 0,5) de 1 mg/cm<sup>2</sup> quand 250 ppm de CO était ajouté à l'hydrogène. Alors que le potentiel chute à 0,2 V lorsque le platine (0,1 mg/cm<sup>2</sup>) est utilisé seul dans les mêmes conditions. A titre de comparaison, la densité de courant à 0,6 V pour une PEMFC peut atteindre 1 A/cm<sup>2</sup>

Trois hypothèses sont avancées pour expliquer cette tolérance du catalyseur PtRu au CO :

- CO est adsorbé par les radicaux OH à la surface du ruthénium,
- l'énergie de liaison Pt-CO diminue en présence du ruthénium,
- une combinaison de ces deux effets,

conduisant à la réaction globale :



La seconde solution proposée dans les années 90 réside en l'ajout de quelques pourcents d'oxygène dans l'hydrogène contaminé par le CO. Cet ajout permet d'oxyder rapidement le CO adsorbé à la surface du platine. Ainsi avec seulement 2 % d'oxygène, les performances de la pile chargée en platine sous hydrogène et 100 ppm de CO sont similaires à celles obtenues sous hydrogène pur. Cependant, cette méthode ne peut être utilisée avec des fortes concentrations de CO car cela nécessiterait d'augmenter le pourcentage d'oxygène dans l'hydrogène, d'où un risque d'explosion. Elle n'est donc pas utilisée en DMFC.

- La poudre de carbone

Il existe plusieurs types de poudre de carbone servant à la fois de conducteur électronique, de support au platine et de diffuseur. Les deux principaux sont le Vulcan XC72, noir de carbone obtenu par combustion du pétrole ou le Shawiningan, poudre de carbone obtenue à partir de l'acétylène. Pour la couche de diffusion, les performances se révèlent être meilleures avec le Shawiningan qu'avec le Vulcan à cause de la plus grande macroporosité des couches de diffusion obtenues favorisant la diffusion des gaz [1- 6]. Néanmoins, les performances électrochimiques sont améliorées avec l'emploi du Vulcan qui possède une plus grande surface spécifique et une plus grande microporosité en milieu support que le Shawiningan comme le montre le tableau 1-3. En pratique, on utilisera en général un seul

noir de carbone pour simplifier le procédé d'élaboration des électrodes. Comme les performances globales de l'électrode dépendent d'avantage de la couche active que de la couche de diffusion, on préférera la poudre de carbone Vulcan.

Tableau 1-3 : Différents types de noir de carbone (source : ETEK [I- 5]).

	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g.	Taille des particules (nm)	Densité apparente mg/cm <sup>3</sup>
Vulcan XC-72 (en boulette)	254	30	270
Vulcan XC-72R (en peluche)	254	30	64
BP 2000	1475	15	150
Shawinigan Acetylene Black	80	42	97

- Le support carboné (backing)

Ce mélange poudre catalytique/polymère, appelé communément encre, est ensuite déposé sur un support conducteur qui a un double rôle : permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes et le transfert des électrons de l'anode vers la cathode. Ce support, appelé backing, doit donc être à la fois conducteur et poreux. De plus, il assure un rôle essentiel dans la gestion de l'eau en permettant à la fois qu'elle soit évacuée et qu'elle humidifie la membrane.

Les deux principaux supports sont le papier de carbone et le tissu de carbone représentés sur la figure 1-5 qui possèdent des épaisseurs, des conductivités et des porosités variables, grandeurs reportées dans le tableau 1-4. Il existe aussi des tissus métalliques. Le papier de carbone est fabriqué en cinq étapes : formation des fibres de carbone, formation du papier de carbone par compactage/étirage des fibres de carbone, imprégnation d'une résine carbonisable, moulage et carbonisation / graphitisation. La fabrication du tissu de carbone est similaire : fabrication des fils de carbone, tissage des fils et carbonisation / Graphitisation. Le papier et le tissu peuvent ensuite subir un traitement de surface avec du PTFE pour les rendre hydrophobes. Le choix du support dépend ensuite des conditions de fonctionnement de la pile. Par exemple, pour les liquides (méthanol à l'anode et/ou eau à la cathode), il semble que le tissu inox donne de meilleures performances devant le tissu de carbone et le papier de carbone [I- 7]. Mais ce résultat ne peut être directement transposé à l'hydrogène. En règle générale, l'épaisseur de la couche doit être la plus faible possible pour limiter le temps de diffusion des gaz ou des liquides. Un compromis entre la porosité et la conductivité doit être trouvé. Le transport des liquides étant plus difficile que celui des gaz, on privilégie la porosité de la couche pour une DMFC et la conductivité de la couche pour une PEMFC. Seuls le tissu et le papier de carbone seront utilisés dans notre étude.

Tableau 1-4 : Spécificités des principaux supports carbonés disponibles sur le marché.

	Tissu de carbone (E TEK)				Papier de carbone (Toray)				Tissu tissé métallique		
	Cloth A	Cloth B	Cloth C	Cloth D	TGP – H030	TGP – H060	TGP – H090	TGP – H120	Inox	Ni	Ni
Diamètre des fils ou fibres ( $\mu\text{m}$ )	-	-	-	-	-	-	-	-	94	35	34
Diamètre typique des fibres / brins ( $\mu\text{m}$ )	10	10	10	10	5	5	5	5	100	100	100
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	380	660	1000	1570	110	190	280	370	-	-	-
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,75	1,75	1,75	1,75	0,4	0,44	0,44	0,45	-	-	-
Porosité (%)	20	20	20	20	80	78	78	78	-	-	-
Résistance de surface ( $\text{Ohm}/\text{m}$ )	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.58	0.56	0.47	-	-	-

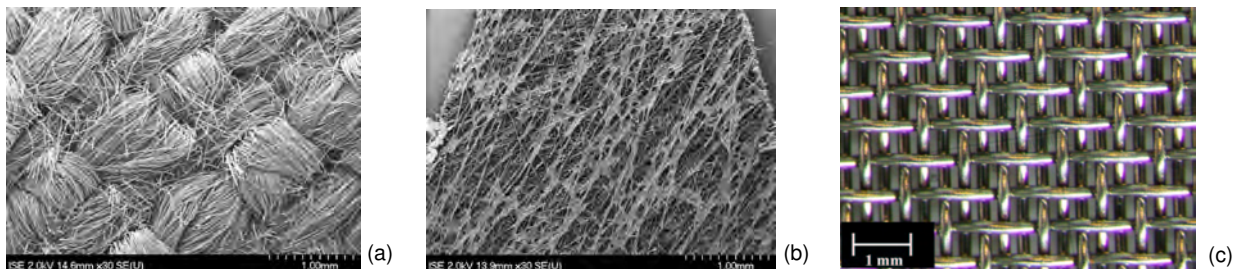


Figure 1-5 : Tissu B de carbone ETEK (a), papier de carbone Toray TGP-H090 (b) et tissu d'inox [1- 7].

### 1.2.3.2 Elaboration des électrodes par voie chimique

Une couche de diffusion en solution contenant la poudre de carbone traitée thermiquement, un agent dispersant tel que de l'isopropanol et une solution de PTFE est peinte sur un des supports carbonés (généralement tissu de carbone). Après évaporation de l'alcool, une encre catalytique (catalyseur supporté sur carbone, PTFE et éventuellement solution protonique) peut être déposée sur cette couche de diffusion. Les principales différences de fabrication résident dans la méthode de préparation du catalyseur supporté et dans la manière dont l'encre catalytique sera déposée.

Les principales méthodes de préparation chimique de la poudre de carbone catalysée sont : la voie colloïdale, carbonyle et l'échange cationique. Nous y reviendrons dans la partie du chapitre 2 concernant l'élaboration de nos électrodes.

Le mélange catalytique peut être déposé sur la couche de diffusion de trois manières différentes :

- Par étalement mécanique (Spreading) : Cette méthode consiste à mixer mécaniquement le carbone catalysé et le PTFE. Le mélange est ensuite étalé et dispersé sur le support carboné au moyen d'un bloc métallique puis d'un rouleau.
- Par spray (Spraying) : le carbone catalysé est suspendu dans une solution comprenant l'ionomère, le PTFE, l'eau et/ou l'alcool. Ce mélange est ensuite pulvérisé par spray sur le support carboné hydrophobe.
- Par « peinture » (painting) : Le catalyseur supporté sur le carbone, l'ionomère et le PTFE sont dispersés dans un alcool et la solution est peinte sur le support.

Cette poudre de carbone catalysé peut aussi être déposée sur la membrane par des méthodes similaires à celles énoncées précédemment.

- Par imprégnation réduction : La membrane est imprégnée par un sel métallique (sel de platine tel que  $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ ) dispersé dans un co-solvant ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ ). Le sel sous sa forme oxydé ( $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}^{2+}$ ) est ensuite réduit par une solution de  $\text{NaBH}_4$ .
- Par évaporation : Le sel métallique  $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$  en solution est déposé sur la membrane par évaporation de la solution  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  et ensuite réduit par  $\text{NaBH}_4$ .
- Par spray : Le mélange carbone catalysé – PTFE - ionomère est atomisé puis déposé par spray sur la membrane.
- Par « décalcomanie » (Catalyst decalling) : L'encre contenant le catalyseur est dispersée sur un bloc de téflon. La membrane déshydratée est catalysée en utilisant un procédé de décalcomanie dans lequel l'encre catalytique à la surface du téflon est déposée sur la membrane par pressage à chaud. La membrane est ensuite réhydratée par immersion dans une solution d'acide sulfurique.
- Par peinture (painting) : une encre catalytique est peinte sur la membrane déshydratée (les sites  $\text{SO}_3^-$  sous occupés par des ions  $\text{Na}^+$ ). La membrane est ensuite plongée dans de l'acide sulfurique pour retrouver sa forme hydratée  $\text{H}^+$ .

Afin d'étendre la zone de contact triple entre l'électrolyte et les électrodes, un pressage à chaud (environ  $130\text{-}150^\circ$ , soit juste en dessous de la température de transition vitreuse du Nafion<sup>®</sup>) est en général utilisé pour assembler l'anode, la cathode et la membrane (MEA).

### 1.2.3.3 Propriétés physicochimiques des couches de diffusion commerciales

Les groupes De Nora et Electrochem sont les deux principaux fabricants mondiaux de composants pour pile à combustible. Le premier est plutôt spécialisé dans les électrodes via sa filiale ETEK rachetée en 2005, alors que l'essentiel de l'activité du second concerne les membranes, les assemblages et les systèmes de test distribués par la société allemande Quintech. Puisque les couches de diffusion doivent assurer l'approvisionnement des combustibles gazeux, la conduction des électrons et l'évacuation de l'eau, les principaux paramètres physicochimiques qui conditionnent de bonnes performances électrochimiques sont la macroporosité, la conductivité électrique et son degré d'hydrophobie. La couche active doit en plus posséder une bonne conductivité protonique et une très grande surface spécifique. Le tableau 1-5 donne quelques valeurs caractéristiques de ces paramètres pour les couches de diffusion d'ETEK et pour la couche catalytique. Aucune donnée n'est disponible sur le degré d'hydrophobie de leur électrode (ou sur la quantité de PTFE). Par ailleurs, leurs électrodes ne contiennent pas de solution protonique qui doit donc être ajoutée par l'utilisateur juste avant l'assemblage à chaud. Le prix de ces électrodes reporté dans ce même tableau est assez important. Il dépend notamment de la charge catalytique et de la technologie mise en œuvre.

Tableau 1-5 : Propriétés physicochimiques de quelques couches de diffusion (GDL) et électrodes ETEK (source : ETEK [1- 5] )

	Unités	LT 1200 - W	LT 1400 - W	LT 2500 - W	HT 1400 - W
Épaisseur typique	µm	270	400	430	400
Poids	g/cm <sup>2</sup>	135	210	240	210
Densité	g/cm <sup>3</sup>	0,5	0,525	0,558	0,525
Résistivité électrique	mΩ.cm	680	500	550	500
Diamètre moyen des pores	µm	0,9	7	3	5
Backing		Tissu de carbone	Tissu de carbone	Tissu de carbone	Tissu de carbone
Prix	\$ /m <sup>2</sup>	1300	1100	1205	1350

### 1.2.4 Les plaques bipolaires

Ces plaques sont généralement réalisées en graphite haute densité. Elles servent à assurer la distribution des gaz et l'évacuation de l'eau: pour cela, l'une des faces est parcourue de micro-canaux de dimensions de l'ordre de 0,8 mm. Mais ce sont aussi des collecteurs de courant. Les électrons produits par l'oxydation de l'hydrogène traversent le support d'anode puis la plaque, passent par le circuit extérieur et arrivent du côté de la cathode. Dans un stack (empilement de cœur de pile), ces plaques bipolaires permettent aussi de séparer les différents assemblages.

Outre les contraintes au niveau de la conductivité, elles doivent présenter une bonne stabilité face aux réactifs (corrosion acide) ainsi qu'une très faible perméabilité à l'hydrogène. Parallèlement, cet ensemble doit être léger afin de limiter le poids total de la pile. Afin de permettre une distribution optimale des combustibles, la forme des canaux doit être étudiée [1- 8]. Il ne doit y avoir aucun endroit de la plaque où la distribution de la vitesse du combustible est nulle afin que toute la surface de l'assemblage membrane électrode soit utilisée. Les canaux doivent donc être usinés avec soin, d'où une fabrication délicate et des prix élevés. Les recherches se portent donc à la fois sur l'utilisation d'autres matériaux que le graphite relativement cher (tel que de l'inox, des résines thermodurcissables, composite inorganique, des mousses métalliques), sur la forme des canaux (généralement serpentin pour les gaz) ainsi que sur la mise en place de procédés de fabrication plus simples.

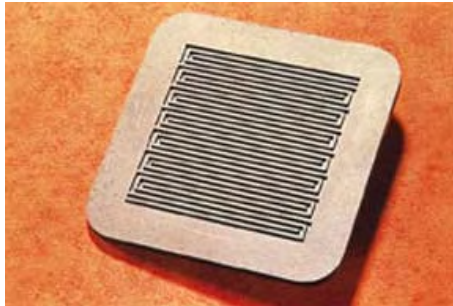


Figure 1-6 : Plaque bipolaire graphite à serpentin.

## 1.2.5 Vers une nouvelle architecture

### 1.2.5.1 Nouvelles méthodes de préparation des électrodes

Pour toutes ces méthodes, une encre catalytique à base de carbone, de PTFE et éventuellement d'ionomère, est déposée sur le support carboné ou sur la membrane. Mais le catalyseur, non supporté, peut également être directement déposé sur la couche de diffusion (support, particules de carbone et PTFE) ou sur la membrane. Il existe deux méthodes qui procèdent de cette façon :

- L'électrodéposition [1- 14] : Le support carboné est plongé dans une solution contenant l'ionomère et un complexe cationique à base du catalyseur ( $K_2PtCl_6$ ,  $K_2RuCl_5$ ,  $MoCl_2$ ). Ce complexe va se déposer sur le support carboné polarisé négativement et être neutralisé par les électrons de cette cathode. Une tension en créneaux appliquée au support (méthode des impulsions de courant) peut permettre d'implanter le complexe dans celui-ci.
- La pulvérisation : Le catalyseur présent sous la forme d'une feuille métallique plus ou moins épaisse appelée cible est pulvérisé par des particules chargées positivement

dans une enceinte sous vide. Les atomes du catalyseur pulvérisés se déposent alors sur le support, appelé substrat, placé en vis-à-vis dans l'enceinte. Nous reviendrons longuement sur ce procédé plasma que nous avons utilisé pour déposer notamment le catalyseur platine.

Il peut également être envisagé de déposer un catalyseur par électrodéposition ou pulvérisation sur une GDL déjà catalysée par une autre méthode chimique.

#### *1.2.5.2 Diminution de la charge en platine*

L'assemblage membrane électrode est le cœur des piles à combustible. Sa structure et sa composition doivent être optimisées en vue d'augmenter les performances (diminution des surtensions, gestion de l'eau) et la durée de vie de la pile. Pour autant, le prix des piles fut et doit être encore considérablement réduit, notamment en diminuant la quantité de platine présent dans les électrodes. La première pile industrialisée dans les années 60 pour les vols Gemini avait une charge en platine de 4 mg/cm<sup>2</sup>. Dans les années 80, cette charge a été divisée par dix pour tomber à 0,4 mg/cm<sup>2</sup> (voire moins) pour les piles développées par le laboratoire national de Los Alamos (LANL). Ce progrès considérable a été possible grâce à l'utilisation du Vulcan XC72 de haute surface spécifique, appelée aussi surface BET (Brunauer, Emmett, Teller), et à l'imprégnation du conducteur protonique dans la couche de diffusion permettant d'obtenir un véritable volume actif.

Pour commercialiser les piles à combustible à grande échelle, il est encore nécessaire de diminuer la quantité de platine. Le prix de ce métal noble ne cesse d'augmenter à cause de la demande croissante (joaillerie, industrie et catalyse) et des réserves relativement limitées (Afrique du sud, Russie et Amérique du nord). Il atteint en août 2006 1280 \$/oz (soit 36,5 \$/g). Prenons l'exemple d'une voiture de 22 000 \$ équipée d'une pile à combustible de 50 kW pouvant transporter six personnes. En 2006, les électrodes commerciales ETEK pour PEMFC chargées à 0,35 mg/cm<sup>2</sup> permettent d'atteindre une puissance de 0,6 W à 0,6 V sous 95° et 4 bars. Il faut donc près de 8,5 m<sup>2</sup> d'assemblage MEA pour fournir la puissance nécessaire de 50 kW. En conséquence, 10 % du prix de la voiture sera consacré au seul platine [1- 9]. Il est donc impératif de diminuer la quantité de platine présent dans une pile sans en diminuer les performances. Ce challenge semble être réalisable : des études ont montré que moins de 10% du catalyseur est réellement actif dans une électrode chargée à 0,35 mg/cm<sup>2</sup>.

A la fin des années 90, le dépôt du catalyseur par pulvérisation a encore permis de réduire la charge en platine des piles PEMFC fabriquées en laboratoire. S. Srinivasan ([I- 16]-[I- 18]), S. Hirano [I- 19], Chun [I- 15] et P.Brault [I-20] ont ainsi pu diminuer la charge en platine à 0,1 mg/cm<sup>2</sup> pour des piles H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> tout en conservant les mêmes performances qu'un assemblage chimique commercial avec 0,35 mg Pt/cm<sup>2</sup> (soit environ 600 mW/cm<sup>2</sup> à 90°C et 5 bars). En alternant sur la membrane et sur la GDL des couches de platine pulvérisé (5 nm) et des couches d'encre de carbone, Cha et Lee ([I- 21], [I- 22]) ont pu obtenir une densité de puissance de 17 mW/cm<sup>2</sup> pour seulement 40 µg Pt/cm<sup>2</sup> à température et pression ambiante (contre 34 mW/cm<sup>2</sup> pour des assemblages commerciaux). Depuis 2002, de nombreuses équipes utilisent la pulvérisation avec succès, pour imprégner les couches de diffusion par du platine ([I- 23]-[I- 30]). Par contre, concernant les DMFC, très peu de travaux ont été menés pour diminuer la charge en platine par pulvérisation. Seuls, Witham [I- 31], Brault et Caillard [I-32] ont récemment utilisé cette technique de dépôt.

#### *1.2.5.3 Les PEMFC miniatures pour application portable*

La technologie DMFC possède un fort potentiel pour ce qui est des applications portables. Cette application demande en effet de plus en plus de puissance (0,1 W jusqu'à 10 W) tout en conservant une autonomie d'environ une semaine. Les batteries traditionnelles (Li ou Ni-métal) ne peuvent répondre seules à cette évolution. Une des solutions possibles est de recharger les batteries traditionnelles au moyen de chargeur mobile équipé d'une pile à combustible et d'une capsule au méthanol. Cette méthode permet également de recharger son appareil électronique lorsque l'on se retrouve dépourvu du secteur. Mais la solution finale sera sans doute de remplacer les piles lithium par des petites DMFC. Les applications possibles sont donc les appareils photos/vidéo, les ordinateurs/téléphones portables, les systèmes de communication militaires,... Les piles DMFC (ou PEMFC) doivent alors être miniaturisées et leur prix diminué pour les applications grand public. La technologie de fabrication en couches minces ([I- 33]-[I- 37]) répond particulièrement à ces contraintes d'intégration et de coûts (1 euro/W). Ainsi, depuis la fin des années 90, plusieurs laboratoires développent des procédés et des architectures en vue de réaliser des « micro fuel cell » comme montrées sur la figure 1-7.

Deux filières existent suivant le combustible utilisé : la filière hydrogène et la filière méthanol. L'hydrogène permet d'atteindre des performances de cœur de pile très importantes (jusqu'à 100 mW/cm<sup>2</sup> pour les applications portable) mais de nouveaux modes de stockage et de production de l'hydrogène sont nécessaires (entre 5 et 10 % du poids de la cartouche), alors



que les cœurs de pile au méthanol sont moins efficaces ( $20 \text{ mW/cm}^2$ ) mais le stockage est plus facile.

En général, ces piles ne possèdent qu'une seule plaque bipolaire (voir aucune) permettant d'alimenter la pile en combustible côté anode. L'autre électrode est directement en contact avec l'air ambiant. Les plaques bipolaires sont en matériaux composites (époxy) ou en silicium. Les connectiques étant réalisées à partir de dépôt de cuivre, d'or ou de platine. La structure d'une telle micro-pile est schématisée figure 1-7. Plusieurs équipes scientifiques et industrielles travaillent actuellement sur ce sujet. On peut citer le CEA (France), Wagner, et Hahn [1- 35] à l'institut Fraunhofer de Berlin et de Freiburg, Savinell et Wainright de l'université du Cleveland. Concernant les applications portables, de nombreux laboratoires de grands groupes internationaux comme NTT DoCoMo et Fujitsu (Japon) annoncent l'arrivée d'une pile à combustible pour chargeur de téléphone et ordinateur portable, tel que sur les photos de la figure 1-8, pour les années à venir (date qui néanmoins ne cesse d'être repoussée).

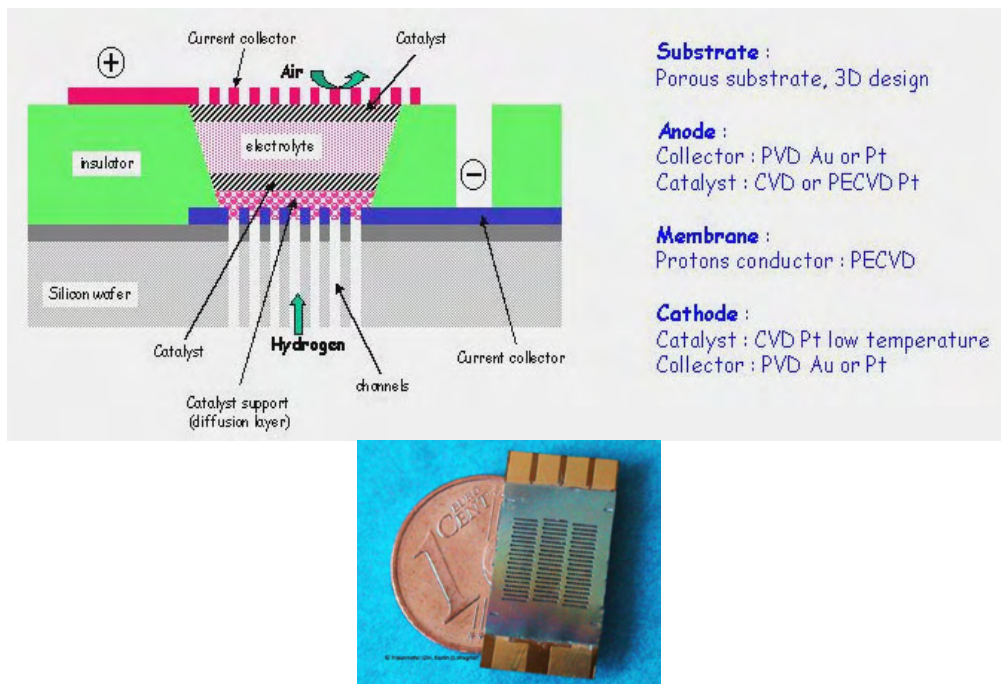


Figure 1-7 : Structure d'une micro-pile montée sur un wafer de silicium (source : CEA) et photo d'une micro-pile avec intégration de trois séries (source : Fraunhofer institute for Reliability and Microintegration de Berlin [1- 35]).



NTT DoCoMo (pour 2006), Spécifications : taille :  $152 \times 57 \times 16 \text{ mm}$  , poids :  $190 \text{ g}$  , Méthanol :  $18 \text{ cc}$  ,  $30\%$  , sortie :  $5,4 \text{ V}$  ,  $700 \text{ mA}$  ,  $50 \text{ mW/cm}^2$ .

Fujitsu Laboratories Ltd (26 jan 2004)

Figure 1-8 : Chargeur DMFC d'application portable (sources : NTT DoCoMo et Fujitsu Laboratories Ltd).

Parmi les différents types de pile à combustible, la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est l'une des plus prometteuses. Elle est constituée de deux électrodes poreuses carbonées et d'une membrane conductrice protons. Dans l'électrode de référence, une poudre de particules de carbone Vulcan entourées de nanoagrégats de catalyseur platine repose sur du papier de carbone ou du tissu de carbone, elle est notamment commercialisée par la société ETEK. La membrane de référence est le Nafion®. Ces électrodes sont généralement élaborées par voies chimiques et pressées à chaud avec la membrane. De nouvelles méthodes d'élaboration sont à l'étude comme la pulvérisation plasma qui sera l'objet du second chapitre.



## 2 Dépôt par pulvérisation plasma

Dans l'objectif de diminuer la quantité de catalyseur présent dans une électrode de pile à combustible, type PEMFC, du platine a été déposé par pulvérisation plasma sur une couche de diffusion réalisée chimiquement. Cette étude sera l'objet du chapitre 3. Ce procédé de dépôt basse pression permet en effet de déposer de très faibles quantités de matériau. Pour cela, il est nécessaire de connaître très précisément les vitesses de dépôt en fonction des paramètres du procédé plasma. Un modèle a été développé incluant la pulvérisation d'un matériau cible ainsi que le transport de ses atomes dans la phase plasma. Les résultats quantitatifs ont été comparés aux vitesses de dépôt mesurées ex situ par rétrodiffusion élastique d'ions (RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy).

### 2.1 Principes et concepts

#### 2.1.1 Principe de la pulvérisation plasma basse pression

Lorsqu'un matériau est bombardé par un flux de particules, plusieurs mécanismes peuvent se produire tel que l'attachement des particules incidentes ou l'émission de particules: électrons, photons, particules incidentes rétrodiffusées, particules cibles. Dans ce dernier cas, on parle donc de pulvérisation. Bien que beaucoup de particules peuvent induire ce phénomène, nous considérerons uniquement le cas des ions d'argon provenant du plasma d'argon utilisé dans notre procédé d'élaboration des électrodes de pile à combustible. Ces ions sont aujourd'hui les plus utilisés, car ils peuvent être facilement accélérés et sont chimiquement inertes.

Dans le cas de la pulvérisation plasma, ces ions proviennent d'un plasma basse pression (généralement moins de 10 Pa), milieu ionisé globalement neutre. Parce que leur énergie est relativement faible (de l'ordre de 0,025 eV), le matériau à pulvériser est polarisé négativement (plusieurs centaines de Volts) afin que ces ions acquièrent suffisamment d'énergie pour pulvériser la cible. Les atomes pulvérisés vont ensuite se déposer sur le substrat placé dans l'enceinte basse pression. Par ce mécanisme, on peut ainsi déposer toutes sortes de matériaux conducteurs (voire isolant en appliquant une polarisation RF) sur n'importe quel type de substrat.

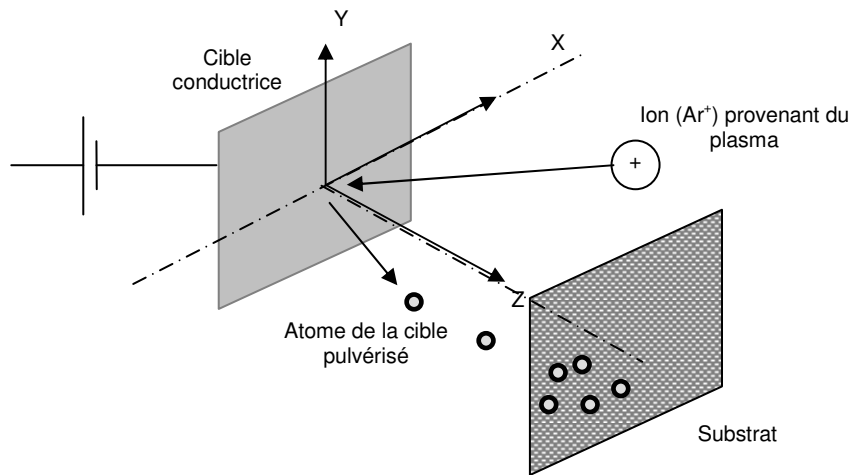


Figure 2-1 : Principe de la pulvérisation plasma

Les plasmas de laboratoire sont notamment différenciés par leur pression et le mécanisme de création des paires électrons - ions (lié notamment à la fréquence excitatrice). Les plasmas hautes pressions (typiquement à la pression atmosphérique) tels que les arcs électriques et les torches plasmas à l'équilibre thermodynamique dont les densités sont de l'ordre de  $10^{14} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ne sont pas utilisés pour faire des dépôts par pulvérisation. Concernant les plasmas haute pression hors équilibre tel que les décharges à barrière diélectrique et les décharges par arc glissant ( $N_e \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et  $T_e \approx 1 \text{ eV}$ ), la littérature relate très peu leur emploi dans des processus de dépôt mais plutôt pour des traitement de surface ou de gaz. Les plasmas basse pression, dans lesquels les particules neutres sont à la température ambiante tandis que l'énergie des électrons est de l'ordre de 3 eV, peuvent être classés en trois catégories suivant leur fréquence d'excitation : les plasmas DC, radio-fréquence (RF) ou micro-onde. Chacune de ces catégories de plasma est encore subdivisée en plusieurs sous catégories. Parmi les plasmas RF, on distingue les plasmas capacitifs diodes ou triodes, les décharges inductives et les décharges hélicon qui diffèrent par le mécanisme de création du plasma dépendant de la forme des électrodes ou des antennes excitatrices. Pour les plasmas de type capacitif, l'ionisation des atomes se produit dans les gaines alors que pour les plasmas inductifs, l'ionisation se produit en volume ce qui permet d'atteindre des densités plasmas supérieures, de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , contre  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  pour une diode RF. Si la forme de l'antenne et du réacteur permet la propagation d'une onde hélicon dans le plasma, la densité peut même atteindre  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Les principaux réacteurs utilisés pour pulvériser une cible sont les réacteurs diodes DC magnétrons car ils permettent d'atteindre des vitesses de dépôt très importantes. En effet, la densité ionique près de la cible polarisée est très importante ( $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) grâce à des aimants placés à l'arrière de la cible. Ces aimants induisent un champ magnétique qui donne aux

électrons une trajectoire en hélice facilitant l'ionisation des atomes neutres à proximité de l'électrode cible. Outre ces réacteurs magnétrons, les plasmas inductif et hélicon peuvent être utilisés pour la pulvérisation d'un matériau. Dans ce cas, le flux d'ions bombardant la cible et l'énergie de ces ions peuvent être contrôlés séparément : par la puissance injectée dans l'antenne plasma et par la tension de polarisation de la cible.

## 2.1.2 Principe de l'interaction entre particules

La particule incidente pénétrant dans le solide va perdre son énergie par différents types d'interactions (perte nucléaire, électronique et génération de photons) avec le milieu cible pour s'arrêter finalement à une certaine profondeur ou rebondir à la surface (phénomène de rétrodiffusion). Lors de son parcours, elle va provoquer une cascade collisionnelle linéaire à l'intérieur de la cible provoquant l'apparition de défauts dans le matériau et la pulvérisation d'atomes cibles. Une fois sortis du matériau, ces atomes vont subir un nombre important de collisions avec les particules du plasma (neutres, ions et électrons) avant de se déposer sur les parois de l'enceinte. On voit donc combien la notion de collision est importante dans un procédé de dépôt par pulvérisation plasma aussi bien au niveau de la pulvérisation de la cible que du transport de l'atome pulvérisé dans l'enceinte. Dans ces deux cas, on considérera que les collisions sont pour la plupart élastiques. On négligera donc notamment les collisions inélastiques entre les électrons du plasma et les atomes pulvérisés. Le plasma sera assimilé à un gaz au repos dans lequel une particule cible est « implantée ». Ce parallélisme permettra ainsi de traiter la pulvérisation et le transport de l'atome cible dans le plasma de la même manière. Cette partie rappelle donc brièvement les concepts que sont la collision élastique, les pertes d'énergie d'une particule traversant un milieu plus ou moins dense (solide ou gazeux), la section efficace et le potentiel d'interaction.

### 2.1.2.1 Collision élastique entre deux particules

Considérons donc une particule incidente de masse  $M_1$  collisionnant avec une particule cible immobile de masse  $M_2$ . En utilisant les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'énergie de la particule incidente après collision  $E_{1,f}$  et l'énergie transférée  $T$  à la particule cible sont données par :

$$E_{1,f} = kE_{1,0} = \left( \frac{M_1 \cos(\theta) + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad [2-1]$$

$$T = E_{2,f} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2(\varphi) E_{1,0} \quad [2-2]$$

où  $k$  est appelé le facteur cinématique ou de rétrodiffusion.

Par soucis de simplicité pour le calcul des angles de déflexion des particules, on référence le système par son centre de masse (CM), cela impliquant le calcul d'un seul angle  $\theta_{CM}$  ( $\theta_{CM} = \pi - \varphi_{CM}$ ). Les particules ne sont pas des sphères rigides, mais des ions ou des atomes qui ne possèdent pas un rayon fini. Afin de calculer  $\theta_{CM}$ , il est donc nécessaire d'introduire un potentiel répulsif  $V(r)$  à symétrie sphérique. Toujours en utilisant le principe de conservation d'énergie et de quantité de mouvement, l'angle de déviation finale  $\theta_{CM}$  est obtenu par l'intégrale de diffusion:

$$\theta_{CM} = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \left[ 1 - \frac{V(r)}{E_{CM,0}} - \left( \frac{b}{r} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad [2-3]$$

Ou  $b$  est le paramètre d'impact.  $E_{CM,0}$  est l'énergie cinétique initiale du centre de masse :

$$E_{CM,0} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} E_{1,0} \quad [2-4]$$

Pour calculer l'angle de déflexion  $\theta_{CM}$ , il est donc nécessaire connaître le potentiel d'interaction entre les deux particules.

La distance la plus proche  $r_0$  entre les deux particules s'obtient en résolvant l'équation :

$$\left[ 1 - \frac{V(r)}{E_{CM,0}} - \left( \frac{b}{r_0} \right)^2 \right] = 0 \quad [2-5]$$

D'après la figure 2-2, les relations de passage entre les angles de déflexion du référentiel du centre de masse vers le référentiel laboratoire sont :

$$\tan(\theta) = \frac{\sin(\theta_{CM})}{\cos(\theta_{CM}) + \frac{M_1}{M_2}} \quad \text{et} \quad \varphi_{CM} = 2\varphi \quad [2-6]$$

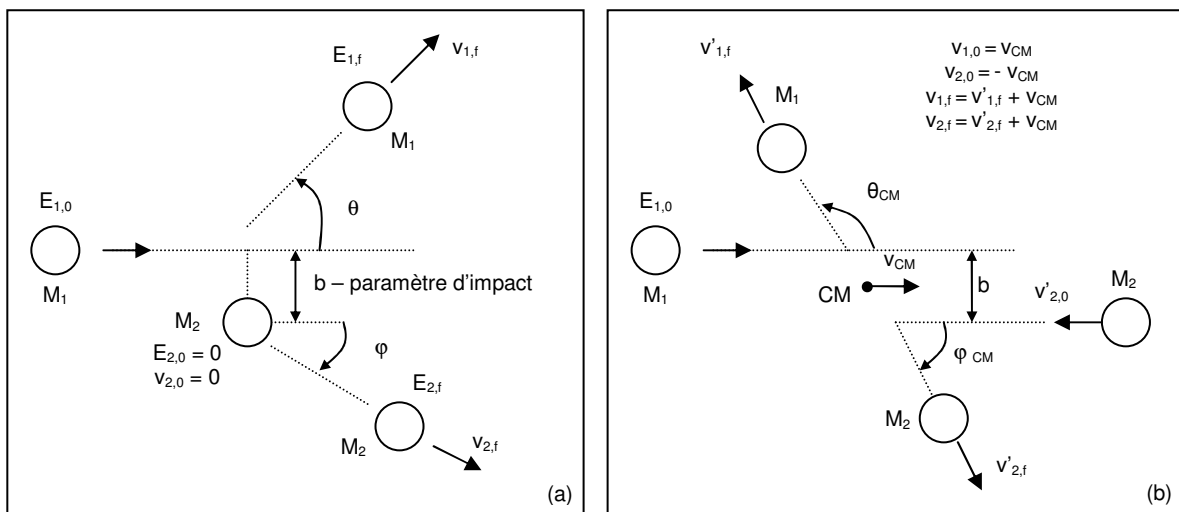


Figure 2-2 : Collision élastique entre deux particules dans le système de référence du laboratoire (a) et du centre de masse (b).

### 2.1.2.2 Section efficace

Le concept de section efficace est essentiel pour comprendre la physique des particules. Une section efficace  $\sigma$  définit la probabilité qu'une particule incidente « réagisse » avec une particule cible. Cette réaction peut être simplement atomique (collision élastique) n'affectant pas sa structure interne ou nucléaire (collision inélastique) en gagnant ou perdant un électron (par exemple). Ainsi, pour un flux  $\phi(E)$  de particules incidentes d'énergie  $E$ ,  $N\phi(E)\sigma(E)x$  particules vont interagir avec les atomes cibles de densité  $N$  sur une épaisseur  $x$ . Cette interaction est caractérisée par la section efficace totale  $\sigma$  [ $\text{m}^2$ ] généralement exprimée en barn ( $10^{-28} \text{ m}^2$ ). Cependant, on préfère généralement définir une section efficace différentielle  $\sigma(E,T)$  ou  $\sigma(E,\Omega)$  exprimée en  $\text{m}^2/\text{sr}$  ou  $\text{m}^2/\text{eV}$ , où  $T$  représente l'énergie transférée à la particule cible lors de la collision et  $\Omega$  l'angle solide de la collision. Le nombre de collisions par unité de volume et de temps entre un faisceau de particules incidentes (d'énergies comprises entre  $E_{\min}$  et  $E_{\max}$ ) qui transfère une énergie comprise entre  $T$  et  $T+dT$  à une particule cible est donné par :

$$N \left[ \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \phi(E) \sigma(E,T) dE \right] dT \quad [2-7]$$

La section efficace  $\sigma$  est égale à  $\pi b^2$ , d'où  $d\sigma = 2\pi b db$  ( $b$  est le paramètre d'impact). Comme le paramètre d'impact dépend de  $\theta_{\text{CM}}$  (équation 2), la section efficace différentielle est de la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{-b(\theta) db}{\sin \theta d\theta} \quad [2-8]$$

La forme de la section efficace dépend donc directement du potentiel d'interaction  $V(r)$  entre les deux particules. Dans le cas du modèle de sphère dure, le facteur d'impact est égal à la moyenne des rayons des deux particules, la section efficace se calcule donc simplement. Dans tous les autres modèles de potentiel d'interaction, l'équation [2-3] doit être intégrée.



### 2.1.2.3 Potentiel d'interaction entre particules.

Beaucoup d'expressions analytiques du potentiel interaction  $V(r)$  ont été proposées, mais aucun modèle ne permet de décrire l'interaction entre les deux particules sur une très large gamme d'énergie incidente. Pour des énergies élevées (entre 100 et 500 eV), le potentiel résulte de la répulsion électrostatique entre les charges nucléiques (très important à faible distance inter particulaire) et les nuages électroniques des deux particules. La seule répulsion coulombienne est couramment employée, d'où :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad [2-9]$$

où  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les charges respectives de la particule incidente et de la particule cible.

En résolvant l'intégrale de diffusion, on obtient  $db/d\theta$  et  $b(\theta)$ . La section efficace différentielle de Rutherford s'obtient alors analytiquement :

$$d\sigma = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} d\Omega \quad [2-10]$$

Lorsque l'énergie de la particule incidente est relativement faible, soit proche du seuil de pulvérisation d'un matériau, le potentiel coulombien ne peut plus être utilisé. On utilise donc des potentiels coulombiens écrantés par la charge électronique suivant la méthode de Thomas – Fermi. A la base de la méthode de Thomas-Fermi, on trouve le modèle statistique de l'atome dans lequel on suppose une distribution continue des charges électriques ayant une densité de charge satisfaisant à l'équation de Poisson par rapport au potentiel du champs électrique. La densité de charge est calculée indépendamment, à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac et en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} f_{TF} \left( \frac{r}{a} \right) \quad [2-11]$$

Plusieurs expressions empiriques de l'écrantage exponentiel ont été proposées pour tenir compte de l'interaction atomique à relative forte distance comme les potentiels de Born-Mayer, de Moliere, de Moliere-Biersack [II- 1] et de Ziegler-Biersack [II-2]. Tous ces modèles d'interaction sont valables dans les solides où la distance inter particulaire est de l'ordre de quelques angströms et où les forces de Van der Walls n'agissent pas.

$$\text{Born Mayer : } V(r) = \frac{Z_s Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0 r} [A \exp(-br/a)] \quad [2-12]$$

$$\text{Moliere : } V(r) = \frac{Z_s Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0 r} [0.35 \exp(-0.3r/a) + 0.55 \exp(-1.2r/a) + 0.1 \exp(-6r/a)] \quad [2-13]$$

$$\text{Moliere-Biersack:} \quad [2-14]$$

$$V(r) = \frac{Z_s Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0 r} [0.191 \exp(-0.279r/a) + 0.475 \exp(-0.637r/a) + 0.335 \exp(-1.919r/a)]$$

$$\text{Ziegler – Biersack :} \quad [2-15]$$

$$V(r) = \frac{Z_s Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 0,1818 \exp(-3,2r/a) + 0,5099 \exp(-0,9423r/a) + 0,2802 \exp(-0,4028r/a) + 0,02817 \exp(-0,2016r/a) \right]$$

A et b (équation [2-12] ) sont des constantes données par Born – Mayer.

Le rayon d'écrantage s'exprime par :

$$a = \frac{0.8853a_0}{(Z_s^x + Z_g^x)^{y/3}}$$

où le produit xy doit être pris égal à l'unité suivant la statistique de Thomas Fermi. En général, x est pris égal à 2/3 suivant le modèle de Lindhard ( $a_L$ ). Cependant, Ziegler propose d'utiliser la valeur  $a = a_z = 0,23$ .

Dans le cas de l'interaction inter atomique en phase gazeuse, les distances d'interaction peuvent être assez importantes (quelques millimètres voir quelques centimètres). Il convient donc de prendre en compte l'attraction de Van der Waals. Les potentiels de Lennard-Jones ou de Born-Mayer modifiés par Abrahamson [II- 3] permettent de tenir compte de cette attraction :

$$\text{Lennard-Jones : } V(r) = 2\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad [2-16]$$

$$\text{Born-Mayer-Abrahamson : } V(r) = \frac{Z_s Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0 r} [A \exp(-br/a)] + (C/r)^D - (E/r)^6 \quad [2-17]$$

où  $\epsilon$  (profondeur du potentiel) et  $\sigma$  (distance minimale entre les particules à  $E_b=0$ ) sont des constantes données respectivement en eV et en  $10^{-10}$  m. A, b, C, D et E sont également des constantes données par Abrahamson. Pour ce qui est de l'interaction Ar-Pt, on a :  $\epsilon = 0,0094$  eV et  $\sigma = 3,405 \cdot 10^{-10}$  m.

Dans ces deux modèles, l'attractivité est modélisée par le terme  $r^{-6}$ . Malheureusement, les constantes de ces deux potentiels qui dépendent de la nature de deux particules ne sont pas toujours disponibles.

A l'exception du modèle de Lennard-Jones, les potentiels sont tous écrantés par une exponentielle. Or, ce type d'expression peut s'avérer compliqué à intégrer lorsque l'on veut calculer la section efficace différentielle de la collision. La description du potentiel d'interaction par une expression algébrique (comme une loi de puissance) réalisée par Lindhard peut s'avérer judicieuse :

$$V(r) = \frac{Z_s Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} f(r) \text{ avec } f(r) = m \left( \frac{a}{r} \right)^{(1-m)/m} \text{ ou } f(r) = \frac{r/a}{\left[ (r/a)^2 + \sqrt{3} \right]^{1/2}} \quad [2-18]$$

où  $a$  est le rayon d'écrantage (en angströms) égal à  $a = 0.8853a_0(Z_s^{1/2} + Z_g^{1/2})^{-2/3}$ .  $m$  est un paramètre qui doit être choisi en fonction de l'énergie de la particule incidente et des masses des deux particules en collision.  $m$  est compris entre 0 et 1.

La section efficace différentielle a été calculée à partir de ce potentiel « loi de puissance » par Lindhard :

$$d\sigma = \frac{\pi}{2} a^2 \left( \frac{a}{2Z_1 Z_2 e^2} \right)^{-2m} \left( \frac{M_s}{M_g} \right)^m \lambda_m E^{-m} T^{-1-m} dT \quad [2-19]$$

$\lambda_m$  est une fonction sans dimension et  $T$  l'énergie transférée.

Donc pour les faibles énergies, on a :

$$d\sigma = \frac{\pi}{2} \lambda_0 a^2 T^{-1} dT \quad [2-20]$$

Alors que la section efficace différentielle pour un potentiel de Coulomb écranté (du type Thomas-Fermi) calculée par Lindhard donne cette fois ci :

$$d\sigma = \frac{\pi}{2} a^2 \chi^{-3/2} d\chi f(\chi), \text{ avec } : \chi = \left( \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_s}{M_g + M_s} E \right)^2 \frac{T}{T_{\max}} \quad [2-21]$$

$$, T_{\max} = \mathcal{N} E, f(\chi) = 1.309 \chi^{1/6} \left[ 1 + (2.618 \chi^{2/3})^{2/3} \right]^{-3/2}$$

Ces deux sections efficaces différentielles provenant du potentiel d'interaction écranté par une fonction exponentielle du type Thomas-Fermi ou bien par une fonction de puissance ont été intégrées analytiquement par Lindhard. Pour décrire le processus de thermalisation des particules pulvérisées dans un gaz, Gras-Marti et Valles-Abarca ([II-22],[II-23]) ont utilisé ces deux sections efficaces intégrées par Lindhard.

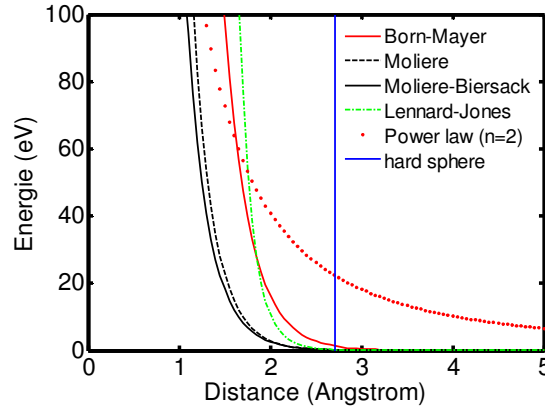


Figure 2-3 : Comparaison de différents potentiels d'interaction.

#### 2.1.2.4 Perte d'énergie dans un solide

Une particule pénétrant dans un solide va perdre son énergie par différents types d'interactions avec le milieu cible pour s'arrêter finalement à une certaine profondeur ou rebondir à la surface (phénomène de rétrodiffusion). On appelle cette perte d'énergie de la particule par unité de distance parcourue le pouvoir d'arrêt du matériau cible :

$$P_E = -\frac{dE}{dx} = -\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta E}{\Delta x} \right) \quad [2-22]$$

Ce concept peut être défini en ramenant l'interaction de la particule avec un constituant élémentaire de la cible comme par exemple les atomes. On définit dans ce cas la section efficace d'arrêt :

$$S_E = \frac{1}{N} P_E \quad \text{avec } N, \text{ concentration atomique du matériau cible.} \quad [2-23]$$

La perte d'énergie est due à différents types d'interactions avec le milieu cible :

- Perte d'énergie nucléaire : il s'agit des collisions élastiques des particules pénétrant à faible vitesse (< 0,5 keV) avec le noyaux des atomes du matériaux cible.
- Perte d'énergie électronique : les particules incidentes pénétrant à grande vitesse dans le matériau cible (entre 0,5 keV et 3 MeV) transfèrent leur énergie aux électrons des atomes du matériau, en excitant ou ionisant ses atomes. On a donc un processus inélastique de transfert d'énergie.
- Perte par génération de photons : ce processus a lieu à des vitesses très élevées concernant des phénomènes relativistes.
- Perte par réaction nucléaire : il peut y avoir des réactions nucléaires entre la particule incidente et les atomes du matériau cible.

Dans le cas de la pulvérisation plasma, l'énergie de la particule incidente est largement inférieure au MeV. En théorie, nous aurions donc besoin de considérer uniquement les pertes d'énergie nucléaire dans cette partie concernant les sections efficaces d'arrêt. Cependant, la spectrométrie par rétrodiffusion d'ions, méthode d'analyse qui a été utilisée pour calculer la vitesse de dépôt par pulvérisation, consiste à bombarder une cible par un faisceau d'ions léger (typiquement  ${}^4\text{He}$ ) de plusieurs MeV. Or, dans ce cas précis, la perte d'énergie électronique de l'ion dans le matériau cible est considérable. Nous allons donc prendre en compte uniquement les deux premiers processus de perte d'énergie dans l'analyse qui suit. Macroscopiquement, la perte d'énergie totale globalise le freinage électronique et nucléaire :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad [2-24]$$

Si l'énergie transférée par collisions nucléaires aux atomes cibles est supérieure à l'énergie de liaison, ces noyaux vont acquérir une énergie de déplacement qui leur permettra d'interagir avec d'autres noyaux du matériau cible, en les délocalisant à leur tour. On assiste à un processus en cascade de création de défauts, qui quand il a lieu en surface peut éjecter des atomes. On précise aussi que si la masse des particules incidentes est bien plus faible que celle des atomes cibles, les particules incidentes peuvent rebondir sur les noyaux, selon un phénomène de rétrodiffusion.

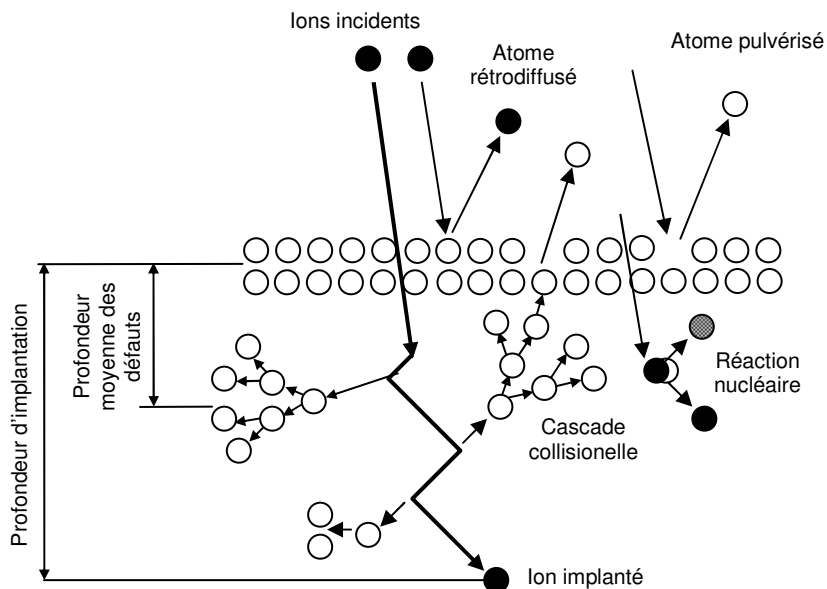


Figure 2-4 : Différentes interactions dans le matériau cible.

### 2.1.3 Organisation du modèle

L'objectif de cette étude est de concevoir un modèle relativement complet permettant de prédire les propriétés des particules arrivant sur le substrat (flux, distributions énergétique et angulaire) dans un processus de dépôt par pulvérisation plasma. Les résultats en terme de densité des espèces pulvérisées au sein du réacteur, de flux et de distribution énergétique arrivant sur le substrat peuvent être comparés à des résultats expérimentaux obtenus soit in situ par spectrométrie de masse, d'émission, d'absorption, de fluorescence induite par laser soit ex situ en analysant les vitesses de dépôt sur le substrat par rétrodiffusion élastique d'ions. Seule la seconde comparaison sera présentée dans ce manuscrit.

La modélisation du processus de pulvérisation plasma a été séparée en trois :

- La distribution énergétique du flux d'ions arrivant sur la cible a été étudiée de façon numérique.
- Le phénomène de pulvérisation dans le matériau a ensuite été étudié en fonction de la de l'énergie moyenne des ions incidents. On suppose que tous les ions d'argon arrivent sur la cible en incidence normale, faute de données sur la distribution angulaire des ions.
- Le transport des particules pulvérisées dans le plasma vers les parois (cible, substrat et parois du réacteur) sera modélisé. Les collisions inélastiques entre les atomes pulvérisés et les particules du plasma sont négligées.

## 2.2 Propriétés du flux d'ions bombardant la cible

### 2.2.1 Modélisation d'un plasma basse pression

Différentes approches sont utilisées dans la littérature pour modéliser un plasma basse pression hors équilibre : les modèles analytiques, les modèles fluides, les modèles collisionnels - radiatifs, les équations de Boltzmann hors équilibre, les simulations Monte Carlo, les modèles particule in cell (PIC) ou bien une combinaison de ces modèles alors appelée modèle hybride. Chacun de ces modèles possède des avantages et des inconvénients les rendant plus ou moins appropriés à telle ou telle application.

Les modèles analytiques sont très rapides et peuvent facilement décrire le comportement de tel ou tel plasma, mais ils sont relativement approximatifs et leur validité est restreinte à une gamme de conditions données. Les modèles fluides sont basés sur les équations de transport de Boltzmann (équations de continuité), très souvent couplées à l'équation de Poisson afin d'obtenir une distribution du champ électrique dit auto-cohérente. Ce modèle est en général assez simple à mettre en œuvre et assez rapide, mais il est également assez approximatif. Les électrons sont considérés comme étant à l'équilibre avec le champ électrique ce qui est plus moins vrai : les électrons dit rapides présents dans la zone de fort champ électrique acquièrent plus d'énergie qu'ils ne vont en perdre par collision. Le modèle collisionnel-radiatif est en fait un modèle fluide appliqué aux atomes et ions excités. L'équation de continuité de la densité est appliquée à chacun des états excités de différentes espèces prenant en compte les phénomènes de peuplement et de dépeuplement radiatif et collisionnel des niveaux ce qui permet de calculer la densité de chacun des niveaux d'énergie. Le comportement hors équilibre des espèces présentes dans le plasma, pas toujours bien traité dans le modèle fluide, l'est idéalement dans le modèle basé que les équations complètes de transport de Boltzmann. Par contre, ce type d'approche devient vite très compliqué au delà d'une dimension. Dans le modèle Monte Carlo, les particules sont suivies séparément tout au long de leur trajet (depuis leur « création » vers leur « disparition ») de façon statistique. Cette approche, fidèle au comportement hors équilibre des plasmas basse pression, peut demander de long temps de calcul. De plus, ce type de modèle demande de connaître la distribution spatiale du champ électrique en tant que paramètre d'entrée ce qui rend le modèle non consistant. Ce problème est cependant surmonté en faisant un maillage spatial du système (cell) et en calculant le champ électrique à partir de l'équation de Poisson pour chaque point du maillage. Ce type d'approche PIC associé au modèle MC rend le champ électrique self consistant. Enfin, le modèle hybride est une combinaison de ces différents modèles (Monte Carlo pour les espèces rapides et fluide pour les espèces lentes).

## 2.2.2 Distribution énergétique du flux d'ions

Afin de calculer le taux de pulvérisation d'un matériau donné, il est nécessaire de connaître les distributions énergétique et angulaire des ions incidents, qui dépendent des propriétés du plasma (densité plasma  $N_p$  et température électronique  $T_e$ ) mais également du caractère collisionnel ou non de la gaine entourant la cible polarisée.

En première approximation, le libre parcours moyen des ions  $\lambda_{ipm}$  peut être comparé à l'épaisseur de la gaine  $x_s$  pour savoir si la gaine est (ou non) collisionnelle. Ainsi, pour une pression d'argon comprise entre 0,1 et 5 Pa (respectivement 1 et 50  $\mu\text{bar}$ ), typiquement employée en pulvérisation plasma, le libre parcours moyen donné par la relation [2-25] varie entre 80 et 1,6 cm.

$$\lambda_{ipm} = \frac{kT}{p\sigma_{Ar^+-Ar^+}} \quad [2-25]$$

$k$  représente la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $p$  la pression, et  $\sigma_{Ar^+-Ar^+}$  la section efficace de collision entre les ions d'argon dont la valeur typique rencontrée dans la littérature est  $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  (un peu plus élevé que la section efficace de collision entre deux sphères dures).

Dans le cas où la polarisation de la cible  $V_0$  est supérieure à la température électronique (de l'ordre de 3 eV), l'épaisseur de la gaine s'obtient en égalisant le flux ionique de Bohm à la loi de Child :

$$J_{i,Bohm} = J_{i,Child} \text{ soit } 0,6n_p \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} = \frac{4\epsilon_0}{9e} \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \frac{V_0^{3/2}}{x_s^2} \quad [2-26]$$

$$x_s = \frac{\sqrt{2}}{3} e^{1/4} \left( \frac{2eV_0}{kT_e} \right)^{3/4} \lambda_D$$

$m_i$  désigne la masse de l'ion et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\lambda_D$  la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT_e}{n_e e^2}} \quad [2-27]$$

Pour un plasma d'argon utilisé en pulvérisation ( $N_p = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e = 3 \text{ eV}$ ), l'épaisseur de la gaine est donc de 53  $\mu\text{m}$  pour  $V_0 = 300 \text{ V}$  ce qui est bien plus faible que le libre parcours moyen des ions :  $\lambda_{ipm} \gg \lambda_D$ . Ainsi, on peut estimer en première approximation que la gaine est bien collisionnelle et que l'énergie des ions est égale à  $eV_0$ .

Pour confirmer cette hypothèse (ou du moins connaître l'énergie exacte des ions d'argon), un modèle hybride JanuSX a été utilisé sur un plasma d'argon 1D situé entre 2 électrodes dont l'une était polarisée à -300 V [II- 4]. Dans ce modèle réalisé par A. Meige, les ions sont



traités en tant que particules, tandis que les électrons sont traités comme un fluide en équilibre de Boltzmann. L'équation de Poisson est résolue pour déterminer le champ électrique. Par ailleurs, un modèle Monte Carlo est couplé au modèle afin de simuler les collisions entre les ions et le gaz de manière réaliste. La figure 2-5 montre les distributions énergétiques des ions obtenues pour différentes pressions d'argon. A faible pression (0,1 Pa soit 1  $\mu$ bar), la distribution présente un pic très intense à 300 eV témoignant du grand nombre d'ions ayant une énergie égale à  $eV_0$  qui atteignent la cible sans collision. L'élargissement du pic provient des premières collisions que se produisent dans la pré-gaine. La distribution n'est pas totalement nulle à plus faible énergie ce qui signifie que quelques collisions, même très rares, se produisent dans la gaine. A mesure que la pression augmente, l'intensité du pic d'énergie diminue tandis que son élargissement augmente. Les ions ayant une énergie inférieure sont également de plus en plus nombreux. Cette observation est une conséquence directe des collisions se produisant dans la pré-gaine puis dans la gaine. L'énergie moyenne des ions reste quasi constante entre 0,1 et 7 Pa (à 240 eV) puis elle chute brusquement pour atteindre 57 eV à 70 Pa. Dans notre cas où la pression est très faible, on considérera donc que les ions arrivent sur la cible avec une énergie égale à 0,8  $eV_0$ . Lors de travaux antérieurs, Sheridan et ses collaborateurs [II- 5] avaient trouvé un rapport de 0,73 pour 1 Pa. Mais celui-ci avait été obtenu avec une tension  $V_0$  de -400 V. Cette différence est logique puisque l'épaisseur de la gaine et donc le nombre de collision augmentent avec la polarisation. Beaucoup d'autres travaux réalisés notamment dans le cadre de l'implantation d'ions ([II- 6], [II- 7]) donnent des résultats similaires.

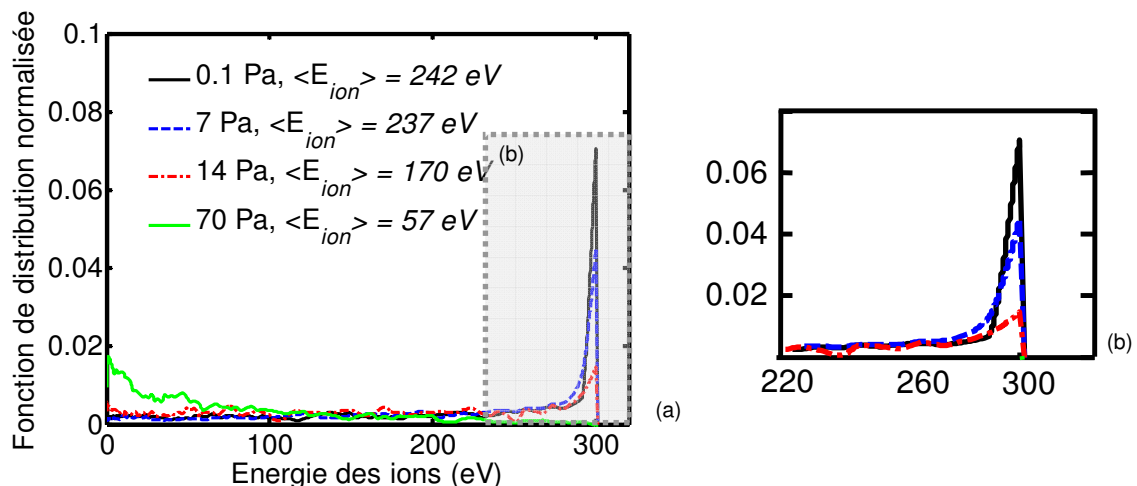


Figure 2-5 : Distribution énergétique des ions (iedf) pulvérisant une cible polarisée à - 300 V, obtenue par le modèle fluide JanuSX : iedf entre 0 et 300 eV (a) et entre 220 et 300 eV (b)

Concernant la distribution angulaire, on supposera que tous les ions arrivent normalement à la cible à cause des basses pressions utilisées.

## 2.3 Pulvérisation d'une cible par un flux d'ions

### 2.3.1 Modèles analytiques

#### 2.3.1.1 Taux de pulvérisation $Y(E)$

En 1969, Sigmund a publié une étude exhaustive [II- 8] basée sur la résolution de l'équation de Boltzmann dans un matériau supposé infini où les ions sont ralentis aléatoirement. La formule du taux de pulvérisation trouvée est de la forme :

$$Y(E) = \frac{3}{4\pi^2} \frac{1}{NC_0 U_s} F_D(E) = \frac{0.042}{NU_s} F_D(E) \quad [2-28]$$

où  $N$  est le densité atomique de la cible,  $U_s$  l'énergie de surface de la cible ( $\approx$  chaleur de sublimation) et  $F_D(E)$  représente l'énergie déposée sur la surface :

$$F_D(E) = \alpha(M_2 / M_1) NS_N(E) \quad [2-29]$$

où  $\alpha(M_2 / M_1)$  est un coefficient dépendant uniquement de la masse de l'ion incident  $M_1$  et de l'atome cible  $M_2$ ,  $S_N(E)$  est la section efficace de collision nucléaire qui peut être calculée au moyen de la fonction analytique développée par Lindhard (voir annexe).

La formule de Sigmund n'est uniquement fidèle aux données expérimentales que lorsque le projectile est lourd et fortement énergétique. Cette équation ne peut pas être appliquée aux ions légers ou bien aux éléments lourds faiblement énergétiques. En effet, la formule du taux de pulvérisation suppose que les collisions se produisent en cascade dans un milieu infini et de façon isotrope aboutissant à l'émission d'un atome de la surface. Or, lorsque les ions lourds sont faiblement énergétiques, les collisions se produisent en cascade de façon anisotrope. L'ion léger ne va pas engendrer de collisions en cascade, mais va être réfléchi à l'intérieur de l'extrême surface et communiquer une partie de son énergie aux atomes de surface qui vont pouvoir franchir la barrière de potentiel en surface si leur énergie cinétique est suffisante [II- 9]. De plus, pour un ion léger fortement énergétique, le taux de pulvérisation doit tenir compte non seulement de la section efficace de collision nucléaire (ou pouvoir d'arrêt des neutrons), mais aussi de celle des électrons.

Au début des années 1980, Yamamura a trouvé deux formules permettant de décrire le taux de pulvérisation pour des ions légers fortement énergétiques et des ions lourds peu énergétiques. Ces deux formules ont été unifiées en une seule formule en 1983 en prenant en compte dans son calcul du taux de pulvérisation à la fois le freinage électronique et le freinage nucléaire :

$$Y(E) = \frac{0.042}{NU_s} F_D(E) \frac{s_n(\mathcal{E})}{s_n(\mathcal{E}) + \Gamma s_e(\mathcal{E})} \left[ 1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s \quad [2-30]$$

où  $s_e(\mathcal{E})$  et  $s_n(\mathcal{E})$  sont les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire. Le paramètre  $\Gamma$  permet de prendre plus ou moins en compte l'effet du pouvoir d'arrêt des électrons (important pour les ions légers).

En utilisant les expressions de Lindhard  $s_e(\mathcal{E}) = k_e \mathcal{E}^{0.5}$  et  $s_n(\mathcal{E}) = \lambda_m / (2(1-m)) \mathcal{E}^{1-2m}$  avec  $m=0.4$ , Yamamura a obtenu la formule relativement simple ([II- 10]) :

$$Y(E) = \frac{0.042}{U_s} Q \alpha^* \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma \frac{s_e(\mathcal{E})}{s_n(\mathcal{E})}} \left[ 1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s = \frac{0.042}{U_s} Q \alpha^* \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \mathcal{E}^{0.3}} \left[ 1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s \quad [2-31]$$

où :

$$\begin{cases} \alpha^* = 0,249(M_2 / M_1)^{0,56} + 0,0035(M_2 / M_1)^{1,5} & \text{pour } M_1 \leq M_2 \\ \alpha^* = 0,0875(M_2 / M_1)^{-0,15} + 0,165(M_2 / M_1) & \text{pour } M_1 \geq M_2 \end{cases} \quad [2-32]$$

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + (M_1/7)^3} \quad (M_1 \text{ et } M_2 \text{ en a.m.u}) \quad [2-33]$$

$$\begin{cases} E_{th} = \frac{U_s + 5,7(M_1 / M_2)U_s}{\gamma} & \text{pour } M_1 \leq M_2 \\ E_{th} = \frac{6,7U_s}{\gamma} & \text{pour } M_1 \geq M_2 \end{cases} \quad [2-34]$$

où  $\gamma$  est facteur de transfert maximal d'énergie pour les collisions élastiques.

Le coefficient de Lindhard  $k_e$  est donné par l'expression :

$$k_e = 0,079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \quad (M_1 \text{ et } M_2 \text{ en a.m.u}) \quad [2-35]$$

La section efficace de collision nucléaire  $S_n(E)$  est basée sur le potentiel de Thomas-Fermi résolu par Lindhard ou sur le potentiel Kr-C (voir annexe A). Les valeurs des coefficients  $U_s$ ,  $Q$ ,  $W$  et  $s$  pour chacun des couples ion projectile / atome cible ont été déterminées expérimentalement [II- 10]. Dans le cas de la pulvérisation du platine et du ruthénium par un faisceau d'ions d'argon, tous ces coefficients sont énumérés dans le tableau 2-1. D'après la figure 2-6a, le taux de pulvérisation du platine par des ions  $Ar^+$  en incidence normale reste nul tant que l'énergie de l'ion est inférieure à l'énergie de liaison de surface du platine. Il augmente ensuite progressivement avec l'énergie entre 0 et 1 keV pour atteindre notamment 0,83 atome/ion à 300 eV. Les taux de pulvérisation du platine et du ruthénium sont 20% plus faible pour une section efficace de collision nucléaire calculée avec le potentiel Kr-C que pour une section efficace calculée avec le potentiel de Thomas-Fermi. La figure 2-6b montre le taux de pulvérisation de différents matériaux cibles. Alors que le platine, le ruthénium et le

nickel possèdent des taux de pulvérisation du même ordre de grandeur (respectivement 0,83 / 0,75 / 0,75 à 300 eV), le taux de pulvérisation du carbone est beaucoup plus faible : 0,12 atome/ion. Ceci est dû notamment à la faible masse du carbone combinée à sa forte énergie de liaison de surface.

Tableau 2-1 : coefficients  $U_s$ ,  $Q$ ,  $W$  et  $s$  utilisés dans la formule du taux de pulvérisation de Yamamura [II- 10].

ion / cible	Z	$U_s$ (eV)	Q	W (eV)	s
Ar <sup>+</sup> / Pt	78	5.84	1.03	0,55 $U_s$	2.5
Ar <sup>+</sup> / Ru	44	6.74	1.31	0.35 $U_s$	2.5
Ar <sup>+</sup> / C	12	7.37	1.7	0.25 $U_s$	2.5
Ar <sup>+</sup> / Ni	18	4.44	0.94	0.33 $U_s$	2.5

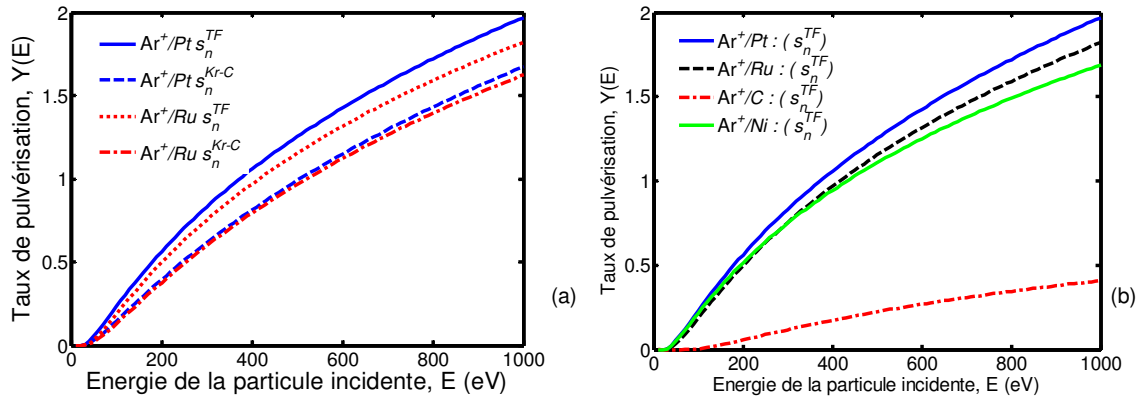


Figure 2-6 : Taux de pulvérisation du platine et du ruthénium pour un faisceau d'ion d'argon en incidence normale calculé avec la formule de Yamamura [2-31].

Toutes les formules de taux de pulvérisation présentées ci-dessus sont valables en incidence normale. Cependant, en 1983, Yamamura a indiqué qu'il suffisait de multiplier le taux de pulvérisation en incidence normale par le coefficient suivant afin de prendre en compte l'inclinaison  $\alpha$  des ions incidents :

$$\left[ (\cos \alpha)^{-f} \exp\left(f \left(1 - \frac{1}{\cos \alpha}\right) \cos \alpha_{opt}\right) \right] \quad [2-36]$$

$$\text{où } f = \sqrt{U_s} (0,94 - 1,33 \times 10^{-3} M_2 / M_1), \quad \alpha_{opt} = \frac{\pi}{2} - \frac{a_L U_s}{\gamma E} \left( \frac{1}{2eN^{2/3}} \right)^{1/2} \text{ et} \quad [2-37]$$

$$a_L = 0.4685 (Z_s^{2/3} + Z_g^{2/3})^{-1/2}$$

où  $\gamma$  est le coefficient de transfert maximal d'énergie,  $a_L$  la longueur d'écrantage de Lindhard et  $N$  la densité atomique de la cible en  $\text{\AA}^{-3}$ .

La figure 2-7 montre que le taux de pulvérisation augmente très fortement avec l'inclinaison du faisceau incident d'ions et d'autant plus que l'énergie de l'ion est grande. Il passe ainsi de 0,22 à 2,3 à 100 eV et de 0,5 à 6,8 à 200 eV. En effet, plus l'angle d'incidence sera important, plus les cascades collisionnelles auront lieu en surface permettant à davantage d'atomes d'être pulvérisés.

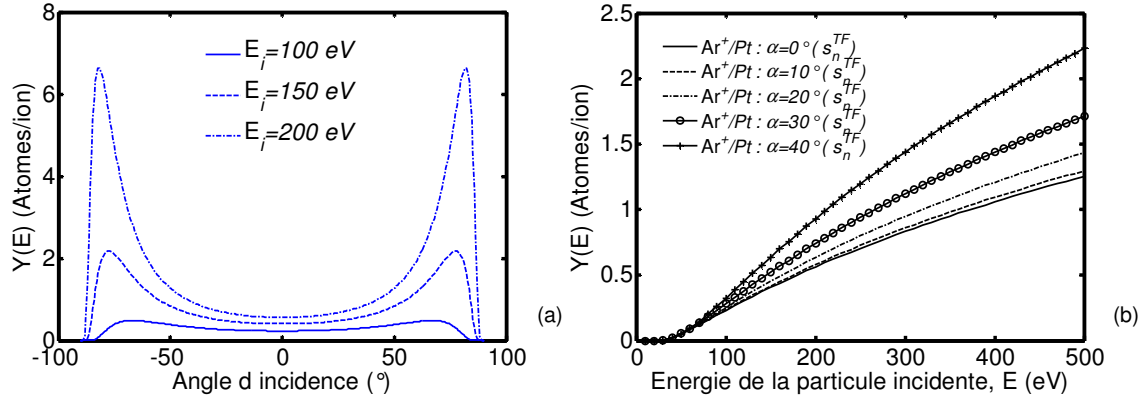


Figure 2-7 : Taux de pulvérisation du platine par des ions Ar<sup>+</sup> : (a) en fonction de l'angle d'incidence pour E<sub>ion</sub>= 300 eV, (b) en fonction de l'énergie E<sub>ion</sub> pour plusieurs angles d'incidence.

### 2.3.1.2 Distribution énergétique des atomes pulvérisés

L'énergie initiale des atomes pulvérisés dépend notamment de l'énergie et de la direction de l'ion incident mais également de la nature de la cible (cristallinité, masse atomique, énergie de surface,...). La plupart des travaux utilisent une distribution de type Thompson [II- 11] qui suppose que la cascade collisionnelle obtenue aléatoirement se propage de manière isotrope dans un milieu infini. En outre, les ions incidents sont supposés bombarder une cible amorphe en incidence normale. A faible énergie, cette distribution augmente de façon quasi linéaire ( $E/(E + U_s)^3$ ). Après avoir atteint un pic autour de  $U_s/2$ , la distribution diminue en  $E^{-3/2}$  pour atteindre une valeur quasi nulle en  $\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_i - U_s$ .

$$f(E) = C \frac{E}{(E + U_s)^3} \left( 1 - \sqrt{\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2}} \sqrt{\frac{U_s + E}{E_i}} \right) \quad (M_1 \text{ et } M_2 \text{ en a.m.u}) \quad [2-38]$$

où C est un facteur de normalisation.

La figure 2-8a montre que plus l'énergie de l'ion incident est faible, plus la distribution en énergie des atomes pulvérisés sera élargie. La distribution en énergie dépend du matériau pulvérisé : elle sera d'autant plus élargie que l'énergie de surface du matériau sera élevée et que sa masse molaire sera faible.

D'autres distributions existent, mais sont nettement moins utilisées pour décrire l'énergie des atomes émis. Ainsi, la distribution de Sigmund varie non pas en  $E/(E + U_s)^3$  mais en  $E/(E + U_s)^{2m-1}$  avec  $0 \leq m \leq 1$  pour les faibles énergies.

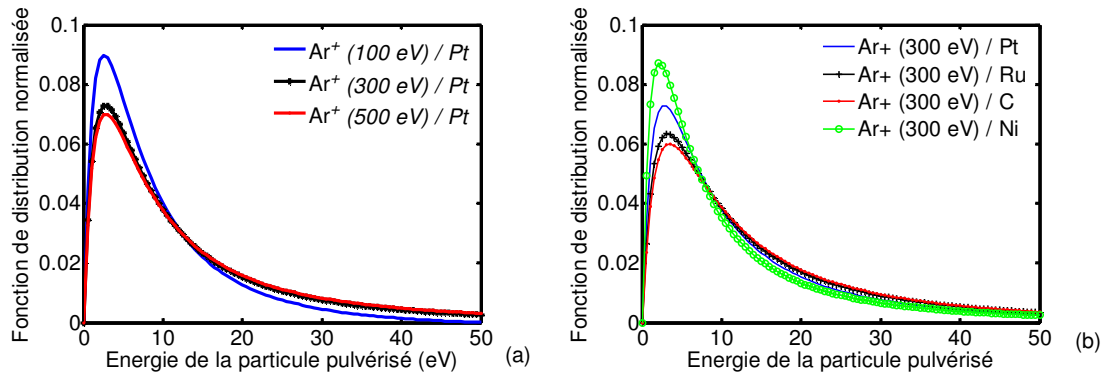


Figure 2-8 : Distribution de Thompson des atomes pulvérisés pour des ions incidents de différentes énergies.

### 2.3.1.3 Distribution angulaire des atomes pulvérisés

La distribution angulaire en représentation polaire (suivant  $\alpha$ , angle entre la direction de l'ion et la normale à la surface) dépend également de beaucoup de paramètres tels que l'énergie et la direction de l'ion incident, la structure cristallographique et la rugosité de surface de la cible. En général, la distribution angulaire est considérée comme étant du type  $\cos^\gamma(\theta)$  avec  $\gamma$  positif supérieur ou égal à l'unité. Cependant, pour des ions faiblement énergétiques (typiquement 150 eV et en dessous), la distribution possède une certaine direction oblique car la cascade collisionnelle ne se propage plus de façon isotrope dans la cible. Ainsi, une distribution en  $\sin(2\theta)$  ou en  $\cos^\gamma(\theta)$  avec  $\gamma$  inférieur à l'unité peut se montrer plus représentative des données expérimentales. Par contre, la direction azimutale  $\phi$  sur le plan de la cible ne varie évidemment pas, du moins en incidence normale.

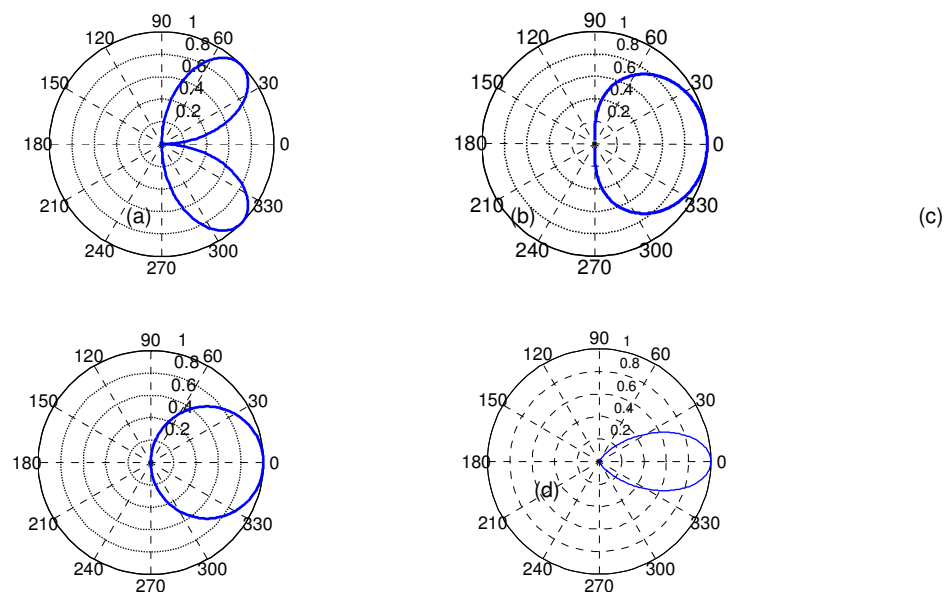


Figure 2-9 : Distribution angulaire des atomes pulvérisés de la cible : distribution sinusoïdale (a), distribution cosinusoidale avec  $\gamma = 0,5$  (b), 1 (c) et 5 (d).

### 2.3.2 Modèle Monte Carlo SRIM

Grâce à l'augmentation des capacités de calcul informatique, des modèles collisionnels Monte Carlo ont également été développés depuis les années 1980 permettant de déterminer le coefficient de pulvérisation, la distribution énergétique et angulaire des atomes pulvérisés et la position des particules éjectées (par rapport à la position de l'ion incident). Le plus célèbre modèle MC est SRIM/TRIM (The Transport of Ions in Matter) [II-12] a été développé par J.F. Ziegler, J.P. Biersack et W. Eckstein ([II- 13]-[II- 15]), mais il en existe bien d'autres tels que ACAT de Yamamura et OKSANA de Shulga ([II- 16]-[II- 19]).

Dans chacun de ces modèles MC, le trajet des ions incidents (mono-énergétiques et mono-angulaires) ainsi que toutes les particules en mouvement (dû aux collisions avec les ions ou avec les particules cibles déjà en mouvement) est modélisé de façon aléatoire dans un matériau amorphe d'épaisseur finie. Lorsqu'une particule est trop loin pour pouvoir entraîner une pulvérisation ou lorsque son énergie est trop faible, elle est abandonnée. Afin de suivre la cascade collisionnelle et connaître les atomes pulvérisés, les modèles utilisent notamment trois paramètres : l'énergie du réseau, l'énergie de liaison de la surface et l'énergie du réseau Lattice. Ces logiciels permettent de calculer la distribution des ions implantés dans la cible, les photons émis, mais également les atomes pulvérisés.

Le logiciel SRIM a été testé dans le cas de la pulvérisation d'une cible amorphe de platine par des ions d'argon. Les distributions spatiale, énergétique et angulaire des atomes pulvérisés ainsi que le taux de pulvérisation sont présentés sur les figures 2-10, 2-11, 2-12 et 2-13.

La figure 2-10 représente la distribution angulaire des atomes pulvérisés en coordonnées cartésiennes en fonction de l'énergie d'incidence et l'angle d'inclinaison du faisceau d'ions. Ces deux graphes montrent que la distribution angulaire des atomes pulvérisés devient de plus en plus étroite à mesure que l'énergie du faisceau ou que l'angle d'incidence augmente. Toutes les distributions angulaires représentées en coordonnées polaires sur la figure 2-10 sont du type cosinusoïdale. Par contre, elle est un peu plus étroite pour  $E_{ion} = 300$  eV ( $\gamma \approx 5$ ) que pour  $E_{ion} = 100$  eV ( $\gamma \approx 4$ ). Lorsque le faisceau d'ions de 300 eV est incliné de  $80^\circ$ , la distribution est d'une part légèrement inclinée (environ  $10^\circ$ ) et d'autre part elle est beaucoup plus large ( $\gamma \approx 2,5$ ) qu'en incidence normale.

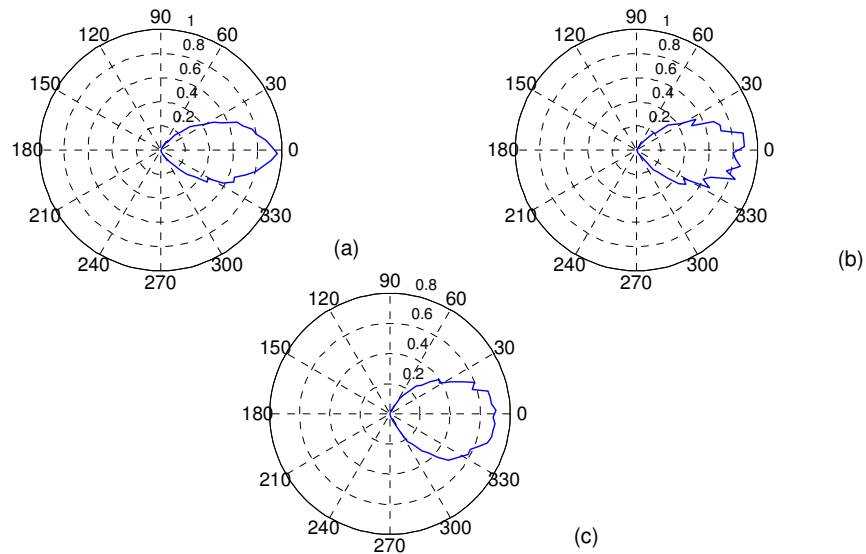


Figure 2-10 : Distributions angulaires normalisées SRIM des atomes de platine pulvérisés par bombardement d'ions argon, obtenues pour  $3 \cdot 10^4$  ions incidents : (a)  $E_{\text{ion}} = 300$  eV et  $\theta=0^\circ$ ; (b)  $E_{\text{ion}} = 100$  eV et  $\theta=0^\circ$  (c)  $E_{\text{ion}} = 300$  eV et  $\theta=80^\circ$ .

Sur la figure 2-11, la distribution spatiale des atomes pulvérisés dans le plan (X,Y) défini par la cible est plus diffuse à 300 eV qu'à 100 eV sur les figures 2-11a et 2-11b respectives. En effet, une étude plus approfondie non présentée ici montre que la cascade collisionnelle se propage davantage en surface lorsque les ions incidents sont fortement énergétiques. La figure 2-10c montre que la distribution spatiale des atomes pulvérisée est translatée de + 0,5 nm sur l'axe des Y à cause de l'inclinaison des ions incidents de  $80^\circ$  (soit en incidence rasante) par rapport à la normale.

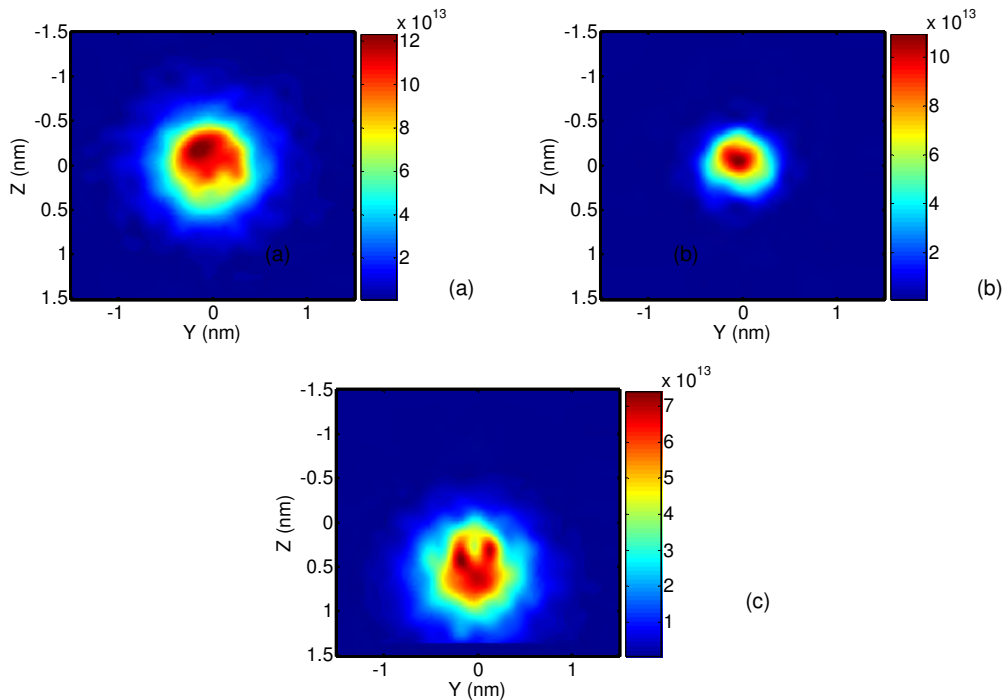


Figure 2-11 : Distributions spatiales SRIM des atomes de platine pulvérisés de la cible (Atomes/cm<sup>2</sup>), obtenues pour  $3 \cdot 10^4$  ions incidents : (a)  $E_{\text{ion}} = 300$  eV et  $\theta=0^\circ$ ; (b)  $E_{\text{ion}} = 100$  eV et  $\theta=0^\circ$  (c)  $E_{\text{ion}} = 300$  eV et  $\theta=80^\circ$ .



Les distributions énergétiques des atomes pulvérisés obtenues par SRIM sont comparées aux distributions de Thompson sur la figure 2-12. A 300 eV, la distribution obtenue par SRIM est très proche de la fonction Thompson. Lorsque l'énergie des ions chute à 100 eV, la queue de la distribution SRIM des atomes pulvérisés devient plus courte et aucune particule n'a une énergie supérieure à 50 eV. Le constat est identique pour la distribution de Thompson. Par contre en dessous 50 eV, la distribution SRIM est bien plus élargie que la fonction Thompson. Bien que l'énergie la plus probable soit identique pour les deux distributions (autour de  $\frac{3}{2}U_s$ ), le maximum de la distribution SRIM est bien plus faible que la fonction de Thompson à cause de son élargissement. L'énergie moyenne des particules est donc supérieure pour la distribution SRIM. En incidence rasante (figure 2-12c), la distribution SRIM possède un queue à haute énergie plus longue que le distribution Thompson, tandis que son maximum à basse énergie est bien plus faible.

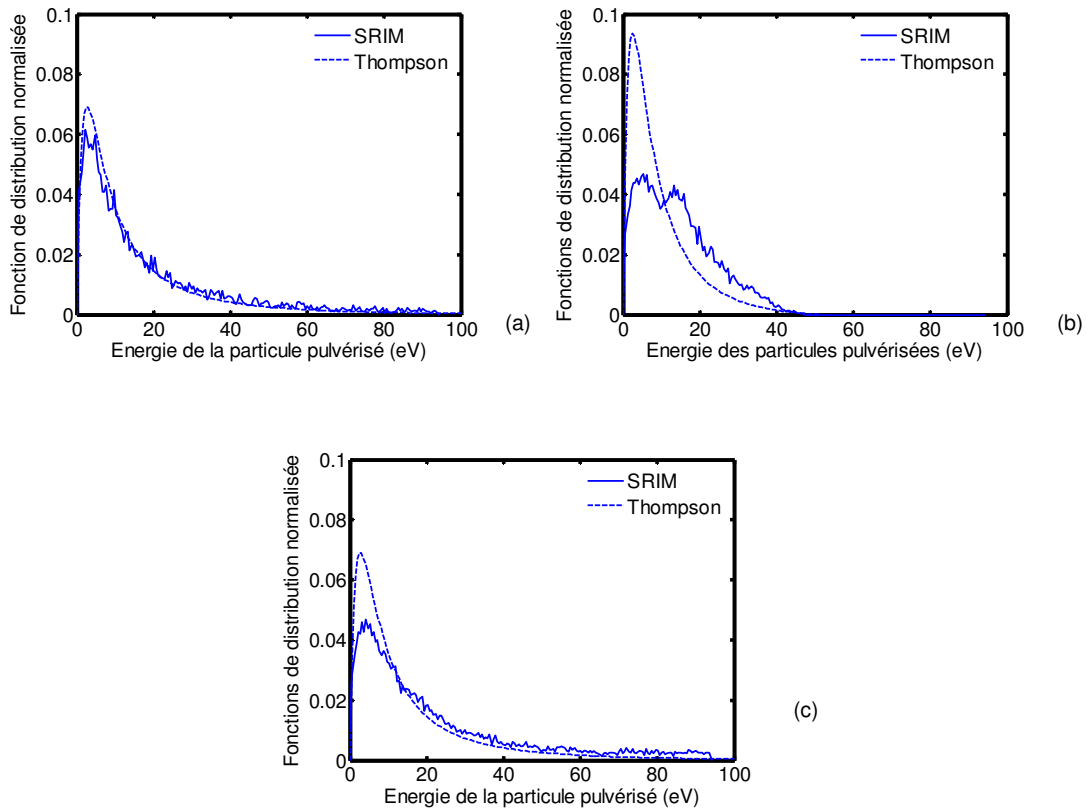


Figure 2-12 : Comparaison des distributions énergétiques normalisées des atomes de platine pulvérisés par bombardement d'ions argon, obtenue par le logiciel SRIM pour  $3 \cdot 10^4$  ions incidents et obtenues par la fonction de Thompson : (a)  $E_{ion} = -300$  eV et  $\theta=0^\circ$ ; (b)  $E_{ion} = -100$  eV et  $\theta=0^\circ$  (c)  $E_{ion} = -300$  eV et  $\theta=89^\circ$ .

Le taux de pulvérisation obtenu le modèle SRIM,  $Y(E)_{SRIM}$ , a ensuite été comparé au taux de pulvérisation de Yamamura pour une section efficace du type Thomas – Fermi résolue analytiquement par Lindhard. Sur la figure 2-13a, les deux taux augmentent de la même manière avec l'énergie : de façon « logarithmique ». Cependant,  $Y(E)$  obtenue par le modèle Monte carlo est 20% supérieur au modèle analytique de Yamamura sur toute la gamme d'énergie étudiée.  $Y(E)_{SRIM}$  varie peu avec l'angle d'incidence entre  $-60^\circ$  et  $+60^\circ$  (figure 2-13b) contrairement au modèle de Yamamura (figure 2-13a) où le taux augmentait considérablement avec l'angle à forte énergie. Par contre, à 10 keV,  $Y(E)_{SRIM}$  double entre  $0^\circ$  et  $70^\circ$  avec de chuter brutalement en incidence rasante. La distribution obtenue est du type sinusoïdale (ou  $\cos^2\theta$  avec  $0 < \theta < 1$ ).

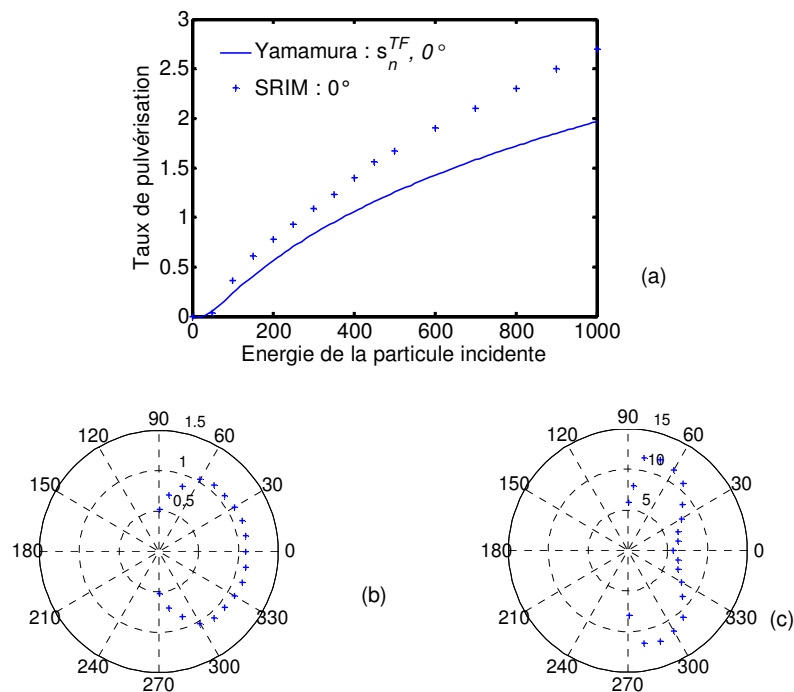


Figure 2-13 : Taux de pulvérisation SRIM du platine par un faisceau d'ions argon, obtenues pour  $3 \cdot 10^4$  ions incidents: en fonction de l'énergie des ions (a) et en fonction de l'angle d'incidence pour  $E_{ion} = 300$  eV (b) et  $E_{ion} = 10$  keV (c).

## 2.4 Modélisation Monte Carlo du transport des atomes pulvérisés dans le plasma

Afin de simplifier le modèle, on peut uniquement considérer le transport des atomes pulvérisés de la cible dans le réacteur supposé rempli d'un gaz basse pression et non pas d'un plasma, en considérant uniquement les collision élastiques entre les atomes de la cible et les atomes d'argon du gaz. Les atomes pulvérisés ne peuvent donc pas ici être ionisés. Le modèle présenté dans ce chapitre est du type Monte Carlo. Cette partie présente donc brièvement le principe du modèle collisionnel 3D développé en C++ : SPaTinG , « Sputtering and Particles Transport in Gas ». Le trajet des particules sera suivi au sein de l'enceinte jusqu'à atteindre une paroi du réacteur ou le substrat. Dans la partie 2.5 du manuscrit, les flux de particules seront comparés aux vitesses de dépôt mesurées expérimentalement sur silicium après analyse par rétrodiffusion élastique d'ions  $^4\text{He}$  (RBS).

Deux autres approches analytiques pour modéliser le transport des atomes pulvérisés ont été réalisées sur la base des travaux de Petrov ([II- 20],[II- 21]) et de Gras-Marti et Valles-Abarca ([II-22]-[II- 23]). Dans le premier modèle, le transport des atomes est tout d'abord balistique jusqu'à une distance dite de thermalisation puis de diffusion. Alors que le second modèle « Collisional Slowing-Down » calcule la fonction de distribution énergétique et le profil de thermalisation des particules dans un espace 1D grâce à l'emploi de sections efficaces différentielles facilement intégrables telles que les fonctions d'écrantage de puissance développées par Lindhard. Ces modèles ne seront pas présentés dans le manuscrit. Il existe également d'autres modèles analytiques qui n'ont pas été étudiés durant ma thèse comme celui de Meyer [II- 24] et celui de Someckh [II- 25].

### 2.4.1 « Sputtering and Particles Transport in Gas » : SPaTinG

#### 2.4.1.1 Flux d'entrée

Tous les paramètres d'entrée nécessaires au calcul Monte Carlo de SPaTinG doivent être contenus dans un fichier nommé SPaTinG.IN séparé en 4 parties :

- L'en-tête contient tous les paramètres généraux que sont le nombre de particules pulvérisées générées (*NParticules*), la température (*Temperature*), la pression (*Pressure*), les dimensions de l'enceinte cylindrique (*radius et Height*), le symbole chimique du gaz (*GasElement*) et la taille du maillage (*Mesh*).
- La seconde partie concerne tous les paramètres liés aux collisions élastiques : le type de potentiel (*Potential* : Lennard Jones dans notre cas) et les noms des fichiers générés

(*SIGMA\_file* et *PHI\_file*) où seront sauvegardés l'angle de déflexion  $\theta$  et la section efficace en fonction de l'énergie de la particule.

- La troisième partie concerne le substrat : ses dimensions cylindriques (*Thickness* et *Radius*), sa position dans l'enceinte (*theta*, *H*, *R*) et la taille de son maillage (*Mesh*).
- La dernière partie spécifie tous les paramètres de la cible : ses dimensions (*Thickness* et *Radius*), sa position au sein du réacteur (*Theta*, *H* et *R*), la taille de son maillage (*Mesh*), le symbole chimique du matériau (*Element*), le courant d'ions bombardant la cible (*I<sub>t</sub>*), la tension de polarisation (*V<sub>t</sub>*), les distributions énergétique et angulaire des ions bombardant la cible (*IEDF* et *IADF*), les distributions énergétique et angulaire des atomes à l'éjection de la cible (*SPEDF* et *SPADF*).

Les distributions énergétique et angulaire peuvent soit être choisies sous les formes respectives d'une distribution de Thompson et d'une distribution cosinusoidale. Mais les résultats obtenus par TRIM en terme de distribution peuvent également servir de flux d'entrée à SPaTinG. Dans notre étude, les distributions énergétique et angulaire des ions bombardant la cible se présentent sous la forme de deux diracs respectivement centrés sur l'énergie moyenne des ions obtenue par le modèle de gaine présenté dans la partie 2.2 ( $E_{ion} = 0,8 \text{ eV}_0$ ) et sur la normale à la cible.

#### 2.4.1.2 Principe d'un code Monte Carlo SPaTinG

Dans un premier temps, les particules pulvérisées sont générées aléatoirement au niveau de la cible. Deux options sont alors possibles :

- L'utilisation du taux de pulvérisation de Yamamura avec une distribution énergétique de Thompson comme paramètre d'entrée. Dans ce cas, on choisit la forme de la distribution angulaire. Elle a été choisie cosinusoidale pour tous les résultats présentés dans ce chapitre.
- Les résultats du logiciel Monte Carlo SRIM en terme de taux de pulvérisation, de distribution énergétique et angulaire peuvent aussi être utilisées dans la simulation SPaTinG.

Les propriétés énergétiques et angulaires de la particule sont attribuées aléatoirement sur la base des distributions définies en paramètre d'entrée. Ainsi, dans le cas d'une distribution cosinusoidale,  $\theta$  sera donnée par l'expression :  $RN1 = \cos \theta$ , ou RN1 est un nombre aléatoire compris en 0 et 1. Alors que l'angle azimutal  $\phi$  sera distribué sur  $2\pi$ . L'énergie de la particule est choisie aléatoirement en fonction de la distribution énergétique  $f(E)$  choisie

(SRIM ou Thompson) :  $RN2 = f(E)$ , où RN2 est un second nombre aléatoire compris entre 0 et le maximum de la fonction de distribution. Il ne reste alors qu'à déterminer la position de la particule sur la cible. Pour raison de simplicité, la forme de la cible a été choisie circulaire, alors qu'elle est carrée dans les deux réacteurs de pulvérisation plasma utilisés: CataPulP et Southern Cross. La position radiale  $r$  de la particule dans le repère  $(r, \theta, \varphi)$  de la cible est donc donnée par la relation :  $r = RN3 \cdot R_{cible}$  où  $R_{cible}$  et RN3 sont respectivement le diamètre de la cible et un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. A partir de l'énergie de la particule et des angles d'éjection, le vecteur vitesse de la particule peut être calculé.

Lorsque tous ces paramètres ont été initialisés, la particule peut se déplacer d'une distance  $\lambda$  aléatoirement distribuée suivant l'expression :

$$\lambda = \lambda_m(E) \ln(RN4) \quad [2-39]$$

où RN4 est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 et représente la probabilité qu'un atome pulvérisé ait une collision au bout d'une distance  $\lambda$ :

$$P(\lambda) = \exp(-\lambda / \lambda_m(E)) \quad [2-40]$$

$\lambda_m$  est le libre parcours moyen entre deux collisions donné par l'expression :

$$\lambda_{max} = \frac{kT}{p\pi b^2} \quad [2-41]$$

$p$  représente la pression du gaz et  $T$  sa température,  $b$  est le paramètre d'impact distribué sur  $[0, b_{max}]$  :  $b = RN5 b_{max}$

La particule va ensuite rentrer en collision avec un atome du gaz. L'angle de déflexion  $\theta_{CM}$  est calculé suivant l'intégrale de diffusion grâce au potentiel d'interaction défini en paramètre d'entrée du programme. Seul le potentiel de Lennard Jones a été testé puisque celui-ci est censé prendre en compte l'écrantage exponentiel dû au nuage électronique et les forces de Van der Waals (voir annexe). Puisque le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que les dimensions de l'enceinte (pour les pressions considérées), la trajectoire des particules peut être assimilée à des segments rectilignes. L'énergie des particules est de quelques eV alors que les atomes d'argon sont à la température ambiante (0,03 eV). Ils ont été considérés immobiles dans ce modèle.

Une fois la collision terminée, la particule est de nouveau déplacée d'une distance  $\lambda$  suivant l'expression [2-39] avant de subir une autre collision. Si la particule rencontre une paroi de l'enceinte, le substrat ou la cible, elle est capturée et une nouvelle particule est générée sur la cible. Par contre, si la particule est thermalisée (Energie < 0,03 eV), une direction aléatoire et une vitesse seuil minimale est donnée à la particule. L'inconvénient de cette solution est

de demander un très grand temps de calcul. La meilleure solution aurait été l'utilisation d'un code fluide qui résoud l'équation de Fick avec en terme source la distribution spatiale d'atomes thermalisés. Mais compte tenu des pressions utilisées, ceci n'a pas été jugé utile pour le moment.

#### 2.4.1.3 Flux de sorties

Les propriétés des particules interceptées sur les parois du réacteur, sur le substrat ou sur la cible sont sauvegardées dans trois fichiers différents sous la forme d'un tableau à 5 colonnes comprenant leurs positions X,Y,Z (dans les repères respectifs de l'enceinte, du substrat et de la cible), leur énergie et leur angle d'interception (azimutal et latitudinal). La densité des particules pulvérisées au sein du réacteur est également sauvegardée dans un autre fichier. La section efficace et l'angle de déflexion sont sauvegardés dans deux fichiers (*SIGMA\_file.txt* et *PHI\_file.txt*) en fonction de l'énergie de la particule. Enfin, un fichier SPaTinG.OUT récapitule le nombre de particules ayant atteintes chaque paroi, l'énergie moyenne de ces particules ainsi que leur libre parcours moyen.

### 2.4.2 Post-traitement et affichage

Le programme PostSPaTinG codé sous Matlab® permet l'affichage des flux de particules sur les différentes parois du réacteur, sur le substrat et sur la cible. Il est également possible de connaître la distribution énergétique et l'énergie moyenne des particules arrivant sur le substrat. Les figures 2-14 et 2-15 représentent le résultat d'une simulation faite sous PostSPaTinG, soit :

- la distribution spatiale du flux de particules atteignant la paroi cylindrique de l'enceinte, la paroi inférieure, la paroi supérieure, la cible et le substrat (figure 2-14). Ces distributions ont été obtenues pour  $5 \cdot 10^6$  particules pulvérisées puis normalisées à  $3,6 \cdot 10^{20}$  ions incidents (soit 1 mA/min). Ainsi l'unité correspondante est atomes/cm<sup>2</sup>/min/mA.
- la distribution spatiale de l'énergie moyenne  $E(r)$  et la distribution énergétique moyenne  $f(E)$  des particules arrivant sur le substrat (figure 2-15). Cette dernière distribution a été normalisée à une particule.

Tous les paramètres de la simulation ayant permis d'obtenir ces distributions sont spécifiés dans le tableau 2-2. Un schéma du réacteur est également présenté sur la figure 2-16.

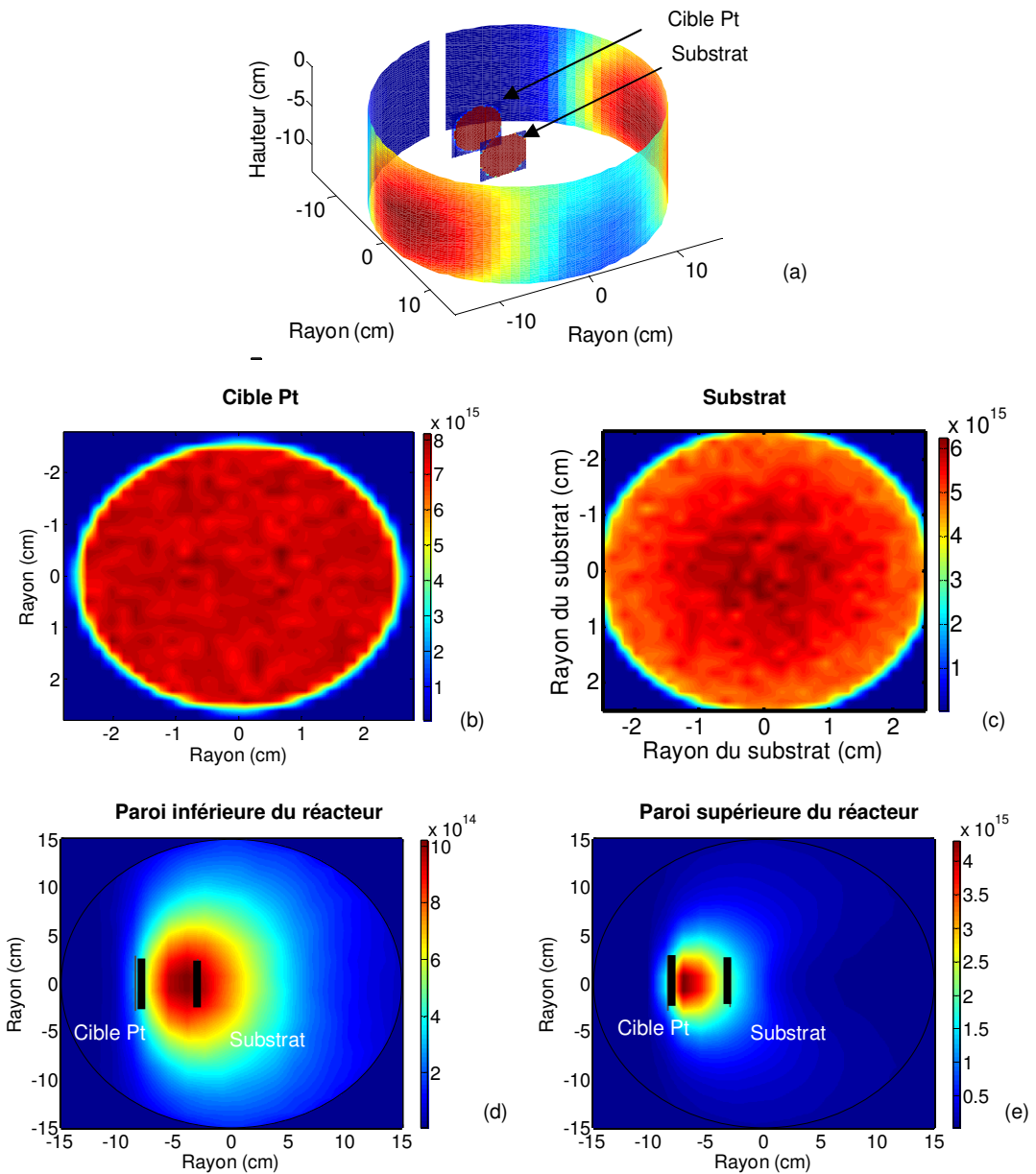


Figure 2-14 : Distribution spatiale des particules atteignant la paroi cylindrique du réacteur (a), la cible (b), le substrat (c), la paroi inférieure (d) et la paroi supérieure (e). Unité = nombre d'atomes

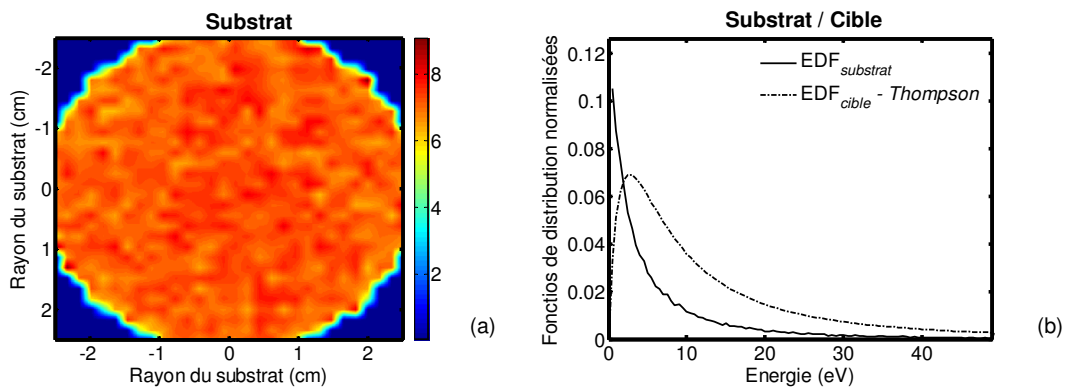


Figure 2-15 : Distribution spatiale de l'énergie moyenne en eV (a) et distribution énergétique des particules arrivant sur le substrat comparée à la distribution énergétique de Thompson (b).

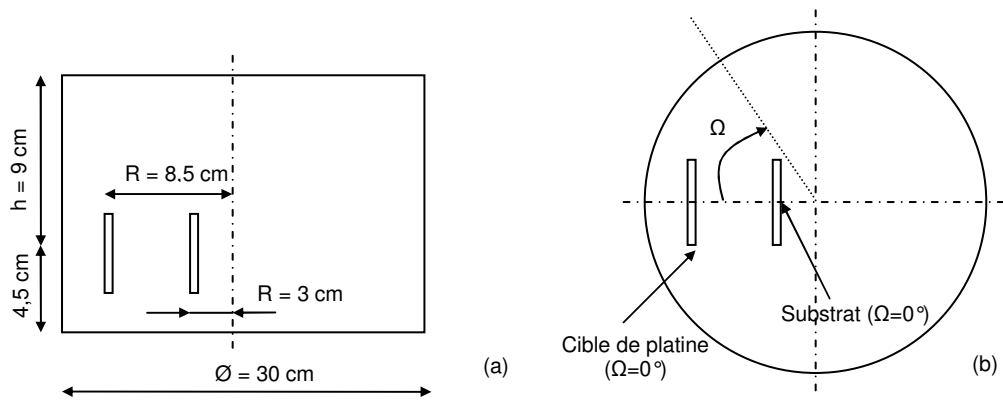


Figure 2-16 : Schéma de l'enceinte simulée : vue de côté (a) et vue de dessus (b)

Tableau 2-2 : Paramètres de la simulation SPaTinG correspondant aux figures 2-14 et 2-15.

Paramètres	SPaTinG
Pression	5 mtorr
Dimension du réacteur	$\varnothing = 30$ cm, H = 13,5 cm
Position de la cible de platine dans le repère de l'enceinte (R,H, $\Omega$ )	h = -9 cm, R = 8,5 cm, $\Omega = 0^\circ$
Dimension de la cible	$\varnothing = 5,6$ cm (25 cm <sup>2</sup> )
Polarisation de la cible $V_0$	- 300 V
Nombre d'ions pulvérisés $N_{ion}$	$5 \cdot 10^6$
Energie des ions	$0,8 \times V_0$ (section 2.2.2)
Taux de pulvérisation	Yamamura [2-31]
Distribution énergétique des atomes pulvérisés	Thompson [2-38]
Distribution angulaire des atomes pulvérisés	$\text{Cos}^{0,8}(\theta)$ (section 2.3.11.3)
Potentiel d'interaction	Lennard Jones [2-16]
Position du substrat dans le repère de l'enceinte (R, H, $\Omega$ )	h = -10 cm, R = 3 cm, $\Omega = 0^\circ$
Dimension du substrat	$\varnothing = 5$ cm



### 2.4.3 Résultats des simulations

Avant de comparer les résultats de la simulation SPaTinG avec les vitesses de dépôt mesurées expérimentalement, il est nécessaire de bien comprendre l'influence des principaux paramètres de la simulation sur :

- le flux de particules atteignant le substrat placé en vis-à-vis de la cible,
- la distribution énergétique des particules atteignant le substrat,

Le choix a été fait de conserver la section efficace de Lennard Jones [2-38] pour cette étude. Ces paramètres sont donc au nombre de 5 : la polarisation de la cible, les distributions énergétiques et angulaires initiales des particules pulvérisées, la distance cible/substrat et la pression.

La figure 2-17 montre que le flux de particule atteignant le substrat augmente quand la polarisation de la cible augmente. Cette tendance est due à l'évolution du taux de pulvérisation avec la tension appliquée à la cible. Diminuer la pression du gaz ou la distance cible/substrat permet d'augmenter ce flux.

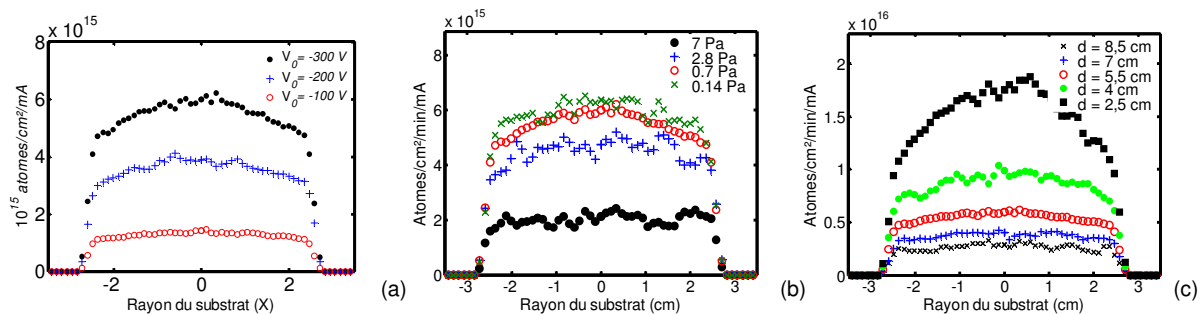


Figure 2-17 : Flux des atomes de platine atteignant le substrat en fonction de la polarisation de la cible  $V_0$ , de la pression  $p$  et de la distance cible/substrat  $d$ . Paramètres SPaTinG : Energie du flux d'ions  $E_{ion} = 0,8 eV_0$ , taux de pulvérisation  $Y(E_{ion})$  en incidence normale de Yamamura, distribution énergétique de Thompson, distribution angulaire des atomes pulvérisés de la forme  $\cos^{\gamma} \theta$  avec  $\gamma = 0,8$ , nombre total de particules pulvérisées =  $5 \cdot 10^6$ ,  $p = 0,7$  Pa (a,c),  $V_0 = -300$  V (b,c),  $d = 5,5$  cm (a,b).

L'énergie moyenne des particules atteignant le substrat  $EDF_{substrat}$  est représentée sur la figure 2-18 et comparée à la distribution énergétique initiale  $EDF_{cible}$  de type Thompson. Alors que la distribution de Thompson présente un pic à  $U_s/2$ , la distribution énergétique sur le substrat décroît continûment lorsque la tension  $V_0$  est égale -100 V ou -300 V. Par contre, comme la queue de la distribution de Thompson est plus longue à -300 V, la décroissance de  $EDF_{substrat}$  est plus lente à -300 V qu'à -100 V.

En diminuant la pression de 0,7 Pa à 0,14 Pa (soit 7/14  $\mu$ bar), la distribution  $EDF_{substrat}$  retrouve une forme similaire à la distribution de Thompson. Mais l'énergie la plus probable des particules est inférieure à  $U_s/2$ . Cette observation indique que les particules ont globalement perdu moins d'énergie à basse pression du fait du faible nombre de collisions. En diminuant la distance cible/substrat, on diminue également le nombre de collision et peut donc également retrouver ce pic dans la distribution énergétique.

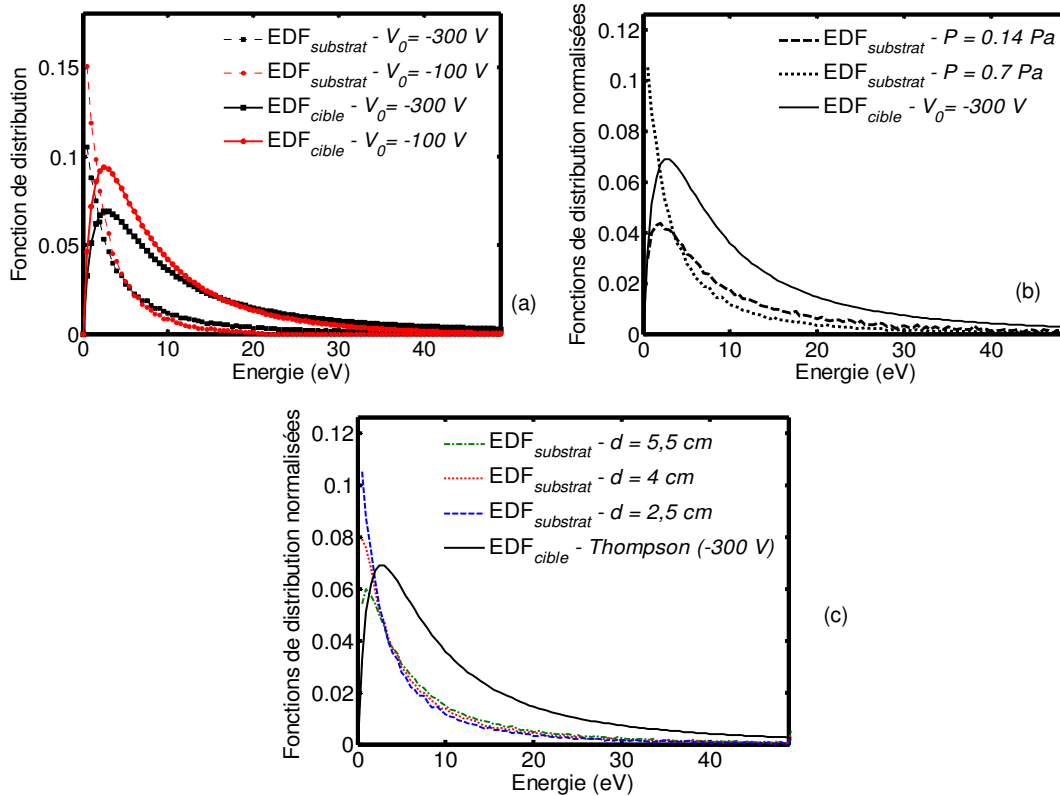


Figure 2-18 : Distribution énergétique des atomes de platine atteignant le substrat en fonction de la distribution énergétique initiale de ces particules (Thompson). Paramètres SPaTinG : Energie du flux d'ions  $E_{ion} = 0,8$  eV, taux de pulvérisation  $Y(E_{ion})$  de Yamamura, distribution énergétique de Thompson, distribution angulaire des atomes pulvérisés de la forme  $\cos^\gamma \theta$  avec  $\gamma = 0,8$ , nombre total de particules =  $5 \cdot 10^6$ ,  $p = 0,7$  Pa (a,c),  $V_0 = -300$  V (b,c),  $d = 5,5$  cm (a,b).

Les distributions angulaires ADF<sub>substrat</sub>, observées sur la figure 2-19, correspondent aux flux de particules atteignant le substrat lorsque la cible est au centre du réacteur. Que se soit à 5 ou à 10 cm, les distributions gardent une forme qui est proche de la distribution angulaire (ADF<sub>cible</sub>) des particules pulvérisées de la cible du type  $\cos^\gamma \theta$  avec  $\gamma$  compris entre 0,5 et 3.

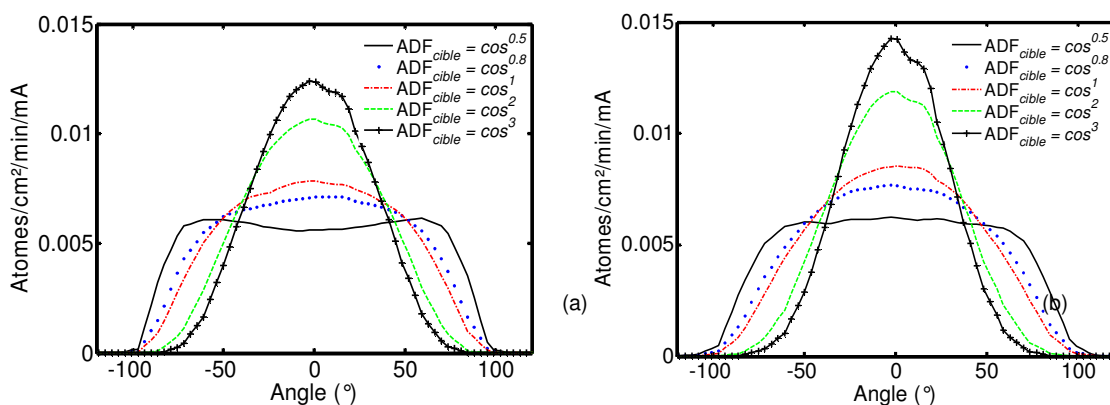


Figure 2-19 : Distribution angulaire des atomes de platine atteignant les parois cylindriques du réacteur situé à 5 (a) et 10 cm (b) de la cible en fonction de la distribution angulaire initiale de ces particules. Paramètres SPaTinG : Energie du flux d'ion  $E_{ion} = 0,8$  eV, taux de pulvérisation  $Y(E_{ion})$  de Yamamura, distribution énergétique de Thompson, distribution angulaire des atomes pulvérisés  $\cos^\gamma \theta$  avec  $\gamma = 0,8$ , nombre total de particules pulvérisées =  $5 \cdot 10^6$ ,  $p = 0,7$  Pa,  $V_0 = -300$  V,  $d = 5,5/10$  cm (a/b).

## 2.5 Présentation des réacteurs de pulvérisation

### 2.5.1 CataPuIP (GREMI)

L'enceinte de pulvérisation du GREMI, représentée sur la figure 2-20, a été conçue par la société APRIM VIDE. Le dispositif de pompage, séparé du réacteur par une vanne tiroir, comprend une pompe primaire VARIAN 5 m<sup>3</sup>/h et une pompe turbomoléculaire VARIAN 70 l/s qui permettent d'atteindre un vide secondaire de 5 10<sup>-7</sup> mbar (5 10<sup>-5</sup> Pa) mesuré au moyen d'une jauge à cathode froide. L'argon est introduit dans l'enceinte au moyen d'un débitmètre calibré 15 sccm TYLAN. La pression du plasma d'argon mesurée par une jauge convector calibrée est ajustée à la valeur souhaitée au moyen de la vanne tiroir placée entre le dispositif de pompage et le réacteur, le débit d'argon étant fixé à 5 sccm.

Le plasma d'argon, nécessaire à la pulvérisation, est créé dans la chambre de diffusion en acier au moyen d'une antenne inductive plane externe (plus connue sous le nom de TCP – Transformer Coupled Plasma) placée sur un hublot en pyrex et alimentée par un générateur RF 13,56 MHz Dressler 1000 W couplé à une boîte d'accord Dressler 1500 W. L'antenne plane est refroidie à l'eau et placée à moins de 5 mm du diélectrique. La pression du plasma de pulvérisation doit être la plus faible possible pour augmenter le libre parcours moyen des ions d'argon et des atomes pulvérisés, deux bobines magnétiques entourent l'enceinte et permettent d'entretenir un plasma d'argon en dessous de 0,010 mbar. Le champ magnétique peut atteindre 12,5 gauss sur l'axe de l'enceinte, valeur mesurée expérimentalement et calculée analytiquement pour un solénoïde de longueur finie dont on néglige l'épaisseur du bobinage.

L'enceinte possède cinq hublots DN60 (à 45° l'un de l'autre et à 18 cm du haut de l'enceinte) pouvant ainsi accueillir au maximum quatre cibles de pulvérisation ainsi qu'un hublot DN 120 sur lequel est fixé le SAS d'introduction séparé par une vanne tiroir VAT. Ce sas, pompé par une pompe à hélice VARIAN, permet d'introduire directement l'échantillon dans la chambre plasma au moyen d'une canne rotative possédant deux traversées électriques : l'une pour polariser le substrat et l'autre pour mesurer sa température par un thermocouple type K. Le porte échantillon a été spécialement conçu pour accueillir n'importe quel type de substrat dont la taille peut atteindre 25 cm<sup>2</sup> (5 x 5 cm), dimension typique d'une électrode de pile à combustible.

Même si en théorie quatre cibles de pulvérisation peuvent être introduites, seules une ou deux le sont en pratique. Le hublot placé à 180° du sas d'introduction est utilisé pour la configuration à une cible, typiquement platine, tandis que les deux hublots placés à 135° du

SAS servent à la co-pulvérisation, typiquement platine/ruthénium et platine/carbone. Les cibles (5 x 5 cm) sont fixées sur des brides équipées de traversées électriques pour leur polarisation DC. Deux générateurs A2E Technologies 1 kV utilisés, pouvant être synchronisés, permettent d'appliquer n'importe quel signal DC créneau avec rampes afin de réaliser des dépôts multicouches plus ou moins progressives. Le flux d'ions d'argon pulvérisant chaque cible est mesuré par une boîte de résistances 4 voies protégées contre les pics de courant (inhérent au système de pulvérisation) placées entre chaque cible et leur générateur correspondant.

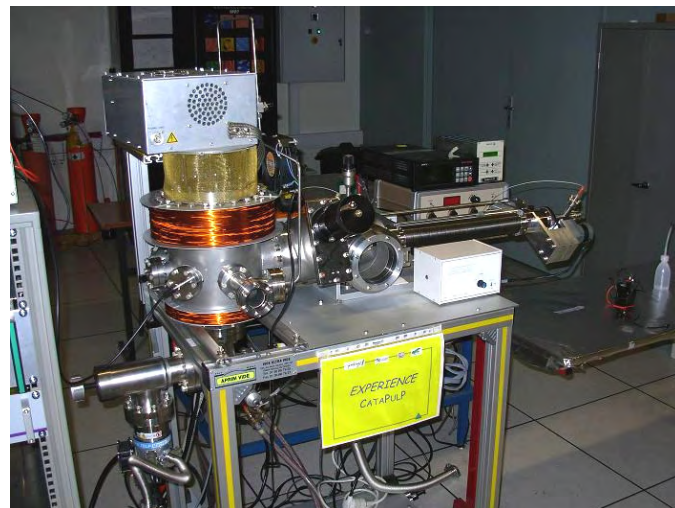
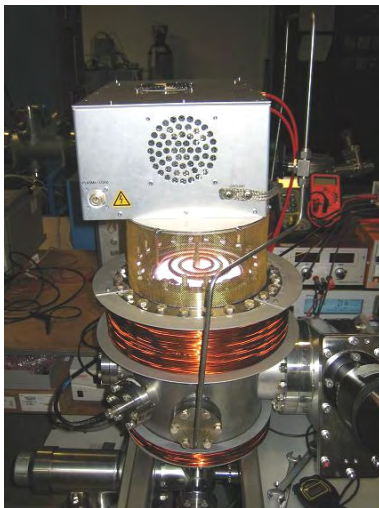
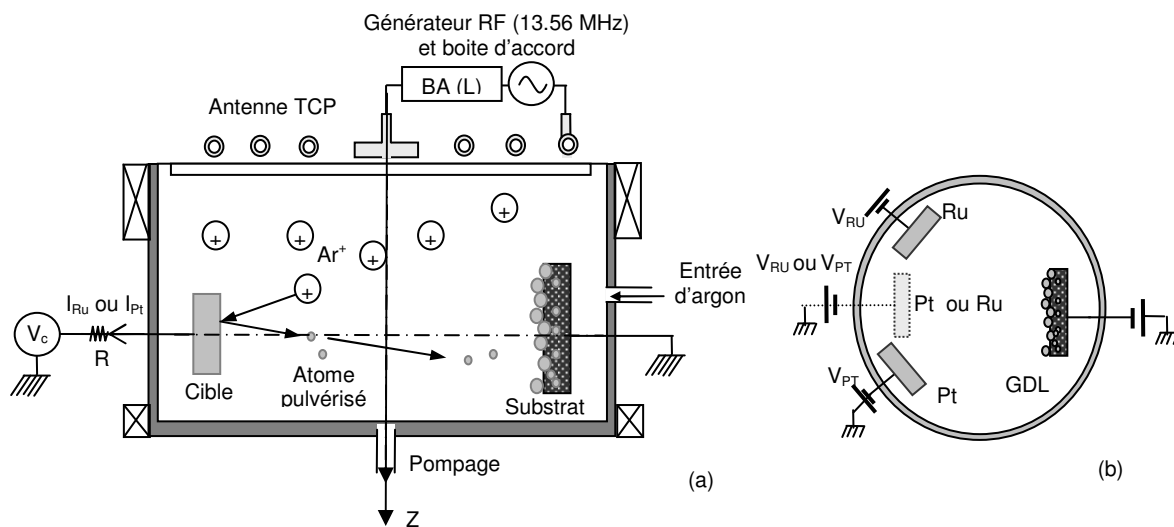


Figure 2-20 : Réacteur de pulvérisation plasma CataPulP : schéma de côté (a), schéma du dessus (b), photo du réacteur avec plasma d'argon (c), photo de l'expérience (d).

Tableau 2-3 : Références des éléments principaux de CataPulP.

Alimentation RF	Générateur RF	DRESSLER, Cesar 1310
	Boite d'accord L	DRESSLER, VM 1500 W-ICP
	Antenne TCP	3 spires, refroidie à l'eau, conception au GREMI
Réacteur CataPulP	Réacteur	APRIM VIDE, cylindrique (H = 26 cm et Ø = 21 cm) ayant 5 hublots DN60 et 1 hublot DN120.
	Canne de transfert	APRIM VIDE, canne pour ultra vide, translation manuelle et rotation magnétique motorisée
	Sas d'introduction	APRIM vide avec hublot pyrex pour l'introduction
	2 Bobines électromagnétiques	Conception GREMI : 230 tours, Ø = 25 cm, 11 gauss 100 tours 22 cm, 5,75 gauss
	Générateur de courant	2 voies, $I_{\max} = 3 \text{ A}$ .
Système de pompage et de mesure de pression	Pompes primaires	VARIAN DS102 (5 m <sup>3</sup> /h)
	Pompe secondaire	VARIAN turbo-V 70LP (75 000 tours/min)
	Multigauge	VARIAN : jauge ConvecTorr (1,013 bar → 1,3 10 <sup>-3</sup> mbar) et jauge cathode froide (10 <sup>-2</sup> mbar → 1,3 10 <sup>-7</sup> mbar)
Cibles de pulvérisation	Cible Pt	GOODFELLOW. Feuille de platine : 50 x 50 x 0,250 mm, pureté = 99,99%
	Cible Ru	GOODFELLOW. Feuille de ruthénium : 50 x 50 x 1 mm, pureté = 99,9%
	Cible C	GOODFELLOW. Feuille de graphite : 50 x 50 0,5 mm, Pureté : 99,95%
	2 Générateurs DC créneaux	A2E Technologies
Porte substrat	Porte substrat	APRIM VIDE. Porte substrat à rail pouvant accueillir un substrat carré de 25 cm <sup>2</sup> . Polarisable et mesure température (thermocouple type K)

La densité ionique du plasma d'argon  $N_i$ , le potentiel plasma  $V_p$  et la température électronique  $T_e$  ont été mesurés avec une sonde de Langmuir cylindrique (L=11 mm, Ø=1 mm) non compensée. Elle a été placée et à la même position verticale que les différentes cibles mais sur l'axe du réacteur Z, les cibles se trouvant excentrées de 5 cm (par rapport à l'axe).

Dans un premier temps, le courant collecté par la sonde a été mesuré entre -80 V et 25 V afin de mesurer le potentiel plasma et la température électronique. Ce courant collecté est la somme du courant électronique et du courant ionique :  $I = I_e + I_i$ . Pour les tensions fortement positives et pour les tensions fortement négatives, le courant collecté tend à « saturer », on a respectivement  $I = I_e = I_{e,\text{sat}}$  et  $I = I_i = I_{i,\text{sat}}$ . Comme la sonde n'est pas compensée, la saturation électronique est plus difficile à observer surtout dans le cas d'une sonde cylindrique où la surface de collection des particules dépend de l'épaisseur de gaine.

Le potentiel plasma  $V_p$  est obtenu lorsque la dérivée du courant total est maximale. Sur la courbe de la figure 2-21 représentant le courant collecté par la sonde en fonction de la

tension appliquée, le potentiel plasma  $V_p$  a été estimé à 18 V. Le potentiel flottant  $V_f$  pour lequel le courant de collection est nul ( $I_e=I_i$ ) est de 2,7 V. La température électronique  $T_e$  est obtenue par l'inverse de la pente du logarithme népérien du courant électronique  $I_e$ . En effet, son expression est du type :

$$I_e(V) = -n_e q A_s \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \exp\left(-\frac{q(V_p - V_0)}{kT_e}\right) \quad [2-42]$$

$$\text{ce qui conduit à : } T_e = \left( \frac{\Delta \ln |I_e(V_p)|}{\Delta V} \right) \quad [2-43]$$

où  $A_s$  est la surface de collection de la sonde cylindrique,  $q$  la charge de l'électron,  $m_e$  la masse de l'électron et  $k$  la constante de Boltzmann.

La difficulté consiste à estimer le courant électronique autour du potentiel plasma  $I_e(V_p)$ . Dans la littérature, il est souvent calculé en lui soustrayant  $I_{sat,i}$ . Dans notre étude, le courant de saturation ionique a été mesuré pour  $V_0=-60V$ . La température électronique correspondante est de 3 eV. Ces mesures ont été réalisées pour une pression de 0,02 mbar une puissance de 200 W et sans champ magnétique. Par la suite, la température électronique a été supposée constante pour le calcul de la densité ionique  $N_i$  quel que soit la pression, la puissance du plasma et le champ magnétique, même s'il est prouvé que la température diminue notamment avec la pression ( $\approx 2eV$  à 100  $\mu\text{bar}$ ).

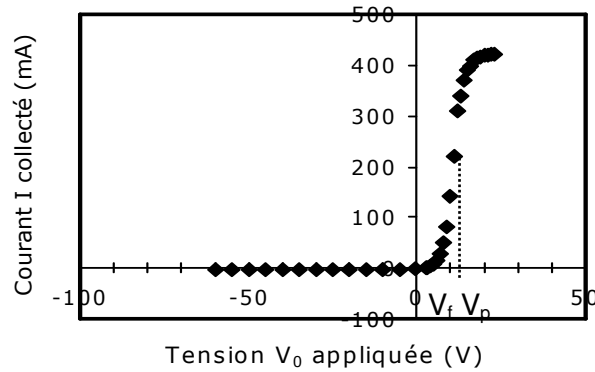


Figure 2-21 : Caractéristique de la sonde de Langmuir sur le plasma CataPulP à 0,02 mbar et 200 W.

La densité ionique  $N_i$  a été calculée à partir du courant de saturation ionique  $I_{sat,i}$ .

$$I_{sat,i} = \kappa N_i q v_B A_s \quad [2-44]$$

où  $K$  est une constante,  $A_s$  est la surface de collection de la sonde,  $N_i$  la densité ionique recherchée,  $q$  la charge de l'ion d'argon ( $q=1,6 \cdot 10^{-19}$  C) et  $v_B$  est la vitesse de Bohm donnée par l'expression :

$$v_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad [2-45]$$

avec  $m_i$  la masse de l'ion d'argon et  $k$  la constante de Boltzmann.

$\kappa N_i$  représente la densité ionique à l'interface pré-gaine / gaine. Dans notre cas, la pré-gaine est supposée cylindrique, K est donc égal à 0,6. L'épaisseur de la gaine est supposée faible devant le rayon de la sonde<sup>1</sup>,  $A_s$  est donc égale à la surface physique de la sonde, soit 0,3 cm<sup>2</sup>. La tension de saturation ionique est mesurée pour des tensions suffisamment négatives pour minimiser les effets dus à la variation du potentiel plasma et exclure les électrons. Mais si la tension est trop faible, on risque d'augmenter l'épaisseur de la gaine et donc la surface de collection  $A_s$ . Dans la littérature, -60 Volts semble être un bon compromis.

En résumé, la densité ionique a donc été calculée à l'aide de l'équation [2-44] en supposant que K vaut 0,6 et que la surface de collection est égale à la surface de la sonde pour une tension  $V_0$  de -60 Volts. Par ailleurs, pour un plasma d'argon, la densité électronique est quasi égale à la densité ionique :  $N_i = N_e = N_0$ . La densité plasma a été mesurée sur l'axe du réacteur (et à hauteur de la cible) à partir du courant de saturation ionique.

La figure 2-22 reporte les résultats en fonction de la puissance (a) et de la pression (b). Les quatre premières courbes de la figure 2-22a ont été obtenues avec un champ magnétique (B) représenté sur la figure 2-23. Ce champ a été choisi en ajustant les courants des deux bobines (entourant le réacteur) afin de collecter le maximum de courant ionique sur les cibles (pour maximiser la vitesse de dépôt). La dernière courbe (+) de la figure 2-22 a été obtenue sans champ magnétique. Un gain de densité d'environ 10% est obtenu avec ce champ magnétique pour une pression de 5  $\mu$ bar ( $\blacklozenge$ ). Cette figure montre également que la densité varie linéairement avec la puissance entre 70 W et 250 W. La densité en dessous de 70 W n'est pas représentée sur cette figure, cependant plusieurs remarques doivent être faites :

- Un saut de densité se produit à faible puissance (autour de 60 W) correspondant à la transition du mode capacitif vers le mode inductif.
- Ce saut se produit à plus faible puissance en présence d'un champ magnétique et lorsque la pression augmente.
- Ce saut de densité est d'autant plus grand qu'il se produit à haute puissance. L'amplitude du saut dépend donc de la pression et du champ magnétique.

<sup>1</sup> Pour que la relation [2-44] soit valable, il faut que la surface de la sonde soit beaucoup plus grande que l'épaisseur de la gaine au carré ( $A \gg s^2$ ). Or A est égal à 0,3 cm<sup>2</sup> et :

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{DE} \left( \frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad \text{avec} \quad \lambda_{DE} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 T_e}{N_0 e}} \quad \text{soit} \quad s = \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \frac{\epsilon_0 T_e}{N_0 e} \right)^{1/2} \left( \frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad \text{soit} \quad s^2 = \left( \frac{V_0^3}{N_0^2 T_e} \right)^{1/2} 3,5 \cdot 10^7$$

Au vu de mesures antérieures sur CataPulP, la densité est proche de  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup> et la température électronique est proche de 3 eV. Pour  $V_0 = 60$ V,  $s^2$  est donc égale à  $9,4 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup> ce qui est bien plus petit que A qui vaut 0,3 cm<sup>2</sup>. En conséquence, l'équation [2-44] peut être utilisée pour calculer la densité ionique du plasma CataPulP.

Ce saut de densité s'accompagne d'une diminution de l'amplitude de la tension de l'antenne, d'autant plus grande que le gain de densité correspondant est important.

LA figure 2-22b montre l'évolution de la densité ionique avec la pression pour une puissance de 100 Watts et sans champ magnétique. Cette densité augmente pour des pressions allant jusqu'à 0,1 mbar : les paires d'électrons - ions créées augmentent car les neutres sont plus importants. Par contre, au dessus de 0,1 mbar, la densité diminue car l'ionisation du gaz est localisée au voisinage de l'antenne et la diffusion des espèces chargées de l'antenne vers la sonde est plus difficile.

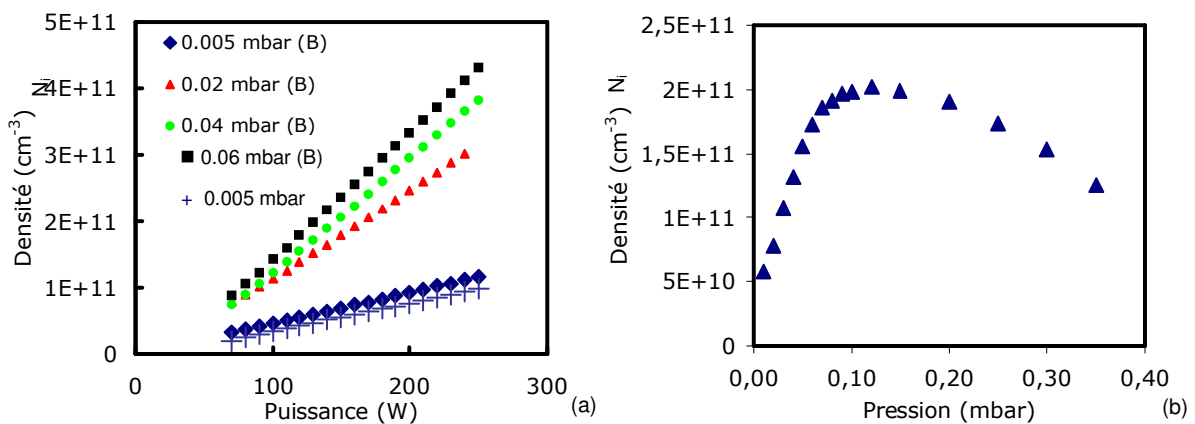


Figure 2-22 : Densité ionique du plasma d'argon CataPulP en fonction de :  
 (a) la puissance, sans et avec le champ magnétique B représenté sur la figure 2-23,  
 (b) de la pression (sans champ magnétique B) pour une puissance de 100 W.

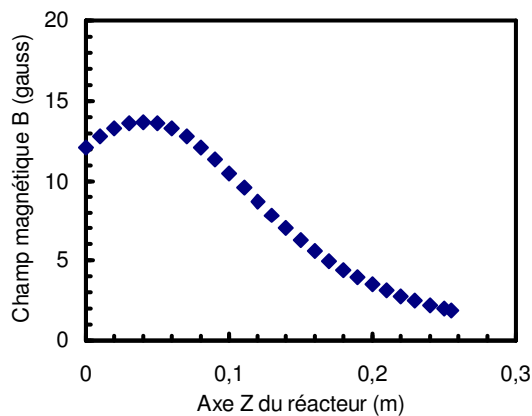


Figure 2-23 : Champ magnétique axial « optimum » le long de l'axe vertical Z du réacteur CataPulP (origine = hublot en pyrex de la source). Ce champ magnétique B a été appliqué pour les 4 premières mesures de densité de la figure 2-22a.



## 2.5.2 Southern Cross (SP3)

L'enceinte Southern Cross, représentée sur la figure 2-20, a été entièrement conçue et réalisée par le groupe SP3 pour l'application pile à combustible. Elle s'apparente à une croix en acier inoxydable haute de 55,2 cm (et large de 55,2 cm) de 32,4 cm de diamètre, en haut de laquelle se trouve la source plasma Hélicon. Ce réacteur a non seulement été conçu pour faire de la pulvérisation plasma, mais également de la croissance de nanofibres de carbone par Chemical Vapor Deposition assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD). Nous y reviendrons dans le 5<sup>ème</sup> chapitre consacré à l'élaboration de nanosupports carbonés imprégnés de nanoparticules catalytiques.

Le dispositif de pompage comprend une pompe primaire ALCATEL 21 m<sup>3</sup>/h et une pompe turbomoléculaire BALZERS 300 l/s placée directement sur une des quatre brides (faible conductance) et qui permet d'atteindre un vide secondaire de  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar ( $2 \cdot 10^{-4}$  Pa) mesuré au moyen d'une jauge ionique. L'argon est introduit dans l'enceinte par un débitmètre MKS calibré N<sub>2</sub> 100 sccm. De l'argon, du diazote, du méthane et de l'hydrogène peuvent être introduit par 3 autres débitmètres MKS pour faire de la PECVD. L'introduction de tous les gaz se fait par le haut de la source Hélicon.

Le plasma est créé dans un tube en pyrex ( $\varnothing = 15$  cm) entouré d'une antenne Hélicon du type « double saddle ». En plus des modes plasmas traditionnels capacitif et inductif, la forme particulière de l'antenne permet la propagation d'ondes hélicon à l'intérieur du réacteur augmentant encore le degré d'ionisation du plasma. Cette antenne est alimentée par un générateur RF 13,56 MHz ENI 3000 W couplé à une boîte d'accord en L, l'ensemble étant refroidi par un climatiseur. Comme pour CataPulP, deux bobines entourent le réacteur afin de faire diffuser le plasma dans la chambre de diffusion. Le champ magnétique axial maximal pouvant être atteint sous 5 A est de 80 gauss avec une uniformité de  $\pm 20\%$ .

En plus d'une quinzaine de hublots KF25, un hublot de plus grande ouverture (CF4<sup>1/2</sup>) a été ajouté dans l'optique d'introduire un spectromètre de masse quadripôle dans l'enceinte pour étudier notamment les propriétés énergétiques des atomes pulvérisés. Trois cibles de pulvérisation, chacune protégée par un cache, peuvent être fixées sur la bride supérieure du réacteur, leur raccordement électrique à un générateur DC étant réalisé au moyen de 3 brides KF25 avec traversée électrique. Ces trois cibles, positionnées verticalement dans le prolongement du tube en quartz, se trouvent à 13 cm de la bride sur laquelle repose la source Hélicon. En plus de la cible de platine, ce réacteur dispose de deux emplacements libres, l'un sera occupé par une cible de nickel dont le rôle sera abordé dans le chapitre 5.

Outre le type d'antenne et la taille du réacteur, la particularité de ce réacteur réside dans le type de porte substrat. En effet, celui-ci peut être non seulement polarisé (DC ou RF), mais également chauffé à 400 °C au moyen d'une spire chauffante en Inconel® 600. Ce porte substrat d'un diamètre de 7,6 cm repose sur un tube en acier inoxydable (L = 80 cm, Ø = 8 cm) à translation/rotation manuelle. Un cache substrat en forme de grille représenté sur la figure 2-24d a spécialement été réalisé pour assurer un bon contact thermique et mécanique entre le substrat et le porte substrat. Par mesure de sécurité (joints viton et soudure céramique – métal), un refroidissement par effet vortex a été ajouté en bas du tube. Ce petit dispositif permet de séparer un jet d'air comprimé en deux jets de pression inférieure au moyen de deux cylindres de diamètre différent mis bout à bout : l'un s'est refroidi de 50°C tandis que l'autre a gagné 50°C.

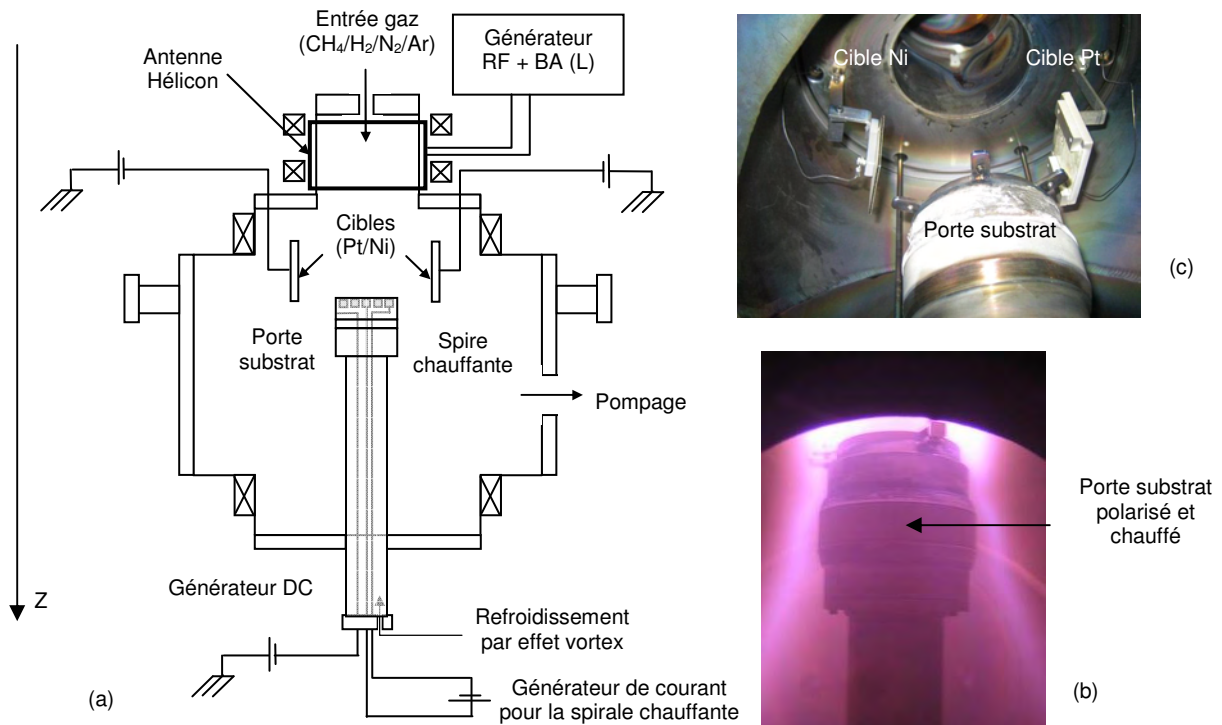


Figure 2-24: schéma du réacteur pulvérisation & PECVD Southern cross (a), photo du plasma d'argon (b) et photo du dispositif double cible Pt/Ni (c).

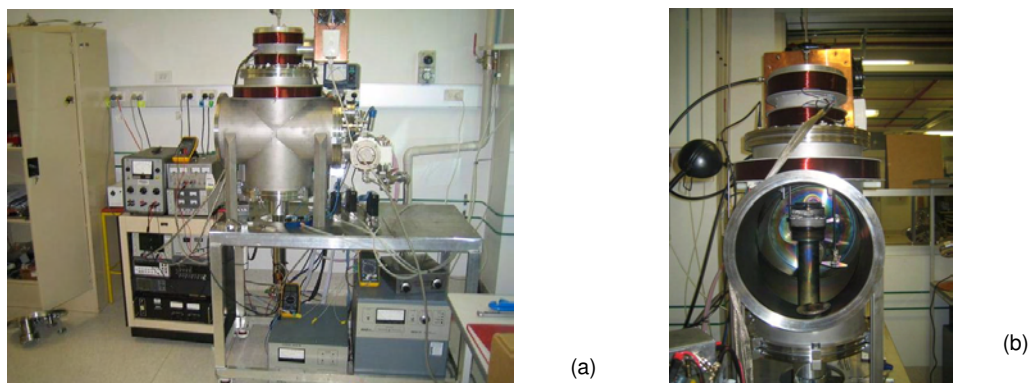


Figure 2-25 : Réacteur de pulvérisation & PECVD Southern Cross : (a) vue de face, (b) vue intérieure de profil.

Les plasmas créés dans ce réacteur, notamment le plasma d'argon, ont été peu étudiés en terme de potentiel plasma, température électronique. Mais compte tenu de nombreuses mesures effectuées par sonde de Langmuir sur un autre réacteur Helicon très semblable à celui-ci (appelé Piglet), on peut estimer que la température électronique  $T_e$  est proche de 3 eV et que le potentiel plasma  $V_p$  est d'environ 20 V.

Comme sur CataPulP, la densité ionique du plasma d'argon a été étudiée par une sonde de Langmuir. Mais cette fois, la sonde choisie est plane ( $\varnothing = 3$  mm) et non plus cylindrique. La densité du plasma est représentée sur les figures 2-26 en fonction de différents paramètres. Seule les courbes jugées pertinentes pour la pulvérisation plasma ont été reportées. Ainsi, les figures 2-26 représentent la densité du plasma au niveau de la cible de platine en fonction de la puissance (a) et de la pression (b). Le champ magnétique a été choisi de façon à maximiser la densité plasma sur la cible de platine à 5 mtorr (7  $\mu$ bar) et 350 W, pression et puissance, typiquement utilisées pour la pulvérisation du platine.

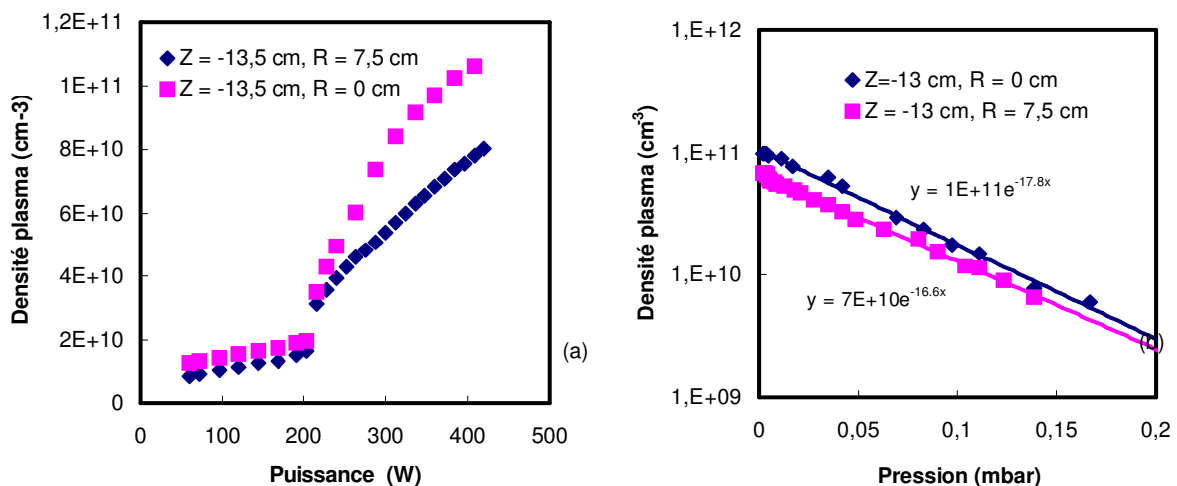


Figure 2-26 : Densité du plasma d'argon dans l'enceinte Southern Cross en fonction de la puissance à 7  $\mu$ bar (a) et de la pression à 350 W (b).

Le saut de densité correspondant au passage en mode inductif a lieu à 200 W (cf figure 2-26a). Cette transition du mode capacitif vers le mode inductif se produit à plus basse puissance (autour de 70 W) dans le réacteur CataPulP à 7  $\mu$ bar. La densité du plasma d'argon dans l'enceinte Southern Cross est environ 2 fois plus faible que la densité du plasma dans CataPulP à 7  $\mu$ bar et 250 W :  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  contre  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à hauteur des cibles et sur l'axe vertical des réacteurs.

## 2.6 Comparaison des vitesses de dépôt expérimentales et numériques.

La simulation Monte Carlo SPaTinG couplée au modèle de pulvérisation de Yamamura ou au modèle Monte Carlo TRIM permet d'estimer les flux de particules pulvérisées arrivant sur le substrat et les parois de l'enceinte de pulvérisation. Ces résultats numériques ont été comparés aux vitesses de dépôt mesurées dans les deux réacteurs CataPulP et Southern cross déterminées par rétrodiffusion élastique d'ions  $^4\text{He}$  (RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy). Comme ces deux réacteurs de pulvérisation sont notamment utilisés pour imprégner les couches de diffusion des PEMFC par le catalyseur platine, nous avons choisi d'effectuer la comparaison sur la pulvérisation du platine. Les analyses RBS ont été menées sur l'accélérateur Van de Graff du Centre d'Etudes et de Recherches sur l'Irradiation à Orléans et sur le Tandem de l'unité Electronic Materials Engineering de la Research School of Physical Sciences and Engineering de l'Université Nationale Australienne.

### 2.6.1 Principe de la rétrodiffusion élastique d'ions $^4\text{He}$

La rétrodiffusion Rutherford consiste à envoyer un faisceau de particules légères hautement énergétiques telles que des particules  $\alpha$  ( $^4\text{He}$ ) sur un matériau cible. Quelques particules vont être rétrodiffusées après être rentrées en collision avec un atome de la cible. Lors de ce processus collisionnel, les particules vont perdre une partie de leur énergie. Cette perte d'énergie dépend de la nature de l'élément chimique collisionné. Comme la collision peut avoir lieu en profondeur, la particule va également perdre une partie de son énergie avant et après la collision. Un détecteur permet de collecter ces particules rétrodiffusées qui seront comptabilisées en fonction de leur énergie.

La figure 2-27a montre un exemple de spectre RBS obtenu sur un échantillon de silicium recouvert de platine ( $500 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>). Les pics à haute énergie et à basse énergie proviennent respectivement de la couche de platine et du substrat de silicium. En effet, comme l'atome de silicium est plus léger que l'atome de platine, la particule  $\alpha$  va perdre davantage d'énergie lors de la collision avec le silicium que lors de la collision avec la platine. La largeur de chaque pic est due aux pertes d'énergie de la particule  $\alpha$  lors la traversée du substrat avant et après la collision. Cette perte est liée au pouvoir d'arrêt global de l'épaisseur traversée (voir annexe). La hauteur de ces deux pics est uniquement liée à la section efficace de collision entre la particule  $\alpha$  et l'élément chimique considéré. Or, la section efficace de Rutherford (cf chapitre 2 et annexe), pouvant être utilisée pour ce type de collision entre un ion  $^4\text{He}$  de 2 MeV et un atome lourd, augmente lorsque l'énergie de la

particule incidente augmente. Ainsi, sur le spectre RBS, la hauteur du pic augmente légèrement à mesure que l'énergie diminue. Il est important de remarquer que le spectre RBS d'un dépôt de platine contenant  $500 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> répartis sur 60 nm (platine dense) sera le même qu'un dépôt de platine de  $500 \cdot 10^{15}$  atomes/cm répartis sur 120 nm bien que l'épaisseur soit doublée. En effet, le « vide » ne possède aucun pouvoir de freinage.

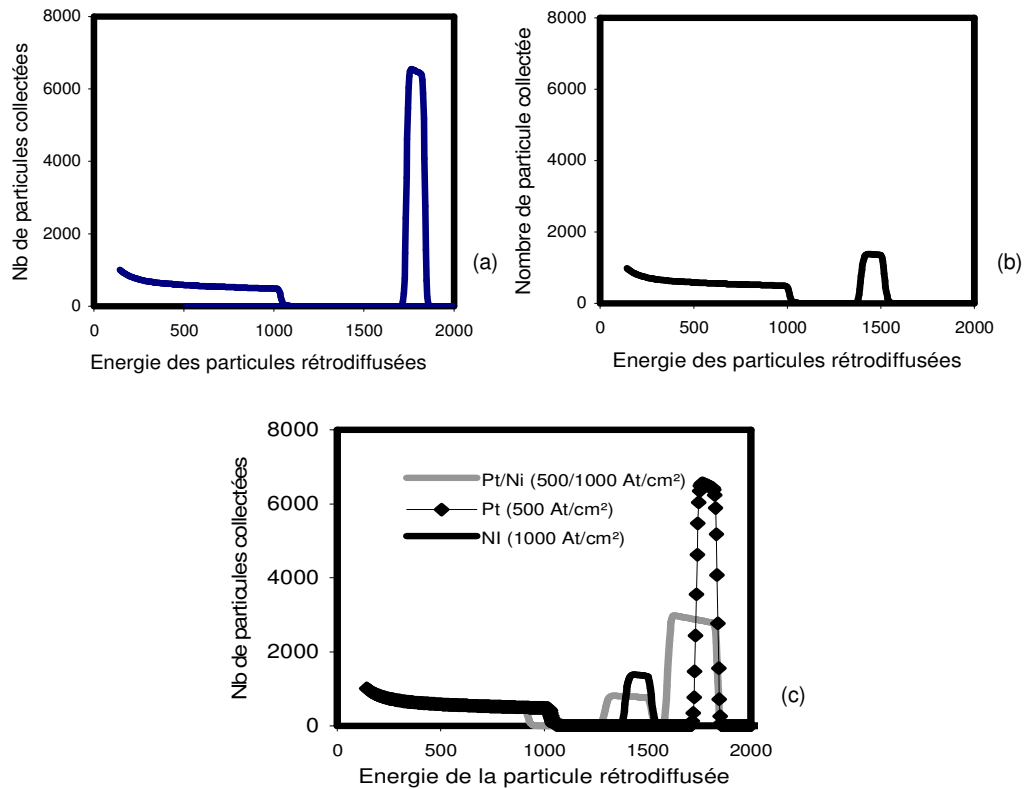


Figure 2-27 : Spectre RBS d'un échantillon de silicium recouvert de platine (a), de nickel (b) et de platine et nickel (c).

Le spectre de la figure 2-27b correspond à un échantillon sur silicium recouvert cette fois de nickel ( $1000 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>). Le pic du nickel apparaît à plus faible énergie que celui du platine à cause de sa plus faible masse atomique. Son intensité est également plus faible car la section efficace de Rutherford diminue avec la masse atomique. Prenons maintenant l'exemple du spectre RBS de la figure 2-27c correspondant à un échantillon de silicium sur lequel on a déposé simultanément la même quantité de platine et de nickel que sur les figures respectives (a) et (b). Le pic de platine apparaît plus large que sur la figure (a) car la particule  $\alpha$  qui a collisionné avec un atome de platine a été freinée par les nuages électroniques des atomes de platine mais aussi des atomes de nickel. Son intensité est également plus faible car sur un même plan atomique, la particule  $\alpha$  peut collisionner avec des atomes de nickel ou de platine. Au total, l'aire des pics de platine sur la figure 2-27a et 2-27c est égale car il y a eu autant de collisions particule  $\alpha$  / atome de platine dans les deux expériences. Il en est de même pour le pic de nickel qui est plus faible et plus large que sur la figure 2-27b.

## 2.6.2 Post traitement des spectres RSB : RBS2tar

Bien qu'il existe de nombreux logiciels tel que *simnra*® [11- 26] qui permettent de traiter les spectres RBS pour obtenir les quantités atomiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé, aucun ne permet très simplement d'obtenir un profil de densité d'un constituant dans un autre (profil de diffusion) sous la forme d'une expression mathématique. Avec le logiciel *simnra*®, il est nécessaire de reconstruire le matériaux cible avec ses différents constituants couches par couches et simuler l'empilement de toutes ces couches. Il faut alors ajuster les densités surfaciques obtenues avec une fonction mathématique paramétrée pour connaître précisément le profil de densité en profondeur. Pour avoir une bonne précision sur ce profil, il est alors nécessaire de construire une vingtaine de couches ce qui est très fastidieux. Le programme RBS2tar (RBS to Target) a été écrit sous *matlab*® afin de simuler un spectre RBS à partir d'une expression analytique de la répartition des éléments considérés et de retrouver ainsi avec une grande précision le profil de densité dans un échantillon donné en minimisant l'erreur entre le spectre simulé et le spectre expérimental.

### 2.6.2.1 Principe du logiciel RBS2tar

A partir des spectres RBS, il est possible de remonter directement aux densités de chacun des éléments chimiques en profondeur via le programme RBS2tar. Il suffit de définir une fonction paramétrique pouvant être discontinue. RBS2tar simulera alors le spectre RBS correspondant et minimisera l'erreur entre ce spectre et celui obtenu expérimentalement en ajustant les paramètres de la fonction prédéfinie. Prenons l'exemple d'un substrat de silicium recouvert d'une couche de platine. La figure 2-27 montre le spectre RBS correspondant. Pour trouver la composition de la cible (épaisseur de la couche de platine), il suffit de définir une fonction paramétrique définie par :

$$\begin{cases} 0 < Z < A \longrightarrow N_i = 0 \\ A < Z < B \longrightarrow N_i = C \\ B < Z < Z_{\max} \longrightarrow N_i = 0 \end{cases}$$

où  $N_i$  représente la densité de l'élément chimique  $i$  [atome.cm<sup>-3</sup>],  $Z$  la profondeur [nm] ;  $Z_{\max}$  la profondeur maximale analysée [nm] ;  $A, B, C$  les paramètres à déterminer.

RBS2tar ajustera les paramètres  $A, B$  et  $C$  afin de minimiser l'erreur entre le spectre simulé et le spectre expérimental. Dans cet exemple, on pourra donc avoir comme résultat :

- Pour le platine :  $A = 0$  nm,  $B = 100$  nm (épaisseur du platine) et  $C =$  (densité du platine exprimée en atomes/cm<sup>3</sup>).
- Pour le silicium :  $A=100$  nm (épaisseur du platine),  $B=Z_{\max}$  et  $C =$  (densité du silicium)

### 2.6.2.2 Simulation du spectre RBS à partir d'une cible paramétrique

Afin de simuler un spectre RBS, il faut connaître, d'une part, l'énergie perdue par la particule  $\alpha$  avant, pendant et après la collision et, d'autre part, la probabilité pour que la particule  $\alpha$  collisionne avec un élément  $i$ .

Lors de la collision élastique, la particule  $\alpha$  perd une partie de son énergie définie par l'équation [2-1]. D'autre part, lorsque la particule  $\alpha$  traverse l'épaisseur de la cible (avant et après la collision), elle est freinée par les atomes de la cible et perd une partie de son énergie. Ces atomes sont caractérisés par un pouvoir d'arrêt exprimé en keV/(atomes/cm<sup>2</sup>). La perte d'énergie globale est la somme des pertes d'énergie dues aux différents constituants :

$$\sum_i S_i \cdot N_i \quad [2-46]$$

$S_i$  [keV / At / cm<sup>2</sup>]      $N_i$  [At / cm<sup>2</sup>]

où  $S_i$  désigne le pouvoir d'arrêt d'un élément chimique  $i$  et  $N_i$  le nombre d'atome  $i$  par cm<sup>2</sup>.

Etant donné l'énergie élevée et la faible masse de la particule  $\alpha$ , le pouvoir d'arrêt nucléaire est négligé et le pouvoir d'arrêt électronique est celui de Ziegler-Biersack présenté en annexe.

La probabilité pour que la particule  $\alpha$  collisionne avec un élément  $i$  est donnée par l'expression :

$$p = \frac{[\overline{\sigma}] [ParticlePt / cm^2]}{\cos \theta \cdot \overline{N_{Pt}}} \quad [2-47]$$

où  $\sigma$  est la section efficace de collision coulombienne, encore appelée de Rutherford donnée par l'équation :

$$d\sigma = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^2(\theta/2)} d\Omega \quad [2-48]$$

Dans le référentiel du centre de masse, ce qui donne dans le référentiel du laboratoire :

$$\sigma [cm^2 / sr] = 5.1837436 \times 10^{-33} \times \left( \frac{Z_1 Z_2}{E} \right)^2 \times \sqrt{M_2^2 - (M_1 \sin^2 \theta)} + \frac{(M_2 \cos \theta)^2}{M_2 \sin^4 \theta \sqrt{M_2^2 - M_1 \sin^2 \theta}} \quad [2-49]$$

$Z_1$  et  $Z_2$  désignant les nombres atomiques de la particule  $\alpha$  et de l'atome collisionné,  $M_1$  et  $M_2$  les masses atomiques de la particule  $\alpha$  et de l'atome.

En résumé, la figure 2-28 montre comment est calculé le nombre de particules rétrodiffusées possédant une énergie  $E_2'$  en sortant de la cible,  $Q$  étant le nombre de particules  $\alpha$  envoyées sur la cible.

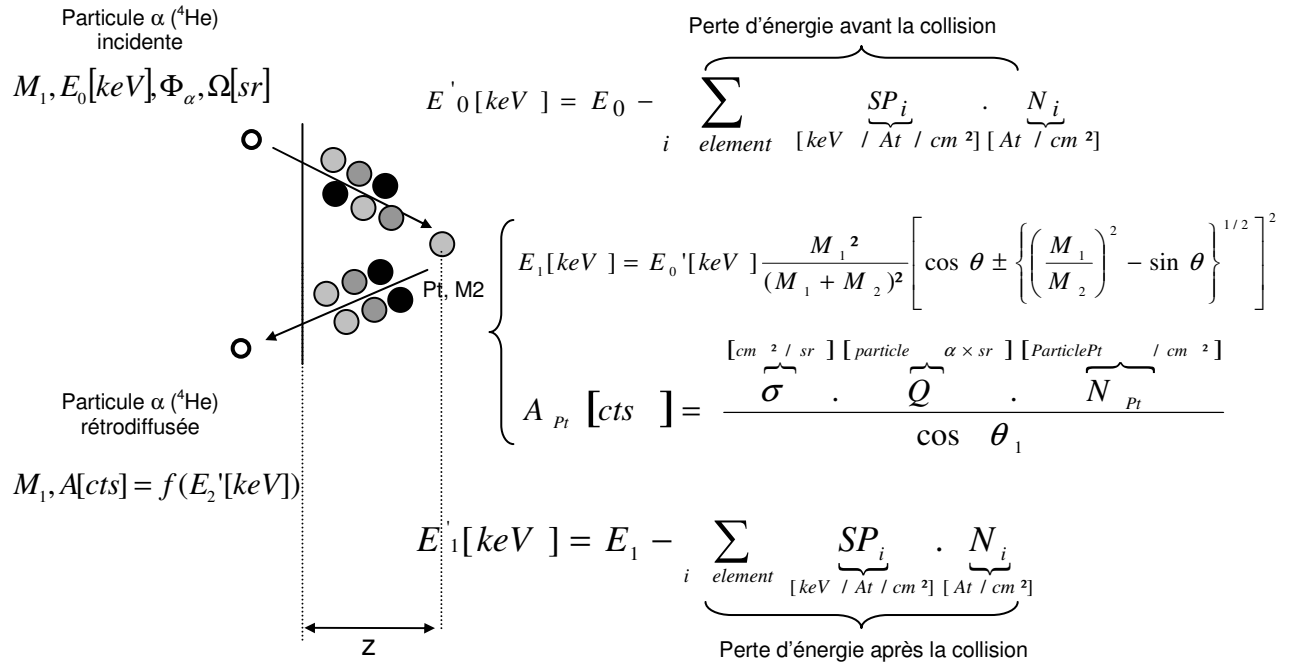


Figure 2-28 : Principe de la simulation d'un spectre RBS sous RBS2tar.



### 2.6.3 Principe du comparatif modèle / expérience

Le modèle complet développé comprend trois sous modèles schématisés sur la figure 2-29 et permet de calculer le flux d'atomes de platine arrivant sur le substrat de l'un des deux réacteurs de pulvérisation plasma utilisés. Le premier sous modèle JanusX calcule l'énergie des ions d'argon pulvérisant la cible. A partir de cette donnée, le taux de pulvérisation de la cible et la distribution énergétique des atomes pulvérisés sont déterminés dans le second sous modèle (SRIM, Yamamura/Thompson). Enfin, SPaTinG modélise le transport des atomes de platine au sein des réacteurs de pulvérisation plasma. En comparant le flux d'atomes à la vitesse de dépôt obtenue expérimentalement, on peut ainsi estimer le coefficient de collage du platine sur le substrat considéré (silicium dans notre cas).

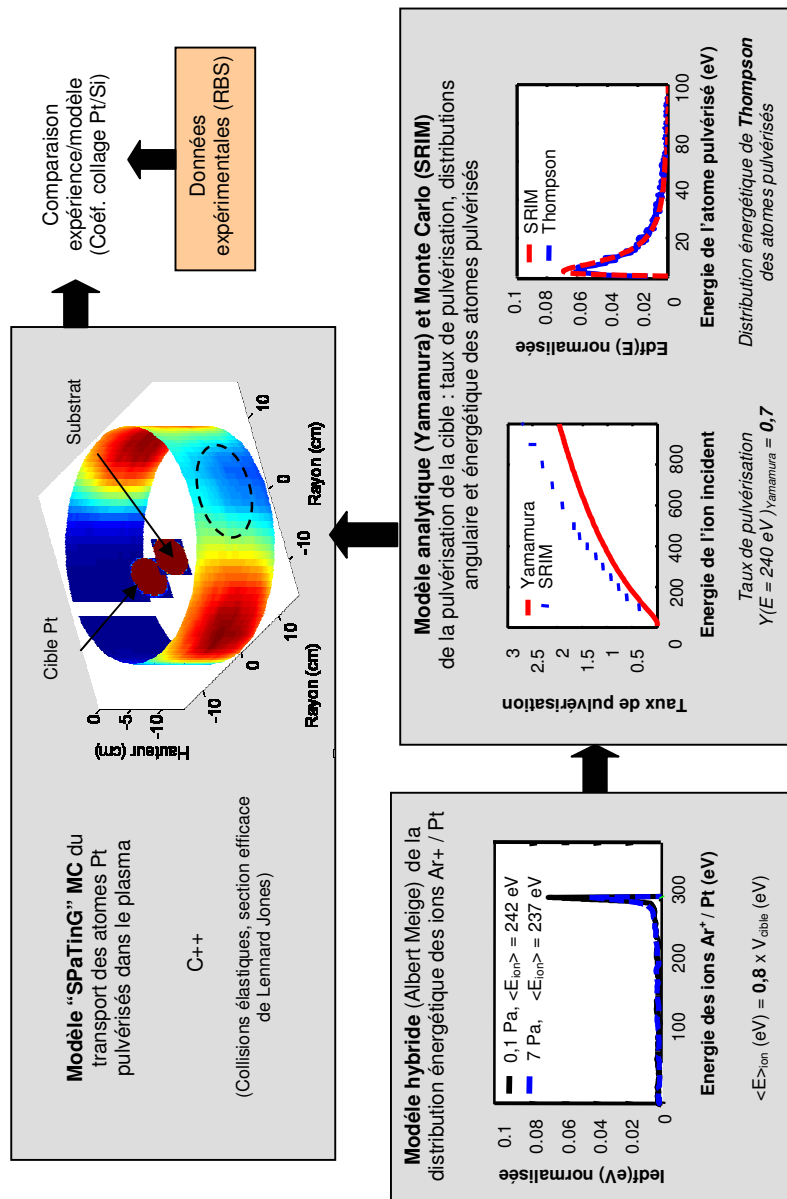


Figure 2-29 : Comparaison entre le modèle de dépôt Pt par pulvérisation plasma et les résultats expérimentaux (RBS).

## 2.6.4 Homogénéité du dépôt sur Southern Cross

Du platine a été pulvérisé sur un wafer de silicium de 7,6 cm (3 pouces) de diamètre placé sur le porte substrat de Southern cross (perpendiculaire à la cible) à une distance  $d_1$  de la cible et sur un demi arc de cercle placé horizontalement à une distance  $d_2$  de la cible (voir schéma de la figure 2-30). Deux distances  $d_1$  et  $d_2$  ont été choisies : respectivement de 4,5/9 cm et 5/10 cm. Tous les autres paramètres expérimentaux sont donnés dans le tableau 2-4. L'homogénéité sur le substrat et la distribution angulaire des dépôts ont ensuite été mesurés par RBS et comparés aux résultats du modèle SPaTinG (sur les figures 2-30 et 2-31). Le flux de particules a été mesuré sur les parois (cylindrique et inférieure) de l'enceinte et non sur le substrat. Les paramètres d'entrée du modèle SPaTinG sont indiqués dans le tableau 2-4. Le taux de pulvérisation est celui de Yamamura (pouvoir d'arrêt  $s_{Kr-C}$ ) et la section efficace de collision est de type Lennard-Jones. Plusieurs distributions angulaires de la forme  $\cos^2(\theta)$  et  $\sin(2\theta)$  ont été testées. Comme le programme SPaTinG ne permet pas d'avoir un substrat horizontal ou un substrat en forme d'arc de cercle, la paroi inférieure du réacteur ainsi que la paroi cylindrique jouent le rôle respectif du substrat et de l'arc de cercle.

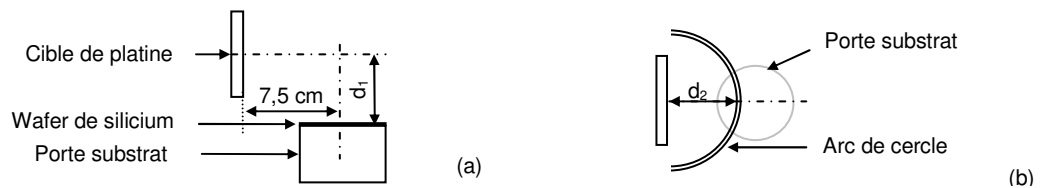


Figure 2-30 : Position du substrat pour la mesure de l'homogénéité du dépôt et position de l'arc de cercle pour la mesure de la distribution angulaire du dépôt : vue de côté (a) et vue de dessus (b)

Tableau 2-4 : Paramètres expérimentaux sur Southern Cross et paramètres du modèle SPaTinG correspondant.

Paramètres	Southern cross	SPaTinG
Pression	0.7 Par (7 $\mu$ bar soit 5 mtorr)	0.7 Par (7 $\mu$ bar, 5 mtorr)
Dimension du réacteur	$\varnothing = 32$ cm, H = 52,5 cm	(I) $\varnothing = 5$ cm, H = 20 cm, (II) $\varnothing = 10$ cm, H = 20 cm, (III) $\varnothing = 20$ cm, H = 13,5 cm, (IV) $\varnothing = 20$ cm, H = 18 cm
Position de la cible de platine dans le repère de l'enceinte (R, H, $\Omega$ )	$h = -10$ cm, R = 8,5 cm, $\Omega = 0^\circ$	(I) (II) $h = -9$ cm, R = 0 cm, $\Omega = 0^\circ$ (III) (IV) $h = -9$ cm, R = 8,5 cm $\Omega = 0^\circ$
Dimension de la cible	5 x 5 cm	$\varnothing = 5,6$ cm
Polarisation de la cible $V_0$	- 300 V	- 300 V
Puissance plasma	(I) 400 W, (II) 350 W, (III) 350 W, (IV) 350 W	-
Flux d'ions sur la face avant de la cible	(I) 18.5 mA, (II) 22 mA, (III) 27.5 mA, (IV) 22 mA	$5 \cdot 10^6$ ions
Temps de dépôt	(I) 45 min, (II) 60 min, (III) 30 min, (IV) 60 min	-
Energie des ions		$0,8 \times V_0$
Taux de pulvérisation	-	Yamamura
Distribution énergétique des atomes pulvérisés	-	Thompson
Distribution angulaire des atomes pulvérisés	-	$\cos^2(\theta)$
Potentiel d'interaction	-	Lennard Jones
Position du substrat dans le repère de l'enceinte (R, H, $\Omega$ )	(I) Arc de cercle: $d_2 = 5$ cm, (II) $d_2 = 10$ cm (III) Substrat : $d_1=4,5$ cm, (IV) Substrat : $d_1=9$ cm	(I) (II) Paroi circulaire du réacteur (III) (IV) Paroi inférieure du réacteur
Dimension du substrat	(I) Arc de cercle R = 5 cm, (II) R = 10 cm (III) $\varnothing = 7,6$ cm, (IV) $\varnothing = 7,6$ cm	(I) Arc de cercle R = 5 cm, (II) Arc de cercle R = 10 cm (III) (IV) $\varnothing = 7,6$ cm (paroi inférieure)

(I) correspond à  $d_2 = 5$  cm et à la figure 2-31a, (II) correspond à  $d_2 = 10$  cm et à la figure 2-30b, (III) correspond à  $d_1 = 4,5$  cm et aux figures 2-30a et 2-30b, (IV) correspond à  $d_1 = 9$  cm et aux figures 2-30c et 2-30d,

Le flux d'atomes de platine atteignant le substrat horizontal (perpendiculaire à la cible) avec  $d_1 = 4,5$  cm est représenté sur la figure 2-31a pour une distribution angulaire cosinusoidale avec  $\gamma = 0,8$ . Les marqueurs circulaires (o) placés sur le substrat désignent les différents emplacements où l'épaisseur du dépôt a été mesurée par RBS, le chiffre au dessus indiquant l'épaisseur correspondante exprimée en  $10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> pour un milliampère et pendant une minute (soit pour  $3,6 \cdot 10^{22}$  ions incidents sur la cible de 25 cm<sup>2</sup>). Sur cette figure (a) représentant le substrat circulaire, le nombre d'atomes calculé par le programme SPaTinG est 3,3 fois supérieur aux vitesses de dépôt expérimentales (o). Ce rapport semble être constant sur toute la surface du substrat. En multipliant la vitesse de dépôt expérimentale (+,o) par ce facteur 3,3 sur la figure (b), on obtient un parfait accord entre la modélisation et l'expérience. Afin de confirmer ce résultat, un autre dépôt de platine a été réalisé avec  $d_1 = 9$  cm. Les figures (c) et (d) montrent les résultats correspondants. Sur la figure (c), le rapport entre le nombre d'atomes calculé par le programme SPaTinG et les vitesses de dépôt expérimentales est toujours égal à 3,3. Le flux d'atomes calculé le long des axes du substrat sur la figure (d) correspond exactement aux vitesses expérimentales ( $\times 3,3$ ). Il semble donc que le coefficient de collage qui relie le flux d'atomes arrivant sur la surface au nombre d'atomes qui vont s'y déposer soit égal à 0,33 pour ces conditions de dépôt (0.7 Pa – 7 $\mu$ bar et  $V_0 = -300$  V).

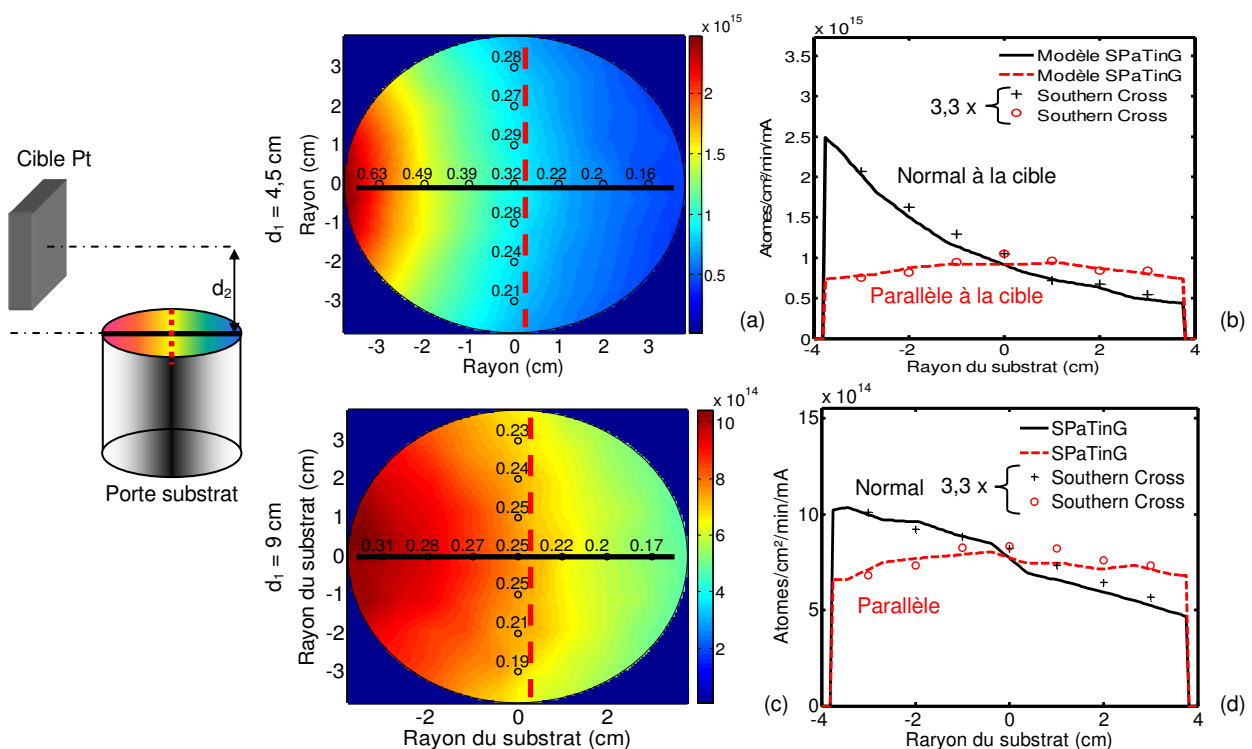


Figure 2-31 : Comparaison entre la modélisation SPaTinG et les vitesses de dépôt expérimentales [atomes/cm<sup>2</sup>/min/mA].  
 (a) sur le substrat cylindrique de Southern Cross pour  $d_2 = 4,5$  cm  
 (b) sur les deux axes (perpendiculaire et parallèle à la cible) du substrat de Southern Cross pour  $d_2 = 4,5$  cm,  
 (c) sur le substrat cylindrique de Southern Cross pour  $d_2 = 9$  cm  
 (d) sur les deux axes (perpendiculaire et parallèle à la cible) du substrat de Southern Cross pour  $d_2 = 9$  cm,  
 Les paramètres du modèle SPaTinG sont indiqués dans le tableau 2-4.

Sur la figure 2-32, le flux d'atomes atteignant les parois cylindriques de l'enceinte distante de 5 cm (a) et de 10 cm (b) de la cible est comparé aux vitesses de dépôt expérimentales sur un arc de cercle entourant la cible. Les courbes provenant du modèle SPaTinG ont été multipliées par ce coefficient de collage égal à 0,33. Il y a toujours un accord parfait entre le modèle et les mesures expérimentales, que ce soit à 5 cm ou à 10 cm de la cible.

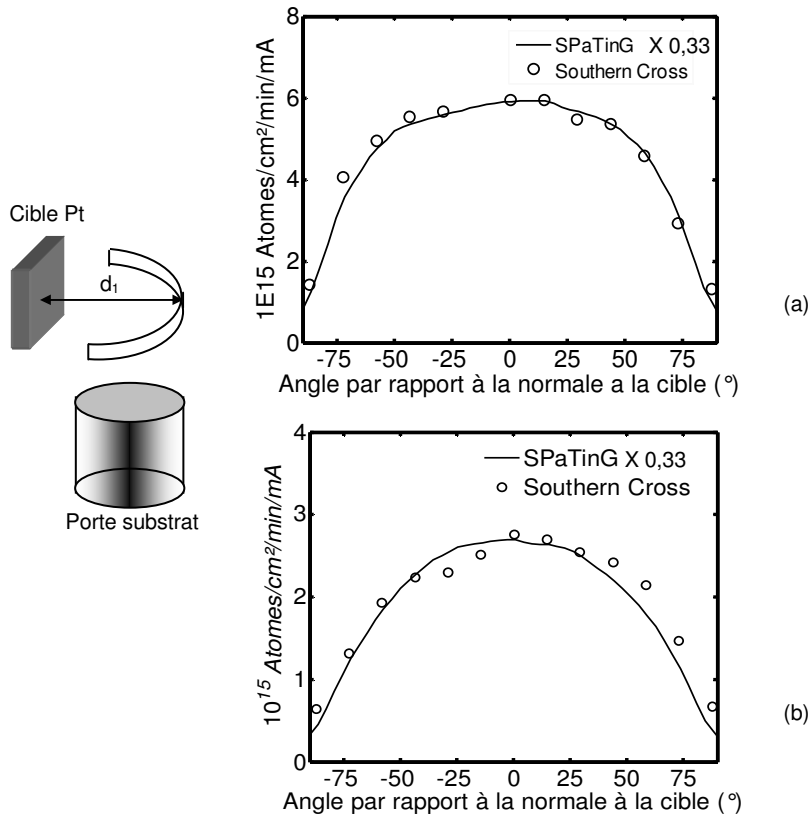


Figure 2-32 : Comparaison du flux angulaire de particules calculé par SPaTinG avec la distribution angulaire mesurée expérimentalement sur Southern Cross. Les paramètres du modèle SPaTinG sont indiqués dans le tableau 2-4 : (a)  $d_1 = 5$  cm, cas (I) dans le tableau 2-4 ; (b)  $d_1 = 10$  cm, cas (II) dans le tableau 2-4

Le modèle SPaTinG permet donc de prédire les vitesses de dépôt obtenues par pulvérisation plasma dans le réacteur Southern Cross en fonction de la distance et de l'angle d'inclinaison entre le substrat et la cible. Par contre, ces mesures ont été faites dans les mêmes conditions de pression (7  $\mu$ bar). La prochaine partie s'intéressera donc à l'influence de la pression sur les vitesses de dépôt mesurées cette fois dans le réacteur CataPulP.

### 2.6.5 Vitesses de dépôt sur CataPulP

La vitesse de dépôt du platine a été mesurée par RBS sur CataPulP en fonction de la distance cible/substrat, de la pression d'argon, de la puissance plasma et de l'angle d'inclinaison substrat/cible. Seuls les deux premiers paramètres seront discutés dans cette partie et comparés au modèle SPaTinG : la figure 2-33 montre l'influence de la distance  $d$  entre la cible et le substrat (placé en vis à vis) et de la pression  $p$  d'argon. En tenant compte du coefficient de « collage » de 0,33 ; les vitesses de dépôt modélisées et expérimentales sont identiques pour  $d$  compris entre 4 et 12 cm lorsque la pression est égale à 7  $\mu\text{bar}$ . La décroissance est quasiment exponentielle. Par contre, lorsque la pression augmente, les vitesses de dépôt obtenues par le modèle sont de 20 à 50% supérieures à celles mesurées. Cette différence est peut-être due au coefficient de collage qui ne serait pas égal à 0,33 sur toute la gamme de pression. Si tel était le cas, le coefficient de collage diminuerait avec la pression. Cette différence peut également être dû au transport des atomes de platine qui serait mal pris en compte dans le modèle SPaTinG à haute pression.

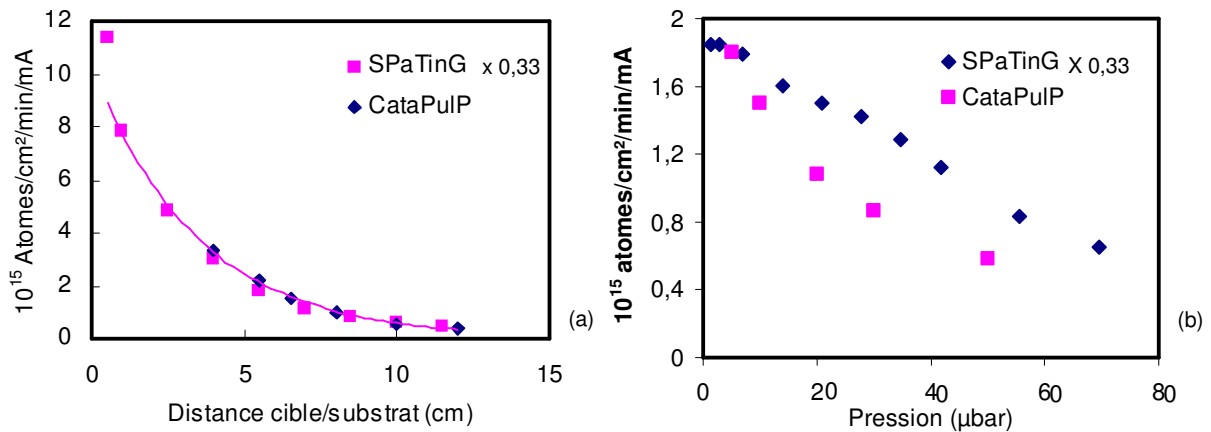


Figure 2-33 : Influence de la distance cible/substrat (a) et de la pression sur les vitesses de dépôt du platine obtenues expérimentalement sur CataPulP et obtenues par le modèle SPaTinG. (a)  $p = 7 \mu\text{bar}$  (b)  $d = 5 \text{ cm}$ .

Dans ce second chapitre, un modèle complet de dépôt par pulvérisation plasma a été présenté comprenant la modélisation (1) de la distribution énergétique des ions d'argon bombardant la cible, (2) de la pulvérisation de la cible Pt et (3) du transport des atomes de platine dans le plasma. (1) - Un modèle hybride 1D du plasma d'argon a permis de calculer la distribution en énergie des ions arrivant sur la cible. Dans la gamme de pression utilisée, l'énergie moyenne des ions est égale à  $0,8 \text{ eV}_C$ . (2) - Le taux de pulvérisation de la cible platine et la distribution énergétique des atomes pulvérisés ont été modélisés numériquement : par le modèle Monte Carlo SRIM ; et analytiquement : par le modèle analytique de Yamamura couplé à la distribution énergétique de Thompson. Dans le deux cas, les ions d'argon bombardent la cible en incidence normale. (3) - Un modèle Monte Carlo, SPaTinG, a été développé pour simuler le transport des atomes de platine dans le plasma d'argon. Seul les collisions élastiques entre les atomes de platine et les atomes d'argon immobiles ont été étudiées. Compte tenu des énergies mises en jeu, la section efficace de collision de Lennard Jones a été choisie.

Ce modèle de dépôt par pulvérisation plasma a été validé expérimentalement grâce aux deux réacteurs de dépôt : Southern Cross et CataPulp, appartenant respectivement au groupe australien SP3 de l'ANU et au laboratoire français GREMI de l'Université d'Orléans. Dans ces deux réacteurs, le plasma d'argon est créé par une antenne externe alimentée par un générateur RF. Ces deux réacteurs ont été conçus pour faire croître des nanosupports carbonés imprégnés de catalyseur platine pour l'application pile à combustible. L'imprégnation catalytique est réalisée par pulvérisation plasma dans les deux réacteurs.

Le flux d'atomes de platine arrivant sur les parois circulaires du réacteur a été comparé à la vitesse de dépôt expérimentale mesurée par RBS dans Southern Cross. Cette comparaison a permis de déterminer la distribution angulaire des atomes de platine au niveau de la cible :  $\cos^{0,8}$ . En introduisant au modèle un coefficient de collage (Pt/Si) de 0,33 ; les vitesses de dépôt modélisées à  $7 \mu\text{bar}$  s'avèrent être en parfait accord avec celles mesurées expérimentalement dans les deux réacteurs quelle que soit la distance séparant la cible du substrat. Par contre, lorsque la pression augmente, le modèle surestime les vitesses de dépôt obtenues expérimentalement.



### **3 Imprégnation catalytique d'une couche de diffusion carbonée par pulvérisation plasma dans CaTaPulP**

Comme mentionné dans le premier chapitre, la quantité de catalyseur contenue dans une électrode de pile à combustible doit être considérablement réduite. Le procédé de pulvérisation plasma CataPulP, décrit précisément dans le chapitre précédent, a été utilisé au GREMI pour imprégner des couches de diffusion carbonées réalisées chimiquement au LACCO par un catalyseur platiné. La morphologie et la pénétration du dépôt catalytique sur et dans ce support carboné poreux ont été étudiées respectivement par microscopie électronique et par Rétrodiffusion de Rutherford. Les résultats de ces travaux seront présentés en début de chapitre. Une étude statistique de la distribution de platine dans ce support a également été entreprise grâce aux résultats des profils de diffusion des spectres RBS. La fin du chapitre sera consacrée aux tests électrochimiques de ces couches de diffusion catalysées en tant qu'électrodes de pile à combustible PEMFC et DMFC.

#### **3.1 Préparation chimique des couches de diffusion**

Les couches de diffusion carbonées (GDL) imprégnées de catalyseur par pulvérisation plasma, ont été au préalable réalisées par procédé chimique au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (CNRS, UMR6503) à Poitiers. Elles sont constituées d'un tissu de carbone de la société Electrochem traité à 450 °C sous azote, sur lequel a été peint une encre non catalysée composée de nanoparticules de carbone Vulcan XC72 et de PTFE dissout dans de l'isopropanol. Le support carboné obtenu sur la figure 3-1 a une porosité d'environ 40%, une surface spécifique mesurée par absorption/désorption d'azote d'environ 15 m<sup>2</sup>/g (bien plus faible que la surface spécifique de la poudre Vulcan XC72 égale à 250 m<sup>2</sup>/g). Le catalyseur a été ensuite déposé sur ces couches de diffusion par pulvérisation en plasma d'argon au GREMI. Deux types de catalyseur ont été déposés : du platine pour les PEMFC et un mélange Pt/Ru pour les DMFC. La pulvérisation réalisée, ces couches de diffusion catalysées sont imprégnées d'un conducteur protonique, typiquement une solution de Nafion® chargée à 5% en masse, afin de former une électrode fonctionnelle capable de transporter les protons de et vers la membrane. Les quantités typiques de chacun des ingrédients sont présentées dans le tableau 3-1 et sont comparées à la composition d'une électrode entièrement réalisée par voie chimique au LACCO.



Tableau 3-1 : Composition typique d'une électrode pour PEMFC ou DMFC réalisé au LACCO et au GREMI.

Composants chimiques	Electrode réalisée par pulvérisation plasma au GREMI	Electrode chimique réalisée entièrement au LACCO
Vulcan XC 72	3,5 mg/cm <sup>2</sup> de tissu	
PTFE	1,5 mg/cm <sup>2</sup> (42 % <sub>m</sub> )	
Isopropanol	Résidu	
Catalyseur	0,09 mg/cm <sup>2</sup> (2,5 % <sub>m</sub> ) en PEMFC 0,3 mg/cm <sup>2</sup> (8 % <sub>m</sub> ) en DMFC	0,35 mg/cm <sup>2</sup> (10 % <sub>m</sub> ) en PEMFC 2 mg/cm <sup>2</sup> (57 % <sub>m</sub> ) en DMFC
Téflon	1 mg/cm <sup>2</sup> (30 % <sub>m</sub> )	

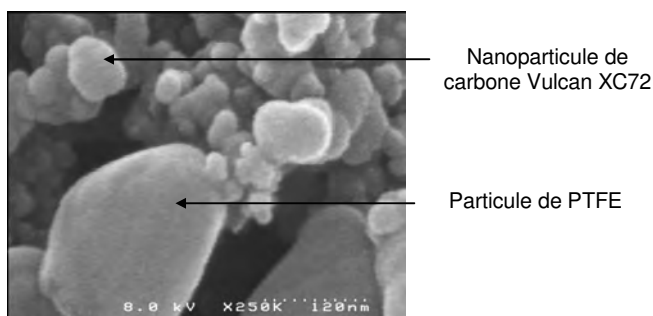


Figure 3-1 : Observation MEB d'une couche de diffusion carbonée réalisée au LACCO avant le dépôt catalytique.

### 3.2 Pulvérisation de catalyseur sur CataPulP

Le dépôt de platine sur ces couches de diffusion a donc été réalisé dans le réacteur plasma CataPulP construit en 2000. Durant les années précédentes, un autre réacteur plasma RF (100 MHz) équipé d'une antenne inductive interne était utilisé pour pulvériser un fil de palladium sur support plan sous une pression d'argon de l'ordre de 50  $\mu$ bar ([III-1]-[III-3]). Son utilisation, combinée à des modèles de croissance d'agrégats réalisés par dynamique moléculaire, a permis de mieux comprendre les processus de croissance d'agrégats soumis à un flux d'ions provenant d'un plasma d'argon [III-4].

Dans l'enceinte de pulvérisation CataPulP, la morphologie du dépôt catalytique dépend des paramètres de pulvérisation cités au chapitre précédent tels que : la tension de polarisation de la cible ( $V_{cible}$ , Volt), la distance entre la cible et le substrat ( $d$ , cm), la pression ( $p$ ,  $\mu$ bar). En outre, le plasma va apporter une certaine énergie au substrat qui dépend principalement du flux d'ion et de leur énergie cinétique acquise dans la gaine. Or, leur énergie et leur nombre dépendent de la polarisation du substrat ( $V_s$ , Volt), de la pression et de la puissance délivrée par le générateur RF ( $P$ , Watts) au plasma. De tous ces paramètres, nous avons choisi de présenter dans ce manuscrit uniquement l'influence de la pression qui modifie considérablement l'énergie des particules pulvérisées dans la phase plasma (voir chapitre précédent) et de la polarisation du substrat qui permettra d'étudier l'influence de l'énergie du

flux d'ions bombardant le substrat. Les influences de la polarisation de la cible, de la puissance RF et de la distance cible/substat n'ont pas été étudiées. Cependant, d'après le modèle SPaTinG, la distribution énergétique des atomes de platine se déposant sur le substrat évolue de façon similaire lorsque l'on augmente la pression ou la distance cible/substrat ou lorsque l'on diminue la polarisation de la cible. L'influence de la pression sur la morphologie du dépôt donnera donc des informations sur l'influence de la distance et de la polarisation, à condition de ne pas tenir compte du flux et de l'énergie des ions d'argon atteignant le substrat qui dépendent fortement de la pression.

Comme le substrat est poreux, les atomes de platine peuvent également diffuser à l'intérieur du milieu avant de s'y déposer, et ainsi imprégner la couche de diffusion. La morphologie du dépôt peut donc dépendre non seulement des grandeurs physiques déjà énumérées, mais également de la structure interne du substrat et de la profondeur du matériau (où le flux de particules pulvérisés ainsi que leur énergie sont beaucoup plus faibles).

La quantité totale de platine déposée sera exprimée en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , unité utilisée en électrochimie. Cependant, la valeur correspondante en atomes/ $\text{cm}^2$  sera très souvent précisée en prévision de l'étude statistique menée dans la partie 3.4 de ce chapitre. On parlera également de charge de platine puisque ce terme est couramment employé en électrochimie.

### 3.3 Morphologie du dépôt par microscopie électronique

Les couches de diffusion carbonées (GDL) catalysées dans l'enceinte CataPulP ont été analysées par un microscope électronique à balayage haute résolution (MEB, Hitachi 4200) appartenant à l'Institut Européen des Membranes (Montpellier, France). Des analyses en transmission (MET) ont également été menées au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (Orléans, France). Ces deux moyens d'analyse complémentaires ont permis de révéler les spécificités morphologiques du dépôt catalytique sur ce type de support (GDL).

Le MEB ne nécessite pas de préparation particulière des GDL catalysées à analyser : l'image MEB est basée sur l'observation direct des électrons secondaires ou rétrodiffusés émis par l'échantillon. Aucune métallisation n'a été réalisée puisque les échantillons possèdent une très bonne conductivité électronique. Cette étude nous a permis de connaître, en première approximation, la morphologie du dépôt platine sur les GDL. Cependant, la résolution limitée du MEB (5 nm en théorie) ne permet pas d'avoir des informations quantitatives (telles que la rugosité du dépôt ou la taille des grains/agrégats éventuels de platine), mais uniquement qualitatives sur le dépôt du platine.

Comme les GDL sont relativement épaisses (200  $\mu\text{m}$ ), une préparation sur grille de cuivre est nécessaire pour l'observation par MET. En effet, les électrons émis par le filament du MET ne peuvent pas traverser un échantillon de plus de 100 nm d'épaisseur. Quelques particules de carbone catalysées doivent donc être déposées sur une grille de microscopie. La difficulté consiste à ne pas détériorer la structure du dépôt de catalyseur lors du prélèvement sur la GDL. Après plusieurs essais, une méthode de préparation optimale a été trouvée. Quelques gouttes d'eau distillée ont été déposées sur la GDL catalysée à analyser. Une grille de microscopie (LC305-Cu de Electron Microscopy Sciences) recouverte d'un film de carbone en lacet, est appliquée sur la GDL catalysée. En frottant très légèrement, quelques particules de carbone catalysées se retrouvent piégées entre les lacets du film recouvrant la grille. Il est ainsi possible d'analyser la morphologie du dépôt platine sur les particules de carbones.

#### 3.3.1 Structure des dépôt Pt/C et PtRu/C par pulvérisation plasma

Dans un premier temps, des dépôts de platine très faiblement chargés ont été étudiés afin de connaître la structure élémentaire du dépôt de platine sur ce type de support, puis le temps de dépôt a progressivement été augmenté afin de connaître la morphologie de la couche en surface et en profondeur. Cependant, l'analyse est assez délicate compte tenu des faibles charges en platine et de la nature du substrat.

Les couches de diffusion ont été recouvertes de  $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $1,2 \cdot 10^{16}$  atomes/ $\text{cm}^2$ ) de platine dans CataPulP (configuration à une cible) pour une cible polarisée à  $-300 \text{ V}$ , une pression d'argon de  $5 \mu\text{bar}$ , une puissance délivrée par le générateur RF de  $300 \text{ W}$  et une distance cible – substrat de  $5 \text{ cm}$ . Dans cette configuration, le flux d'ions bombardant la face de la cible de  $25 \text{ cm}^2$  placée en vis à vis du substrat est de  $1,4 \cdot 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2/\text{s}$  ( $40 \text{ mA}$  mesuré par la résistance en série avec la cible). La vitesse de dépôt correspondante étant de  $8 \cdot 10^{16}$  atomes/ $\text{cm}^2/\text{min}$  (voir figure 2-33a,  $8 \cdot 10^{16} \text{ at}/\text{cm}^2/\text{min} = 2 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2/\text{min}/\text{mA} \times 40 \text{ mA}$ ), le temps de dépôt a été fixé à  $9 \text{ s}$  pour obtenir  $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  de platine. La couche de diffusion catalysée a ensuite été analysée au MET. La figure 3-2 montre que les particules de carbone sont entourées de platine présent sous la forme d'agrégats dont le diamètre moyen est de  $3 \text{ nm}$ . Pour ces conditions de dépôt, ces agrégats commencent à s'agglomérer en clusters de plus gros diamètre ( $8 \text{ nm}$ ) comme montre la figure 3-2.

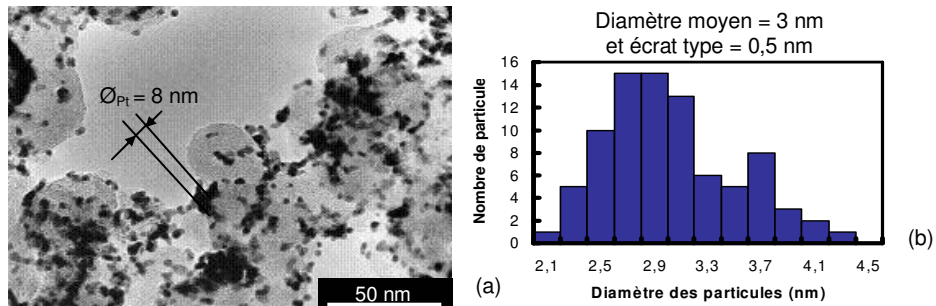


Figure 3-2 : Agrégats de platine ( $4 \mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$ ) supportées sur des particules de carbone (a), diamètre des agrégats Pt (b).

Pour savoir si nous n'endommageons pas la structure du dépôt durant la préparation de l'échantillon, du platine a directement été pulvérisé sur une grille de microscopie recouverte d'un film de carbone (CF300-Cu de EMS). La taille des particules mesurée sur la figure 3-3a est de  $2,9 \text{ nm}$  pour une charge de  $1,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  de platine ( $4 \cdot 10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2$ ). Cette taille est similaire à celle mesurée sur le film de carbone en lacet de la figure 3-2. En conséquence, la préparation de l'échantillon ne semble pas endommager la structure élémentaire du dépôt. Du ruthénium a également été pulvérisé directement sur une grille recouverte d'un film de carbone pour les DMFC. La taille moyenne des particules sur la figure 3-3b est de  $2,2 \text{ nm}$  (contre  $2,9 \text{ nm}$  pour le platine) pour la même charge atomique ( $4 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2 = 0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Sur ce cliché, comme sur celui du platine, les agrégats commencent à se regrouper et forment alors des petits « haricots » recouvrant partiellement le film de carbone.

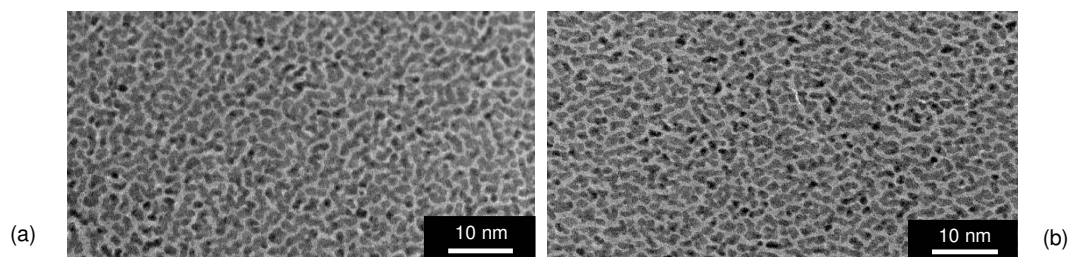


Figure 3-3: Dépôts de platine (a) et de ruthénium (b) sur film de carbone ( $4 \cdot 10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2$ ) observés au MET

Le dépôt de platine a ensuite été étudié pour une charge de  $30 \mu\text{g Pt /cm}^2$  ( $10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>) déposée dans les mêmes conditions que précédemment, le temps de dépôt correspondant est de 70 s. La figure 3-4 montre un groupement de particules de carbones présent à la surface de la couche de diffusion. Sur la surface des particules les plus exposées au plasma et au flux d'atomes de platine, les agrégats de platine apparaissent très resserrés. Dans ce cas, une couche catalytique semble s'être formée. Nous verrons ultérieurement que ce n'est pas tout à fait le cas. Mais pour l'instant, le terme « film » sera employé. L'autre surface de ces mêmes particules est recouverte d'agrégats de diamètre inférieur et qui sont beaucoup plus dispersés. Les particules de carbone qui se trouvent légèrement en profondeur sont, quant à elles, recouvertes d'agrégats encore plus petits. En conséquence, nous avons bien une diffusion des atomes de platine en profondeur, et ceux-ci vont former des particules de plus en plus petites à mesure que l'on pénètre dans la couche.

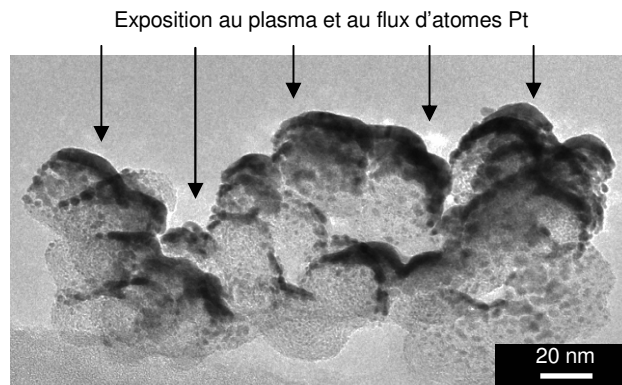


Figure 3-4 : Particules de carbone (extrême surface de la GDL) recouvertes de nanoparticules de platine et d'un film de platine (MET)

Lorsque le platine et le ruthénium sont pulvérisés sur la même GDL, connaître la morphologie et l'organisation du dépôt est un challenge expérimental. A ce titre, la diffraction par rayon X (DRX) peut donner des informations sur la structure cristallographique des particules PtRu : agrégats de platine entourés de plus petits agrégats de ruthénium ou alliage PtRu,... La figure 3-5 montre les pics de diffraction de la structure fcc du platine pour :

- Une électrode standard réalisée par voie chimique : Pt/C,
- Une électrode commerciale ETEK : PtRu (50 :50) /C,
- Une couche de diffusion (réalisée au LACCO) sur laquelle le platine et le ruthénium ont été pulvérisés simultanément dans CataPulP : PtRu(80 :20)/C,
- Une couche de diffusion (réalisée au LACCO) sur laquelle le platine et le ruthénium ont été pulvérisés alternativement dans CataPulP : 10 x Pt/Ru (80 :20)/C,

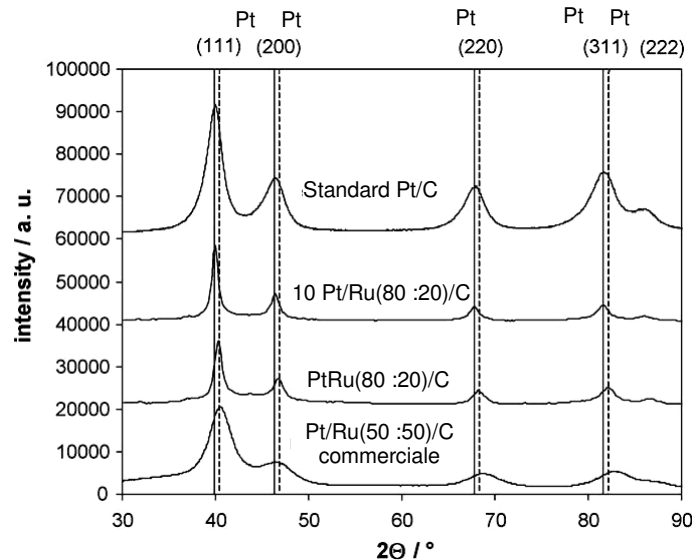


Figure 3-5 : Diffractogramme DRX obtenu sur une électrode standard Pt/C, sur une électrode commerciale PtRu (50 :50) /C et sur deux électrodes réalisé par pulvérisation plasma : PtRu(80 :20)/C et 10 Pt/Ru(80 :20)/C.

Les pics de diffraction du catalyseur, correspondant au dépôt 10 Pt/Ru(80 :20)/C, se trouve au même angle  $2\theta$  que le catalyseur standard Pt/C, alors que le pic correspondant au catalyseur PtRu(80 :20)/C est centré sur un l'angle  $2\theta$  légèrement supérieur. Ce décalage peut être dû à la formation d'un alliage ou à l'effet de taille du catalyseur [III- 8]. Or, les diamètres des clusters déposés par voie chimique (standard) ou par pulvérisation plasma sont relativement proches ( $\varnothing \approx 3$  nm). Les pics de diffraction du catalyseur PtRu(80 :20)/C sont très proches de ceux du catalyseur standard PtRu(50 :50), ce qui indique la formation d'un alliage pour le dépôt PtRu(80 :20)/C où le platine et le ruthénium ont été pulvérisés simultanément dans CataPulP. En conséquence, la pulvérisation plasma peut produire soit des structures PtRu alliées ou non suivant les conditions de dépôt : pulvérisation alternée ou simultanée des cibles métalliques Pt et Ru.

### 3.3.2 Influence de la pression (p) et de la polarisation du substrat ( $V_s$ )

La morphologie du dépôt a été observée au MET pour différentes conditions de pression (5 et 50  $\mu\text{bar}$ ) et de polarisation du substrat (0 et -40 V), les autres paramètres de dépôt étant restés constants :  $V_{\text{cible}} = V_c = -300$  V,  $d = 5,5$  cm et  $I = 40$  mA.

#### Influence de la pression (p):

Les dépôts correspondant à la figure 3-6 possèdent tous une charge en platine égale à 30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$ ). D'après ces observations MET, le diamètre moyen des particules de platine augmente avec la pression : il est de 2,5 nm à 5  $\mu\text{bar}$  et de 6 nm à 50  $\mu\text{bar}$ . Par ailleurs, l'écart type du diamètre des particules a été mesuré et est plus important à haute pression. Concernant le « film » de platine présent sur la surface des particules de carbone soumise au plasma, il est fin et dense à 5  $\mu\text{bar}$  et relativement épais, granuleux et poreux à 50  $\mu\text{bar}$ .

A 50  $\mu\text{bar}$ , les atomes arrivant sur la surface se regroupent pour former des agrégats dont le diamètre moyen augmente avec le nombre total d'atomes déposés. A partir d'un diamètre critique d'environ 8 nm, les particules commencent s'agglomérer pour former un film poreux et épais. Ce diamètre est atteint par les premières particules en surface pour un nombre d'atomes de platine total inférieur à  $10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

Par contre, à plus basse pression, le diamètre moyen des particules atteint 3 nm avant que les particules se rassemblent et forment un « film » relativement dense à tel point qu'il est difficile de pouvoir distinguer les agrégats élémentaires. D'après d'autres observations TEM non présentées, le « film » semble se former lorsque le nombre d'atome de platine est légèrement inférieur à  $10^{16}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

Ces deux modes de croissance sont liés à l'énergie des atomes de platine incident. En effet, à basse pression, les atomes de platine arrivant sur la surface de la GDL sont relativement énergétique car ils ont subi peu de collisions dans la phase gazeuse (cf. chapitre 2). Ils sont donc peu sensibles au champ de potentiel créé par les agrégats de platine déjà présents en surface : leur trajectoire ne sera pas déviée. Lors de l'impact, il transmettra son énergie à la surface de carbone (ou de platine) ce qui va avoir pour conséquence d'étaler encore un peu plus le platine sur la surface. Alors qu'à haute pression, l'atome de platine de faible énergie sera attiré par le potentiel des agrégats en surface, et permettra ainsi leur croissance. Cette croissance semble s'arrêter, du moins selon l'axe défini par la surface, lorsque les particules se rejoignent. Le diamètre critique dépend donc de la dispersion initiale des particules qui elle-même est liée à la pression et au potentiel d'interaction entre un agrégat de platine et un atome de platine.

#### Influence de la polarisation du substrat ( $V_s$ ):

Lorsque le substrat est polarisé à -40 V, une faible quantité de platine présent sur la GDL est repulvérisée. Il a donc fallu augmenter légèrement la durée du dépôt afin de continuer la comparaison pour une charge de platine constante. A 5  $\mu\text{bar}$ , la polarisation du substrat ne semble pas avoir une réelle influence sur la morphologie du dépôt d'après les observations MET. Par contre, les agrégats déposés à 50  $\mu\text{bar}$  sont moins bien définies si le substrat est polarisé à -40 V pendant le procédé de dépôt et le film de platine semble plus dense que sans polarisation. Augmenter la polarisation ou diminuer la pression semble donc avoir un effet comparable sur la morphologie du dépôt. Ceci serait dû à l'énergie apportée par les ions d'argon qui cassent les agrégats et densifient le dépôt. En outre, le « film » en surface est plus fin à cause de la repulvérisation du platine.



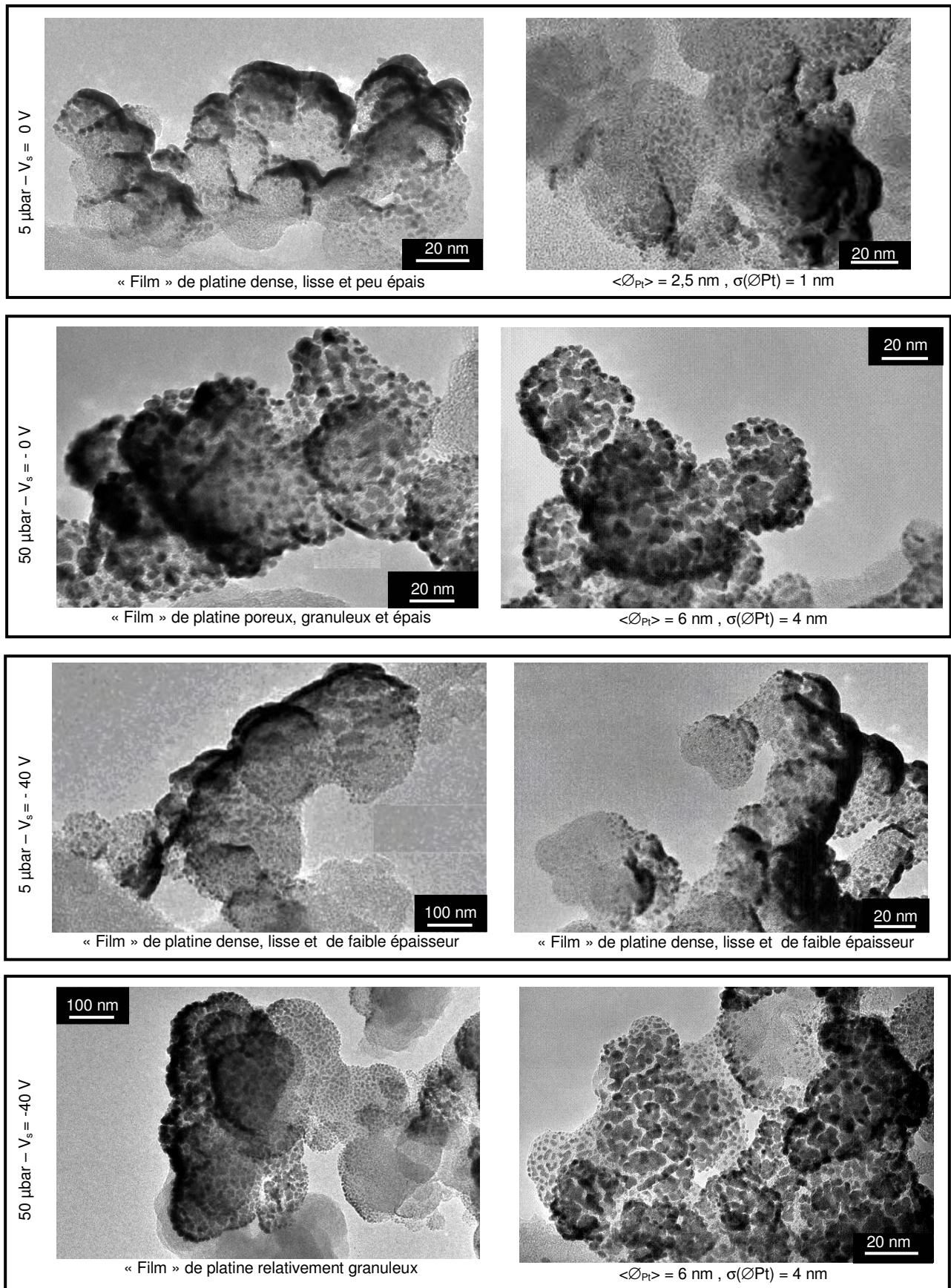


Figure 3-6 : Observations MET des particules de carbone entourées de platine pour différentes pressions et tensions de polarisation du substrat.



La microscopie électronique à balayage possède une résolution plus faible que la microscopie électronique à transmission. Cependant, l'analyse MEB ne nécessite pas de préparation préalable si l'échantillon possède une bonne conductivité électronique. L'observation directe de la GDL catalysée (non métallisée) a permis de donner des informations sur la structure du dépôt platine en surface et dans sa profondeur du support. Ainsi, le film de platine déposé à 50  $\mu\text{bar}$  sur la GDL est composé d'agrégats dont la taille est légèrement inférieure à 15 nm. Leur diamètre exact est difficile à estimer compte tenu de la résolution de MEB (surtout sur la figure 3-7d). Tandis qu'à 5  $\mu\text{bar}$ , les particules de carbone sont recouvertes d'un film de platine possédant une granulométrie bien plus fine, visible sur la figure 3-7a. Même s'il est très difficile d'avoir une mesure précise du diamètre des agrégats platine présents en surface de la GDL, ces observations corroborent les observations TEM concernant l'influence de pression de dépôt sur la morphologie du dépôt. Lorsque le substrat est polarisé, les agrégats de platine présents en surface disparaissent ou du moins ne sont plus observables à 5 et 50  $\mu\text{bar}$ .

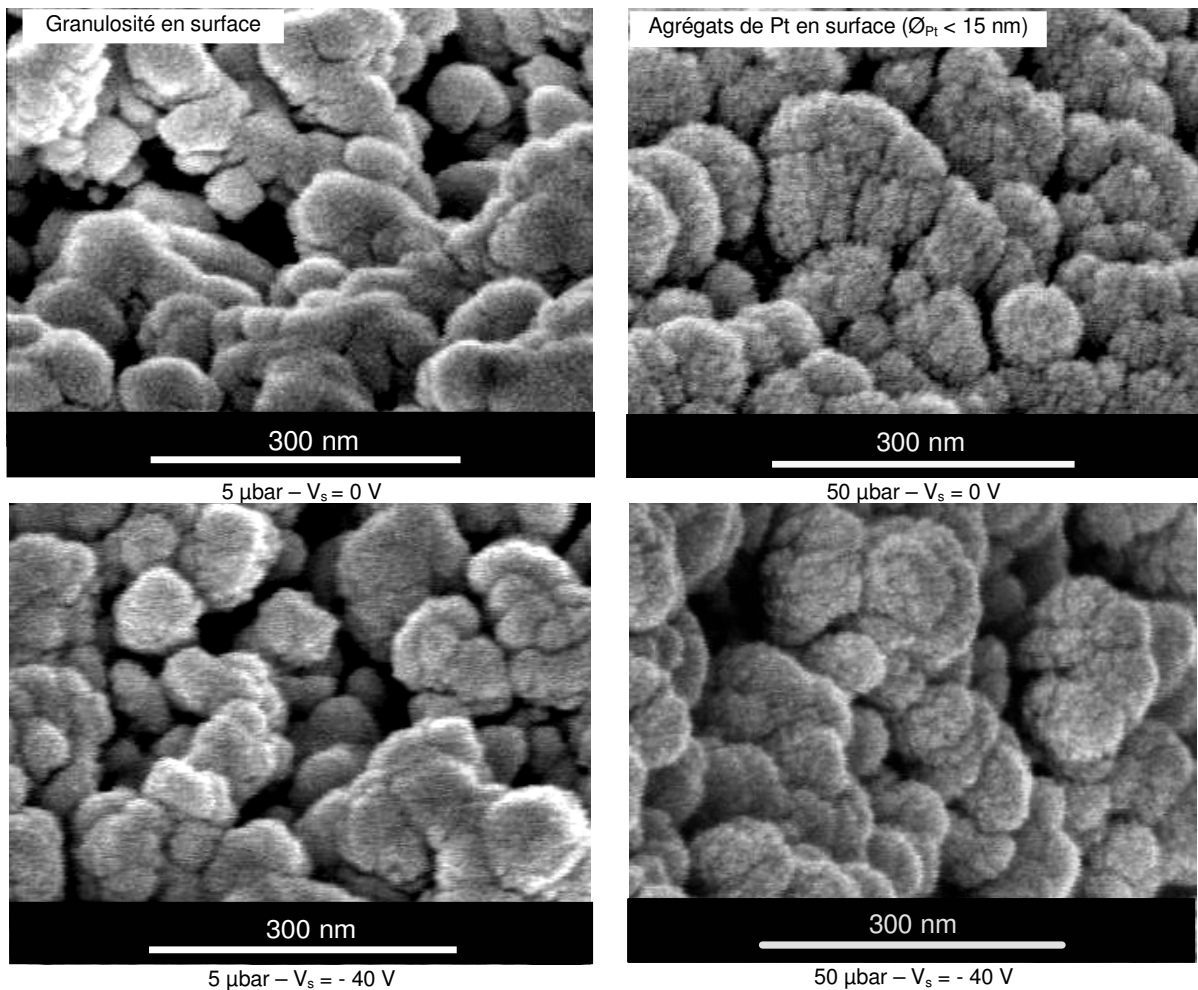


Figure 3-7 : Observations MEB de la surface du dépôt de platine sur la couche de diffusion carbonée pour différentes pressions et tensions de polarisation du substrat.

Les couches de diffusion, toujours non métallisées, ont ensuite été plongées dans de l'azote liquide et pliées afin de créer des craquelures (cryofractures). Il est ainsi possible d'observer la structure du dépôt platine en profondeur. Sur les images MEB de la figure 3-8, les agrégats du film de platine présents sur la surface de la GDL sont uniquement visibles pour  $p = 50 \mu\text{bar}$  et  $V_s = 0 \text{ V}$ . Par contre, des agrégats de platine sont perceptibles dans la profondeur de la GDL (jusqu'à  $z = 300 \text{ nm}$ ) quelle que soit la pression et la polarisation du substrat. Malheureusement, les images MEB de la figure 3-8 ont du être compressées et les agrégats de platine en profondeur sont uniquement visibles sur l'image (b) correspondant à  $p = 5 \mu\text{bar}$  et  $V_s = -40 \text{ V}$ . Deux phénomènes peuvent expliquer l'observation d'agrégats Pt distincts. D'une part, la densité d'atome de platine est plus faible en profondeur. D'autre part, l'énergie apportée au dépôt durant sa croissance est plus faible en profondeur : le flux d'ions  $\text{Ar}^+$  est nul et les atomes de platine se déposant en profondeur possède une énergie cinétique plus faible qu'à la surface de la GDL à cause des collisions (Pt/Pt et Pt/C) intervenant dans le milieu poreux. Au delà de 300 nm, aucun agrégat de platine n'est visible par microscopie électronique. Mais compte tenu de la résolution limitée du MEB, le platine y est peut être présent sans qu'il ne soit visible.

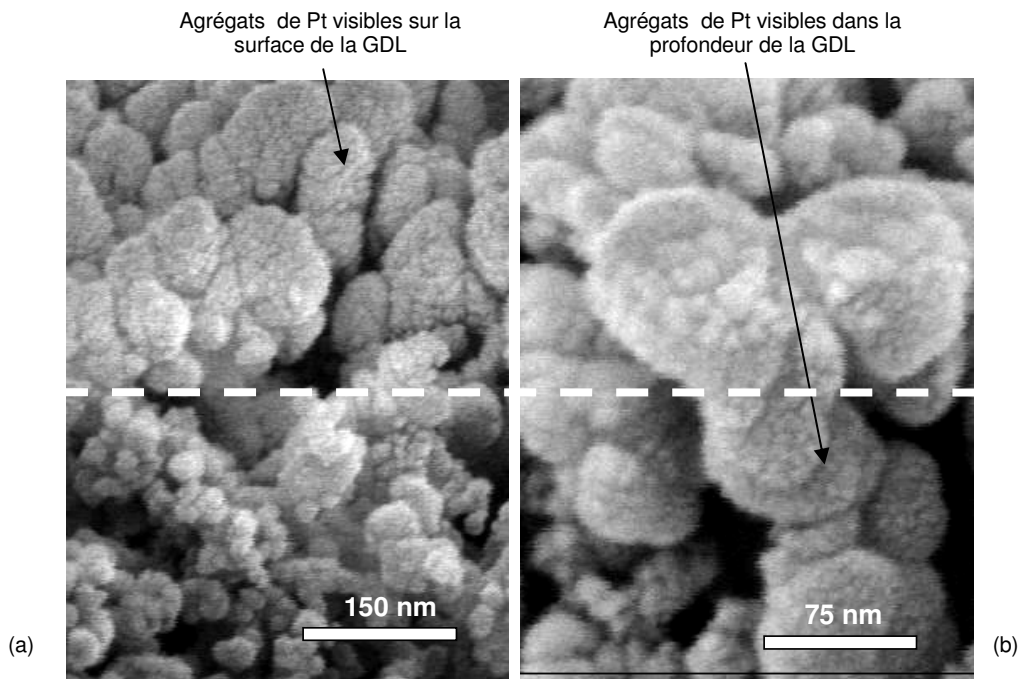


Figure 3-8 : Observations MEB du dépôt de platine sur la couche de diffusion carbonée (vue de profil) pour différentes pressions et tensions de polarisation du substrat : (a)  $p = 50 \mu\text{bar}$  et  $V_s = 0 \text{ V}$  et (b)  $p = 5 \mu\text{bar}$  et  $V_s = -40 \text{ V}$

### 3.4 Pénétration du platine dans la couche poreuse

Les observations par microscopie électronique ont montré l'existence d'agrégats de platine à l'intérieur de la couche de diffusion. L'électrode constituée pourra donc être active sur l'épaisseur imprégnée de catalyseur. Le gradient de densité du platine et sa longueur de diffusion ont été étudiés par rétrodiffusion élastique d'ions  $^4\text{He}$  pour différentes conditions de dépôt : pression et tension de polarisation du substrat.

#### 3.4.1 Mise en évidence de la diffusion du platine par RBS

Une GDL imprégnée par  $85 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $260 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ ) de platine a été analysée par RBS au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation (CERI, CNRS, Orléans). Les angles de rétrodiffusion et de sortie sont respectivement de  $165^\circ$  et  $15^\circ$ . Le détecteur est placé de telle sorte que l'angle solide de collection des particules rétrodiffusées soit de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ sr}$ .

La courbe noire de la figure 3-9a montre le spectre obtenu par le détecteur pour ce dépôt. Celui-ci présente un pic à faible énergie correspondant au carbone de la GDL et un pic de platine à haute énergie. Sur la même figure, la courbe en rouge correspond au même dépôt de platine réalisé sur plaque de silicium. Le pic de platine sur support poreux présente une asymétrie (élargissement du pic à basse énergie), contrairement au pic platine sur support plan (Si). De plus, son intensité maximale est plus faible que celle du pic de platine en rouge.

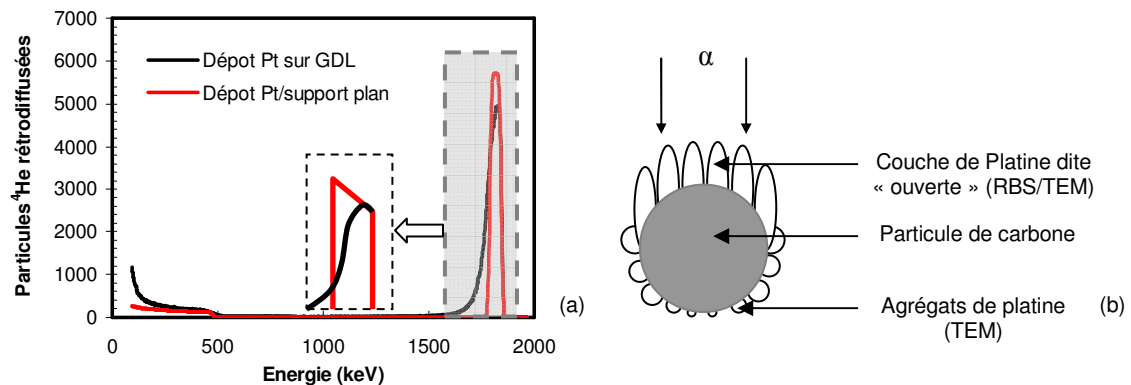


Figure 3-9 : Spectre RBS d'une GDL imprégnée de  $85 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $260 \cdot 10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2$ ) de platine déposé (a) et schéma de la structure du dépôt Pt issu des observations RBS et TEM (b)  
Condition de dépôt :  $V_c = -300 \text{ V}$ ,  $p = 50 \mu\text{bar}$ ,  $d = 5,5 \text{ cm}$ ,  $P_{rf} = 100 \text{ W}$ ,  $I_c = 40 \text{ mA}$ , 8 min.

Ces deux observations montrent que les atomes de platine ont diffusé dans la matrice carbonée poreuse. La couche de diffusion n'est donc pas catalysée uniquement en surface, mais également en profondeur. De plus, la couche de platine recouvrant la GDL en surface n'est pas complètement continue. En effet, si les particules de carbone en surface étaient totalement recouvertes de platine, les particules  $\alpha$  ne collisionneraient qu'avec des atomes de platine et donc l'intensité maximale du pic RBS serait uniquement fonction de la section

efficace de collision  $\alpha$ /Pt, c'est-à-dire égale au pic de platine sur support plan (en rouge). Pour ces conditions de dépôt (pression de 50  $\mu$ bar), on ne peut donc pas parler de film de platine, mais d'une couche « ouverte » de platine ou bien encore d'une couche d'agrégats très denses si on prend en compte les interprétations MEB et TEM. Ce résultat est d'une importance capitale pour l'application pile à combustible puisque cela montre que la surface catalytique à l'interface entre la membrane et l'électrode est relativement importante. La figure 3-9b montre un schéma de la structure du dépôt Pt issu des interprétations conjointes du spectre RBS et des observations microscopiques.

### 3.4.2 Influence de la pression (p) et de la polarisation du substrat ( $V_s$ )

La forme du pic RBS du platine a été étudiée en fonction de la pression de dépôt et de la polarisation du substrat pour caractériser la couche de platine présente en surface de la GDL et la pénétration des atomes de platine dans le volume de la GDL.

La figure 3-10a représente trois pics RBS du platine obtenus pour différentes pressions (5, 10 et 20  $\mu$ bar), la quantité de platine étant inchangée ( $2,5 \cdot 10^{17}$  Pt at/cm<sup>2</sup> = 80  $\mu$ g Pt /cm<sup>2</sup>). Quand la pression augmente, l'intensité du pic diminue, la largeur de la pseudo saturation augmente et la queue du pic à basse énergie décroît moins vite, ce qui signifie que :

- Les particules  $\alpha$  incidentes rencontrent donc moins d'atomes de platine en surface lorsque la pression augmente. L'ouverture de la couche de platine augmente.
- La couche Pt en surface devient de moins en moins dense et de plus en plus épaisse.
- Les atomes de platine pénètrent davantage dans le support poreux.

En construisant une couche C/Pt sous le programme RBS2tar (cf. chapitre 2), on peut évaluer le pourcentage de carbone dans les premières surfaces atomiques : 35% à 20  $\mu$ bar et 28 % à 5  $\mu$ bar. Compte tenu des observations microscopiques, ces pourcentages paraissent un peu élevés. La couche en surface contient peut être un autre élément chimique tel que l'oxygène (pollution de la surface après le dépôt lors de la remise à l'air) dont le pic RBS est très difficile à voir parce que confondu avec celui du carbone.

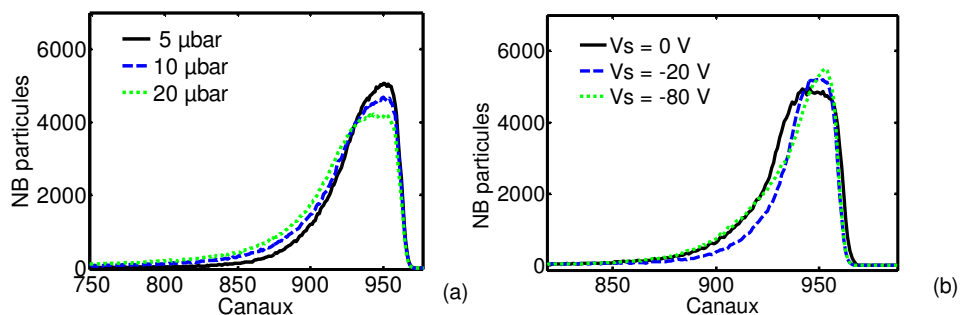


Figure 3-10 : Pic RBS du platine en fonction de la pression (a) et de la polarisation du substrat (b). Conditions de dépôt : (a)  $V_c = -300$  V,  $d = 5,5$  cm,  $I_c = 40$  mA,  $V_s = 0$  V; (b)  $V_c = -300$  V,  $d = 5,5$  cm,  $I_c = 40$  mA et  $p = 20$   $\mu$ bar.

Les mêmes quantités de platine ( $2.5 \cdot 10^{17}$  Pt atomes/cm<sup>2</sup> = 80 µg Pt /cm<sup>2</sup>) ont été déposées sur une GDL polarisée à 0, -20 et -80 V. D'après les pics RBS de la figure 3-10b, la couche de platine se densifie, se ferme et s'amincit lorsque la tension de polarisation diminue. Appliquer une tension de polarisation et diminuer la pression de dépôt semblent donc produire les mêmes effets.

### 3.4.3 Influence de la charge catalytique (temps de dépôt)

La figure 3-11 représente le pic RBS du platine en fonction de sa charge totale (autrement dit le temps de dépôt) pour deux pressions différentes : 5 µbar (a) et 50 µbar (b).

Pour des charges très faibles en platine, le pic RBS est fin et de faible intensité. L'intensité du pic augmente très rapidement entre 0 et 35 µg/cm<sup>2</sup>, tandis que sa largeur augmente relativement doucement. Ceci indique que la densité du platine à l'extrême surface de la GDL augmente rapidement, la pénétration du platine dans la couche poreuse étant relativement faible.

Puis, au-delà de 35 µg/cm<sup>2</sup>, l'intensité du pic augmente plus doucement. Un plateau apparaît dont la largeur augmente avec la charge de platine témoignant de la formation d'une couche de platine dont l'épaisseur augmente rapidement. Pour une quantité de platine quasi égale ( $160 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>), la largeur du pic à mi-hauteur est de 110 et 60 canaux pour des pressions respectives de 50 µbar (figure 3-11b) et 5 µbar (figure 3-11a). La couche de platine présente en surface est donc plus épaisse à 50 µbar qu'à 5 µbar. A 5 µbar, la couche se densifie lorsque la charge augmente. On peut considérer qu'à 152 µg Pt/cm<sup>2</sup>, cette couche forme un film de platine dense puisque l'intensité du pic rejoint celle obtenue pour une couche de platine (en pointillé sur le graphe) ne contenant pas le moindre carbone. Tandis qu'à 50 µbar, sa densité reste quasi inchangée entre 85 et 160 µg Pt/cm<sup>2</sup> et la couche n'est toujours pas continue. Si on considère que les premières surfaces atomiques sont uniquement constituées de platine et de carbone, 15% des atomes sont du carbone.

De manière générale, la décroissance du pic de platine est plus lente à 50 µbar ce qui montre que la pénétration des atomes de platine dans la couche de diffusion est plus importante. Par contre, il est très difficile pour l'instant de donner une évolution de cette diffusion en fonction du temps de dépôt. Pour cela, il faut calculer le profil de densité du platine en profondeur correspondant à ces deux graphes. Ce sera l'objet du prochain sous chapitre.

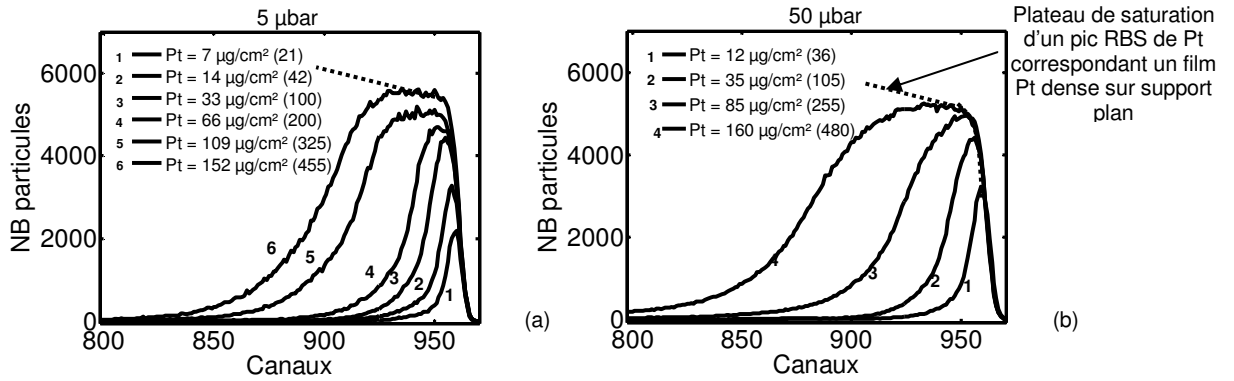


Figure 3-11 : Pic RBS du platine résolu en temps à 5 µbar (a) et 50 µbar (b). Conditions de dépôt : (b)  $V_c = -300$  V,  $d = 5,5$  cm,  $I_c = 40$  mA,  $V_s = 0$  V. Les grandeurs entre parenthèse correspondent à la quantité de platine en atomes/cm<sup>2</sup>.

### 3.5 Analyse statistique de la diffusion du platine dans le support poreux

La diffusion du platine permet de catalyser la couche de diffusion en volume. Une étude statistique du phénomène de diffusion a été réalisée afin de caractériser cette couche active en terme d'épaisseur. Pour cela, le profil de densité du platine dans la GDL a été déterminé.

#### 3.5.1 Transport en milieu poreux et exponentielle généralisée

La diffusion de particules (élémentaires ou fluide) dans un milieu peut être considéré de manière microscopique par une dynamique stochastique ou bien macroscopique par des lois statistiques. Lorsque la diffusion est régie uniquement par le mouvement de l'espèce sous le seul effet de l'agitation thermique, elle est appelée autodiffusion. Mais la migration peut aussi avoir lieu sous l'effet d'une force (force électrostatique pour une espèce chargée, gradient de température ou de densité), dans ce cas ce mouvement se superpose à l'autodiffusion et on parle de simple diffusion ou de diffusion normale. Le déplacement moyen des particules est dit brownien et suit la relation linéaire:  $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2Dt$  où  $x(t)$  est le déplacement d'une particule au temps  $t$ ,  $D$  le coefficient de diffusion et  $d$  la dimension d'espace. Dans ce cas, la densité de probabilité est régie par l'équation de diffusion de Fick :  $\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D \Delta \rho(x,t)$

dont la solution est une gaussienne de la forme:

$$\rho(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \quad [3-1]$$

où  $D$  est la constante de diffusion.

A ces mouvements de type brownien, peuvent se succéder des mouvements rapides de grande amplitude que l'on appelle marches ou sauts. Lorsque leur probabilité devient importante, ce qui peut être le cas en présence de turbulence ou lorsque le milieu support

est poreux et/ou fractal, on parle de diffusion anormale. Le déplacement moyen des particules suit alors la relation :  $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle \propto t^\alpha$ . Si  $0 < \alpha < 1$ , le déplacement des particules se fera plus lentement que pour la diffusion normale, on parle de sous diffusion (subdiffusion). Alors que si  $2 > \alpha > 1$ , la diffusion est accélérée, on parle de super diffusion (superdiffusion). A noter que pour  $\alpha=2$ , le mouvement des particules est balistique. En milieu poreux, le mouvement des particules est en général non linéaire et peut être décrit par l'équation :  $\partial\rho/\partial t = D\Delta\rho^\nu$ , où  $\nu$  est un paramètre réel dont la solution est une loi de puissance. Par contre, en milieu fractal, la partie radiale du mouvement est décrite par la relation  $\partial\rho/\partial t = D\tilde{\Delta}\rho$  où l'opérateur  $\tilde{\Delta}$  est de la forme  $\tilde{\Delta} = r^{1-d}(\partial/\partial r)r^{d-1-\theta}(\partial/\partial r)$  où  $d$  est la dimension fractale du milieu et  $\theta$  un paramètre réel. La densité de probabilité est alors décrite par une exponentielle étirée (appelée aussi gaussienne étirée).

Dans le cas où aucune force extérieure n'agit sur le système particules/milieu de diffusion et que celui est fermé, ces trois modes de diffusion peuvent être décrits par l'équation de Fokker-Planck sans terme source et de dérive :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \nabla(K\nabla[\rho(x,t)]^\nu) \quad [3-2]$$

où  $K = Dr^{-\theta}$ ,  $\theta$ ,  $\nu$  et  $D$  sont des paramètres réels, Cette équation unifie la diffusion normale ( $\theta=0$  et  $\nu=1$ ) et les diffusions anormales. Lenzi et ses collaborateurs ([III- 9]-[III- 12]) ont trouvé une solution à cette équation qui unifie les trois distributions : gaussienne, exponentielle étirée et loi de puissance :

$$p(r,t) = \frac{1}{Z(t)} \exp_\nu(-\beta(t)r^{2+\theta}) \quad [3-3]$$

où  $\exp_\nu(r) = [1 + (\nu - 1)r^{2+\theta}]^{\frac{1}{\nu-1}}$  est l'exponentielle d'ordre  $\nu$ . Les coefficients  $\beta(t)$  et  $Z(t)$  traduisant le comportement temporel de la densité de probabilité dépendent des paramètres  $\nu$  et  $\theta$  mais également de la dimension fractale et du coefficient de diffusion. Lenzi et ses collaborateurs leur ont donné une expression analytique. Dans la suite du chapitre, on préférera poser  $\beta' = \beta^{1/(2+\theta)}$ . Dans ce cas  $\beta'$  représente une véritable longueur de diffusion. Dans le cas de la diffusion normale, on retrouve  $\beta(t) = 1/4Dt$  et  $Z(t) = \rho_0/(4\pi Dt)^{d/2}$ .

Le déplacement moyen  $\langle r^2 \rangle$  des particules est alors donné par l'expression :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty r^2 \rho(r,t) r^{d-1} dr}{\int_0^\infty \rho(r,t) r^{d-1} dr} \propto t^{\frac{2}{2+\theta+d(\nu-1)}} \quad [3-4]$$

Ainsi, la diffusion est normale quand  $\theta=0$  et  $\nu=1$ .  $\theta > d(1-\nu)$  et  $\theta < d(1-\nu)$  correspondent respectivement à la subdiffusion et à la superdiffusion. Les domaines de validité  $(\nu, \theta)$  pour les 3 régimes avec  $d=3$  ainsi que les déplacements moyens correspondant sont illustrés sur la figure 3-12b.

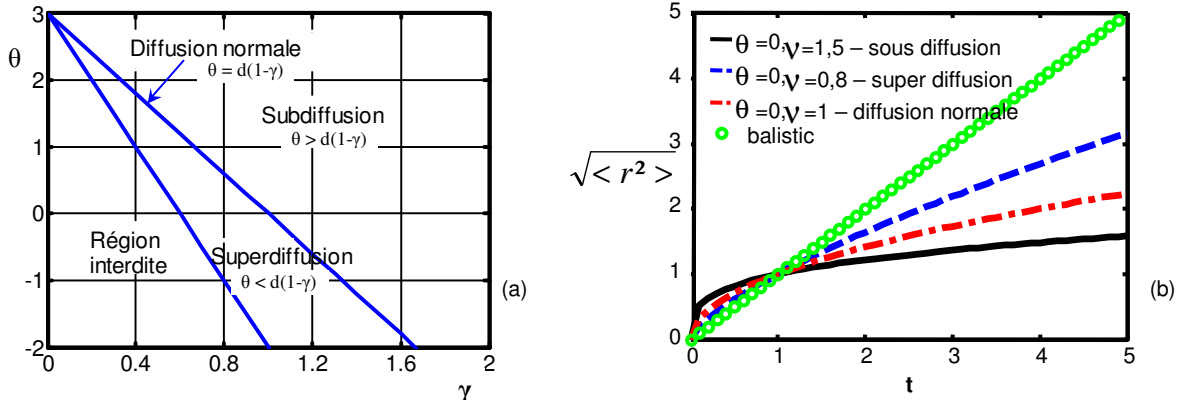


Figure 3-12 : Diffusion normale et anormale.

La figure 3-13 montre l'évolution de l'exponentielle généralisée [3-3] en fonction des paramètres  $\theta$  et  $\nu$  appliquée aux atomes de platine. Pour  $\theta$  fixée à -1,4, la diffusion devient de plus en plus rapide à mesure que  $\nu$  diminue.

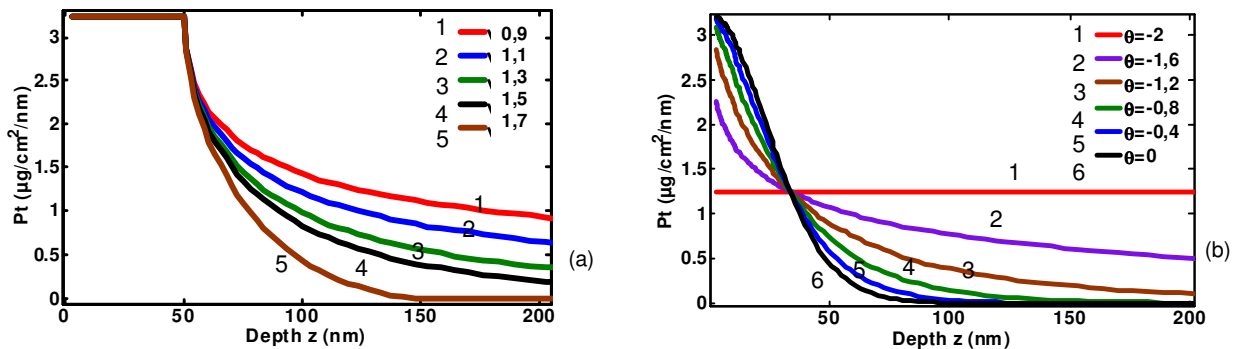


Figure 3-13: Profil de concentration du platine dans la GDL décrit par une exponentielle généralisée (avec  $B = 34$  nm,  $A = 10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2/\text{nm}$  (soit  $3,23$   $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{nm}$ )).

$$(a) \text{ Heaviside puis exponentielle généralisée } \begin{cases} z \rightarrow A & (z < 50\text{nm}) \\ z \rightarrow A[1 + (\nu - 1)(Bz)^{2+\theta}]^{\frac{1}{\nu-1}} & (z > 50\text{nm}) \end{cases} \text{ pour } \theta = -1,4,$$

$$(b) \text{ Heaviside puis exponentielle généralisée } z \rightarrow A[1 + (\nu - 1)(Bz)^{2+\theta}]^{\frac{1}{\nu-1}} \text{ pour } \gamma = 0,9.$$



### 3.5.2 Application au transport du platine dans la couche de diffusion poreuse dans CataPulP

Comme il a été vu dans la partie consacrée à la pénétration du platine dans la couche poreuse, une couche de platine plus ou moins continue recouvre la couche de diffusion puis la densité de platine  $\rho_{Pt}(z)$  décroît progressivement dans la couche de diffusion. Cette décroissance est due au transport des atomes de platine dans le substrat poreux lors du procédé de dépôt. L'objectif de la présente étude [III- 7] est de déterminer le profil de densité du platine dans la GDL et l'épaisseur de la couche catalytique formée.

#### 3.5.2.1 Diffusion anormale du platine dans la GDL

Le programme RBS2tar, présenté au chapitre 2, permet de simuler un spectre RBS à partir d'un profil de densité d'une espèce (ou de profils de plusieurs espèces) qui doit être décrit par une fonction analytique paramétrée. Il est ensuite possible d'ajuster les paramètres de cette fonction pour retrouver la composition de l'échantillon analysé, en l'occurrence une GDL imprégnée de platine. La difficulté consiste donc à définir une fonction qui permet de décrire au mieux la décroissance du platine dans la GDL (queue du pic RBS à basse énergie) et donc la diffusion des atomes de platine dans ce substrat poreux. Plusieurs fonctions ont été testées comme l'exponentielle, la gaussienne ou la fonction de Thompson (ou une combinaison de toutes ces fonctions). Mais aucune n'a permis de décrire fidèlement la densité Pt jusqu'à ce que l'exponentielle généralisée, solution de l'équation de Fokker-Planck, soit utilisée avec réussite. Ceci prouve donc que la diffusion des atomes de platine dans la GDL est anormale.

Un système paramétrique comprenant deux équations (correspondant à la couche de platine et à la décroissance de la densité de platine dans la couche) a donc été implémenté dans le programme RBS2tar afin de calculer les cinq paramètres A, B,  $\theta$ ,  $\nu$  et  $z_0$  :

$$\begin{cases} E < Z < Z_{\max} \longrightarrow N_{PT} = A[1 + (\nu - 1)(B(z - z_0))^{2+C}]^{\frac{1}{D-1}} \\ 0 < Z < z_0 \longrightarrow N_{PT} = A \quad (10^{15} \text{ atomes / cm}^2 / \text{nm}) \end{cases} \quad [3-5]$$

La profondeur a été calculée à partir des densités surfaciques atomiques des différents éléments chimiques présents (platine  $N_{Pt}$  et carbone  $N_C$ , le fluor provenant du PTFE est négligé) et de leur porosité. Ainsi, la profondeur  $z$  est donnée par le système :

$$\begin{cases} z \rightarrow \frac{N_{Pt}(z)}{\rho_{Pt}} \quad (z < z_0) \\ z \rightarrow \frac{N_{Pt}(z)}{\rho_{Pt}} + \frac{N_C(z)}{\varepsilon_C \rho_C} \quad (z > z_0) \end{cases} \quad [3-6]$$

$\varepsilon_C$  désigne la porosité de la couche de diffusion carbonée que l'on a estimé à 0,6,  $\rho_{Pt}$  et  $\rho_C$  sont les densités atomiques du platine et du carbone.

En pratique, les spectres RBS simulé coïncident parfaitement avec ceux obtenus expérimentalement lorsque la pseudo-saturation et la queue à basse énergie du pic de platine sont parfaitement distinctes. Ceci est parfaitement vrai à basse pression où l'erreur entre le spectre simulé et le spectre expérimental est faible sur toute la gamme d'énergie englobant le pic de platine notamment ce point d'inflexion (voir figure 3-14). Cependant, à haute pression, comme on l'a vu à 20  $\mu\text{bar}$ , cette inflexion est relativement lente, ce qui est impossible à reproduire avec le système paramétrique choisi. Les spectres simulés présentent toujours un point de discontinuité en  $z_0$  comme le montre la figure 3-14. L'analyse par microscopie a permis de révéler que la surface arrière des particules de l'extrême surface était d'avantage recouverte de platine à haute pression qu'à basse pression. Ceci a permis d'expliquer cette inflexion très lente sur les spectres RBS à haute pression. Dans ce cas précis, il devient très difficile d'évaluer  $z_0$ .

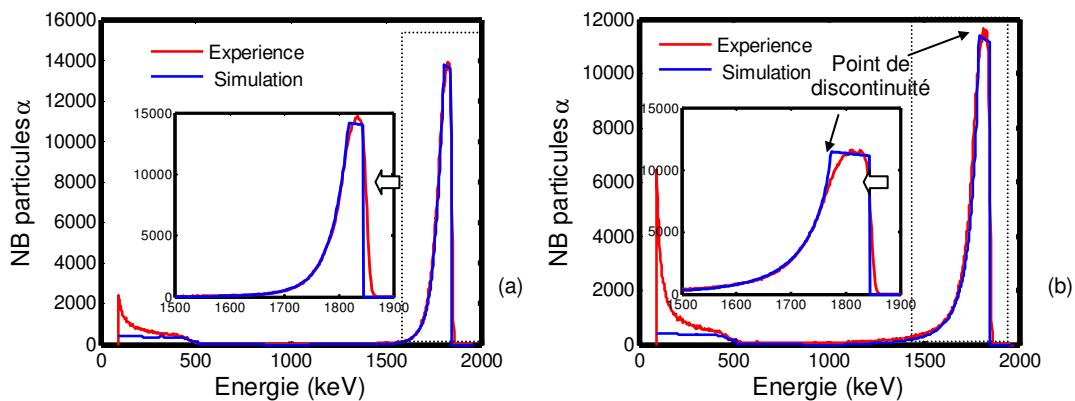


Figure 3-14 : Comparaison entre le spectre simulé optimum et le spectre expérimental à 5  $\mu\text{bar}$  (a) et à 20  $\mu\text{bar}$  (b) pour 80  $\mu\text{g}$  Pt /  $\text{cm}^2$  ( $2.5 \cdot 10^{17}$  Pt atomes /  $\text{cm}^2$ ).

### 3.5.2.2 Etude du transport du platine en fonction des conditions plasma

Le profil de densité du platine dans la couche poreuse a été déterminé pour différentes pressions et différentes tensions de polarisation du substrat. La figure 3-15a représente les profils de densité du platine en profondeur pour 5, 10 et 20  $\mu\text{bar}$ , calculés à partir des spectres RBS de la figure 3-10, alors que les coefficients de l'exponentielle généralisée sont reportés dans le tableau 3-2. L'origine de l'axe des abscisses a été choisie égal à  $z_0$ . Cette figure montre donc que l'épaisseur et la porosité du film augmente avec la pression. On note également que les atomes de platine diffusent très légèrement plus loin dans la couche à haute pression, même si le phénomène est à peine visible sur la figure a. Cependant, si on avait choisie une origine inférieure à  $z_0$ , ce qui est pleinement justifié pour la courbe à 20  $\mu\text{bar}$  (voir figure 3-15), ce phénomène « superdiffusif » serait beaucoup plus perceptible. L'influence de la tension de polarisation sur le profil de diffusion, reporté sur la figure b, semble encore identique à celle de la pression (en valeur absolue).

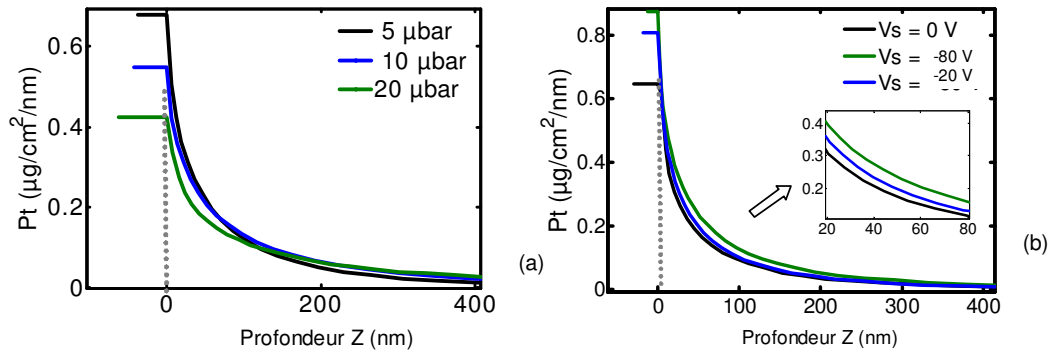


Figure 3-15 : Profils de densité du platine en fonction de la pression (a) et de la polarisation de la GDL (b).

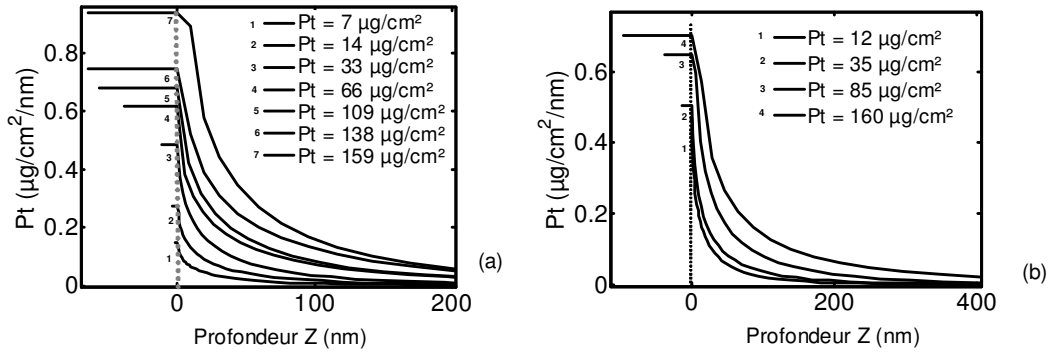
Quelle que soit la pression et la polarisation de la GDL, le régime est linéaire ( $\gamma=1$ ) et superdiffusif ( $\theta \approx -1,45$ ). Par contre, la longueur de diffusion B a tendance à augmenter avec la pression et la valeur absolue de la polarisation. Il est important de remarquer que l'ordre de grandeur est de 40 nm, ce qui correspond à la taille des particules de carbone.

Tableau 3-2 : Coefficients paramétriques de l'exponentielle généralisée pour différentes pressions et polarisations du substrat.

Polarisation du substrat ( $v_s$ )	Pression ( $\mu\text{bar}$ )	A		B (nm)	$\theta$	$z_0$ (nm)
		( $10^{15}$ Atomes/ $\text{cm}^2/\text{nm}$ )	( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{nm}$ )			
0	5	2.1	0,65	40	-1.4	40
0	10	1.7	0,54	53	-1.42	46
0	20	1.3	0,42	55	-1.49	77
0	5	2	0,63	26	-1.45	42
-20	5	2.3	0,81	22	-1.45	25
-80	5	2.7	0,9	31	-1.45	18

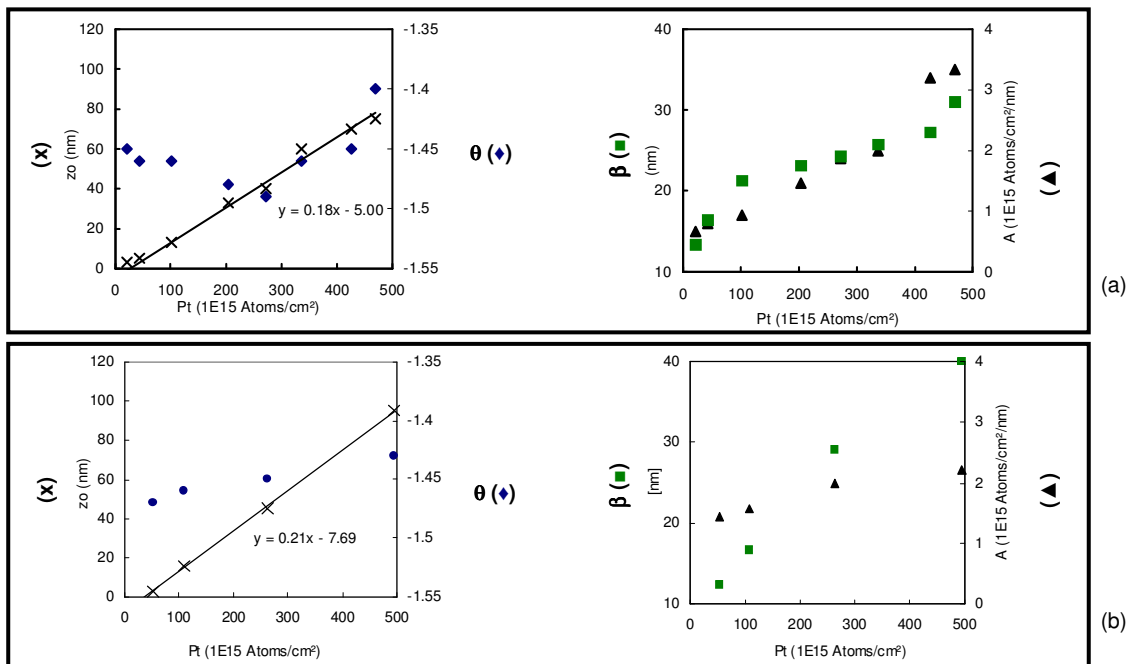
Les densités de platine correspondant aux spectres RBS de la figure 3-11 sont représentées sur la figure 3-16. Les observations faites sur les spectres RBS sont également valables sur les densités de platine en profondeur :

- Quelle que soit la pression, la densité du platine à l'extrême surface de la GDL augmente rapidement avec la charge, la pénétration du platine dans la couche poreuse étant relativement faible. Puis, au-delà de 35  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , l'intensité du pic augmente plus doucement. Un plateau apparaît dont la largeur augmente avec la charge de platine témoignant de la formation d'un « film » de platine dont l'épaisseur augmente rapidement. Ce « film » se densifie légèrement avec la charge de platine.
- Le « film » de platine présent en surface de la GDL est plus épais à 50  $\mu\text{bar}$  qu'à 5  $\mu\text{bar}$  pour des quantités de platine égales. Par ailleurs, le « film » continue de se densifier lorsque la charge passe de 109 à 152  $\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$  à 5  $\mu\text{bar}$ , tandis qu'à 50  $\mu\text{bar}$ , le « film » garde presque la même densité (ou porosité) entre 85 et 160  $\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$ .


 Figure 3-16 : Densité du platine résolu en temps pour 5  $\mu\text{bar}$  (a) et 50  $\mu\text{bar}$  (b).

Tous les coefficients de l'exponentielle généralisée représentant les densités de platine en profondeur de la figure 3-16 sont reportés sur les graphiques de la figure 3-17 :

- $Z_0$  correspond à l'épaisseur du film de platine présent à la surface de la GDL. Pour les faibles charges de platine ( $< 50 \cdot 10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2$ ),  $Z_0$  reste quasi nul. Puis,  $Z_0$  augmente de façon linéaire. Le coefficient directeur de la droite est de 0,21 et 0,18  $\text{nm}/(10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2)$  pour 50 et 5  $\mu\text{bar}$ . L'épaisseur du film de platine augmente donc plus vite à 50  $\mu\text{bar}$  qu'à 5  $\mu\text{bar}$ . Ainsi, la porosité du film déposé à 50  $\mu\text{bar}$  est plus importante.
- $\theta$  ne dépend pas de la charge en platine et de la pression : il est proche de -1,45 traduisant la superdiffusion du platine dans la couche de diffusion.
- $\beta$  augmente quasi linéairement.
- A augmente continuellement à 5  $\mu\text{bar}$  ce qui indique que la couche de platine se densifie jusqu'à  $4,5 \cdot 10^{17}$  atomes Pt/ $\text{cm}^2$ . Par contre, A augmente très rapidement puis reste quasi constant à partir de  $5 \cdot 10^{16}$  atomes Pt/ $\text{cm}^2$  pour une pression de 50  $\mu\text{bar}$ .


 Figure 3-17 : Coefficients de l'exponentielle étirée décrivant la densité du platine : 5 (a) et 50 (b)  $\mu\text{bar}$ .

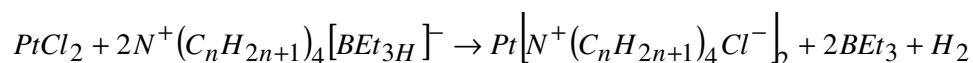
## 3.6 Performances électrochimiques des couches actives réalisées par pulvérisation plasma

Les couches catalytiques Pt/C et PtRu/C préparées par pulvérisation plasma sur couche de diffusion ont été testées électriquement dans des piles alimentées en hydrogène et en méthanol, respectivement PEMFC et DMFC. Dans chacune des deux piles, nous avons utilisé une électrode de référence réalisée par voie colloïdale au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (CNRS, UMR 6503, Poitiers) et une électrode composée d'une couche de diffusion sur laquelle a été pulvérisée une couche active. Pour les PEMFC, le platine a été déposé sur la couche de diffusion cathodique et anodique. En ce qui concerne les DMFC, les couches catalytiques pulvérisées Pt/C et PtRu/C ont été testées sur l'anode car la cinétique d'oxydation du méthanol est bien plus lente que la cinétique de l'électro-réduction de l'oxygène à cause de l'empoisonnement de la surface des nanoparticules de platine par le monoxyde de carbone.

### 3.6.1 Préparation des électrodes de référence

Les électrodes de référence ont été préparées au LACCO. La méthode employée est la même pour les deux types de piles, seule les différentes charges en platine, PTFE et Nafion® changent.

Tout d'abord, un précurseur colloïdal est synthétisé selon la procédure décrite par Bönnemann et ses collaborateurs [III- 13], mais légèrement modifiée. Toutes les manipulations sont menées sous argon en utilisant des sels anhydres et des solvants secs. Du sel de platine  $PtCl_2$  provenant d'Alfa Aesar est mélangé à une solution réductrice  $N^+(C_nH_{2n+1})_4[BEt_3H]^-$ , obtenue en mélangeant de façon stœchiométrique du bromure tetraalkylamonium  $N^+(C_nH_{2n+1})_4Br^-$  et du potassium triethylborohydrate  $[K(BEt_3H)]$  dans une solution de tétrahydrofuran (THF). Le sel métallique est alors réduit suivant la réaction :



Les particules métalliques peuvent alors s'agglomérer en solution grâce à la présence de  $N^+(C_nH_{2n+1})_4Cl^-$  qui agit comme un surfactant. Le précurseur colloïdal  $Pt[N^+(C_nH_{2n+1})_4Cl^-]_2$  est ensuite dispersé sur une poudre de carbone Vulcan XC72 à haute surface spécifique, préalablement traitée thermiquement à 400 °C sous azote pendant 4 heures. La poudre catalytique supportée Pt/C est ensuite obtenue en supprimant le surfactant par traitement thermique à 300 °C sous air pendant une heure. Le diamètre des particules de platine

obtenue est alors proche de 2,7 nm, ce qui correspond aux résultats habituellement obtenus avec cette méthode de préparation [III- 14][III- 15]. Une encre catalytique, obtenue en mélangeant cette poudre C/Pt à une solution de Nafion® (5 wt.% d'Aldrich) et à de l'isopropanol, est ensuite peinte sur une couche de diffusion préparée suivant la procédure décrite dans la partie 3.1 du manuscrit à base de tissu de carbone et de Vulcan XC72.

Pour l'électrode de référence des PEMFC, les charges en carbone, platine, PTFE et Nafion® sont respectivement de 3,5 mg/cm<sup>2</sup>, de 0,35 mg /cm<sup>2</sup> (10 % de la charge carbonée), de 1 mg/cm<sup>2</sup> (30 % de la charge carbonée), et de 0,14 mg/cm<sup>2</sup> (40 % de la charge de platine). Une fois la couche de diffusion imprégnée de platine par pulvérisation, 0,14 mg/cm<sup>2</sup> de Nafion® sont ajouté au moyen d'une pipette pour assurer un meilleur contact protonique entre l'électrode et la membrane. En ce qui concerne les DMFC, la cathode de référence est préparée par voie colloïdale avec 3,5 mg/cm<sup>2</sup> de carbone, 2 mg/cm<sup>2</sup> de platine, 1 mg/cm<sup>2</sup> de PTFE et 0,8 mg/cm<sup>2</sup> de Nafion®. La couche de diffusion anodique catalysée par pulvérisation est, quant à elle, recouverte de 0,8 mg/cm<sup>2</sup> de Nafion®. Les deux électrodes de 5 cm<sup>2</sup> ont ensuite été assemblées par pressage à chaud à 130°C avec une membrane Nafion® pendant 90 s sous une pression de 35 kg/cm<sup>2</sup> afin d'assurer un bon contact entre ces trois composants électrochimiques. Le tableau 3-3 résume la composition globale des assemblages membrane électrodes pour les PEMFC et les DMFC.

Tableau 3-3 : Composition des assemblages membrane électrodes pour PEMFC et DMFC.

Piles	Electrode chimique (LACCO)	Membrane	Electrode Plasma (GREMI)
PEMFC	Tissu de carbone Vulcan XC 72 = 3,5 mg/cm <sup>2</sup> PTFE = 1 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique) Pt = 0,35 mg/cm <sup>2</sup> (10 %massique) Nafion® = 0.14 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique)	Nafion® 115	Tissu de carbone
			Vulcan XC 72 = 3,5 mg/cm <sup>2</sup> PTFE = 1 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique)
			<b>Pt = 0,1 mg/cm<sup>2</sup></b>
			Nafion® = 0.14 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique)
DMFC	Tissu de carbone Vulcan XC 72 = 3,5 mg/cm <sup>2</sup> PTFE = 1 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique) Pt = 2 mg/cm <sup>2</sup> (10 %massique) PFSI = 1 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique)	Nafion 117	Tissu de carbone
			Vulcan XC 72 = 3,5 mg/cm <sup>2</sup> PTFE = 1 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique)
			<b>Pt ou Pt/Ru= variable</b>
			PFSI = 1 mg/cm <sup>2</sup> (30 %massique)

### 3.6.2 Principe des tests en piles H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (PEMFC) et MeOH/O<sub>2</sub> (DMFC)

Les PEMFC et les DMFC ont été testées respectivement sur un banc de Fuel cell Technologie appartenant au Laboratoire d'Etudes Thermiques (CNRS, UMR 6608, Poitiers) et sur un banc de Globe Tech appartenant au LACCO (Poitiers, France) selon les figures 3-19 et 3-20. Dans les deux cas, un masque de téflon (percé à la dimension des électrodes et de même épaisseur que les électrodes), une plaque bipolaire graphite (en serpentin) et un collecteur de courant en cuivre sont placés de part et d'autre de l'assemblage membrane électrodes. A l'aide d'une clé dynamométrique, la pile est serrée en étoile sur les quatre écrous (couple de serrage : 3,61 N.m pour les DMFC et 8 N.m pour les DMFC). Toutes les conditions de test sont spécifiées dans le tableau 3-4. La courbe de polarisation de la cellule, tension (E) en fonction la densité du courant (I), est enregistrée au moyen d'un potentiostat piloté par un PC permettant d'appliquer une séquence de courant et de sauvegarder les tensions correspondantes.

Tableau 3-4 : Conditions de test des PEMFC et de DMFC.

Electrodes	Paramètres	PEMFC (LET)	DMFC (LACCO)
Anode	Combustible	H <sub>2</sub>	MeOH (2M)
	Température (°C)	75	90
	Pression (bar)	4.5	2
	Température humidificateur (°C)	85	-
Cathode	Comburant	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
	Température (°C)	75	90
	Pression	4.5	3
	Température humidificateur (°C)	85	95

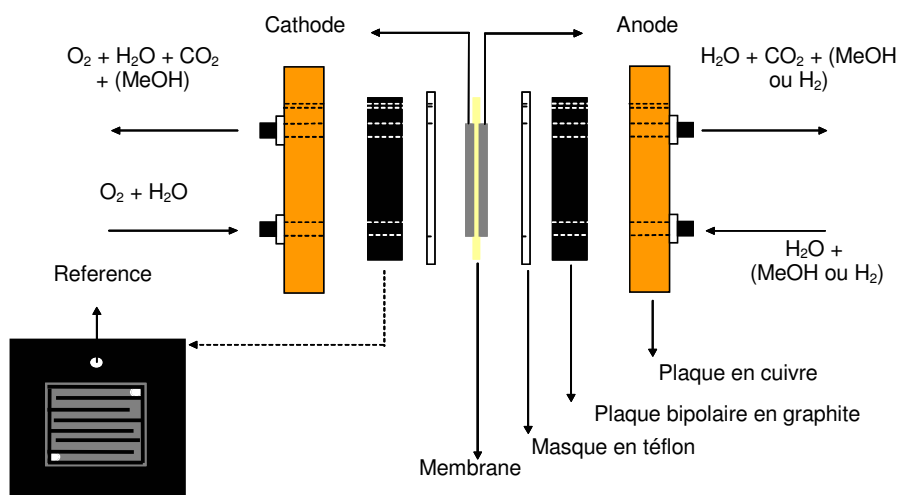


Figure 3-18 : Schéma de la cellule pour les tests en pile.

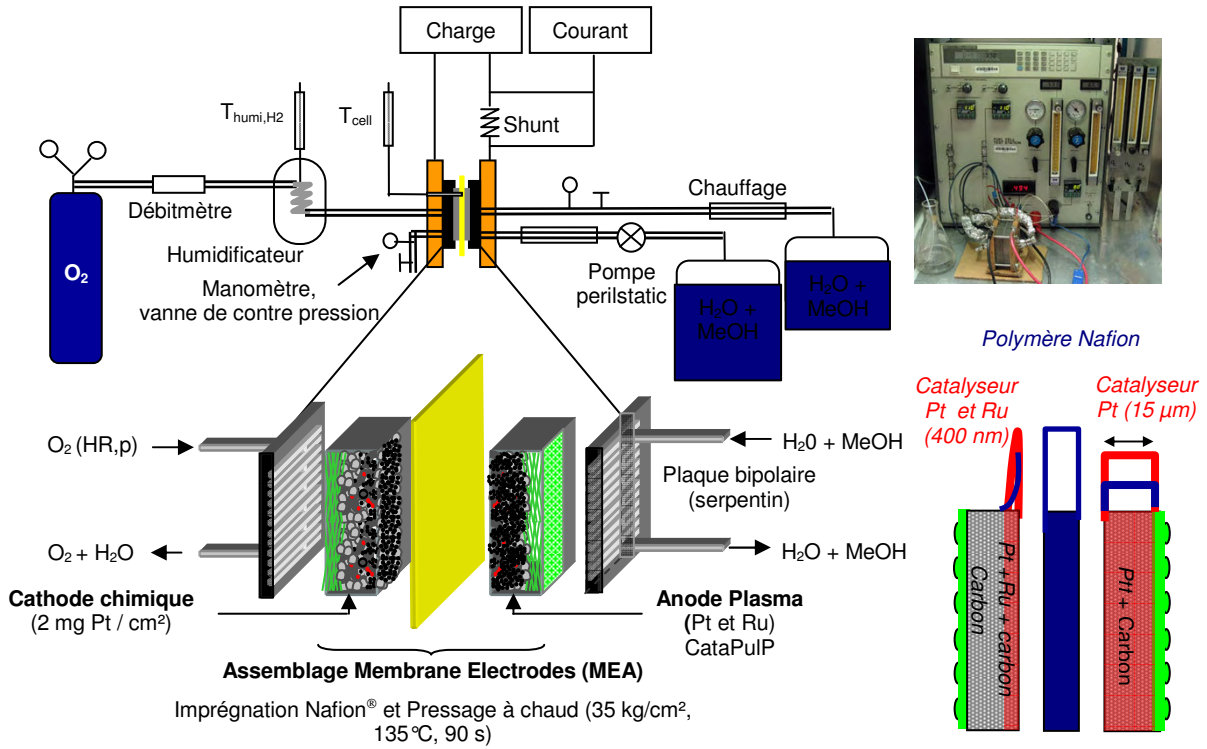


Figure 3-19 : Dispositif complet de test des DMFC au LACCO

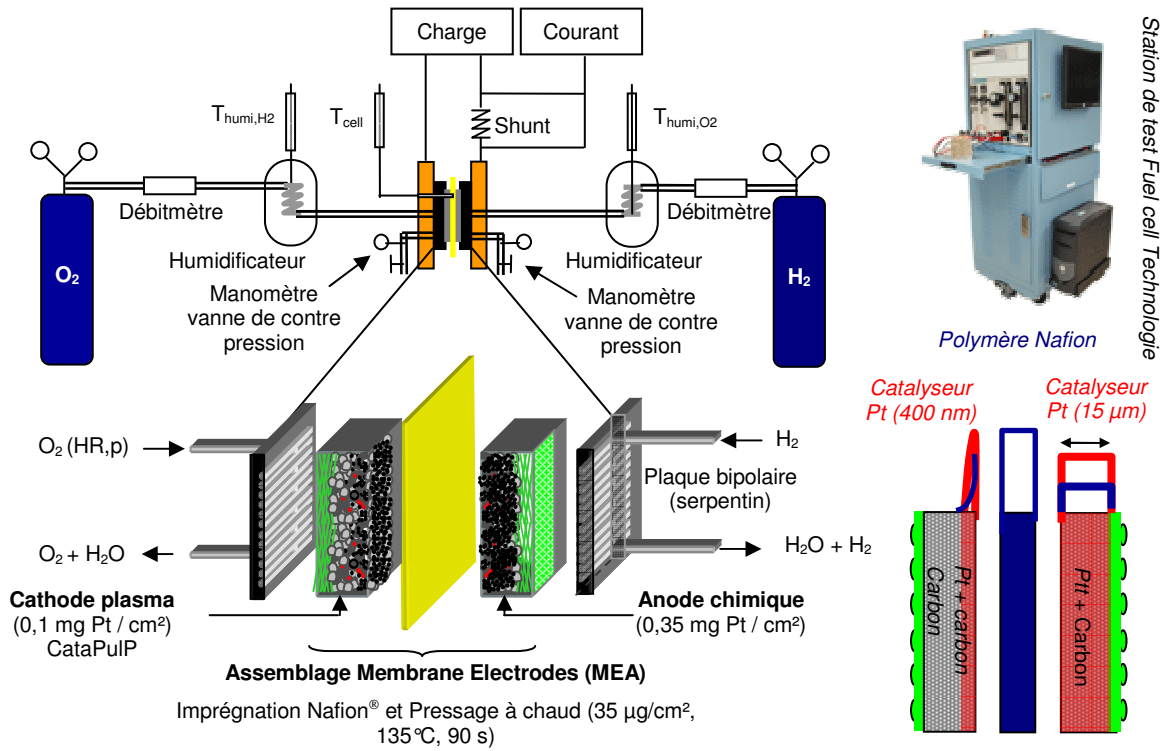


Figure 3-20 : Dispositif complet de test des PEMFC au LET.



### 3.6.3 Performances des anodes et cathodes réalisées par pulvérisation plasma pour PEMFC

Deux électrodes identiques ont tout d'abord été catalysées par pulvérisation plasma et testées en anode et en cathode de PEMFC. Les deux assemblages correspondant (MEA1 et MEA2) de 5 cm<sup>2</sup> sont comparés à un assemblage conventionnel réalisé au LACCO (MEA<sub>LACCO</sub>) par voie chimique sur la figure 3-21. A faible densité de courant, la tension de cellule obtenue avec l'assemblage MEA1 (Δ) composé d'une anode plasma est identique à celle obtenue pour l'assemblage conventionnel (◆). Par contre, les performances de l'assemblage MEA1 chute ensuite à forte densité de courant. Puisque la quantité de catalyseur contenue dans l'anode plasma est inférieure à celle contenue dans l'anode chimique (rapport de 3,5), le platine est plus actif dans l'assemblage MEA1. Imprégner une GDL anodique sur 400 nm par pulvérisation plasma permet donc d'obtenir des performances en pile comparables (du moins à faible densité de courant) à celle obtenues pour un assemblage conventionnel où l'épaisseur de la couche active anodique fortement chargée en platine est d'une dizaine de micromètres. L'origine de la chute de tension apparaissant à plus forte tension est pour le moment inconnue. Elle sera étudiée dans le prochain chapitre consacré à la simulation d'une électrode de pile à combustible.

Par contre, la tension de cellule obtenue avec l'assemblage MEA2 (▲) est cette fois bien plus faible que l'assemblage conventionnel sur toute la gamme de densité de courant. La perte de performance augmente avec la densité de courant : elle est de 10% à 100 mA/cm<sup>2</sup>, de 30% à 500 mA/cm<sup>2</sup> et de 50% à 1000 mA/cm<sup>2</sup>. La puissance délivrée par l'assemblage MEA2 atteint 320 mW/cm<sup>2</sup> à 0,4 V contre 600 mW/cm<sup>2</sup> pour l'assemblage conventionnel, soit un rapport proche de 2 ; alors que la charge en platine présente dans la cathode plasma est 3,5 fois plus faible. Dans ce cas, le platine déposé par pulvérisation plasma est aussi plus actif que celui présent déposé chimiquement.

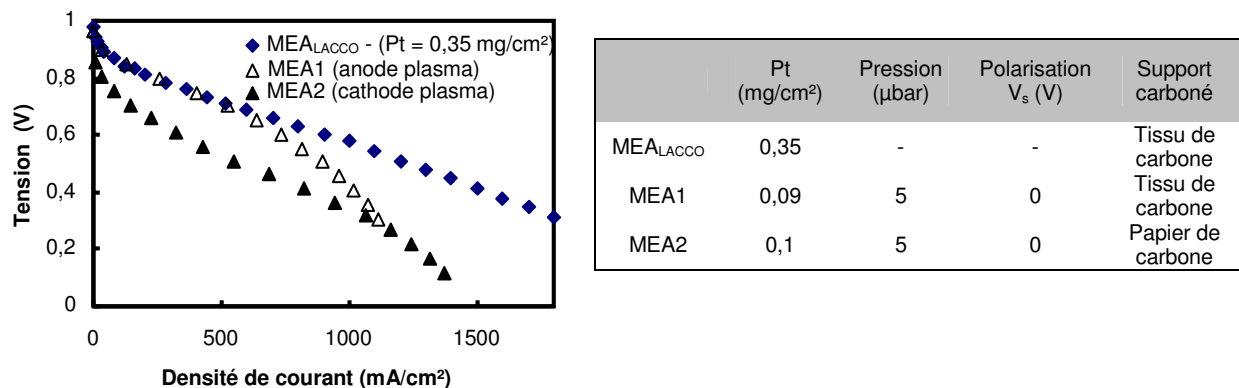


Figure 3-21 : Comparaison des performances électriques de deux assemblages identiques inversés : MEA1 (anode plasma et cathode chimique) et MEA2 (anode chimique et cathode plasma).

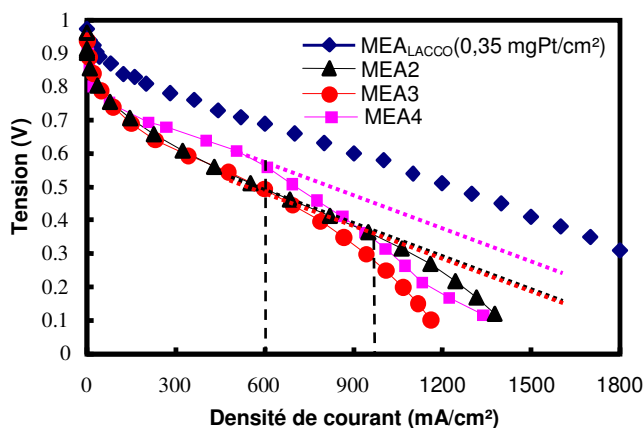
Conditions de tests : pile H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, T<sub>cell</sub> = 70 °C, T<sub>humid</sub> = 70 °C, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 4/4 bars.

### 3.6.4 Influence des paramètres de dépôt sur les performances des cathodes platinées pour PEMFC

Dans cette étude, les cathodes de chaque assemblage ont été imprégnées de platine par le réacteur de pulvérisation CataPulP. La distance entre la cible et la couche de diffusion, ainsi que la puissance plasma sont restés inchangés : respectivement 5 cm et 200 W. Sur la figure 3-22, trois assemblages membrane électrodes (MEA2, MEA3, MEA4) sont comparés électriquement afin de voir l'influence de la pression de dépôt, de la tension de polarisation de la couche de diffusion.

En polarisant la GDL à -40V durant son imprégnation catalytique, les performances électriques de l'assemblage MEA3 correspondant (●) restent identiques à l'assemblage MEA2 (▲) en dessous de 600 mA/cm<sup>2</sup>. Par contre, la tension de cellule (●) chute à plus forte densité de courant. Augmenter la pression d'argon à 20 μbar semble diminuer la résistance de la cellule puisque la tension de la cellule correspondante (■) est supérieure à celle de l'assemblage MEA2 (▲) pour des densités de courant intermédiaires : entre 200 et 600 mA/cm<sup>2</sup>. La conductivité du Nafion® imprégné sur la couche de diffusion platinée est donc meilleure lorsque le dépôt est réalisé à 20 μbar. Ceci provient très certainement de la porosité du film de platine qui augmente avec la pression d'argon et qui permet donc une meilleur imprégnation protonique de l'électrode. A forte densité de courant, la tension de l'assemblage MEA4 chute à partir de 600 mA/cm<sup>2</sup> contre uniquement 1000 mA/cm<sup>2</sup> pour l'assemblage MEA2. Nous étudierons dans le chapitre 4 l'origine de cette observation.

En résumé, modifier la pression d'argon ou la polarisation de la GDL pendant l'imprégnation catalytique ne permet pas d'atteindre les performances d'un assemblage chimique conventionnel possédant une charge catalytique 3,5 fois supérieure, du moins dans la gamme de valeur considérée. Cependant, les performances en pile augmentent avec la pression d'argon à faible densité de courant.



	Pt (mg/cm <sup>2</sup> )	Pression (μbar)	Polarisation V <sub>s</sub> (V)	Support carboné cathodique
MEA2	0,1	5	0	Tissu de carbone
MEA3	0,09	5	-40 V	Tissu de carbone
MEA4	0,1	20	0	Tissu de carbone

Figure 3-22 : Comparaison des performances électriques de 3 assemblages (MEA2, MEA3, MEA4) pour différentes conditions de dépôt du platine. Conditions de tests : pile H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, T<sub>cell</sub> = 70 °C, T<sub>humid</sub> = 70 °C, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 4/4 bars.

### 3.6.5 Performance des couches actives PtRu/C pour DMFC

Dans un premier temps, trois charges de platine ont été déposées sur des couches de diffusion anodiques : 0,04 / 0,08 et 0,17 mg/cm<sup>2</sup>. Ces trois dépôts de platine ont été réalisés dans les mêmes conditions plasma correspondant a une vitesse de dépôt de 7 µg.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>, seul le temps de dépôt a été modifié : 6, 11 et 27 min (voir tableau 3-6).

Tableau 3-5 : Conditions de dépôt pour trois anodes platinées DMFC.

Paramètres de dépôt	Valeurs
Puissance du générateur RF (W)	100
Polarisation de la cible (V)	-300
Pression (µbar)	5
Densité de courant sur la cible de platine (mA.cm <sup>-2</sup> )	~1
Flux d'ions Ar <sup>+</sup> sur la cible Pt (ions.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	~6,25 10 <sup>18</sup>
Distance cible – GDL (cm)	5.5
Temps de dépôt (min)	6, 11 et 27

Après avoir imprégné ces cathodes de la même quantité de Nafion® (0,8 mg/cm<sup>2</sup>), ces trois anodes ont été pressées à chaud avec une cathode chimique (dont la charge en platine est de 2 mg/cm<sup>2</sup>) et une membrane Nafion® 117. La figure 3-23 compare les performances de ces trois assemblages avec un assemblage de référence entièrement préparé par voie chimique où la charge en platine des deux électrodes est de 2 mg.cm<sup>-2</sup>.

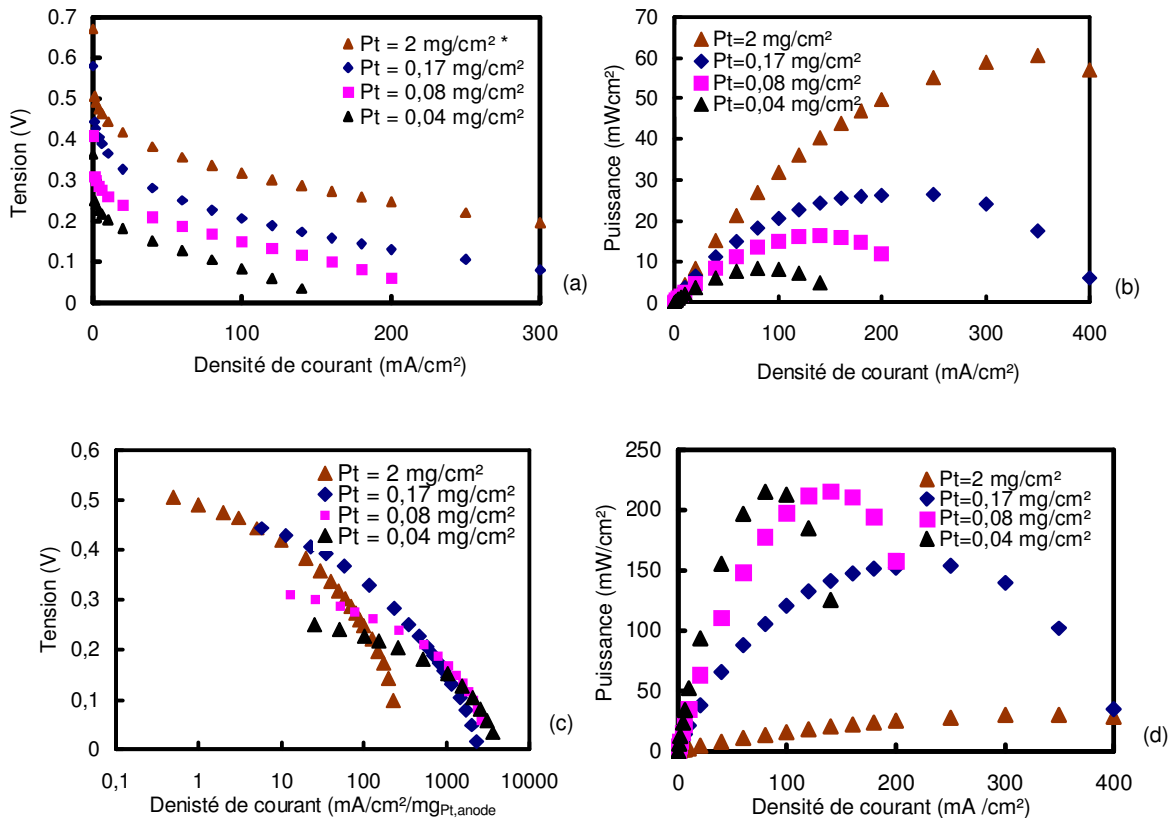


Figure 3-23 : Comparaison des performances de trois assemblages MEA « plasma » (dont la couche catalytique anodique a été déposée par pulvérisation) avec un assemblage chimique de référence (MeOH/O<sub>2</sub>=2/3 bars, 90 °C) : courbe de polarisation E(I) (a), puissance P(I) (b), courbe de polarisation ramenée à la charge en platine (c), puissance ramenée à la charge en platine (d)

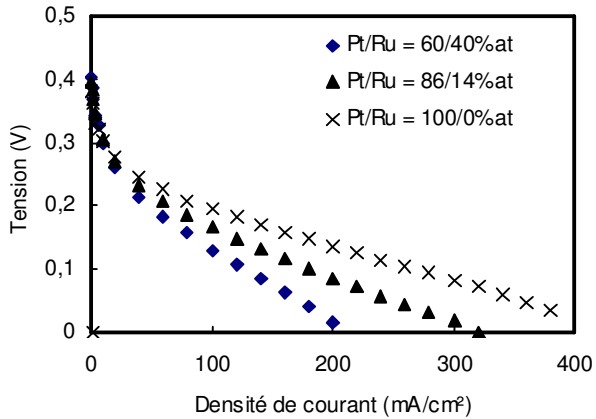
Les anodes possédant une couche active pulvérisée conduisent à des performances électriques plus faibles en terme de densité de courant pour une tension de cellule donnée. Cependant, les charges en platine sont au moins dix fois plus faibles. La tension en circuit ouvert ainsi que la densité de puissance atteinte décroît avec la charge en platine. La résistance de la cellule ne semble pas affectée par l'augmentation de la charge en platine car la pente de la courbe pour des densités de courant intermédiaire ne change pas. Même si la porosité à l'extrême surface de la GDL anodique diminue à cause du film catalytique, aucune chute de tension à forte densité de courant due à l'approvisionnement en combustible n'est visible. La taille des particules de platine déterminée pour l'anode préparée chimiquement et la cathode préparée physiquement sont du même ordre de grandeur : respectivement 2,7 et 2,9-3,0 nm. On peut donc supposer qu'il n'y a pas d'effet de taille des particules sur l'électrooxydation du méthanol. Il semble donc que seule la charge de platine affecte l'activation de la réaction d'électrooxydation du méthanol.

Suivant la charge en platine, la puissance délivrée par ces MEA varie entre 5 et 50 mW/cm<sup>2</sup>, ce qui est bien inférieur à la puissance délivrée par un assemblage entièrement réalisé par voie chimique. Cependant, alors que la charge en platine est plus de dix fois inférieure pour une anode platinée à 0,17 mg/cm<sup>2</sup> par rapport à une anode préparée chimiquement, les performances de la cellule sont moins de deux fois plus faibles. Par exemple, pour une densité de courant de 100 mA/cm<sup>2</sup>, la densité de puissance atteinte est respectivement proche de 25 et 35 mW.cm<sup>-2</sup>. Le pourcentage de platine réellement actif sur la charge totale de platine dans la première électrode est au moins 5 fois plus grand que dans une électrode préparée chimiquement. L'efficacité ou l'utilisation du catalyseur peut être évaluée en divisant la puissance de chaque cellule par la charge en platine à l'anode. Cette mesure indirecte de l'utilisation du platine exprimée en mW.cm<sup>-2</sup>.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> est représentée en fonction de la densité de courant sur la figure 3-23d. Alors qu'avec un catalyseur platine conventionnel, la puissance spécifique est d'environ 30 mW.cm<sup>-2</sup>.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> à 0,1 V, elle atteint 150 et 220 mW.cm<sup>-2</sup>.mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> pour une anode chargée à 0,17 et 0,04 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>. Cependant, cette activité décroît avec la charge de platine pulvérisée. Cette diminution est sans doute due au film de platine présent à la surface de la couche de diffusion anodique qui possède une faible surface spécifique. L'étude de la densité de platine dans la couche de diffusion, correspondant au pic provenant du platine des spectres RBS, en fonction de la charge en platine (c'est-à-dire en augmentant le temps de dépôt pour des conditions plasma identiques) a montré une augmentation de la charge en platine dans la première centaine de nanomètres, voire la formation d'un film se densifiant en surface de la GDL, ainsi qu'une meilleure pénétration du platine dans la GDL. Ce résultat corrobore également le fait que les performances électriques de l'anode augmentent avec la charge en platine alors que les

performances électriques spécifiques exprimées en  $\text{mW.cm}^{-2}.\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  décroissent. En effet, on peut supposer que plus les centres catalytiques sont proches de la membrane, meilleures sont les performances. Cette hypothèse est raisonnable car les sites où les trois phases conducteur électrique (carbone) – catalyseur (platine) – conducteur protonique sont bien plus nombreux à proximité de la membrane que dans la profondeur de la couche de diffusion. D'autre part, la formation d'un film de platine se densifiant à mesure que la charge en platine augmente implique une diminution de la surface active.

Dans toutes les courbes d'assemblage possédant une anode préparée par plasma, de la figure 3-23a, le potentiel chute brusquement à faible densité de courant. Cette diminution est due à l'empoisonnement des sites catalytiques de platine par le monoxyde de carbone. CO se fixe sur la surface du platine et empêche l'oxydation du méthanol avant que le CO ne se soit oxydé, ce qui provoque une apparente surtension et une diminution des performances de l'assemblage. Pour éviter cette surtension, du ruthénium est très souvent ajouté au platine. Son rôle est supposé être une combinaison de deux effets : un mécanisme bifonctionnel [III- 16] dans lequel la surface du ruthénium partiellement oxydée fournit l'espèce oxygénée pour compléter l'oxydation du CO en  $\text{CO}_2$ , un effet ligand [III- 17] ou la présence du ruthénium proche du platine modifie la structure électronique de ce dernier et rend l'énergie de la liaison Pt-CO plus faible.

Dans un premier temps, différentes charges de ruthénium ont donc été déposées par pulvérisation plasma sur des couches de diffusion déjà imprégnée par du platine ( $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$ ). La morphologie Pt/Ru correspondant au dépôt successif de platine puis de ruthénium est appelée « double couche catalytique ». Les assemblages de ces anodes avec une membrane Nafion® 117 et une cathode préparée chimiquement chargée à  $2 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$  ont été testés en DMFC. La figure 3-24 montre les courbes de polarisation obtenues. Le potentiel électrochimique en circuit ouvert n'augmente pas avec l'ajout de ruthénium, contrairement à ce qui était attendu. De plus, la résistance apparente de la cellule déterminée dans la partie linéaire de la courbe augmente avec la charge en ruthénium : de  $0,6 \Omega \text{ cm}^2$  pour l'anode Pt/C,  $0,8 \Omega$  (x) pour l'anode  $[\text{Pt}_{0,86}/\text{Ru}_{0,14}]/\text{C}$  (▲) et  $1,2 \Omega \text{ cm}^2$  pour l'anode  $[\text{Pt}_{0,6}/\text{Ru}_{0,4}]/\text{C}$  (◆). Dans cette gamme de potentiel, ceci peut être dû à la formation d'oxydes de ruthénium de faible conductivité. Cependant, des études récentes menées par Lasch [III- 18] ont montré que la conductivité du  $\text{RuO}_2$  était comparable à celle du Vulcan XC72. En conséquence, on peut supposer que la couche de ruthénium présente entre la couche de platine et la membrane protonique crée une barrière pour le transfert des protons, se traduisant par l'augmentation de la résistance de la cellule. Cette morphologie Ru/Pt ne permet donc pas d'augmenter les performances des piles DMFC.



Catalyseur	Charge (mg/cm <sup>2</sup> )	Pourcentage atomique	Méthode de dépôt
Pt/Ru	0,4/0,13	60/40	Double couche Ru/Pt
Pt/Ru	0,4/0,033	86/14	Double couche Ru/Pt
Pt/Ru	0,4/0	100/0	Double couche Ru/Pt

Figure 3-24 : Comparaison des performances de trois assemblages MEA comprenant un dépôt de Pt puis un dépôt de ruthénium par pulvérisation plasma sur l'anode (MeOH/O<sub>2</sub>=2/3 bars, 90 °C) : courbe de polarisation E(I) et tableau présentant les caractéristiques des couches catalytiques anodiques.

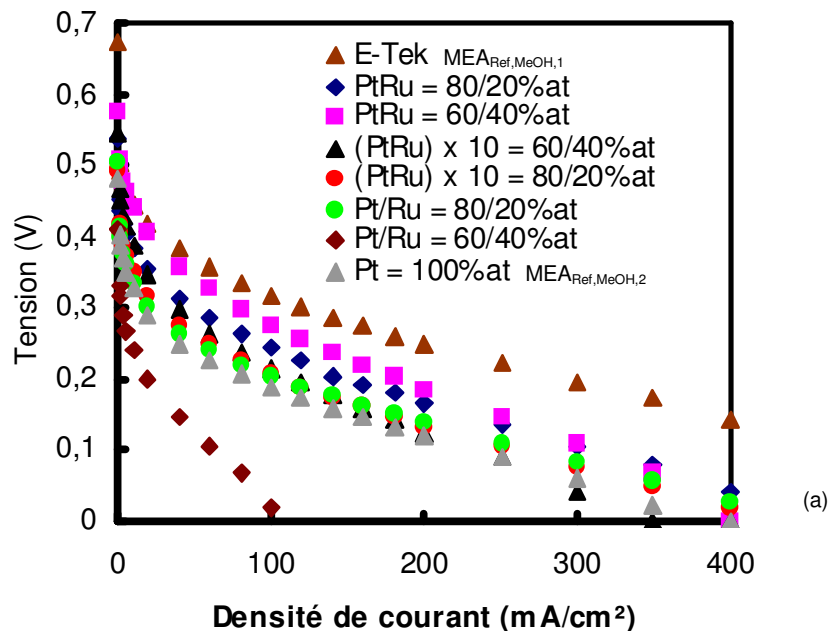
Pour essayer de rendre actif le ruthénium, le ruthénium a ensuite été déposé de deux façons différentes. La première méthode consiste à déposer alternativement une fine couche de platine puis de ruthénium puis de platine de façon à obtenir au total un empilement de dix doubles couches [10x(Pt/Ru)]/C. Pour cela, les deux cibles de pulvérisation placées à 45° de la couche de diffusion ont été polarisées alternativement. La seconde méthode consiste à déposer le platine et le ruthénium en même temps ce qui permet d'obtenir un alliage PtRu/C (voir 3.3.1). Dans cette dernière méthode, les tensions de polarisation de la cible de platine et de ruthénium doivent être ajustées pour faire varier le pourcentage atomique du platine et du ruthénium tout en conservant le même temps de dépôt pour les deux éléments.

La figure 3-25 compare ainsi les performances électriques de plusieurs MEA dont les anodes présentent soit un empilement de dix multicouches platine et ruthénium (Pt/Ru) x 10 (▲, ●), soit une monocouche de l'alliage PtRu (■, ◆), soit une unique double couche Pt/Ru (●, ◆). Cette comparaison est effectuée pour deux concentrations atomiques de ruthénium différentes: 20 % et 40 %. Les différentes courbes de polarisation peuvent aussi être comparées à celles obtenues par deux MEA de référence : l'une dispose d'une anode chargée à 2 mg Pt/cm<sup>2</sup> réalisée par voie chimique (MEA<sub>Ref,MeOH,1</sub>, ▲), l'autre dispose d'une anode chargée à 0,3 mg Pt/cm<sup>2</sup> réalisée par pulvérisation plasma (MEA<sub>Ref,MeOH,2</sub>, ▲),

Les assemblages comprenant dix doubles couches Pt/Ru (▲●) sur l'anode possèdent de meilleures performances que l'assemblage dont l'anode contient uniquement du platine (0,3 mg/cm<sup>2</sup>, ▲), au moins entre 0 et 250 mA. cm<sup>-2</sup>. Le ruthénium est donc cette fois ci actif. L'activité électrochimique envers le méthanol d'un catalyseur riche en ruthénium est meilleure que celle obtenue par un catalyseur pauvre en ruthénium, du moins en dessous de

150 mA.cm<sup>-2</sup>. En effet, comme la résistance apparente de la cellule augmente avec la concentration de ruthénium, le potentiel de l'assemblage composé de l'anode chargée à Pt<sub>0,6</sub>Ru<sub>0,4</sub>/C (▲) devient inférieur au potentiel de l'assemblage composé de l'anode Pt<sub>0,8</sub>Ru<sub>0,2</sub>/C (●) à partir de 150 mA.cm<sup>-2</sup>.

Les assemblages comportant une anode recouverte d'une monocouche PtRu (■,◆) présentent les meilleures performances électriques puisque la chute de potentiel à faible densité de courant est très faible. Cette méthode de dépôt simultané permet donc de rendre très actif le ruthénium. La couche catalytique Pt<sub>0,6</sub>Ru<sub>0,4</sub>/C permet d'avoir les plus faibles surtensions jusqu'à 300 mA.cm<sup>-2</sup>. Comme la résistance augmente toujours avec la charge en ruthénium, le potentiel de l'assemblage composé de l'anode chargée à Pt<sub>0,6</sub>Ru<sub>0,4</sub>/C (■) devient plus faible que celui correspondant à l'anode Pt<sub>0,8</sub>Ru<sub>0,2</sub>/C (◆) à partir de 300 mA.cm<sup>-2</sup>.



Catalyseur	Charge (mg/cm <sup>2</sup> )	Pourcentage atomique	Méthode de dépôt
PtRu	0,30/0,09	60/40	Monocouche PtRu
PtRu	0,26/0,03	80/20	Monocouche PtRu
(Ru/Pt)x10	0,28/0,09	60/40	10 fines doubles couche Ru/Pt (2x10)
(Ru/Pt)x10	0,29/0,04	80/20	10 fines doubles couche Ru/Pt (2x10)
Pt	0,3/0	100/0	Une couche Pt
Pt/Ru	0,28/0,09	60/40	Une double couche Pt/Ru
Pt/Ru	0,29/0,04	80/20	Une double couche Pt/Ru

(b)

Figure 3-25 : Comparaison des performances d'assemblages MEA dont la couche catalytique anodique est réalisée par trois méthodes de pulvérisation (MeOH/O<sub>2</sub>=2/3 bars, 90 °C) : courbe de polarisation E(I) (a) et tableau présentant les caractéristiques des couches catalytiques anodiques (b).

Déposer simultanément le platine et le ruthénium par pulvérisation plasma permet donc d'obtenir les meilleures performances électriques. La figure 3-26 montre les courbes de tension et de puissance d'assemblages composés d'anode  $Pt_{1-x}Ru_x/C$  avec différents rapports de concentration  $x$ . Jusqu'à  $150 \text{ mA/cm}^2$ , la puissance maximale est obtenue pour un pourcentage de ruthénium de 40% ( $\blacklozenge$ ). Par contre, entre  $150$  et  $275 \text{ mA/cm}^2$ , l'assemblage avec 30% de ruthénium ( $\blacktriangle$ ) donne de meilleures performances.

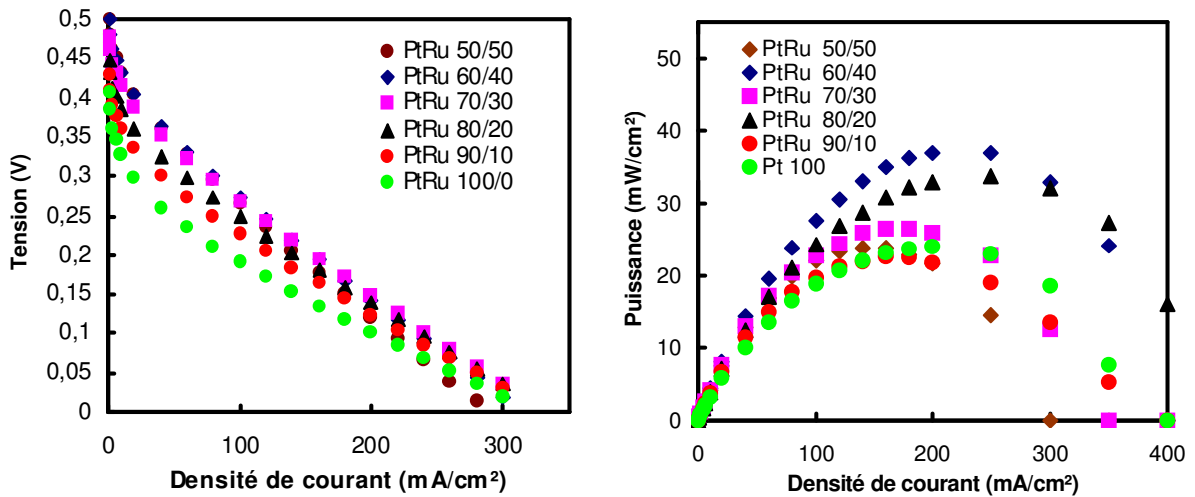
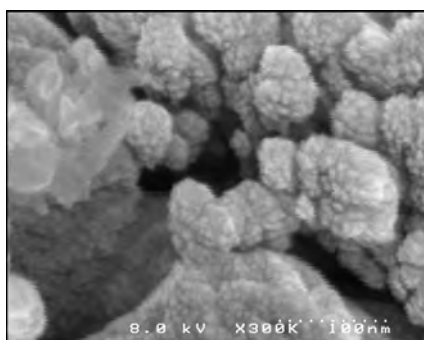


Figure 3-26 : Comparaison des assemblages MEA réalisés avec une monocouche PtRu sur l'anode et différentes concentration de ruthénium (MeOH/O<sub>2</sub>=2/3 bars, 90 °C).

Catalyseur	Charge (mg/cm <sup>2</sup> )	Pourcentage atomique	Méthode de dépôt
PtRu	0,33/0,17	50/50	Monocouche PtRu
PtRu	0,30/0,09	60/40	Monocouche PtRu
PtRu	0,31/0,07	70/30	Monocouche PtRu
PtRu	0,26/0,03	80/20	Monocouche PtRu
PtRu	0,32/0,02	90/10	Monocouche PtRu
PtRu	0,3/0	100/0	Monocouche PtRu



Dans ce troisième chapitre, des couches de diffusion carbonées (GDL) ont été imprégnées de platine dans le réacteur CataPulP par pulvérisation plasma. La morphologie du dépôt a été analysée par microscopie électronique (MEB et MET). Le platine déposé se présente sous la forme de nanoagrégats dont le diamètre moyen est de 2,9 nm si leur croissance a lieu à 5  $\mu$ bar. Pour une pression d'argon supérieure, le diamètre de ces nanoagrégats augmente. Ils s'agglomèrent à mesure que la quantité de platine déposé augmente et une couche de platine se forme à la surface de la GDL. Cette couche est poreuse à 50  $\mu$ bar et dense à 5  $\mu$ bar. Des mesures RBS ont permis de confirmer l'existence de cette couche de platine et de mettre en évidence la pénétration des atomes de platine dans le substrat poreux, conduisant à catalyser la GDL en volume et non plus uniquement en surface. Le transport des atomes de platine dans ce type de substrat s'avère être linéaire et superdiffusif d'après une étude statistique menée sur le profil de densité du platine. Ces GDL platinées ont ensuite été imprégnées de Nafion® et assemblées avec une membrane Nafion® et une électrode conventionnelle (LACCO). Ces électrodes réalisées par plasma ont été testées en PEMFC ( $H_2/O_2$ ) et en anode de DMFC ( $MeOH/O_2$ ). Positionnée en anode de PEMFC, l'électrode plasma permet d'obtenir des performances identiques à un assemblage conventionnel (3,5 fois plus chargée en platine) à faible densité de courant. Bien que les performances électriques d'un assemblage contenant une cathode de PEMFC catalysée par plasma soit inférieure à un assemblage conventionnel (350 mW/cm<sup>2</sup> contre 600 mW/cm<sup>2</sup> à 4 bars et 75 °C), le platine y est bien plus actif. Dans les deux cas (anode et cathode), les performances de l'assemblage chutent fortement à forte densité de courant. L'origine de cette chute de tension sera étudiée au chapitre suivant dédié à la simulation du fonctionnement d'une couche active de pile à combustible. Des électrodes PtRu/C ont également été réalisées pour DMFC par pulvérisation plasma. Parmi les différentes méthodes de dépôt employées, la pulvérisation simultanée Pt et Ru conduisant à la formation d'un alliage donne les meilleurs résultats en pile (38 mW/cm<sup>2</sup> pour 90 °C et  $MeOH/O_2=2/3$  bars).



*Nano-choux fleur obtenue par pulvérisation plasma*

## 4 Modélisation de la couche active cathodique d'une PEMFC

Dans un premier temps, un assemblage membrane électrode a été modélisé sous Femlab® afin de comprendre l'influence des propriétés physicochimiques des deux électrodes et de la membrane sur les performances électriques de la pile. Puisque la couche active cathodique est le principal élément limitant les performances de la pile, sa modélisation a été étudiée plus particulièrement. Avant de présenter ce modèle, la courbe de polarisation d'un assemblage réalisé sur CataPulP sera discutée afin d'introduire la notion de surtension.

### 4.1 Performances électrochimiques d'une pile

Une pile est caractérisée par sa courbe de polarisation qui représente la tension  $E$  [V] à ses bornes en fonction de la densité de courant  $I$  [mA/cm<sup>2</sup>] la traversant. La figure 4-1 montre les courbes expérimentales obtenues pour MEA<sub>LACCO</sub> et MEA2 (voir section 3.6) dont la couche active cathodique ont été réalisées respectivement par voie chimique (méthode colloïdale) et par pulvérisation plasma dans l'enceinte CataPulP. L'assemblage MEA2 (■) est présent sur la figure (a), tandis que la figure (b) compare l'assemblage MEA<sub>LACCO</sub> (◆) et un assemblage commercial MEA<sub>EOTEK</sub>, dit de référence (■), testé par la société ETEK. Les courbes de polarisation MEA<sub>LACCO</sub> et MEA2 décroissent rapidement à très faible densité de courant (région (1)), puis la décroissance devient quasiment linéaire à forte densité de courant (région (2)). La courbe de référence de l'assemblage commerciale MEA<sub>EOTEK</sub> a la même évolution jusqu'à 1200 mA/cm<sup>2</sup>. Au-delà, sa tension chute brutalement (région (3)).

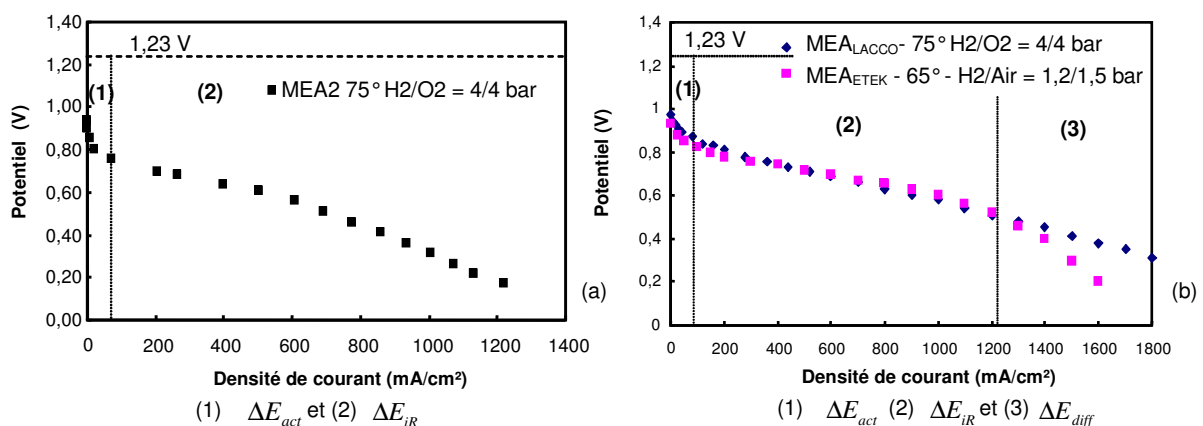


Figure 4-1 : Courbe de polarisation expérimentale de l'assemblage MEA2 (a), MEA1 (b) et d'un assemblage commerciale testé par la société ETEK (b).

La tension délivrée par une cellule peut s'écrire sous la forme:

$$E = E_{eq} - \Delta E_{act} - \Delta E_{iR} - \Delta E_{diff} \quad [4-1]$$

$E_{eq}$  représente le potentiel d'équilibre en circuit ouvert. Les surtensions  $\Delta E$  représentent les pertes de tensions apparaissant lorsque la pile est polarisée :

- $\Delta E_{act}$  dépend des vitesses de réaction électrochimique. Cette surtension implique une chute rapide du potentiel à faible densité de courant,
- $\Delta E_{iR}$  est dû à la résistance globale de la pile (principalement de la membrane). La courbe de polarisation possède donc une zone quasiment linéaire pour des densités de courant intermédiaires.
- $\Delta E_{diff}$  résulte du problème d'approvisionnement de la zone active en combustible à haute densité de courant. Cette chute de tension n'est pas visible sur les assemblages MEA<sub>LACCO</sub> et MEA2 car les pressions d'hydrogène et d'oxygène sont bien supérieures à celles utilisées pour le test de l'assemblage de référence MEA<sub>EOTEK</sub> ( $H_2/O_2 = 4/4$  bars contre 1,2/1,5 bars). L'oxygène est par ailleurs pur et non dilué dans de l'azote pour MEA1 et ME2, ce qui n'est pas le cas pour l'assemblage de référence EOTEK.

Ces 3 surtensions apparaissent principalement dans les couches catalytiques des électrodes caractérisées par leur surface active, leur résistivité et leur porosité. La membrane caractérisée par son épaisseur et sa conductivité contribue également à la chute de tension résistive. Les couches de diffusion sont responsables d'une très légère chute ohmique car leur conductivité est bien supérieure à celle de la membrane. L'approvisionnement en combustible dépend également de la porosité de la couche de diffusion.

#### 4.1.1 Définition du potentiel d'équilibre $E_{eq}$

La réaction globale d'une PEMFC est décrite par l'équation :



où  $k_1$  est la constante de réaction de la formation de l'eau et  $k_2$  la constante de réaction inverse. Si on suppose que l'on est à l'équilibre local,  $k_1$  est donné par l'expression :

$$k_1 = \frac{p(H_2)p(O_2)^{1/2}}{p(H_2O)} \quad [4-3]$$

où  $p(H_2O)$ ,  $p(H_2)$  et  $p(O_2)$  sont les concentrations respectives des molécules d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. Pour un système électrochimique tel qu'un assemblage membrane-électrode, l'équation de Nernst permet d'obtenir le potentiel de la cellule en fonction du potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  ou bien de l'énergie libre  $G_0$  de la réaction.

$$E(T) = E_{eq} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{\Delta G_0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \quad [4-4]$$

$n$  correspond au nombre d'espèces chargées (ions ou électrons) mises en jeu dans cette réaction,  $F$  la constante de Faraday. L'enthalpie libre de la réaction est de -237 ou -229kJ/mol

selon que l'eau formée soit gazeuse ou liquide. Ceci correspond à des tensions théoriques  $E_{eq}$  de 1,23 et 1,18 V. Cette tension dépend aussi de la température et de la pression des deux gaz :

$$E_{eq} = 1,23(1,18) - 910^{-4}(T - 289) + \frac{RT}{2nF} \log(P_{H_2}^2 P_{O_2}) \quad [4-5]$$

#### 4.1.2 Surtension d'activation $\Delta E_{act}$

La surtension  $\Delta E_{act}$  provient de la barrière d'activation de la réaction considérée qui doit être traversée afin que la réaction électrochimique puisse se produire. Pour donner une expression de ce potentiel d'activation, considérons l'équation de réduction à la cathode :



La vitesse de réaction globale est la somme des deux vitesses de réaction.

$$v_{net} = v_R + v_O = k_1[O] + k_2[R] \quad [4-7]$$

La densité de courant est donnée par :

$$I = nFv_{net} = nF(v_A + v_C) = nF(k_1[O] - k_2[R]) \quad [4-8]$$

où les constantes de réaction  $k_1$  et  $k_2$  sont données par la loi d'Arrhenius :

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{\Delta G_c^*}{RT}} \quad \text{et} \quad k_2 = A_2 e^{-\frac{\Delta G_a^*}{RT}} \quad [4-9]$$

La Figure 4-2 représente la barrière de potentiel entre l'oxydant (aux énergie  $E_{eq}$  et  $E$ ) et le réducteur. La relation de Butler – Volmer [4-10] est directement déduite de ce schéma :

$$I = nFk_0 \left( [O] e^{-\frac{\alpha nF(E-E_0)}{RT}} - [R] e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}} \right) = nFk_0 \left( [O] e^{\frac{\alpha nF\Delta E_{act}}{RT}} - [R] e^{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E_{act}}{RT}} \right)$$

$\alpha$  est appelé coefficient de transfert et reflète la symétrie de la barrière de potentiel.

Dans le cas des piles à combustible basse température, la seconde exponentielle est négligeable devant la première du fait de l'importante surtension d'activation. Il vient :

$$\Delta E_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln(I/I_0) = b \log(I/I_0) \quad [4-11]$$

Si on néglige les surtensions ohmiques et de diffusion, l'équation [4-11] correspond à l'équation empirique de Tafel (1905) :

$$E = E_{eq} - \Delta E_{act} = E_{eq} + b \ln(I_0) - b \ln(I) = E_0 - b \ln(I) \quad [4-12]$$

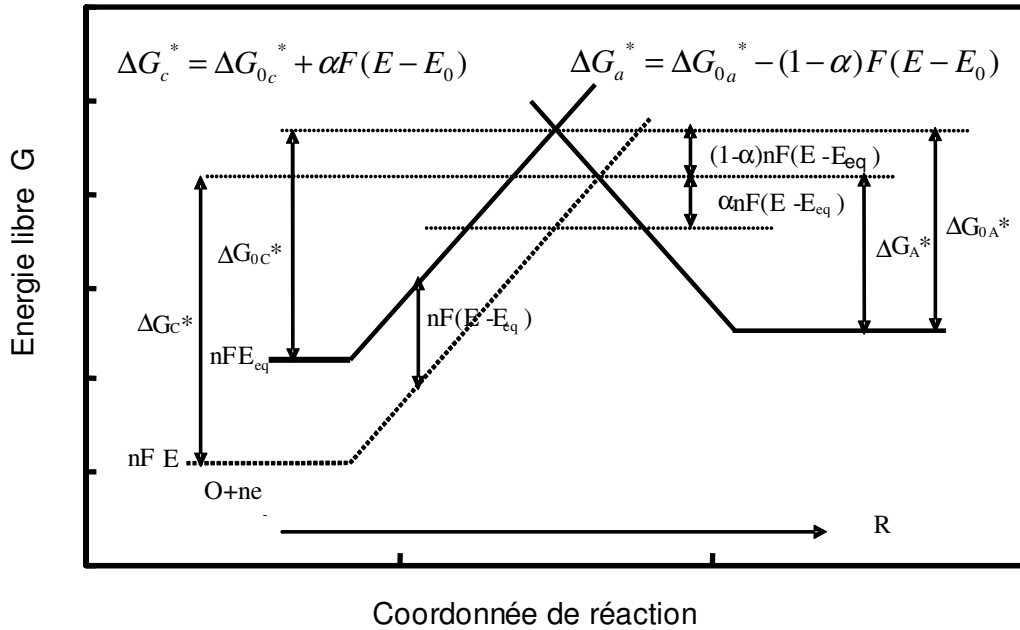


Figure 4-2 : Schéma théorique de transition d'état.

#### 4.1.3 Surtension résistive $\Delta E_{iR}$

La surtension Ohmique  $\Delta E_{iR}$  provient de la conductivité du polymère protonique (membrane et électrodes), de la conductivité électronique des électrodes, mais également des collecteurs de courant et de la connectique du système. Les pertes ohmiques sont donc directement proportionnelles à la résistance globale de l'assemblage :

$$\Delta E_{iR} = IR \quad [4-13]$$

En pratique, la chute ohmique est principalement due à la conductivité du polymère, à l'épaisseur de la membrane, à la quantité et la structure du polymère protonique dans les électrodes. La conductivité protonique et donc la chute ohmique dépend des conditions expérimentales : taux d'humidification, température et point de fonctionnement ( $E, I$ ).

#### 4.1.4 Surtension due à la diffusion des gaz $\Delta E_{diff}$

La surtension liée au transport des réactifs  $\Delta E_{diff}$  augmente brutalement lorsque la pile fonctionne à très forte densité de courant. En effet, pour une densité de courant donnée, la porosité des électrodes ne permet plus d'apporter les réactifs nécessaires, sans compter que l'eau produite occupe également les pores des électrodes et a de plus en plus de mal à être évacuer. Kim et ses collaborateurs estime que :

$$\Delta E_{diff} = m e^{nl} \quad [4-14]$$

où  $m$  et  $n$  sont des coefficients décrivant les concentrations en réactifs et produits.

En conséquence, la tension de cellule  $E$  peut être ajustée par l'équation :

$$E = E_{eq} - b \log(I) - RI - me^{nl} \quad [4-15]$$

où  $E_0$  est la tension en circuit ouvert,  $b$  la pente de Tafel,  $I$  la densité de courant,  $R$  la résistance électrique totale,  $m$  et  $n$  des coefficients sans dimension décrivant les concentrations en réactifs et produits.

La courbe de polarisation des trois assemblages  $H_2/O_2$  de la figure 4-1 (MEA<sub>LACCO</sub>, MEA2 et MEA<sub>ETEK</sub>) a été ajustée par la fonction analytique [4-15] sur la figure 4-3. Les paramètres  $E_{eq}$ ,  $b$ ,  $R$ ,  $m$  et  $n$  des trois courbes de polarisation analytiques (+) sont donnés dans la légende des trois graphiques. Les courbes des assemblages MEA<sub>LACCO</sub>(b) et MEA<sub>ETEK</sub>(c) sont parfaitement ajustées par l'équation [4-15]. Le terme  $\eta_{diff}$  de la figure (b) est nul car assemblage MEA<sub>LACCO</sub> a été testé avec de l'oxygène pur à la cathode à haute pression. Pour ces deux assemblages (MEA<sub>ETEK</sub> et MEA<sub>LACCO</sub>), le paramètre  $R$  est respectivement de 0,29 et 0,15  $\Omega$  ce qui est 2,3 et 2,9 fois supérieure à la résistance des membranes utilisées (respectivement NE-115 et NE-112, en prenant  $\sigma = 0,1$  S/cm). Par contre, l'équation [4-15] ne permet pas de représenter correctement les tests effectués sur l'assemblage MEA2 pour lequel une fine couche active cathodique a été déposée par pulvérisation. La chute de tension se produisant au delà de 600 mA/cm<sup>2</sup> ne peut être ajustée par le terme  $\Delta E_{diff}$  tel qu'il est décrit dans l'équation [4-14].

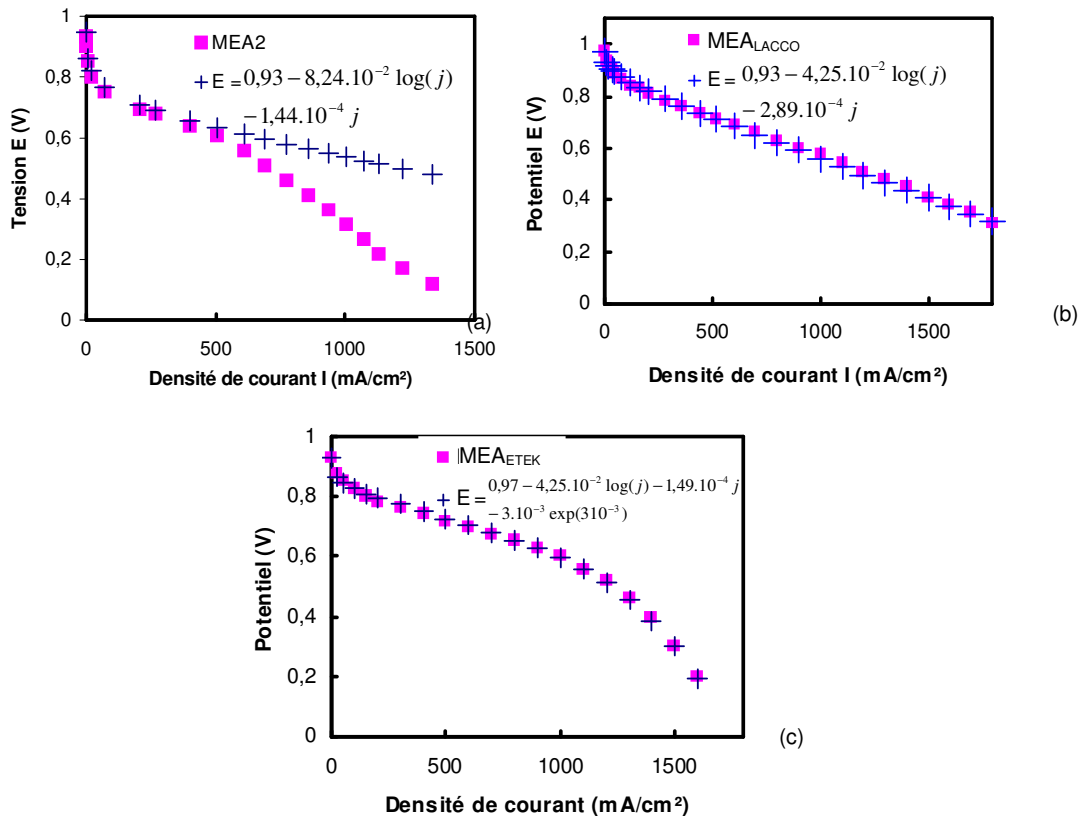


Figure 4-3 : Ajustement des courbes de polarisation des trois assemblages MEA2, MEA<sub>LACCO</sub> et MEA<sub>ETEK</sub> par l'équation [4-15].

Cette étude analytique des courbes de polarisation ne permet pas de comprendre directement l'influence de la morphologie de l'assemblage sur les performances électriques. Un modèle basé sur la structure microscopique de l'assemblage a donc été étudié et adapté à une couche active cathodique réalisée par pulvérisation plasma.

## 4.2 Modélisation multiphysique d'un assemblage MEA

Un assemblage membrane-électrode a été modélisé sous Femlab® en considérant pour l'instant deux couches relativement fines et homogènes. Cette dernière hypothèse est valable pour une préparation chimique où l'encre contenant le carbone catalysé est peinte sur une couche de diffusion. En revanche, lorsque le platine est déposé directement sur la couche de diffusion par pulvérisation, la couche catalytique correspondante est extrêmement fine et inhomogène à cause de la diffusion des atomes de platine sur une centaine de nanomètres. Le section modélisée comporte uniquement trois domaines : une couche de diffusion anodique, une membrane protonique et une couche de diffusion cathodique. Le modèle développé s'inspire fortement du modèle préexistant dans le module électrochimie de Femlab® [IV-1].

Chaque couche de diffusion poreuse est en contact avec un distributeur de gaz (typiquement un canal de la plaque bipolaire), un collecteur de courant et un canal de sortie pour les produits de la réaction ou pour les réactifs sont consommés. Les gaz d'entrée sont de l'hydrogène humidifié à l'anode et de l'oxygène pur humidifié à la cathode. Ces gaz, considérés idéaux, sont transportés par diffusion et convection à travers les deux couches de diffusion supposées homogènes (porosité, conductivité électronique, viscosité et perméabilité uniforme). Les électrons sont transportés dans les couches de diffusion par conduction. Les couches actives sont modélisées par des agglomérats sphériques. Puisqu'elles sont pour l'instant supposées uniformes et infiniment fines, elles ne sont pas représentées en tant que telles. Elles agissent uniquement en tant que terme source pour les équations de conduction, diffusion et convection.

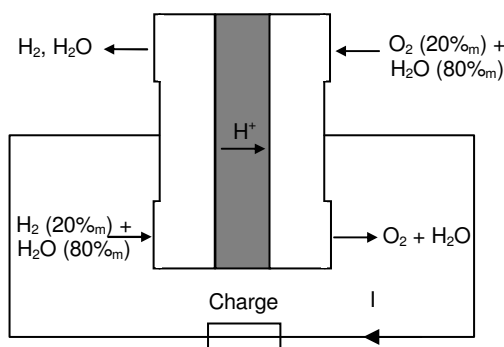


Tableau 4-1 : schéma de l'assemblage testé sous Femlab®.

#### 4.2.1 Modélisation d'une couche active

Malgré les progrès considérables réalisés durant la dernière décennie sur les performances des PEMFC (et DMFC), d'importantes améliorations peuvent encore être réalisées afin de diminuer la surtension globale de la pile. Les limitations actuelles concernent notamment la cinétique de réduction de l'oxygène, les problèmes de transport des réactifs et l'utilisation du platine à la cathode. Afin d'améliorer l'utilisation du platine et d'optimiser la préparation de la couche active, il est important de bien comprendre la relation entre les caractéristiques structurales de la couche active et ses performances électriques. Plusieurs modèles macroscopiques permettent de simuler le fonctionnement d'une telle couche. La différence entre chacun d'entre eux réside dans la manière de décrire la répartition spatiale entre le conducteur protonique, le support électronique et les pores dans la couche. Les trois principales approches mathématiques sont :

- Le modèle homogène qui décrit la couche catalytique comme une couche uniformément constituée de pores, de conducteurs protoniques et électroniques (figure 4-4a). Il a été développé par Bernardi et Verbrugge en 1992 [IV-2] et repris par Springer [IV-3].
- Le modèle de film qui suppose un support électrique poreux catalytique recouvert d'un film mince de conducteur protonique (figure 4-4b). Srinivasan et ses collaborateurs ont été les premiers à modéliser une couche active par un tel modèle en 1967 [IV-4].
- Le modèle d'agglomérats dans lequel la couche catalytique est décrite comme une multitude de petits domaines homogènes séparés par des pores (figure 4-4c). Srinivasan en 1998 [IV-5] a notamment utilisé ce modèle.

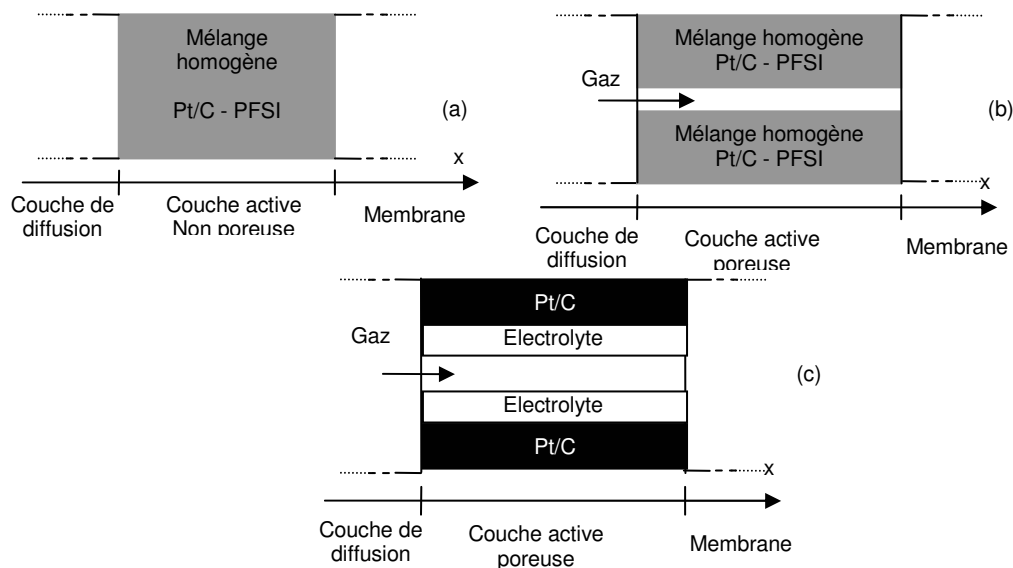


Figure 4-4 : Structure de la couche active liée au modèle homogène (a), d'agglomérats (b) et de film mince (c).



A partir de ces trois modèles, des améliorations ont été réalisées ces dix dernières années. Par exemple, Bultel et ses collaborateurs ([IV-6]-[IV-7]) ont développé un modèle de film modifié et un modèle d'agglomérat modifié qui prennent en compte l'effet des nanoparticules de catalyseur sur la diffusion de l'oxygène. Les structures associées sont schématisées sur la figure 4-5.

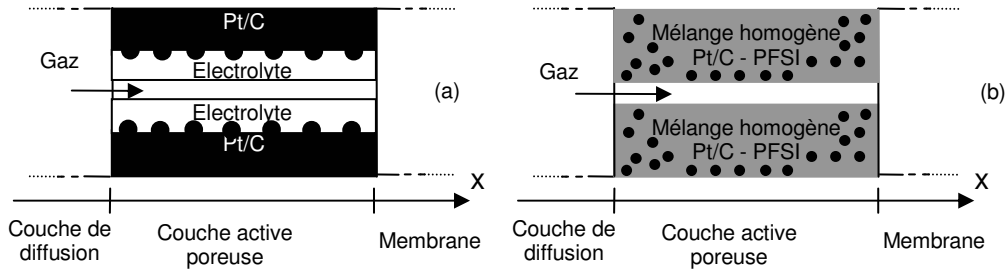


Figure 4-5 : Structure de la couche active associée aux modèles de film mince.

De nouveaux modèles d'agglomérats ont également été récemment développés pour lesquels les sous domaines homogènes sont sphériques. Ces agglomérats sphériques [IV- 8] constitués d'un mélange homogène (Pt/C – Electrolyte – PTFE) peuvent être recouverts d'une couche électrolytique [IV- 9]. Un schéma de ces deux agglomérats est donné sur la figure 4-6. Le modèle d'agglomérat sphérique noyé dans l'électrolyte est le plus utilisé dans la littérature ([IV- 10]-[IV- 14])

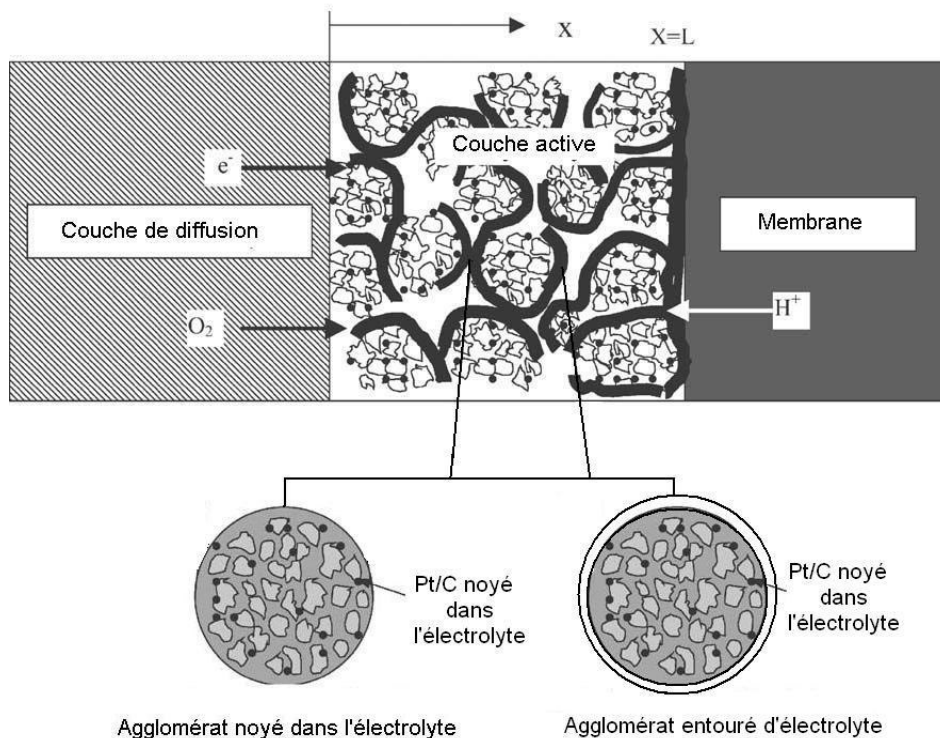


Figure 4-6 : Structure de la couche active associée aux modèles d'agglomérats sphériques.

### 4.2.2 Conduction électronique et protonique à travers l'assemblage

Les distributions de potentiel à travers les couches de diffusion et la membrane sont définies par la loi d'Ohm généralisée sans terme source :

$$\begin{aligned}\nabla(\sigma_s^{eff} \nabla \Psi_s) &= 0 \text{ dans la couche de diffusion anodique} \\ \nabla(\sigma_m^{eff} \nabla \Psi_m) &= 0 \text{ dans la membrane} \\ \nabla(\sigma_s^{eff} \nabla \Psi_s) &= 0 \text{ dans la couche de diffusion cathodique}\end{aligned}\quad [4-16]$$

Comme les couches actives sont supposées homogènes et extrêmement fines, elles n'interviennent pas dans le terme source mais en tant que conditions aux limites. Ainsi, aux interfaces membrane - couche de diffusion, le courant est de la forme :

$$\begin{aligned}I_{tot,a}(x) &= -L_{act} \rho_a I_{a,anode} \\ I_{tot,c}(x) &= L_{act} \rho_a I_{a,cathode}\end{aligned}\quad [4-17]$$

Toutes les autres surfaces sont isolées à part celles reliées aux collecteurs de courant : celle à l'anode est à 0 V, tandis que celle à la cathode est à la tension de la cellule E (V).

### 4.2.3 Diffusion et convection à travers les couches de diffusion

Le flux de gaz dans les couches de diffusion est modélisé par la loi de Darcy dans un support poreux

$$\nabla\left(c^{agg} \frac{k_p}{\eta} \nabla p\right) = 0 \text{ dans les deux couches de diffusion}\quad [4-18]$$

$k_p$  désigne la perméabilité ( $m^2$ ) de l'électrode vis-à-vis de l'air,  $\eta$  représente la viscosité du gaz ( $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ ) et  $p$  la pression (Pa). On suppose que  $k_p$  et de  $\eta$  ne dépendent pas du gaz.

Par ailleurs, la conservation de la masse implique :

$$\begin{aligned}\nabla(c_{O_2}^{agg} y_{O_2} u - c_{O_2}^{agg} D_{O_2}^{eff} \nabla u) &= 0 \text{ dans la couche de diffusion anodique} \\ \nabla(c_{H_2}^{agg} y_{H_2} u - c_{H_2}^{agg} D_{H_2}^{eff} \nabla u) &= 0 \text{ dans la couche de diffusion cathodique}\end{aligned}\quad [4-19]$$

où  $y_{O_2}$  et  $y_{H_2}$  sont les fractions molaires de l'oxygène et de l'hydrogène à la cathode et à l'anode. Dans le cas présent, on ne considère pas le transport de l'eau.

Le transfert de masse aux interfaces membrane - couche de diffusion est égale au transfert de charge associé à la réaction électrochimique considérée. Ainsi, pour des courants  $I_{tot,a}$  et  $I_{tot,c}$  générés dans les couches actives, les transferts massiques seront :

$$- \frac{I_{tot,a}}{2F} M_{H_2} \text{ à l'interface couche de diffusion anodique / membrane}$$

- $\frac{I_{tot,c}}{4F} M_{O_2} - \frac{I_{tot,c}}{2F} M_{H_2O}$  à l'interface couche de diffusion anodique / membrane, le second terme correspond au flux associé à l'eau produite.

On peut également tenir compte du transport des molécules d'eau accompagnant les protons de l'anode vers la cathode (appelé cross-over). On appelle coefficient d'entraînement (drag en anglais) le nombre de molécules d'eau accompagnant chaque traversée d'un proton dans la membrane.

- $-\frac{I_{tot,a}}{2F} M_{H_2} - drag \frac{I_{tot,a}}{F} M_{H_2O}$  à l'interface couche de diffusion anodique / membrane
- $\frac{I_{tot,c}}{4F} M_{O_2} - \frac{I_{tot,c}}{2F} M_{H_2O} - drag \frac{I_{tot,c}}{F} M_{H_2O}$  à l'interface couche de diffusion anodique / membrane, le second terme correspond au flux associé à l'eau.

#### 4.2.4 Comparaison des courbes de polarisation modélisées sous Femlab® à celles expérimentales

L'assemblage MEA<sub>LACCO</sub> qui a été entièrement réalisé par voie chimique a été comparé aux résultats du modèle résolu sous Femlab®. Tous les paramètres de la simulation sont contenus dans les deux tableaux suivants. La plupart des paramètres physiques ont été trouvés dans des travaux reconnus comme références dans le domaine de la modélisation de PEMFC, tels ceux de Broka, Marr & Li, Parthasarathy, Bernardi et Verbrugge et Eikerling (voir tableau 4-2 et 4-3). Les propriétés structurelles proviennent d'observations MEB et de données commerciales. Ainsi, la surface spécifique du platine des électrodes ETEK de l'assemblage MEA<sub>LACCO</sub> qui contiennent environ 4 mg C/cm<sup>2</sup> catalysé à près de 10% répartis sur 15 µm est de 3 10<sup>7</sup> m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, valeur comparable à celles utilisées dans la littérature. La porosité des couches de diffusion a été estimée à 20% pour une épaisseur mesurée de 150/200 µm (voir figure 4-7) et une charge en PTFE de 30%. On ne tient pas compte de la porosité du backing qui est bien plus élevée. La conductivité du polymère égale à 7 S/m est semblable à ce qui est rencontré dans la littérature.

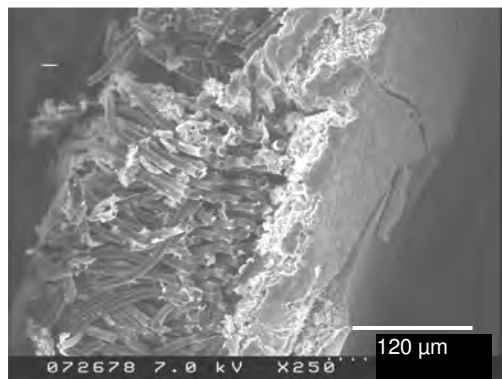


Figure 4-7 : Vue de profil de la couche de diffusion ETEK (MEB).

Tableau 4-2 : Paramètres fixes utilisés dans le modèle d'un assemblage MEA

Nom	Significations physiques	Valeurs	Sources
T	Température (K)	353	Conditions expérimentales
$i_{0,a}^{ref}$	Densité de courant de référence à l'anode ( $A.m^{-2}$ )	$6,0 \cdot 10^4$	Siegel [IV- 15]
$i_{0,c}^{ref}$	Densité de courant de référence à la cathode ( $A.m^{-2}$ ) – 1 V	6,1	Parthasarathy [IV- 16]
$\alpha_a$	Coefficient de transfert pour l'oxydation de $H_2$	0,5	Marr Li [IV- 17]
$\alpha_c$	Coefficient de transfert pour l'oxydation de $O_2$	1	Marr Li [IV- 17]
$\sigma_s$	Conductivité électronique ( $S.m^{-1}$ )	$7,24 \cdot 10^4$	Marr Li [IV- 17]
$\epsilon_a$	Fraction de polymère dans les agglomérats	0,2	Broka [IV- 18]
$R_{agg}$	Rayon de l'agglomérat	10-6	MEB
$k_p$	Perméabilité des gaz ( $m^2$ )	$210^{-13}$	
$\nu$	Viscosité des gaz ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ )	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Femlab® [IV- 1]
$L_{gdl}$	Epaisseur de la couche de diffusion (m)	100	MEB & ETEK
$L_{mem}$	Epaisseur de la membrane (m)	127	Dupont de Nemours (NE-115)
$w_{H_2,in}$	Fraction massique de l'hydrogène en entrée	0,2	Estimation
$w_{O_2,in}$	Fraction massique de l'oxygène en entrée	0,2	Oxygène pur, estimation
$H_{H_2}$	Cste d'Henry pour la dissolution de $H_2$ dans $H_2O$ ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ )		Bernardi et Verbrugge [IV-2]
$H_{O_2}$	Cste d'Henry pour la dissolution de $O_2$ dans $H_2O$ ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ )	$3,2 \cdot 10^4$	Femlab® [IV- 1]
$D_{H_2,g}$	Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans un gaz ( $m^2.s^{-1}$ )	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Bird (Femlab®) [IV- 1]
$D_{O_2,g}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau ( $m^2.s^{-1}$ )	$0,33 \cdot 10^{-4}$	Bird (Femlab®) [IV- 1]
$D_{H_2,m}$	Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la membrane ( $m^2.s^{-1}$ )	$D_{O_2,m}$	
$D_{O_2,m}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans la membrane ( $m^2.s^{-1}$ )	$8 \cdot 10^{-10}$	Parthasarathy à 75°C [ ?]
drag	Coefficient Electro-osmotic	1	Futerko [IV- 19]

Tableau 4-3 : Paramètres variables utilisés dans le modèle de l'assemblage MEA<sub>LACCO</sub>

Nom	Significations physiques	Valeur	Sources
p	Pression (bar)	4	Conditions expérimentales
$\sigma_m$	Conductivité protonique ( $S.m^{-1}$ )	7	Eikerling [IV-11,12]
$S_a$	Surface spécifique du catalyseur ( $m^2.m^{-3}$ )	$3 \cdot 10^7$	Calculé
$\epsilon_c$	Porosité de la couche de diffusion + catalytique	0,2	Eikerling [IV-11,12]
$L_{act}$	Epaisseur de la couche active (m)	$15 \cdot 10^{-6}$	MEB & Eikerling [IV-11,12]

La figure 4-8, obtenue pour une tension de cellule égale à 0,6 V, montre que la densité de courant traversant les deux électrodes et la membrane est très inhomogène : des pics de courant sont présents dans les quatre coins des collecteurs et la densité de courant est plus importante dans la partie haute de la cellule où l'oxygène est introduit (figure b). Pour cette tension, la densité du courant totale traversant l'assemblage est d'environ 1000 mA/cm<sup>2</sup>.

La figure 4-9 représente les potentiels électrique  $\psi_e(x)$  et protonique  $\psi_m(x)$  le long de la section A (voir figure 4-8).  $\psi_e(x)$  décroît linéairement dans l'anode afin de repousser les électrons vers le collecteur de courant anodique. A la cathode, le phénomène est inverse : les électrons sont conduits vers la couche active cathodique. Les protons migrent de l'interface de la couche active anodique vers la couche active cathodique grâce à la décroissance linéaire  $\psi_m(x)$  sur la figure (b).

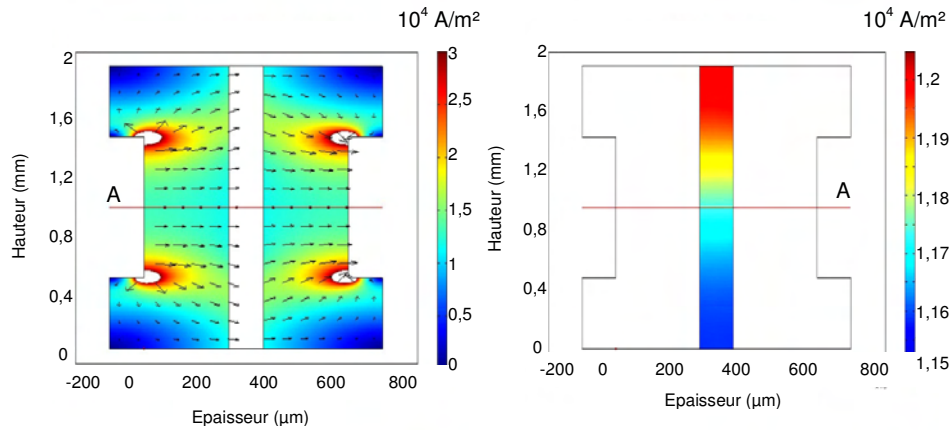
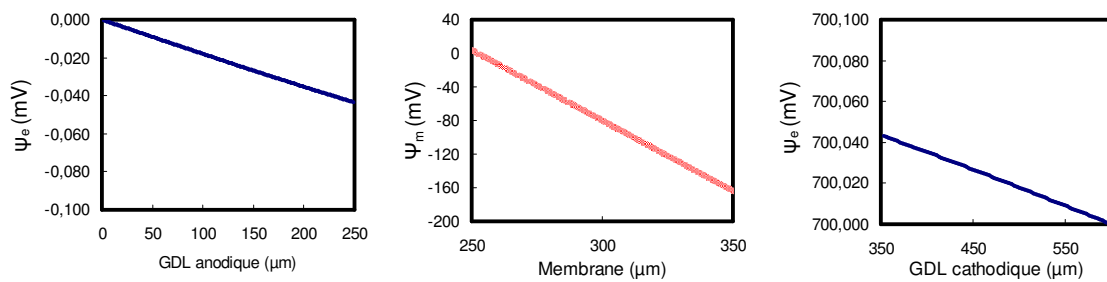


Figure 4-8 : Densité de courant traversant l'assemblage.

Figure 4-9 : Potentiel électrique  $\psi_e$  et protonique  $\psi_m$  dans les électrodes et la membrane.

La courbe de polarisation modélisée  $E(I)$  de la figure 4-10 ( $\Delta$ ) est obtenue en faisant varier la tension de la cellule entre 0,2 et 1,1 V. La surtension  $\eta_{MEM}$  ( $\square$ ) mesurée aux bornes de la membrane est représentée sur cette même figure. Les autres surtensions sont négligeables à l'exception de la surtension catalytique cathodique  $\eta_{act,c}$ . Comme montré sur la figure, la chute de tension totale ( $\Delta$ ) est donc égale à la somme de  $\eta_{act,c}$  et  $\eta_{MEM}$ . La courbe obtenue est comparée à celle obtenue pour l'assemblage chimique de référence  $MEA_{LACCO}$  utilisé dans le chapitre 2 ( $\circ$ ). Bien qu'elles soient très proches l'une de l'autre pour des densités de courant intermédiaire, la cellule modélisée sous Femlab® donne de meilleures performances à faible et à forte densité.

En diminuant la surface catalytique  $S_a$  d'un ordre de grandeur (soit  $3 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$ ), la tension de la cellule modélisée ( $\Delta$ ) devient légèrement plus faible et se rapproche ainsi de la courbe expérimentale ( $\circ$ ) sur la figure 4-11. Ceci sera pris en considération dans notre modèle détaillé de la couche active cathodique présenté dans la prochaine section.

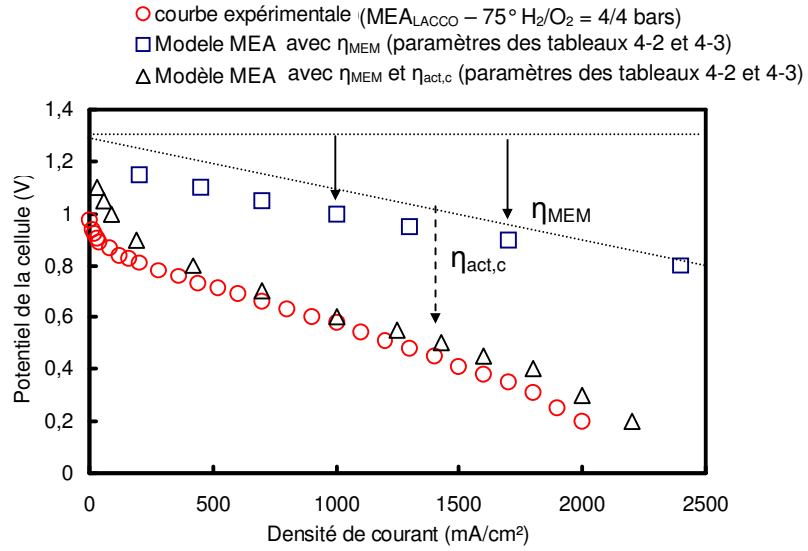


Figure 4-10 : Les deux principales surtensions d'un assemblage MEA : surtension d'activation cathodique  $\eta_{act,c}$  et surtension ohmique de la membrane  $\eta_{MEM}$ .

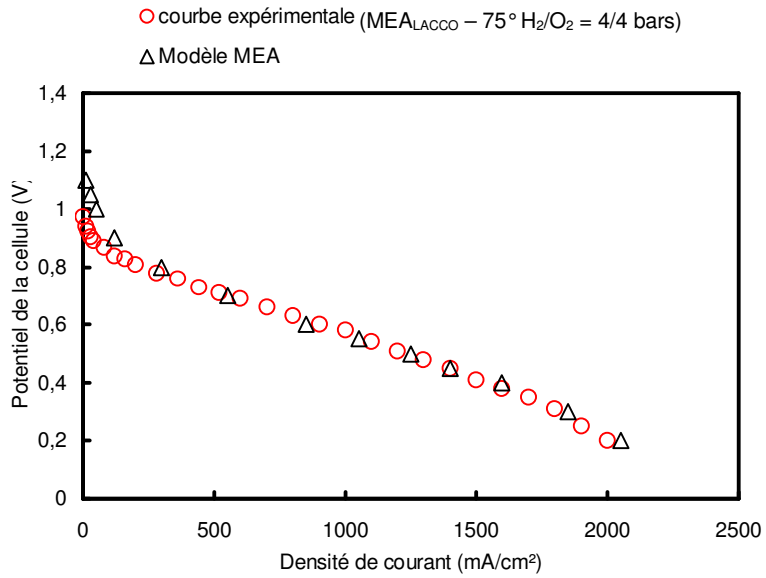


Figure 4-11 : Comparaison entre la courbe de polarisation obtenue sous Femlab® et celle provenant de l'assemblage MEA<sub>LACCO</sub>.

### 4.3 Analyse de la surtension d'activation cathodique

D'après la modélisation de l'assemblage complet réalisée sous Femlab®, les surtensions liées à la couche active cathodique et à la membrane sont les principales responsables de la chute de tension totale de l'assemblage. Comme par ailleurs, la surtension membranaire est purement ohmique, seule la couche active cathodique sera maintenant modélisée. L'objectif de l'étude est de comprendre l'influence de sa structure afin d'interpréter les courbes de polarisation obtenues sur les assemblages réalisés par pulvérisation plasma et de concevoir une nouvelle structure déposée par plasma qui permette d'utiliser au mieux le catalyseur. Le modèle d'agglomérat sera cette fois développé sous Matlab®. La couche active modélisée doit être très fine et si possible inhomogène dans la mesure où la quantité de platine est maximale à l'interface membrane – couche active et décroît ensuite exponentiellement. D'après les résultats obtenus, le procédé de dépôt plasma pourra alors être amélioré afin de réaliser une couche catalytique très faiblement chargée où tout le catalyseur sera actif.

#### 4.3.1 Description du modèle d'agglomérat sphérique

##### 4.3.1.1 Structure de l'agglomérat sphérique

Comme il l'a été mentionné précédemment, quatre composants sont nécessaires au bon fonctionnement de la couche active : les particules de carbone qui assurent le transport des électrons, le catalyseur (platine dans la suite de la modélisation) entourant les particules de carbone, le PTFE qui assure le maintien de la couche et son caractère hydrophobe et l'électrolyte protonique. La figure 4-12 donne un aperçu de la structure d'un agglomérat noyé dans l'électrolyte. Les grains de carbone (30-40 nm), les particules de platine et les deux polymères forment des agglomérats dont le diamètre varie entre 0,2 et 1  $\mu\text{m}$  suivant les conditions de préparation. Tous les agglomérats sont sphériques, identiques en taille/structure, isopotentiels, distribués de façon homogène dans l'électrode.

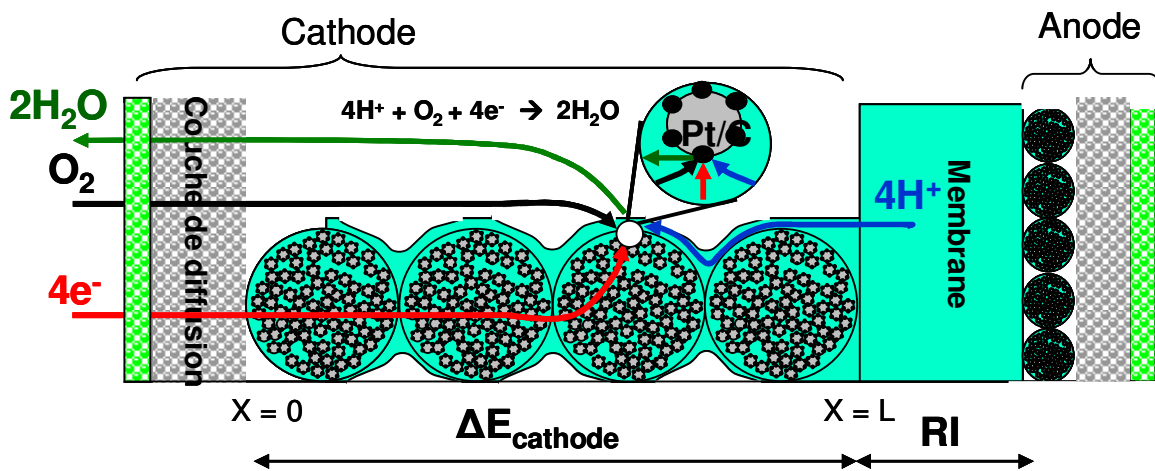


Figure 4-12 : Structure de l'agglomérat sphérique homogène (C/Pt/PFSA).

#### 4.3.1.2 Description du modèle de la couche active :

Les principaux phénomènes physicochimiques se produisant dans la couche active sont :

- le transport des protons dans le polymère décrit par la loi d'Ohm,
- la diffusion moléculaire axiale (suivant x) de l'oxygène dans les macro-pores de la couche poreuse décrite par la loi de Fick,
- la dissolution et la diffusion radiale de l'oxygène dans l'agglomérat sphérique décrite par la loi d'Henry et de Fick,
- la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) décrite par la loi de Butler-Volmer.

Le transport des électrons dans le carbone poreux a été négligé du fait de la forte conductivité du carbone poreux. Ce modèle à une dimension est isotherme et stationnaire.

##### 4.3.1.2.1 Propriétés de l'agglomérat sphérique

Dans un premier temps, nous allons calculer le courant  $I_a(x)$  généré par un agglomérat homogène sphérique situé à la distance x de la couche de diffusion. Pour cela, nous introduisons un ensemble de variables définies dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Définition de toutes les variables du modèle d'agglomérat sphérique

Grandeurs physico-chimiques		Grandeurs physico-chimiques	
$c_{O_2}$	Concentration d'oxygène dissous dans l'agglomérat ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	$\sigma_m$	Conductivité du polymère protonique ( $\text{S.m}^{-1}$ )
$c_{O_2}^{agg}$	Concentration d'oxygène de référence ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	$\sigma_c^{eff}$	Conductivité effective du polymère protonique ( $\text{S.m}^{-1}$ )
$D_{O_2,m}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'agglomérat ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\alpha_c$	Coefficient de transfert de la réaction cathodique
$D_{O_2,m}^{eff}$	Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans l'agglomérat ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\alpha_a$	Coefficient de transfert de la réaction anodique
$D_{O_2,g}$	Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans la phase gazeuse ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$L_{act}$	Epaisseur de la couche active (m)
$D_{O_2,g}^{eff}$	Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans la phase gazeuse ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$L_{GDL}$	Epaisseur de la couche de diffusion (m)
$\eta$	Surtension dans l'agglomérat entre la phase solide et liquide (V)	$R_{H_2}$	Constante d'Henry pour l'hydrogène
$i_a$	Densité de courant produit localement dans l'agglomérat ( $\text{A.m}^{-2}$ )	$R_{O_2}$	Constante d'Henry pour l'oxygène
$i_0^{ref}$	Densité de courant de référence ( $\text{A.m}^{-2}$ )	F	Constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ )
$R_{agg}$	Rayon de l'agglomérat (m)	n	Nombre d'électrons transférés lors de la réaction
$A_a$	Surface de l'agglomérat ( $\text{m}^2$ )	$I$	Densité de courant total produit par l'assemblage ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
$I_a$	Courant généré par un agglomérat (A)	j	Densité de courant produit dans en volume dans la couche active ( $\text{A.cm}^{-3}$ )
$c_{H_2}$	Concentration d'oxygène dissous dans l'agglomérat ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	$\rho_a$	Densité d'agglomérat dans la couche active ( $\text{m}^{-3}$ )
$c_{H_2}^{ref}$	Concentration d'oxygène de référence ( $\text{mol.m}^{-3}$ )	$\epsilon_c^{eff}$	Porosité effective de la couche active
$D_{H_2,m}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'agglomérat ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\epsilon_c$	Porosité de la couche active
$D_{H_2,m}^{eff}$	Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans l'agglomérat ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\epsilon_a$	Fraction volumique du polymère dans l'agglomérat
$D_{H_2,g}$	Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans la phase gazeuse ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )		
$D_{H_2,g}^{eff}$	Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans la phase gazeuse ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )		



Afin de calculer ce courant  $I_a(x)$ , il est nécessaire de connaître le flux de molécule d'oxygène traversant la surface de l'agglomérat  $D_{0_2,m}^{eff} (\partial c_{O_2}(x,r)/\partial r)_{r=R_{agg}}$ . Pour cela, nous considérons un agglomérat où l'oxygène diffuse et réagit en même temps. La partie radiale de l'équation de conservation de la masse s'écrit donc :

$$D_{0_2,m}^{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_{O_2}(x,r)}{\partial r} \right) = R_{ORR} = -A_a \frac{i_a(x,r)}{nF} \quad [4-20]$$

$D_{0_2,m}^{eff}$  est la diffusivité effective de l'oxygène dans l'agglomérat poreux [ $m^2s^{-1}$ ],  $c_{O_2}$  est la concentration d'oxygène dans l'agglomérat poreux [ $m^{-3}$ ],  $R_{ORR}$  est la vitesse de réaction par unité de volume d'agglomérat [ $m^{-3}s^{-1}$ ] comptée négativement car l'oxygène est un réactif,  $A_a$  est la surface catalytique par unité de volume,  $n$  le nombre de charge mise en jeu dans la réaction (=4),  $F$  la constante de Faraday et  $i_a(x,r)$  est la densité de courant produit à l'intérieur de l'agglomérat. Ce courant peut être exprimé en fonction de la concentration d'oxygène par la loi de Butler-Volmer. Comme l'on considère pour l'instant la réaction de réduction de l'oxygène où les surtensions sont élevées, il vient :

$$i_a(x,r) = nFk_0 c_{O_2}(x,r) e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{RT}} = i_0^{ref} \frac{c_{O_2}(x,r)}{c_{O_2}^{ref}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{RT}} \quad [4-21]$$

$c_{O_2}^{ref}$  et  $i_0^{ref}$  représentent la concentration d'oxygène dissous et la densité de courant à l'état de référence,  $\eta(x)$  est la surtension en  $x$  entre la phase solide (C/Pt) et la phase liquide (eau/PFSA) dans la couche active. Elle s'exprime en fonction du potentiel électrique des particules C/Pt et du potentiel électrique du conducteur protonique :  $\eta(x) = \Psi_s(x) - \Psi_m(x)$ . Si l'on néglige la résistivité électronique du support, la surtension à l'interface couche active / membrane est égale à la chute de tension globale dans la couche active que l'on notera  $\eta_{act,c}$ . Il doit être souligné que cette surtension totale n'est pas égale à la chute de tension  $\Delta E_{act}$  (cf. 4.1.2). En effet  $\Delta E_{act}$  ne tient pas compte des chutes résistive et de diffusion ayant lieu dans la couche active alors que  $\eta_{act,c}$  en tient compte. Pour bien comprendre cette notion de surtension et de potentiel, se référer à la figure 4-13.

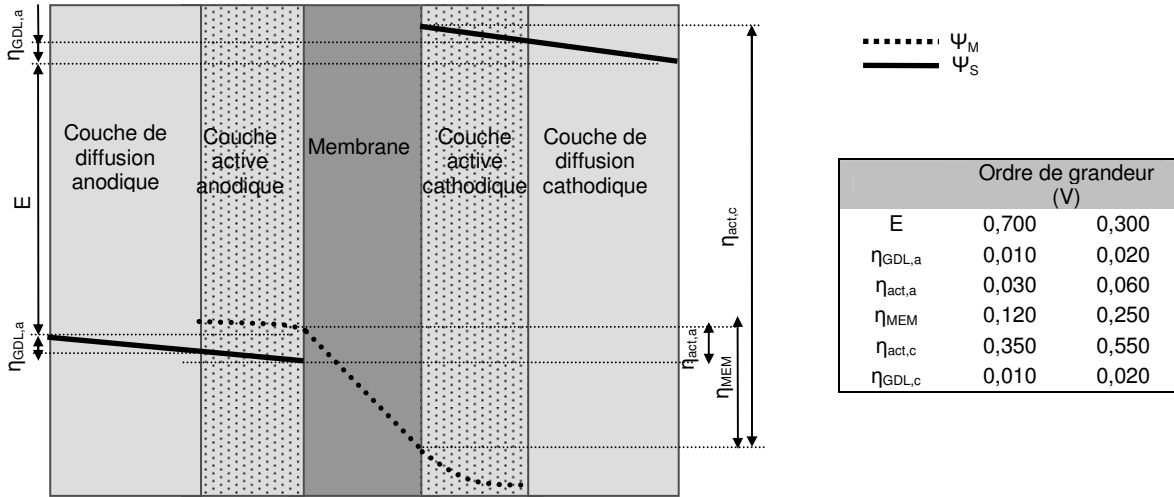


Figure 4-13 : Surtensions ayant lieu dans un assemblage MEA.

En combinant les équations [4-20] et [4-21], on obtient :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dco_2(x,r)}{dr} \right) = \frac{A_a i_0^{ref}}{nFD_{02,a}^{eff}} \frac{co_2(x,r)}{co_2^{ref}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{RT}} \quad [4-22]$$

Pour un agglomérat donné, les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} r = R_{agg} \quad co_2(x, R_{agg}) &= co_2^{agg}(x) \\ r = 0 \quad \frac{\partial co_2(x,0)}{\partial r} &= 0 \end{aligned} \quad [4-23]$$

$co_2^{agg}(x)$  représente la concentration de l'oxygène à la surface de l'agglomérat situé en x. La concentration d'oxygène à l'intérieur de l'agglomérat peut alors être calculée analytiquement :

$$co_2(x,r) = co_2^{agg}(x) \frac{R_{agg} \sinh \left( r \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{co_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{RT}}} \right)}{r \sinh \left( R_{agg} \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{co_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{RT}}} \right)} \quad [4-24]$$

$$\left( \frac{dco_2(x,r)}{dr} \right)_{r=R_{agg}} = \frac{co_2^{agg}}{R_{agg}} \left( R_{agg} \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{co_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{RT}}} \coth \left( R_{agg} \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{co_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{RT}}} \right) - 1 \right) \quad [4-25]$$

Le courant généré par un seul agglomérat sphérique dans la couche active cathodique s'obtient donc alors en multipliant la surface de l'agglomérat par le courant surfacique

$nFD_{02}^{eff} \left( \frac{dco_2(x,r)}{dr} \right)_{r=R_{agg}}$  traversant la surface de l'agglomérat.

$$I_{c,cathode}(x) = 4\pi R_{agg} nFD_{02,a}^{eff} cO_2^{agg} \left( R_{agg} \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{cO_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{2RT}}} \coth \left( R \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{cO_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{2RT}}} \right) - 1 \right) \quad [4-26]$$

Contrairement au modèle d'agglomérat sphérique développé sous Matlab®, le modèle utilisé sous Femlab® conserve les deux exponentielles de l'équation de Butler-Volmer. Dans ce cas, le courant généré par un agglomérat cathodique est donné par l'expression :

$$I_{a,cathode}(x) = 4\pi R_{agg} nFD_{02,a}^{eff} cO_2^{agg} \left( R_{agg} \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{cO_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{2RT}}} - 1 \right) \coth \left( R \sqrt{\frac{A_a i_0^{ref}}{cO_2^{ref} nFD_{02,a}^{eff}} e^{\frac{\alpha F \eta(x)}{2RT}}} \right)$$

La densité d'agglomérats [ $m^{-3}$ ] dans la couche active est fonction de leur diamètre et de la porosité de cette couche active  $\epsilon_c$  :

$$\rho_a = \frac{1 - \epsilon_c}{(4/3)\pi R_{agg}^3} \quad [4-27]$$

Il existe deux types de pores dans une tel couche active : des pores primaires de faible diamètre (micro-mésopores, 20-40 nm) à l'intérieur des agglomérats carbonés et des macro pores secondaires (40-200 nm) entre les agglomérats. A cause de cette double porosité, le transport de l'oxygène vers les sites catalytiques résulte de la contribution de la diffusion Knudsen et moléculaire. De plus, la molécule d'oxygène adopte un chemin plus ou moins tortueux à travers la couche active. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche active doit donc prendre en compte d'une part la porosité macroscopique  $\epsilon_c$  et d'autre part la tortuosité due à la structure complexe de la couche active. Alors que dans l'agglomérat sphérique, la diffusion de l'oxygène dépendra de la fraction de polymère  $\epsilon_a$  et de cette même tortuosité. Dans notre modèle, les coefficients de diffusion de l'oxygène sont définis par la relation de Bruggemann qui tient compte de la tortuosité (facteur 3/2) :

$$D_{02,a}^{eff} = D_{O2,m} \epsilon_a^{3/2} \quad \text{et} \quad D_{02,g}^{eff} = D_{O2,g} \epsilon_c^{3/2} \quad [4-28]$$

$D_{O2,m}$  et  $D_{O2,g}$  sont les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le polymère et dans les pores [ $m^2/s$ ].

La relation de Henry permet de connaître la concentration d'oxygène dissous dans le polymère à la surface de l'agglomérat :

$$c_{O2}^{agg} = H_{O2} cO_2 \quad [4-29]$$

$H_{O2}$  est la constante d'Henry de l'oxygène et  $cO_2$  est la concentration d'oxygène dans le gaz.

D'après Parthasarathy, la densité de courant de référence pour la réduction de l'oxygène dans la Nafion® suit l'expression :

$$\log_{10}(i_0^{ref}) = 7.507 - \frac{4001}{T} \quad [4-30]$$

Dans la couche catalytique anodique, la surtension  $\eta$  est relativement faible. Le courant généré par un agglomérat sera alors donné par l'expression [4-31] utilisée dans Femlab®:

$$I_{a,anode}(x) = 4\pi R_{agg} n F D_{H,a}^{eff} c_H^{agg} \left( 1 - \frac{c_H^{ref}}{c_H^{agg}} e^{\frac{2\alpha F \eta(x)}{RT}} \right) \left( 1 - \sqrt{\frac{A_a i_{0,a}^{ref}}{n F D_{H2,a}^{eff} c_{H2}^{ref}} R_{agg}} \coth \left( \sqrt{\frac{A_a i_{0,a}^{ref}}{n F D_{H2,a}^{eff} c_{H2}^{ref}} R_{agg}} \right) \right)$$

#### 4.3.1.2.2 Surtension locale et concentration d'oxygène dans la couche active

Maintenant que le courant généré par un agglomérat est connu, l'équation de conservation massique peut être appliquée à la couche active (dans le plan x). Elle s'écrit donc :

$$D_{O2,c}^{eff} \frac{d^2 c_{O2}}{dx^2} = -\frac{\rho_a I_a}{nF} \quad [4-32]$$

où  $\rho_a I_a$  représente le courant volumique qui est la dérivée de la densité de courant  $j$  par rapport à  $x$  ( $dj/dx = \rho_a I_a$ ) et  $D_{O2,c}^{eff}$  la diffusivité effective de l'oxygène dans la couche active

Par ailleurs, la loi d'Ohm et à une dimension  $\sigma_m^{eff} d\eta/dx = j$  implique :

$$\sigma_m^{eff} \frac{d^2 \eta}{dx^2} = -\rho_a I_a \quad [4-33]$$

$\sigma_m^{eff}$  désigne la conductivité protonique effective dans la couche active. Elle est fonction de la conductivité protonique du polymère  $\sigma_m$ , de la porosité de la couche  $\varepsilon_c$  et de la fraction de polymère dans l'agglomérat  $\varepsilon_a$  :  $\sigma_m^{eff} = (1 - \varepsilon_c) \varepsilon_a \sigma_m$

Le modèle développé sous Matlab® consiste à résoudre ces deux dernières équations ([4-32] et [4-33]) pour déterminer la surtension  $\eta(x)$ , densité de courant  $j(x)$  et la concentration en oxygène  $c_{O2}(x)$  dans l'épaisseur de la couche active cathodique. Le solveur BVP (Boundary Value Problem) a été utilisé sous Matlab®. La distance  $x$  qui va de la couche de diffusion vers l'électrolyte a été normalisée. Plusieurs conditions aux limites ont été nécessaires à la résolution du système :  $|\eta|_{x=1} = \eta_{act,c}$ ,  $(d\eta/dx)_{x=0} = 0$ ,  $(c_{O2})_{x=0} = c_{O2ref}$  et  $(dc_{O2}/dx)_{x=1} = 0$ . En négligeant les pertes anodiques et celles intervenant dans les couches de diffusion, il est ainsi possible de calculer la tension totale de la cellule :

$$E = E_{eq} - R I - \eta \Big|_{x=1} \quad [4-34]$$

Où  $R$  désigne la résistance de la membrane [ $\Omega\text{cm}^2$ ] et  $I$  la densité de courant traversant la cellule [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] :  $I = |j|_{x=1}$

### 4.3.2 Validation du modèle de couche active

Le modèle mathématique a tout d'abord été validé pour la cathode homogène réalisée par voie chimique MEA<sub>LACCO</sub>. Toutes les grandeurs électrochimiques, physiques et morphologiques employées pour les courbes modélisées de la figure 4-14 sont restées identiques à celles de l'étude Femlab® portant sur l'assemblage entier (tableau 4-2 et 4-3). La surface catalytique choisie est  $3 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ Pt /cm}^2$  compte tenu des résultats du modèle Femlab®.

La figure 4-14 compare la courbe de polarisation modélisée et celle obtenue pour l'assemblage MEA<sub>LACCO</sub> entre 0 et 3 000 mA/cm<sup>2</sup>. Un zoom sur la partie d'activation en dessous de 500 mA/cm<sup>2</sup> est présent sur la figure (b). En dessous de 1800 mA/cm<sup>2</sup>, on a un très bon accord entre la courbe expérimentale (■) et la tension  $E(I)$  modélisée (▲) lorsque l'on tient compte des deux surtensions principales ( $\eta_{\text{MEM}}$  et  $|\eta|_{x=1}$ ). A forte densité, la tension de cellule modélisée est inférieure à celle mesurée. Cette différence provient de l'approvisionnement en gaz dans la couche de diffusion qui n'a pas été modélisé dans cette étude.

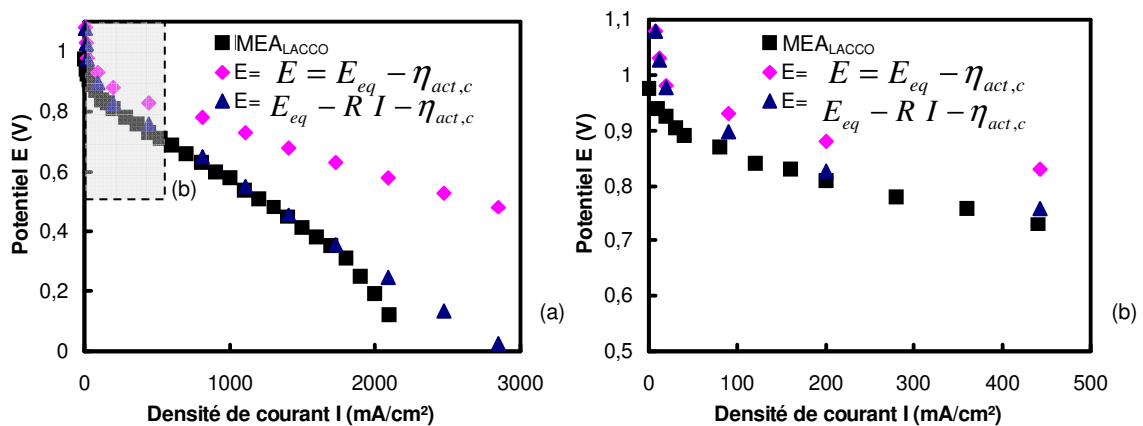


Figure 4-14 : Comparaison de la courbe de polarisation de l'assemblage MEA1 avec la courbe calculée par le modèle d'agglomérat sphérique.

Dans la suite de l'analyse de la courbe de polarisation, seule la chute de tension due à la couche catalytique de la cathode sera prise en compte puisque la surtension ohmique de la membrane est très facile à calculer.

### 4.3.3 Limite de performance due à la diffusion de l'oxygène ou à la migration des protons

La densité de courant totale générée par la couche active cathodique est liée à l'utilisation du catalyseur sur l'épaisseur de la couche active cathodique. Or, la densité de courant produite par le catalyseur (c'est-à-dire son activité) dépend de la concentration d'oxygène locale  $c_{O_2}(x)$  et de la surtension locale  $\eta(x)$ . Si la concentration locale d'oxygène ou la surtension est nulle, le catalyseur ne sera pas actif. En conséquence, la densité de courant totale générée sur l'épaisseur de la couche active sera limitée, soit par la diffusion de l'oxygène soit par la migration des protons à travers la phase liquide. Un régime mixte peut également s'établir où les deux limitations interviennent.

Afin de bien comprendre ces deux notions (diffusion de l'oxygène et migration des protons) et d'en connaître l'importance en fonction des conditions de fonctionnement de la cellule, deux couches catalytiques ont été modélisées. L'une possède une conductivité protonique  $\sigma_m$  faible soit 0,01 S/m, alors que la conductivité  $\sigma_m$  de la seconde est égale à 20 S/m. Dans ces deux couches catalytiques, les paramètres régissant la diffusion de l'oxygène (comme la diffusivité et la porosité macroscopique) sont restés inchangés. Leurs valeurs, comme tous les autres paramètres, sont données dans les tableaux 4-2 et 4-3. Cinq surtensions  $\eta_{act,c}$  différentes ont été appliquées à l'interface couche catalytique / membrane. La densité du courant normalisée ( $j(x)/I$  avec  $I = |j|_{x=1}$ ), la concentration d'oxygène normalisée ( $c_{O_2}(x)/c_{O_2,ref}$ ) et la surtension locale normalisée ( $\eta(x)/|\eta|_{x=1}$ ) ont été calculées pour ces deux couches catalytiques. Ces trois paramètres sont représentés sur la figure 4-15a pour la première couche catalytique possédant une conductivité protonique  $\sigma_m$  égale à 0,01 S/m, tandis que la figure 4-15b montre le résultat pour la seconde couche catalytique.

Sur la figure 4-15a, la densité de courant  $j(x)$  (-) augmente quasi linéairement dans la couche active lorsque la surtension totale  $|\eta|_{x=1}$  est égale à 0,13 V (1). La valeur limite atteinte en  $x=1$  correspond au courant total  $I$  traversant l'assemblage. Dans ce cas, le platine contenu sur toute l'épaisseur de la couche est actif, même s'il l'est faiblement à cause de la faible surtension locale  $\eta(x)$ . La consommation d'oxygène est très faible, sa concentration ( $\circ$ ) reste donc constante. La valeur absolue de la surtension est quand à elle faible et quasi constante. A mesure que la surtension totale  $|\eta|_{x=1}$  augmente (courbes (2), (3), (4) puis (5)), la densité de courant augmente non plus linéairement, mais en  $x^{-\alpha}$  avec  $\alpha > 1$ . Ce facteur  $\alpha$  croît avec la surtension totale  $|\eta|_{x=1}$ . La densité de courant  $j(x)$  atteinte en  $x = 1$  correspond toujours au courant total  $I$  traversant l'assemblage. Bien que cela ne soit pas visible sur la figure à cause de la normalisation,  $j(x)$  augmente avec la surtension totale  $|\eta|_{x=1}$ . Pour  $|\eta|_{x=1} =$

0,73 V (5), le platine est majoritairement actif à l'interface couche active / membrane ( $x=1$ ). Pour cette surtension (5), la concentration d'oxygène décroît quasi linéairement sans atteindre une valeur nulle en  $x=1$ . L'oxygène diffuse donc jusqu'en  $x=1$ .

Considérons la figure 4-15b où conductivité protonique est très élevée : 20 S/m (valeur maximale annoncée par Dupont de Nemours). A faible surtension  $|\eta|_{x=1}$  (1), la densité de courant (-) augmente quasi linéairement comme dans le cas où  $\sigma = 0,01$  S/m. Dans ce cas, toute l'épaisseur de la couche catalytique est active et la concentration d'oxygène (o) reste constante. Pour l'instant, il n'y a donc pas de différences avec la figure 4-15a. A forte surtension  $|\eta|_{x=1}$  (5), la densité de courant (-) augmente cette fois ci rapidement pour  $x$  légèrement positif (à proximité de la couche de diffusion) : elle varie en  $x^{-\alpha}$  avec  $\alpha < 1$ . Le platine situé près de la couche de diffusion est donc majoritairement actif. Dans ce cas (5), la concentration d'oxygène (o) décroît très vite car ses molécules sont très rapidement consommées et transformées en eau.

Les performances électrochimiques de cette seconde couche catalytique ( $\sigma = 20$  S/m) sont limitées par la diffusion de l'oxygène, alors que pour la première couche catalytique ( $\sigma = 0,01$  S/m), elles étaient limitées par la migration des protons.

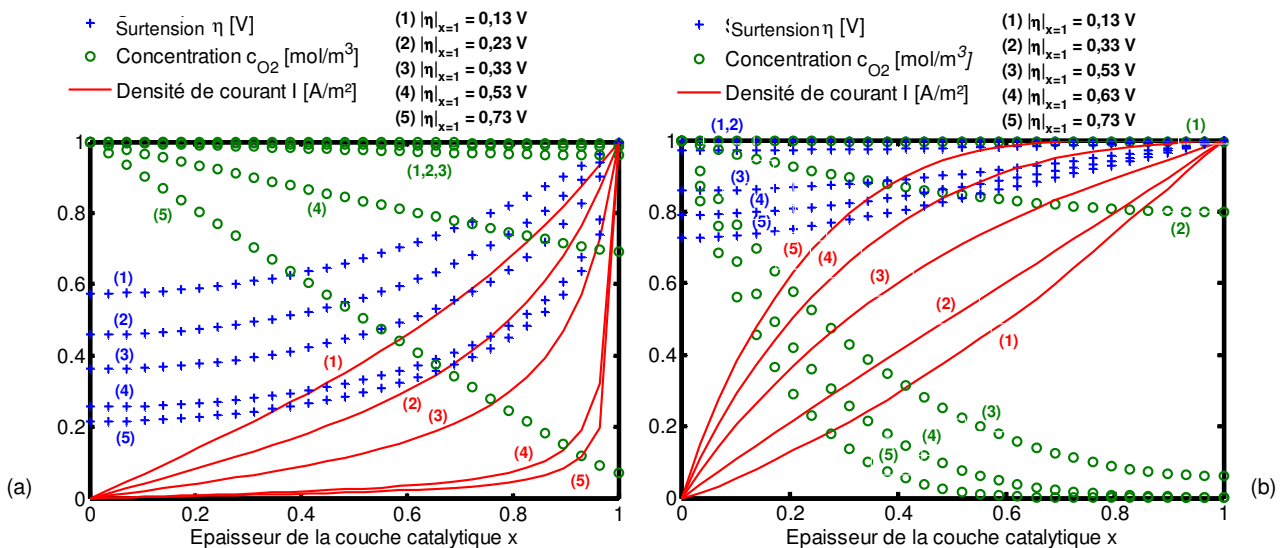


Figure 4-15 : Densité de courant (-), surtension (+) et concentration d'oxygène (o) dans la couche active pour  $\sigma = 0,01$  S/m (a) et pour  $\sigma = 20$  S/m (b)

Ces deux valeurs extrêmes de conductivité protonique (0,01 et 20 S/m) ont permis de définir les deux régimes de fonctionnement d'une couche catalytique :

- $c_{O_2}|_{x=1} > 0$ , les performances sont limitées par la migration des protons,
- $c_{O_2}|_{x=1} > 0$ , les performances sont limitées par la diffusion de l'oxygène.

En pratique, la conductivité protonique  $\sigma_m$  de la couche active est proche de 7 S/m, valeur annoncée par la société Dupont de Nemours. La figure 4-16 représente les trois paramètres - surtension (+), concentration d'oxygène (o) et densité de courant (-) - pour  $|\eta|_{x=1} \leq 0,53$  V (a) et pour  $|\eta|_{x=1} \geq 0,53$  V (b). Pour  $|\eta|_{x=1} = 0,13$  V (1), la densité de courant (-) augmente linéairement sur la figure (a), le platine est donc actif sur toute l'épaisseur de la couche catalytique. Lorsque  $|\eta|_{x=1}$  augmente (0,33 puis 0,53 V), l'activité du platine augmente à mesure que l'on se rapproche de la membrane ( $x=1$ ). La concentration d'oxygène (o) décroît quasi linéairement sans atteindre une valeur nulle en  $x=1$ . Pour 0,93 V (3) sur la figure (b), l'oxygène n'arrive plus à diffuser jusqu'à l'interface couche active / membrane : sa concentration (o) est nulle pour  $x = 0,6$ . Dans ce cas, la densité de courant augmente linéairement jusqu'à  $x = 0,8$ . Le platine est donc uniquement actif entre 0 et 0,8.

En conséquence, les performances de la couche catalytique seront limitées par la migration des protons jusqu'à  $|\eta|_{x=1} = 0,53/0,73$  V puis par la diffusion de l'oxygène. Dans ce cas, le platine est actif sur toute la couche. Au delà, il le sera principalement à proximité de la couche de diffusion.

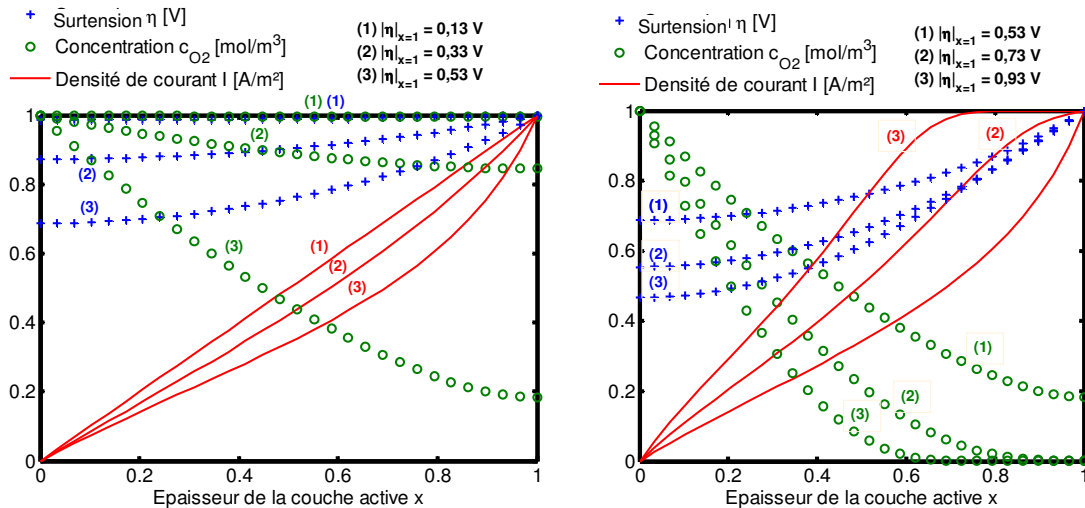


Figure 4-16 : Densité de courant, surtension et concentration d'oxygène dans la couche active pour une conductivité protonique intermédiaire de  $\sigma = 7$  S/m.

Les courbes de polarisation correspondant aux trois conductivités protoniques sont représentées sur la figure 4-17 (échelle linéaire et logarithmique). La tension chute de façon exponentielle entre 0 et quelques milliers de milliampères (1300 mA/cm<sup>2</sup> pour 0,1 S/m, 8000/cm<sup>2</sup> mA pour 7 S/m et 2000 mA/cm<sup>2</sup> pour 20 S/m) puis la décroissance devient linéaire : la pente est alors directement reliée à la conductivité protonique. A très forte densité de courant, la tension chute brusquement à cause du problème d'approvisionnement de la couche catalytique en oxygène. Cette inflexion correspond à la limite entre les deux régimes : limitation due à la migration des protons puis limitation due à la diffusion de l'oxygène. Cette chute n'est pas visible lorsque la conductivité est égale à 20 S/m.



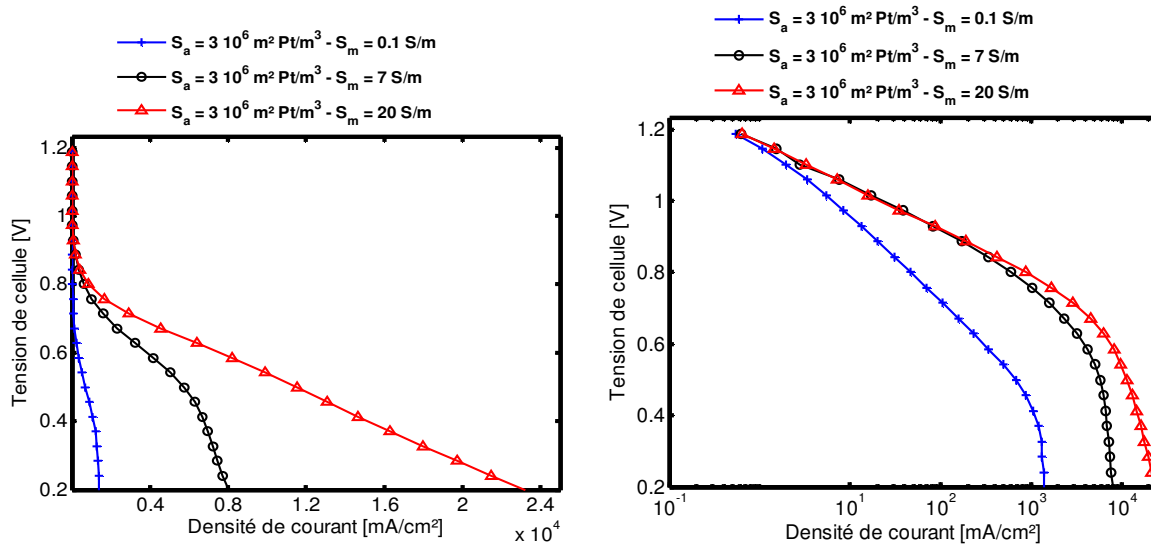


Figure 4-17 : Courbe de polarisation ( $E_{eq} - |\eta|_{x=1}$ ) en fonction de la conductivité protonique pour différentes conductivités protonique : échelle linéaire (a) et échelle logarithmique (b).

En résumé, les performances de la couche active catalytique cathodique (et donc les performances de la cellule entière) sont principalement limitées par la migration des protons (I) à faible surtension puis par la diffusion de l'oxygène (II) à forte surtension, sans compter que dans ce cas la diffusion de l'oxygène dans la couche de diffusion induira également une perte de tension. La transition entre les deux régimes (I et II) se produit à une surtension totale limite (ou densité de courant totale limite) qui est d'autant plus importante que la conductivité protonique sera faible.

A très faible surtension totale, les sites catalytiques sont actifs sur toute l'épaisseur de la couche active. Dans le régime limité par la migration des protons, le platine est majoritairement actif à l'interface couche active / membrane, alors que dans le second diffusionnel (II), l'activité est localisée près de la couche de diffusion.

Cette étude a été réalisée en faisant varier la conductivité protonique. Elle a été prolongée aux paramètres  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_c$  et  $D_{O_2,g}$ . Ces résultats ne sont pas reportés dans ce manuscrit car l'influence de chacun d'entre eux équivaut à faire varier la conductivité protonique  $\sigma_m$ . Ainsi, si la porosité macroscopique  $\epsilon_c$  augmente ou bien si le coefficient de diffusion  $D_{O_2,g}$  diminue, la transition du régime I vers le régime II se fera à plus basse surtension. Par contre, si la fraction de polymère dans les agglomérats  $\epsilon_a$  augmente, la conductivité protonique effective sera meilleure et la transition entre les deux régimes se fera à plus forte surtension (donc à fort courant ou à faible tension de cellule).

#### 4.3.4 Influence de la surface spécifique sur la courbe de polarisation

L'influence de la surface catalytique  $S_a$  sur les performances d'une couche active a été étudiée. La figure 4-18 montre les courbes de polarisation calculées pour différentes charges catalytiques :  $3 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{m}^3$ ,  $3 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{m}^3$  et  $3 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{m}^3$  réparties sur une même épaisseur ( $15 \text{ } \mu\text{m}$ ) pour une conductivité protonique égale à  $7 \text{ S/m}$ . Les autres paramètres du modèle sont indiqués sur la figure 4-18 et dans le tableau 4-2. Les pentes des trois courbes pour des densités comprises entre  $500$  et  $6000 \text{ mA/cm}^2$  sont identiques car la conductivité protonique des trois couches actives est identique. Par contre, à faible densité de courant, la chute de tension d'activation diminue lorsque l'on augmente la charge catalytique. La chute de tension due à l'approvisionnement de l'oxygène se produit à la même densité de courant pour les trois courbes : soit  $6800 \text{ mA/cm}^2$ .

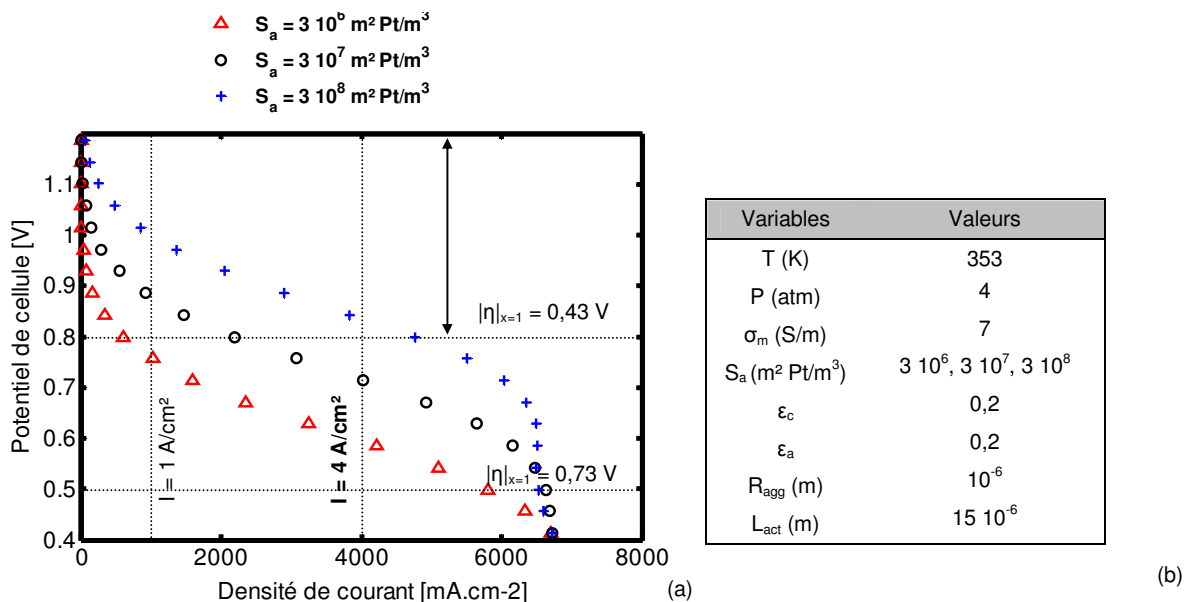


Figure 4-18 : Courbes de polarisation ( $E_{eq} - |\eta|_{x=1}$ ) pour différentes surfaces catalytiques (a), paramètres utilisés (b).

Pour l'optimisation ultérieure de la couche active, il est fondamentale de connaître la répartition spatiale ( $0 < x < 1$ ) du platine actif en fonction de la surface catalytique ( $10^6 \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{m}^3$ ,  $10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{m}^3$ ,  $10^8 \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{m}^3$  et  $10^{10} \text{ m}^2 \text{ Pt} / \text{m}^3$ ). La figure 4-19 représente la densité de courant  $j(x)$ , la surtension  $\eta(x)$  et concentration d'oxygène  $c_{O_2}(x)$  pour deux valeurs de tension et deux valeurs de courant :  $|\eta|_{x=1} = 0,43 \text{ V}$  (a),  $|\eta|_{x=1} = 0,73 \text{ V}$  (b),  $I = 1 \text{ A/cm}^2$  (c) et  $I = 4 \text{ A/cm}^2$  (d).

Sur la figure (a), la densité de courant augmente progressivement sur toute l'épaisseur de la couche active pour les trois plus faibles surfaces actives. A  $10^{10} \text{ m}^2 \text{ Pt/cm}^2$  (4), la couche catalytique proche de la membrane n'est déjà plus active à cause du manque d'oxygène.

Pour  $|\eta|_{x=1} = 0,73 \text{ V}$ , la figure (b) montre que la couche catalytique possédant la plus faible surface (1) est active sur toute l'épaisseur. Les trois autres (2,3,4) sont actives sur une épaisseur définie par : (2)  $0 < x < 0,8$  ; (3)  $0 < x < 0,7$  et (4)  $0 < x < 0,55$ . Dans ce cas, la densité de courant traversant ces trois couches actives est limitée par la diffusion de l'oxygène. Les tensions de polarisation correspondantes chutent alors brusquement comme montré sur la figure 4-19 pour les deux couches (2) et (3).

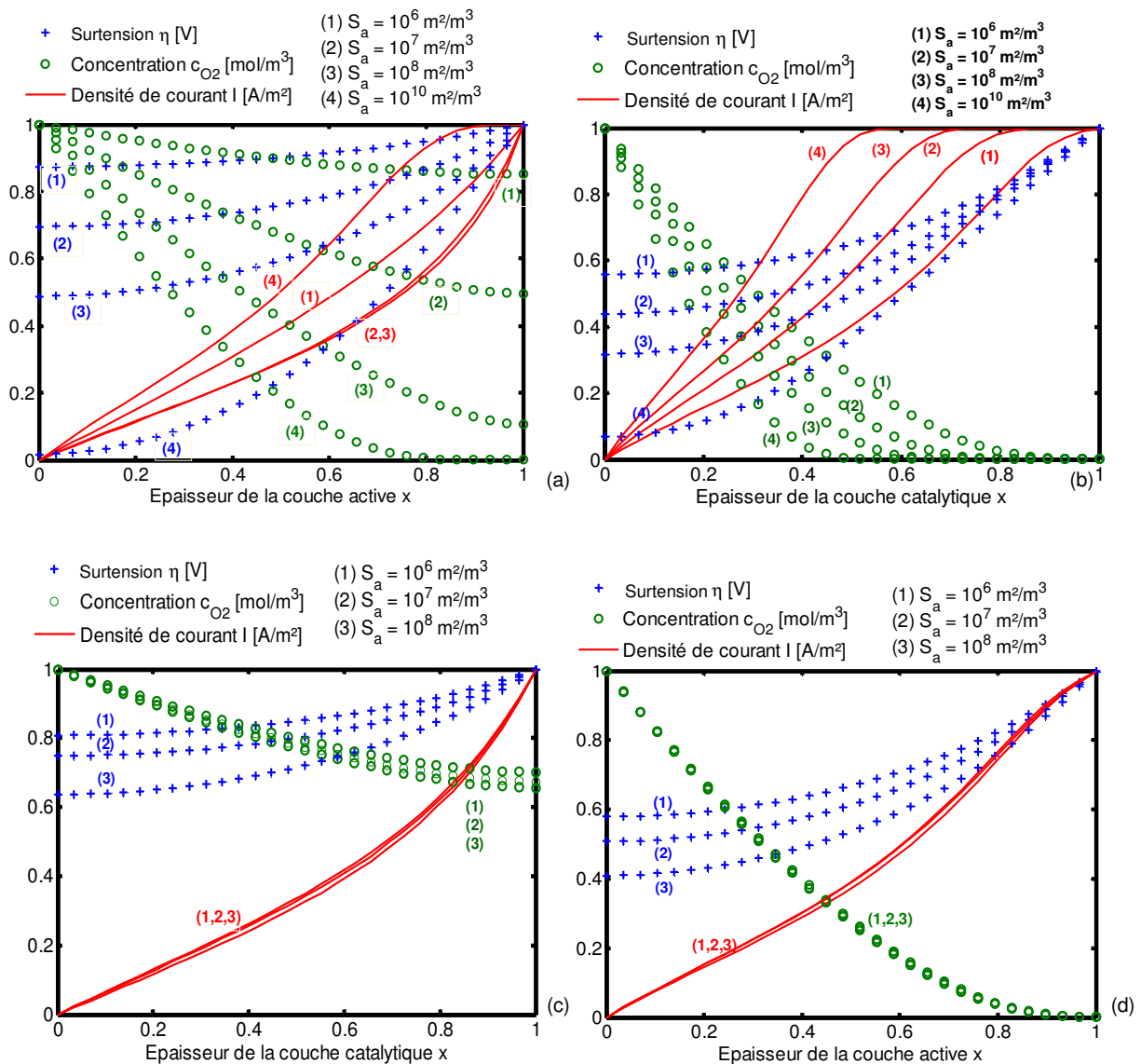


Figure 4-19 : Concentration d'oxygène, surtension et densité de courant pour différentes surfaces catalytiques :  $\eta|_{x=1} = 0,43 \text{ V}$  (a),  $|\eta|_{x=1} = 0,73 \text{ V}$  (b),  $I = 1 \text{ A/cm}^2$  (c) et  $I = 4 \text{ A/cm}^2$  (d).

Les figures (c) et (d) montre que les 4 couches catalytiques possèdent les mêmes densités de courant  $j(x)$  (-) et les mêmes concentrations d'oxygène  $c_{O_2}(x)$  (o) lorsque la densité de courant  $I$  est constante :  $I = 1 \text{ A/cm}^2$  (c) et  $I = 4 \text{ A/cm}^2$  (d).

### 4.3.5 Influence de l'épaisseur de la couche active sur la courbe de polarisation

Considérons maintenant quatre couches catalytiques de même surface spécifique ( $3 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$ ) mais d'épaisseur variable :  $15 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$ . Tous les autres paramètres du modèle restent inchangés. Puisque  $S_a$  est exprimé par unité de volume, la couche catalytique de  $1 \mu\text{m}$  possède une surface spécifique réelle de platine 15 fois inférieure à celle dont l'épaisseur est  $15 \mu\text{m}$ . Dans ce cas, la charge en platine [ $\text{mg/cm}^2$ ] correspondante est 15 fois plus faible si l'on considère que la surface spécifique est directement proportionnelle à la charge, ce qui n'est évidemment pas vrai en pratique car le diamètre des nanoclusters de platine va augmenter avec la charge totale. La figure 4-20 montre les courbes de polarisation correspondant à ces 4 couches pour deux conductivités protoniques différentes :  $7 \text{ S/m}$  (a) et  $0,01 \text{ S/m}$  (b).

Lorsque la conductivité est proche de celle du Nafion® ( $7 \text{ S/m}$ ) sur la figure (a), les performances de la couche catalytique augmentent avec son épaisseur. Pour cette conductivité protonique (voir section 4.3.3), toute l'épaisseur de la couche est active lorsque  $E > 0,6 \text{ V}$  (soit  $|\eta|_{x=1} < 0,53/0,73 \text{ V}$ ).

Sur la figure (b), les courbes de polarisation sont quasiment confondues. En effet, pour une conductivité égale à  $0,1 \text{ S/m}$ , seule la couche catalytique à proximité de la membrane est active (voir section 4.3.3). Les performances globales de ces trois couches sont bien inférieures à celle obtenue avec  $\sigma_m = 7 \text{ S/m}$ .

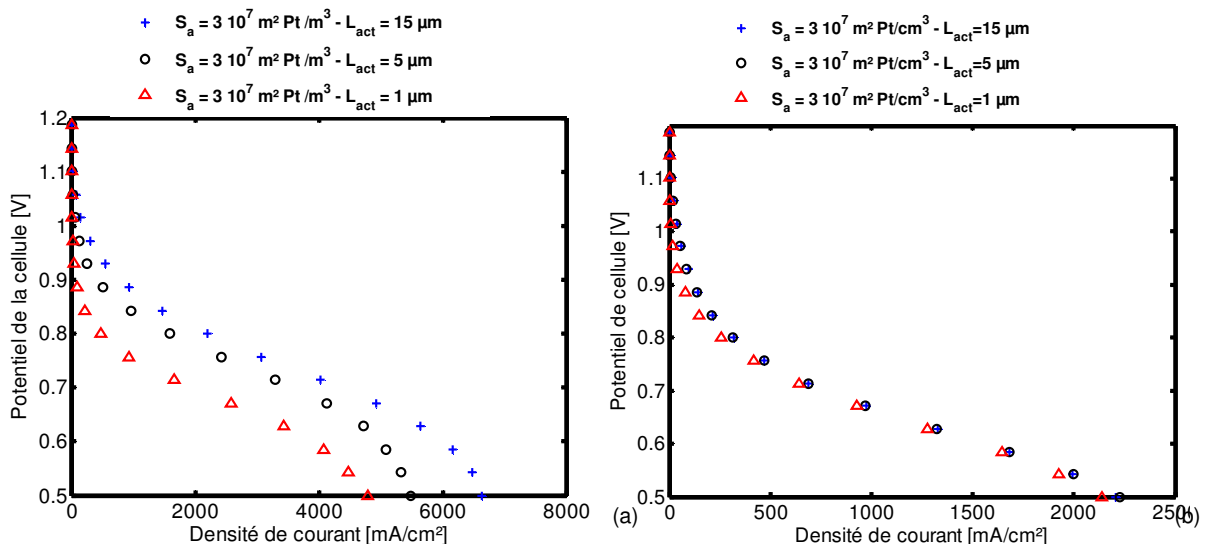


Figure 4-20 : Courbe de polarisation ( $E_{eq} - |\eta|_{x=1}$ ) pour différentes épaisseurs actives :  $S = 7 \text{ S/m}$  (a) et  $S = 0,1 \text{ S/m}$  (b)

La figure 4-21 montre quatre courbes de polarisation obtenues pour des couches catalytiques d'épaisseurs différentes mais possédant cette fois la même surface spécifique intégrée sur l'épaisseur ( $S_a L_{act} = 450 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^2$ ). La chute de tension à très forte densité de courant se produit plus tôt lorsque  $L_{act}$  est faible. Pour obtenir la courbe de polarisation « réelle », la chute ohmique due à la résistance (RI) doit être déduite de la tension de cellule. A  $5 \text{ mA/cm}^2$ , RI atteint environ  $0,7 \text{ V}$  pour une membrane NE-115 utilisée pour les tests des assemblages présentés au chapitre précédent. Par conséquent, la chute de tension se produisant à forte densité de courant ne sera pas visible sur la courbe de polarisation « réelle ». Par contre, lorsque la densité de courant est plus faible, la tension de la cellule devient meilleure à mesure que la couche catalytique s'amincie. Ce résultat montre donc clairement que la couche catalytique située près de la membrane doit être la plus fine possible pour obtenir les meilleures performances électriques.

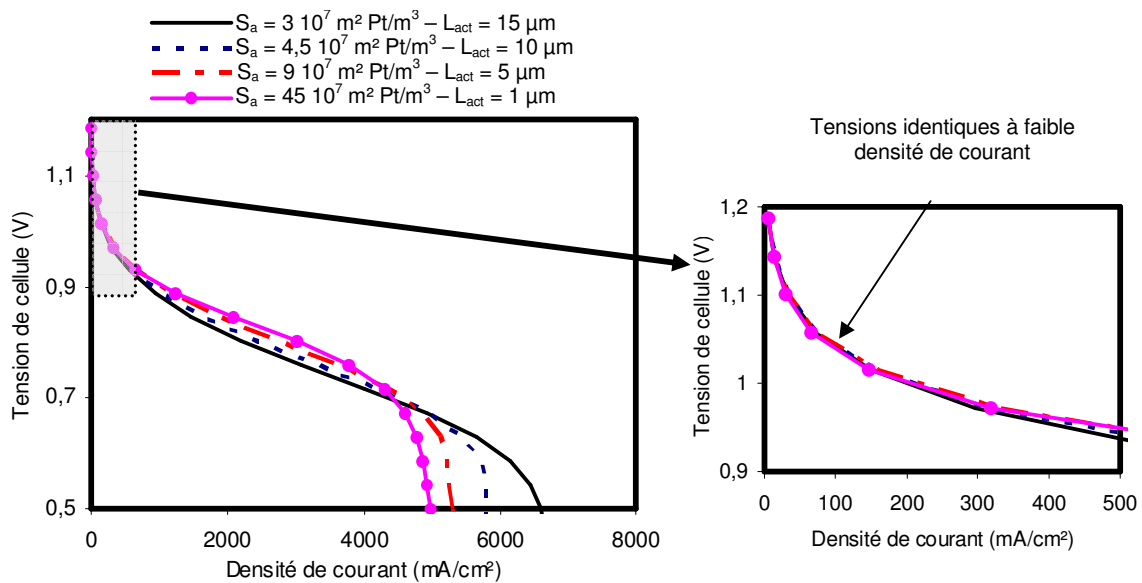


Figure 4-21 : Courbes de polarisation obtenues ( $E_{eq} - |\eta|_{i,x=1}$ ) pour une surface catalytique effective constante : sur toute la gamme de densité de courant (a) et en dessous de  $500 \text{ mA/cm}^2$  (b).

La figure 4-22a montre qu'il est possible d'obtenir des performances identiques entre une couche catalytique de  $1 \mu\text{m}$  possédant une surface effective totale de  $150 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^2$  (+) et une couche 15 fois plus épaisse avec  $450 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^2$  (o). En conséquence, lorsque l'on diminue l'épaisseur de la couche active, la quantité totale de platine peut être considérablement réduite sans perte de performances.

En pratique, il n'est très difficile de diminuer l'épaisseur de la couche active tout en conservant une surface spécifique totale de l'ordre de  $150 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^2$ . La surface effective volumique  $S_a$  devient alors très importante et difficile à atteindre expérimentalement :  $1,5 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$  sur la figure 4-22a. En effet, le diamètre des nanoagrégats de platine

risque d'augmenter fortement. Si toutefois, la surface spécifique totale était atteinte, la porosité macroscopique de la couche active diminuerait légèrement. Comme montre la figure 4-22a, les performances chutent donc à forte densité de courant du fait du problème d'approvisionnement en oxygène.

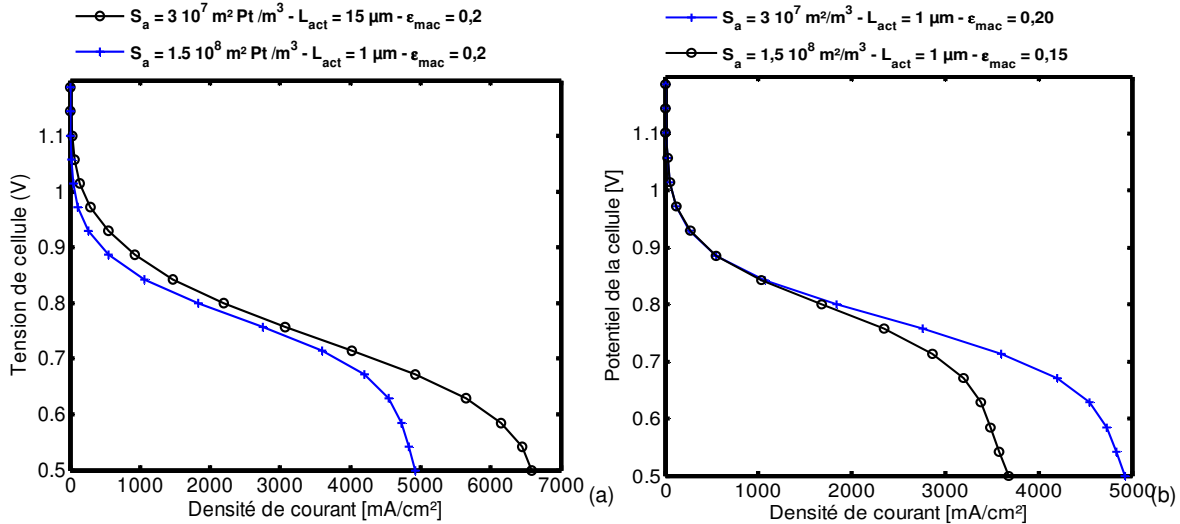


Figure 4-22 : Courbes de polarisation ( $E_{eq} - |\eta|_{x=1}$ ) obtenues pour des couches catalytiques de faible épaisseur : influence de la diminution de la surface effective intégrée sur l'épaisseur (a) influence de la porosité (b).

#### 4.3.6 Comparaison des courbes de polarisation modélisées avec celle obtenue sur une électrode réalisée par pulvérisation plasma

Dans le chapitre précédent, les couches actives cathodiques testées en PEMFC (assemblages MEA2, MEA3 et MEA4) avaient une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres pour 0,8 mg/cm<sup>2</sup> de platine déposé par pulvérisation plasma. Dans ce cas, l'épaisseur exacte de cette couche catalytique  $L_{act}$  inhomogène est difficile à évaluée à cause de la diffusion du platine (voir figure 3-17). Pour simplifier, on supposera que le platine est réparti de façon homogène sur 300 nm. La surface catalytique  $S_a$  n'a pas pu être mesurée pour le moment. Selon la société ETEK, leur couche catalytique de 15  $\mu\text{m}$  chargée à 0,35 mg Pt/cm<sup>2</sup> possède une surface spécifique de  $3 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$ . La surface catalytique intégré sur la volume est donc proche de  $450 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^2$ . Comme les couches catalytiques déposées par pulvérisation sont 45 fois plus fines et 4 fois moins chargées en platine, considérons que leur surface effective atteint  $3,4 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$ . Sur la figure 4-23, la courbe de polarisation correspondante ( $\Delta$ ) est comparée avec celles obtenues pour trois autres couches catalytiques :

- $L_{act} = 15 \text{ }\mu\text{m}$  et  $S_a = 3 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$  : l'assemblage équivalent à MEA<sub>LACCO</sub> (+),
- $L_{act} = 0,3 \text{ }\mu\text{m}$  et  $S_a = 3 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$  (o)
- $L_{act} = 0,3 \text{ }\mu\text{m}$  et  $S_a = 135 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$  ( $L_{act} S_a = 450 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^2$ ) (o)

Les observations relatives à la figure 4-23 sont identiques à celles faites pour la figure 4-21. Pour une surface spécifique totale égale à  $450 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^2$ , les performances électriques obtenues pour la couche catalytique de  $300 \text{ nm}$  ( $\circ$ ) sont légèrement meilleures que celles obtenues pour la couche catalytique de  $15 \mu\text{m}$  ( $+$ ) en dessous de  $5000 \text{ mA/cm}^2$ . Lorsque la surface spécifique de la couche catalytique de  $300 \text{ nm}$  diminue ( $\Delta, \circ$ ), la chute de tension augmente à faible densité de courant augmente.

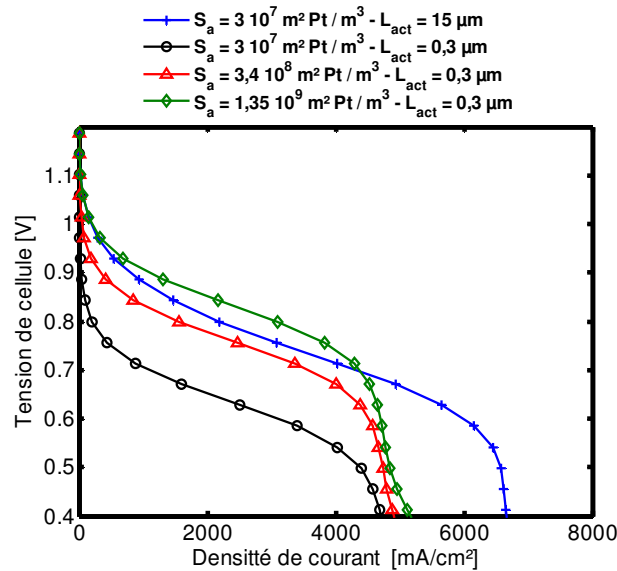


Figure 4-23 : comparaison des courbes de polarisation ( $E_{eq} - |\eta|_{x=1}$ ) obtenues pour différentes couches actives cathodiques.

Ces courbes de polarisation ont été comparées à l'assemblage MEA4 sur figure 4-24 dans les mêmes conditions de température et de pression. Cette fois, la chute ohmique due à la membrane NE-115 a été prise en compte. Par ailleurs, toutes les surfaces spécifiques ont été réduites d'un ordre de grandeur conformément aux observations faites sur la figure 4-10. Comme évoqué précédemment, la forte densité de platine dans la couche catalytique risquant de diminuer la porosité, deux autres couches actives ( $\bullet, \blacktriangle$ ) ont été modélisées avec une porosité de 0,10. Entre 100 et  $500 \text{ mA/cm}^2$ , toutes les courbes de polarisation sont quasiment parallèles, la courbe expérimentale (x) étant comprise entre les courbes modélisées à  $3 \cdot 10^6$  ( $\blacktriangle, \blacksquare$ ) et  $3,4 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ Pt/m}^3$  ( $\bullet, \blacklozenge$ ). La surface cathodique réelle de l'assemblage MEA4 est donc comprise entre ces deux valeurs. A plus forte densité de courant, la tension MEA4 (x) chute plus rapidement que toutes les autres courbes modélisées, même celles qui ont une porosité de 0,10. L'origine de cette différence est encore inconnue. Cependant on peut supposer que l'eau formée sur les  $300 \text{ nm}$  de la couche active s'échappe très difficilement, la porosité devient donc quasiment nulle empêchant la diffusion de l'oxygène. De plus, la surface active diminue à mesure que l'on pénètre dans la couche active à cause du gradient de catalyseur. Or, à fort courant, le platine en profondeur est fortement sollicité à cause de la très faible porosité effective.

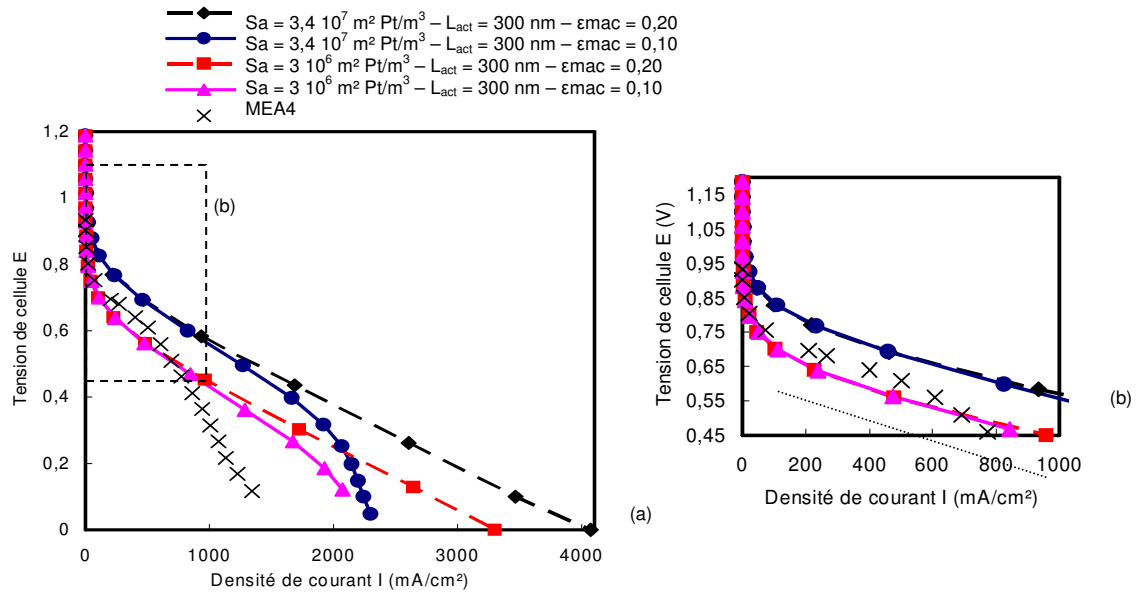


Figure 4-24 : Comparaison entre les courbes de polarisation modélisées et celle obtenue pour l'assemblage MEA4 : entre 0 et 4 A/cm<sup>2</sup> (a) et entre 0 et 1 A/cm<sup>2</sup>.

### 4.3.7 Optimisation de la couche active

Pour diminuer la surtension de la couche active cathodique à faible densité de courant, il est impératif d'augmenter la surface catalytique sur une très faible épaisseur. Dans ce cas, la porosité de la couche active chute fortement ce qui n'est pas critique tant que la densité de courant reste faible. Par contre, à forte densité de courant, l'approvisionnement en oxygène devient critique. Un compromis doit donc être trouvé entre l'épaisseur de la couche active, la surface catalytique et sa porosité. En pratique, augmenter la surface catalytique d'une électrode réalisée par pulvérisation plasma passe par une diminution du diamètre des agrégats de platine et une amélioration de leur dispersion. Pour cela, l'épaisseur de la couche active doit inévitablement être augmentée. Deux solutions sont possibles :

- soit augmenter la longueur de diffusion du platine et supprimer la couche de platine présente sur la surface de la GDL. Cette solution s'avère techniquement irréalisable avec CataPulP (du moins pour le moment).
- soit faire croître une structure carbonée poreuse imprégnée de platine, solution qui a donc été adoptée et entièrement développée.



Le fonctionnement de la couche active cathodique a été simulé par un modèle d'agglomérats sphériques validé expérimentalement. Cette étude a permis de comprendre l'influence de la structure de la couche active sur ses performances électrochimiques. La couche active en contact avec la membrane doit être la plus fine possible, tout en conservant une surface catalytique  $S_a$  importante et sans réduire la porosité  $\epsilon_{mac}$ .

Pour augmenter les performances des électrodes catalysées par pulvérisation plasma (présentées au chapitre 3), la surface catalytique  $S_a$  et l'épaisseur de la couche active doivent être augmentées. Pour cela, il est nécessaire, d'une part, d'augmenter la dispersion des nanoagrégats de platine afin d'éviter leur agglomération et la formation de la couche de platine à la surface de la GDL, et d'autre part, d'augmenter la longueur de diffusion du platine pendant le procédé de dépôt par pulvérisation plasma. La solution envisagée réside dans la croissance de nanosupports carbonés de grande surface spécifique avant leur imprégnation par des agrégats de platine. La couche carbonée poreuse doit posséder une grande surface ouverte afin de favoriser la diffusion du platine dans la couche carbonée poreuse pendant le procédé de pulvérisation plasma et donc son imprégnation catalytique en volume.

## 5 Croissance de supports catalytiques carbonés

Augmenter les performances électrochimiques de la couche active cathodique nécessite une plus grande dispersion des nanoparticules de platine. Pour cela, l'épaisseur de la couche active doit être sensiblement augmentée. La solution envisagée consiste à faire croître une structure carbonée poreuse de grande surface spécifique et à l'imprégner d'agrégats de platine par pulvérisation. La méthode la plus utilisée pour déposer du carbone poreux (film ou clusters) est la PECVD à relative haute pression ([V-1]-[V-8]), généralement quelques centaines de mbar. Dans notre cas, la pression doit être bien plus faible afin de réaliser la pulvérisation du platine et le dépôt du carbone simultanément (ou tout du moins en alternance). Deux approches ont été menées en parallèle : l'une consiste à pulvériser le carbone et le platine alternativement. Cette solution a été adoptée au GREMI. Le groupe SP3 a fait le choix de faire croître des nanofibres imprégnées d'agrégats de platine par un double procédé : pulvérisation et PECVD.

### 5.1 Dépôt de carbone colonnaire par pulvérisation

#### 5.1.1 Principe de la co-pulvérisation carbone / platine

Le réacteur de pulvérisation CataPulP, présenté dans le chapitre 2, a été utilisé en co-pulvérisation de carbone et de platine comme le montre le schéma de la figure 5-1. Les cibles sont polarisées par deux générateurs DC à créneaux ou à rampes pouvant être synchronisés. Il est ainsi possible de déposer du platine ou du carbone de façon alternative ou simultanée sur différents types de substrat. Dans notre cas, la couche catalytique Pt/C a été déposée sur du silicium, du Nafion® et sur des couches de diffusion ETEK.

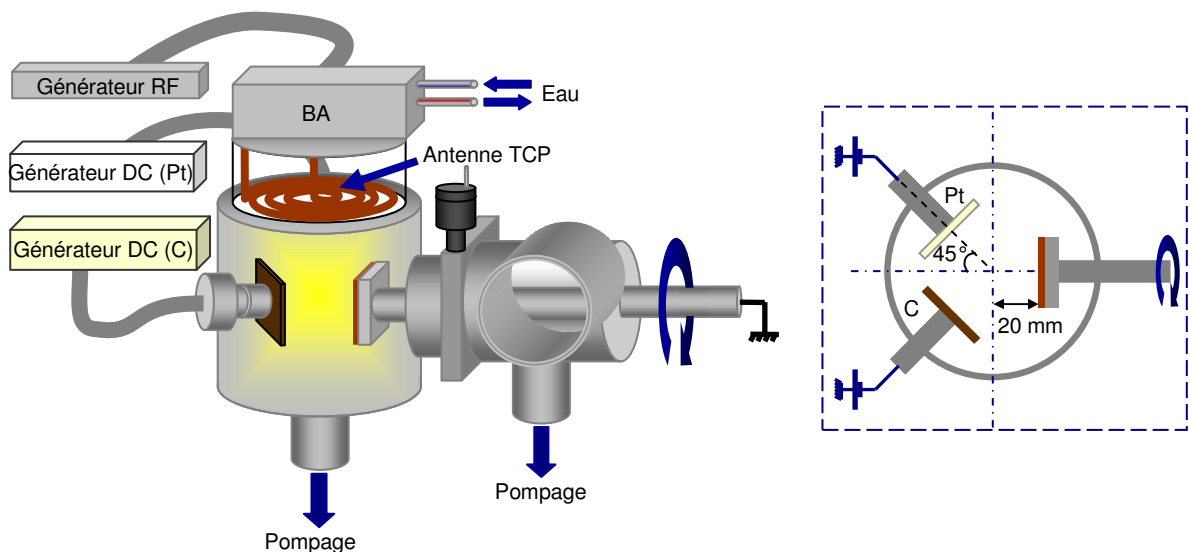


Figure 5-1 : Schéma de principe de la co-pulvérisation Pt-C dans le réacteur CataPulP.

### 5.1.2 Caractérisation de la morphologie du dépôt carboné

Dans le passé, la pulvérisation du carbone a surtout été étudiée pour son effet néfaste dans les réacteurs tokamak ou pour prévenir la formation de particules micrométriques dans les procédés de dépôt PECVD. Quelques études récentes portent néanmoins sur la production de couches minces poreuses notamment pour l'élaboration de surfaces catalytiques, de matériaux diélectriques ou de composants optiques. Dans ce cas, le dépôt de carbone est généralement peu conducteur car le plasma employé est réactif (hydrogène) et les pressions utilisées atteignent très souvent le mbar ([V-9]-[V-12]). La pulvérisation peut également être réalisée par un faisceau d'ions placé en incidence oblique [V- 13]. Les films de carbone produits ont une forme généralement colonnaire à cause du phénomène d'auto ombrage. Dans notre cas, la distribution angulaire des atomes arrivant sur le substrat est bien plus élargie que dans le cas de la pulvérisation par faisceau d'ions, ne favorisant ainsi pas le phénomène d'ombrage et donc la croissance de dépôt colonnaire. Néanmoins, les dépôts de carbone réalisés dans le réacteur CataPulP se présentent bien sous la forme de colonnes, comme le montre la figure 5-2. La morphologie de cette couche carbonée poreuse a notamment été étudiée en fonction de la pression (de 5 à 100  $\mu$ bar) sur silicium. D'après les images (a) et (b), le diamètre des colonnes augmente avec l'épaisseur du film. Lorsque leur longueur atteint 200 nm, leur diamètre correspond à 35 nm et 20 nm pour 10 et 80  $\mu$ bar respectivement. A haute pression, il semble que les colonnes soient regroupées à leur base autour d'agrégats visibles sur la figure 5-2d, donnant une forme arborescente au dépôt. Sur les images MEB (c) et (d), le temps de dépôt et donc le nombre total d'atomes de carbone déposés est bien plus faible que sur les deux images (a) et (b).

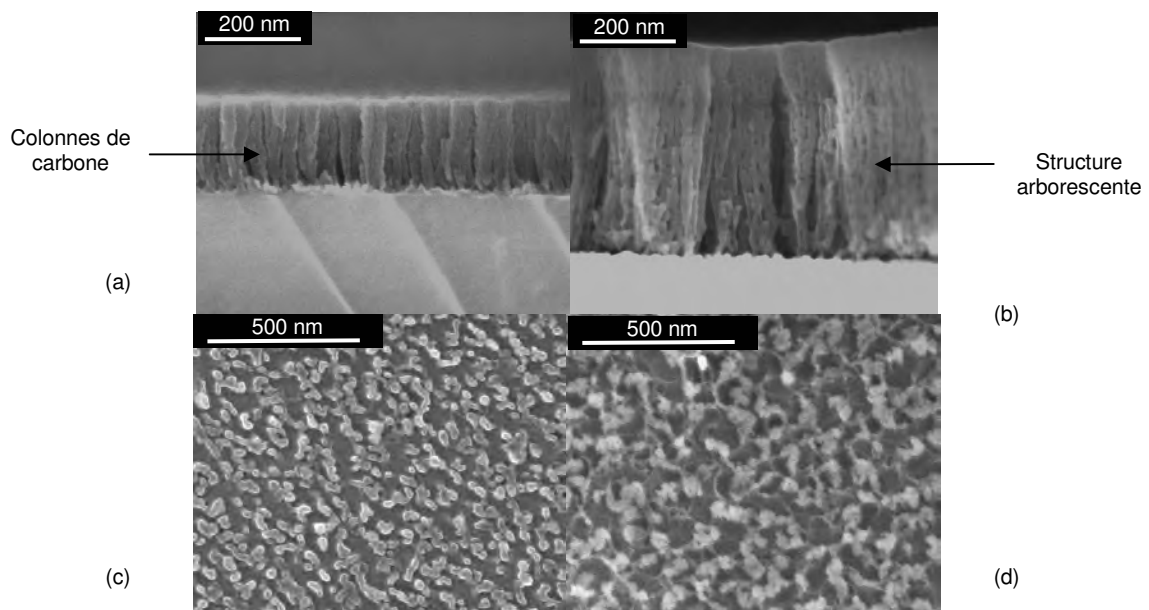


Figure 5-2 : Observations MEB du dépôt de carbone vue de profil (a,b) et vue de dessus (c,d) : 10  $\mu$ bar (a, c), 80  $\mu$ bar (b,d), temps de dépôt = 60 min (a,b) et 10 min (c,d)

### 5.1.3 Imprégnation catalytique du dépôt colonnaire

Lorsque le platine et le carbone sont pulvérisés alternativement, comme sur la figure 5-3, la structure colonnaire du dépôt n'est quasiment pas altérée (pour des faibles quantités de platine). Sur l'image (b), des agrégats de platine sont visibles autour des colonnes de carbone témoignant de la diffusion du platine dans cette pseudo GDL. Cette diffusion est également visible en observant le pic RBS du platine sur la figure 5-4. Par contre, si les deux éléments sont déposés simultanément, le film se densifie et les colonnes sont moins bien définies (voir figure 5-5).

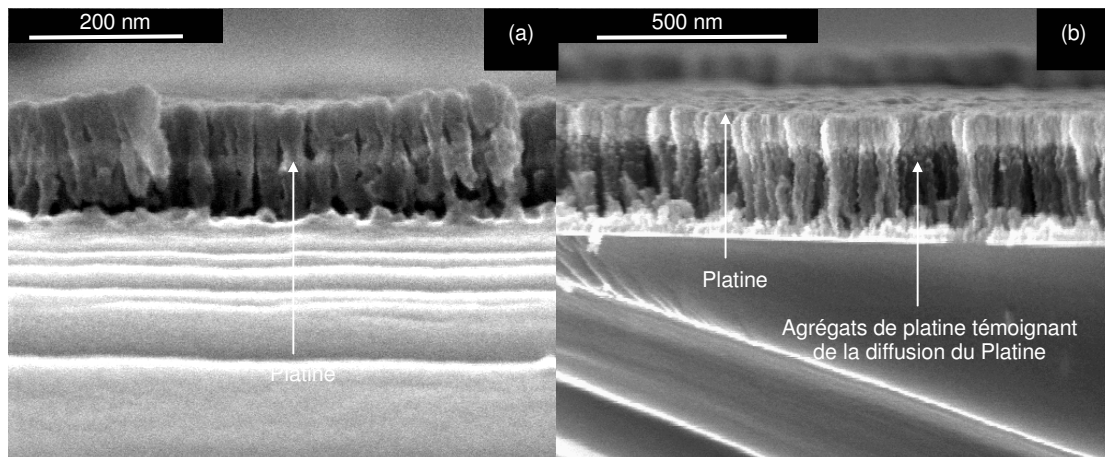


Figure 5-3 : Dépôt alterné de carbone et de platine.

(Pt<sub>i</sub> / C<sub>i</sub>) x 2  
 Pt<sub>i</sub> : 5 µbar, 300 W, V<sub>Pt</sub> = - 300 V, 5 s  
 C<sub>i</sub> : 20 µbar, 300 W, V<sub>C</sub> = -300 V, 16 min

C puis Pt  
 Pt : 15 µbar, 300 W, V<sub>Pt</sub> = - 300 V, 5 min  
 C : 15 µbar, 300 W, V<sub>C</sub> = -300 V, 60 min

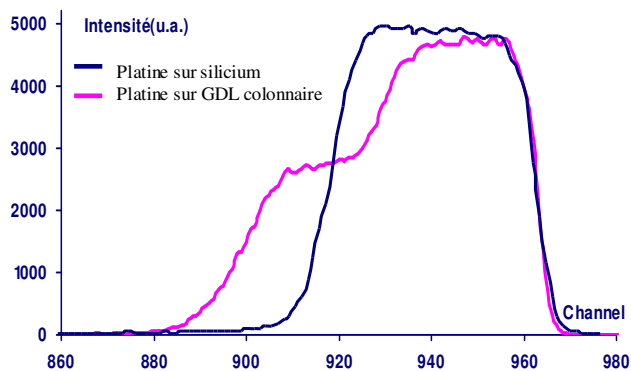


Figure 5-4 : Pic RBS du platine déposé sur silicium ou sur GDL colonnaire

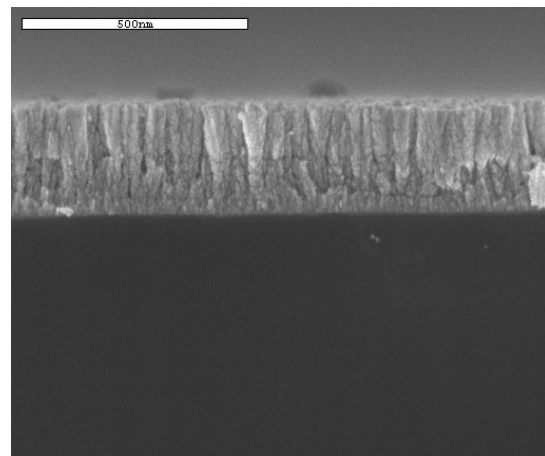


Figure 5-5 : Dépôt simultané de carbone et de platine.

Pt : 10 µbar, 300 W, V<sub>Pt</sub> = - 100 V, 16 min  
 C : 10 µbar, 300 W, V<sub>C</sub> = -300 V, 16 min

Le second procédé, actuellement à l'étude au SP3, consiste à faire croître des nanofibres de carbone (CNF) par PECVD entourées d'agrégats de platine.

## 5.2 Croissance catalytique de nanofibres de carbone

### 5.2.1 Principe du co-procédé « Plasma Sputtering – PECVD » basse pression

De par ces spécificités techniques, l'enceinte plasma Hélicon Southern Cross permet a priori de faire croître une grande variété de nanostructures carbonées telles que des « nanosheets » [V- 14] des « nanohorns » [V- 15] ou des « nanocoils » [V- 16] dont les caractéristiques physiques peuvent convenir à notre application. Cependant, dans le cadre de cette étude, seuls des supports catalytiques en forme de CNF ont été déposés sur des couches de diffusion ETEK et sur du papier de carbone (commercialisé par la compagnie Toray®) par un procédé combinant la PECVD et la pulvérisation plasma. Ce type de support a été relativement peu utilisé dans la littérature pour la croissance de CNF ([V- 17]-[V- 19]).

L'enceinte schématisée sur la figure 5-6 a été présentée en détail dans le chapitre 2. Les étapes du procédé sont les suivantes. Initialement, une fine couche catalytique de nickel est déposée par pulvérisation sous un plasma d'argon à 5 mtorr. Ce catalyseur de nanofibres est ensuite traité thermiquement sous 5 mtorr d'azote pendant 15 min, temps nécessaire pour que le substrat atteigne la température maximale possible de 400 °C. Cette étape peut être combinée à un plasma d'azote. L'hydrogène et le méthane sont ensuite introduits dans l'enceinte aux débits désirés tout en maintenant une pression totale égale à 5 mtorr. La température de substrat est généralement inchangée soit 400 °C. La puissance du plasma ainsi que la polarisation du substrat sont alors ajustées aux valeurs désirées, typiquement quelques centaines de Watts et quelques dizaines de Volts. Lorsque le temps de dépôt des nanofibres est écoulé, (de 30 à 90 min) des agrégats de platine sont déposés sur toute la surface des nanofibres. Des études sont actuellement en cours pour réaliser l'imprégnation catalytique durant la croissance des nanofibres : en continu ou alternativement.

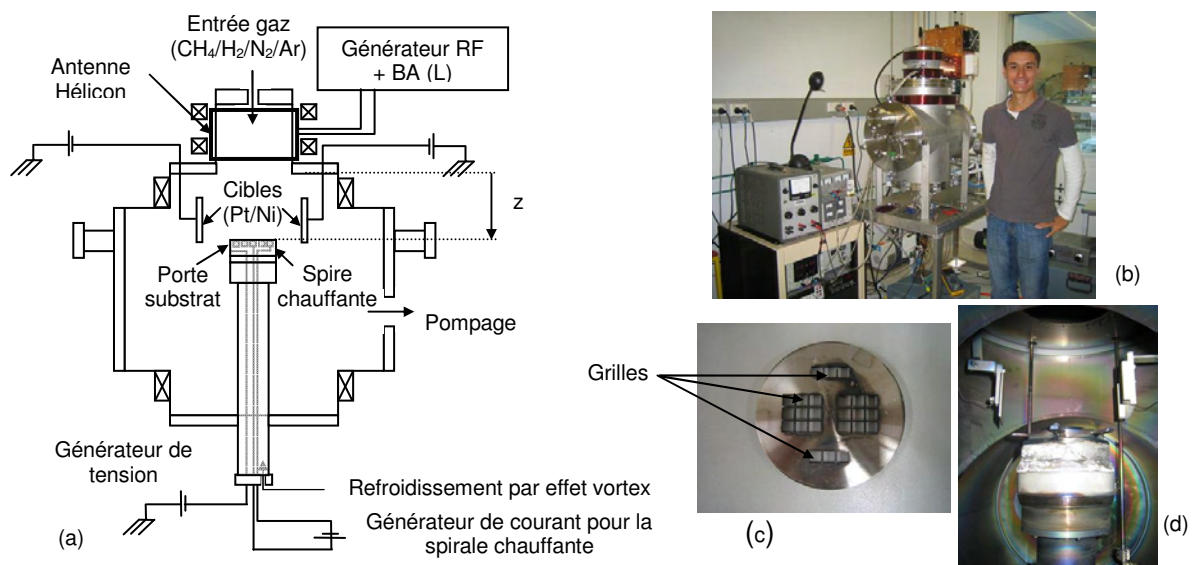


Figure 5-6 : Schéma du réacteur Southern Cross (a), photo de l'expérience (b), cache substrat (c) et dispositif cibles/substrat (d).

La figure 5-7 montre les différents plasmas créés successivement dans l'enceinte pour faire croître les nanofibres. Sans la canne maintenant le porte substrat, la forme du plasma est proche d'un cylindre dont le diamètre coïncide avec le celui du tube en pyrex de la source. Sa couleur visible à l'œil nu varie avec le type de gaz introduit : violet pour l'argon, rose pour l'azote, violet/blanc pour un mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (1:4) et quasiment blanc pour l'hydrogène pur. La densité du plasma d'argon utilisé en pulvérisation (400 W, 5 mtorr et 80 gauss) est de  $8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  au centre des deux cibles et de  $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  sur le substrat placé à 17 cm de la bride soutenant la source hélicon. Dans ces conditions de pression et de champ magnétique, le plasma est inductif, le saut de densité entre le mode capacitif et inductif est nettement visible à 300 W. Ce saut se produit à plus haute puissance pour les plasmas d'azote et de méthane/hydrogène car ces gaz sont moléculaires. Leur densité électronique à 400 W est estimée à  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  sur le substrat placé à  $z = 10 \text{ cm}$  pendant la croissance des nanofibres. La densité des particules chargées arrivant sur le substrat ne dépend pas de sa tension de polarisation mais de la puissance injectée dans l'antenne excitatrice Helicon. Par contre, l'énergie de ces particules dépend essentiellement de la polarisation. Cette dualité peut s'avérer très utile pour la croissance des nanofibres à faible pression. Si le réacteur PECVD était capacitif (diode), les nanofibres seraient probablement endommagées par le bombardement ionique.

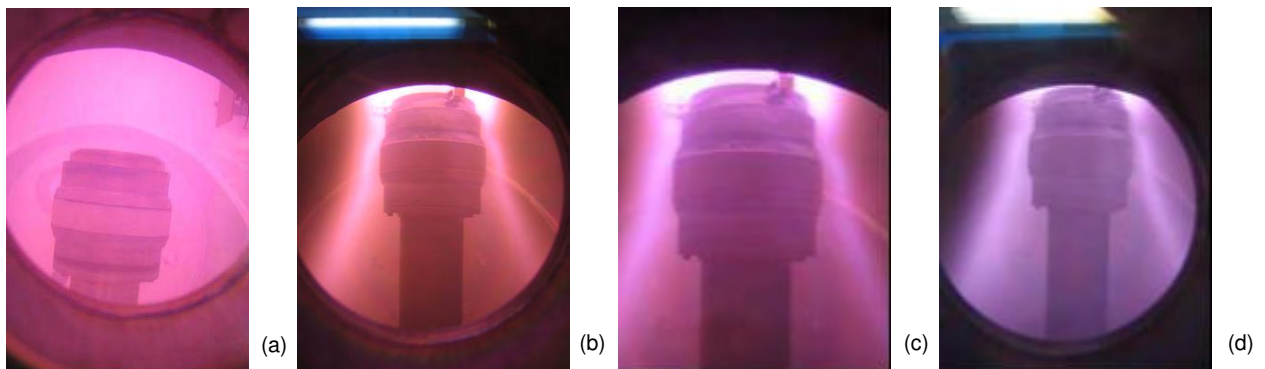


Figure 5-7 : Différents plasmas créés dans l'enceinte Southern Cross à 5 mtorr, 400 W et avec un champ magnétique de 80 gauss : plasma d'argon (a), d'azote (b), de méthane/hydrogène (c) et d'hydrogène pure (d).

La structure des nanofibres a été étudiée par microscopie électronique à balayage (Hitachi S4500) et à transmission (Hitachi H7100FA) dans l'unité microscopie de l'ANU (ANU Electron Microscopy Unit). Un microscope à force atomique appartenant au département de mathématiques appliquées (Department of Applied Mathematics – Research School of Physical Sciences) a également été utilisé pour étudier la morphologie du dépôt de nickel.



## 5.2.2 Caractérisation des nanofibres de carbone par microscopie électronique

### 5.2.2.1 Catalyseur des CNF : nickel

La vitesse de dépôt du nickel a été mesurée par RBS en fonction de la pression, de la puissance RF et de la position verticale du substrat. Cependant, dans l'étude présente, le nickel a toujours été déposé dans les mêmes conditions :  $p = 5$  mtorr et  $z=13$  cm. Le temps de dépôt a été modifié pour atteindre l'épaisseur désirée de 8 à 30 nm au centre du porte substrat. Dans ce cas, la vitesse de dépôt est égale à  $1,5 \cdot 10^{16}$  atomes/cm<sup>2</sup>/min. L'homogénéité mesurée par RBS est d'environ  $\pm 15\%$  grâce à la rotation du porte substrat ( $\varnothing=7,6$  cm). Sa morphologie de surface a été étudiée par AFM et par MEB sur silicium et sur papier de carbone. Ainsi, le film de nickel est composé d'agrégats dont le diamètre moyen mesuré par AFM sur la figure 5-8 est de 4 nm pour  $6 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> et de 15 nm pour  $2,4 \cdot 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>. Il est très difficile d'étudier ces agrégats au MEB car, d'une part, leur taille atteint la résolution de l'appareil et, d'autre part, les agrégats se désagrègent en formant un film de nickel rugueux sous l'influence du faisceau d'électrons. La figure 5-9 montre la morphologie du film de nickel sous le faisceau d'électrons du MEB.

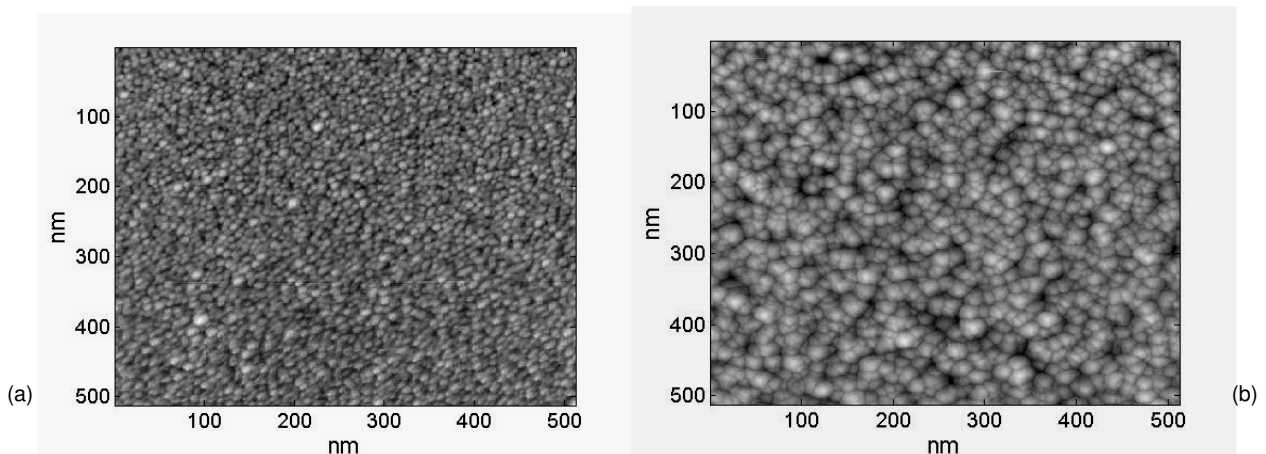


Figure 5-8 : Images AFM de la surface du nickel sur silicium avant traitement, soit juste après la pulvérisation :  
 (a) 5 mtorr d'Ar, 400 W,  $z = -18$  cm,  $V_{Ni} = -300$  V,  $I_{Ni} = 60$  mA, 4 min,  $6 \cdot 10^{16}$  atomes/cm<sup>2</sup> - 6 nm (a)  
 (b) 5 mtorr d'Ar, 400 W,  $z = -18$  cm,  $V_{Ni} = -300$  V,  $I_{Ni} = 60$  mA, 16 min,  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup> - 24 nm (b)

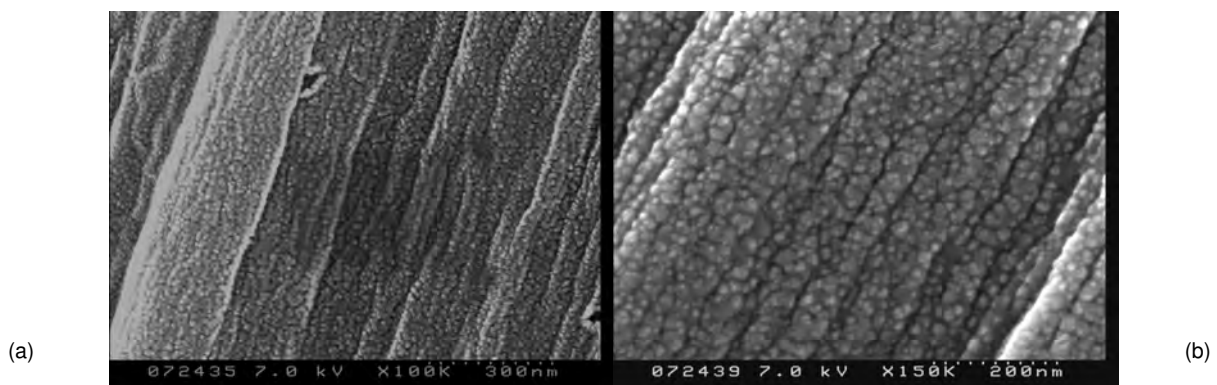


Figure 5-9 : Images MEB de la surface du nickel sur fibre de carbone avant traitement, soit juste après la pulvérisation:  
 (a) 5 mtorr d'Ar, 400 W,  $z = -18$  cm,  $V_{Ni} = -300$  V,  $I_{Ni} = 60$  mA, 4 min,  $6 \cdot 10^{16}$  atomes/cm<sup>2</sup> - 6 nm  
 (b) 5 mtorr d'Ar, 400 W,  $z = -18$  cm,  $V_{Ni} = -300$  V,  $I_{Ni} = 60$  mA, 16 min,  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup> - 24 nm

Le film aggloméré de nickel est ensuite traité sous azote (5 mtorr) pendant 15 min pendant la rampe de montée en température à 400°C. Comme le montre la figure 5-10a, les agrégats se désagrègent peu à peu et forment un film plus ou moins poreux. Aucune formation d'îlots de quelques dizaines de nanomètres n'est visible contrairement à ce qui est rencontré dans la littérature: la température du substrat étant sans doute trop faible.

Un plasma d'azote couplé à la polarisation du substrat (-100V) peut également être ajouté au traitement thermique. Dans ce cas, une partie du film est repulvérisée durant cette phase de traitement. D'après les travaux de Huang [V- 20], le bombardement ionique augmente la rugosité du film, voire permet de créer des particules ou des îlots. S'il est avéré qu'aucun îlot ne soit créé dans notre cas, l'influence du bombardement de ces ions sur la morphologie (structure et rugosité) du film est en cours d'étude par AFM (aucune figure n'est présente dans ce rapport). D'après les premières observations MEB de la figure 5-11, il semble que le plasma d'azote densifie la couche de nickel. Dans tous les cas, les résultats obtenus par MEB doivent être pris avec précaution car le faisceau d'électrons modifie la structure du film de nickel durant l'observation.

Dans la suite du manuscrit, le film aggloméré de nickel a subi un traitement thermique (400°C) de 15 min sous azote sans plasma, avant que la croissance des CNFs ne commence sous un plasma CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

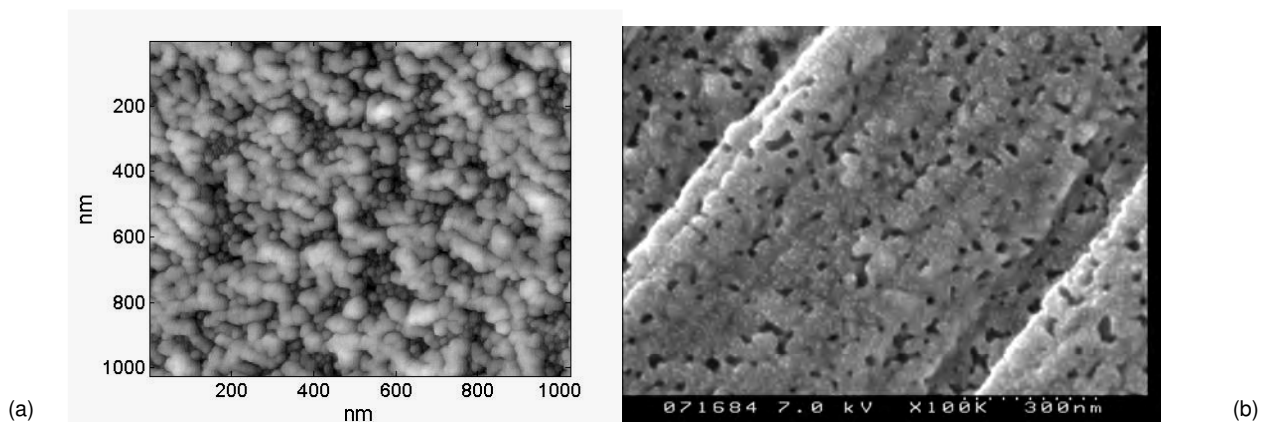


Figure 5-10 : Images MEB de la surface du nickel sur silicium après traitement thermique sous azote sans plasma:

- (a) 5 mtorr, pas de plasma, 15 min, 400 °C, z = 10 cm,  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup> (26 nm)  
 (b) 5 mtorr azote, pas de plasma, 15 min, 400 °C, z = 10 cm,  $3,2 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup> - 35 nm

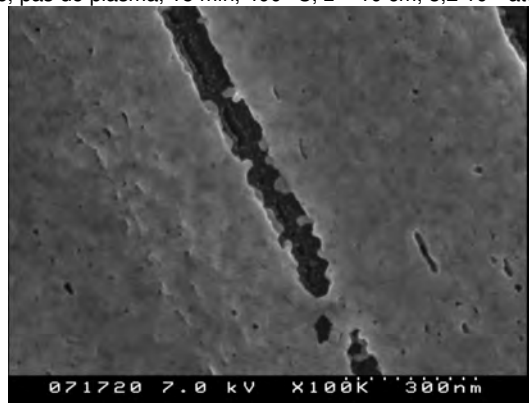


Figure 5-11 : Images MEB de la surface du nickel sur fibre de carbone traitement thermique sous plasma d'azote:  
 5 mtorr, plasma azote, 400 W, 15 min,  $V_{\text{substrat}} = -50$  V, z = 10 cm,  $3,2 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup> - 35 nm



### 5.2.2.2 Nanofibres de carbone (CNF)

Le diamètre et la longueur des nanofibres sont respectivement de quelques dizaines et de quelques centaines de nanomètres selon les conditions de dépôt : épaisseur du nickel  $\delta$  [nm], rapport des débits  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , puissance plasma  $P$  [W], pression  $p$  [ $\mu\text{bar}$ ], position  $z$  du substrat [cm], température du substrat  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] et temps de dépôt  $t$  [min]. Ces nanofibres sont composées d'un empilement de couches graphites (réseau hexagonal d'atomes de carbone) quasiment perpendiculaires à la direction de croissance des CNFs, comme indiqué sur la figure 5-12. La structure de ces nanofibres (couramment appelée stacked structure) est très largement rencontrée en PECVD ([V- 21]-[V- 22]). Des inclusions métalliques sont parfois visibles à l'intérieur de la fibre. Aucune autre forme de nanofibre du type bamboo-like, et aucun nanotube (single wall ou multi wall), n'a été observée. Cependant, pour certaines conditions de dépôt peu favorables à la croissance des nanofibres (voir partie 5.2.3), certaines fibres semblent ne posséder aucun feuillet de graphite, laissant supposer que ces fibres sont amorphes. Cette structure est notamment rencontrée à basse température ([V- 24]-[V- 26]). La particule de nickel se situe au sommet de chaque CNF et non à leur base. Ceci indique que le nickel ne réagit pas avec le support carboné. Le diamètre de la particule détermine le diamètre externe de la plupart des CNFs. La particule est de forme triangulaire ou biconique pour une CNF du type stacked, elle est recouverte d'une couche de carbone amorphe sur la face exposée au plasma. Cette couche de carbone s'est probablement formée en fin de croissance (extinction du plasma et décente en température du substrat). Elle encapsule la particule de nickel ce qui est très intéressant pour l'application pile à combustible puisque qu'elle empêche le nickel d'être dissous et d'être conduit à travers la membrane à la place des ions  $\text{H}^+$ . Lorsque la CNF est supposée amorphe, la particule est généralement sphérique et entourée d'une couche de carbone plus épaisse.

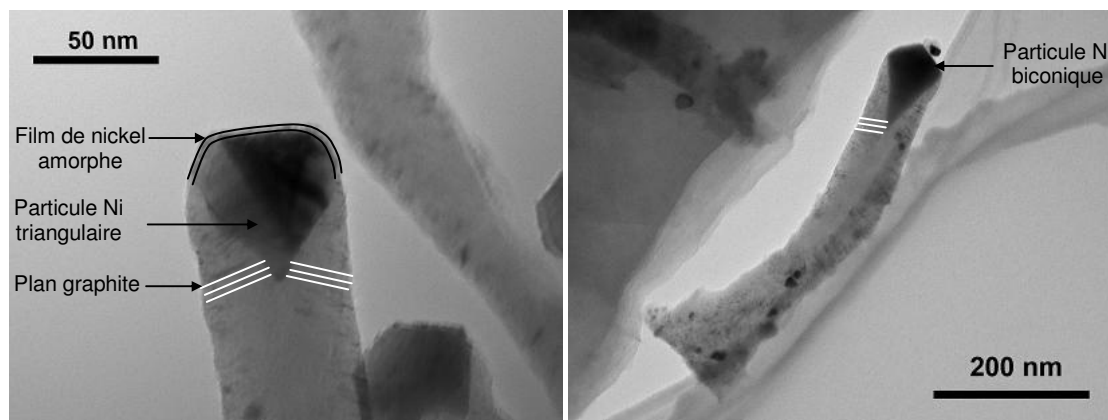


Figure 5-12 : Images TEM des nanofibres de carbone :

(a) (i)  $\text{Ni} = 3,2 \cdot 10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$ , 35 nm  
(ii) 5 mtorr  $\text{N}_2$ , 15 min, 400  $^\circ\text{C}$ ,  $z = -10$  cm  
(iii)  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1/5$ , 5 mtorr, 500 W, 400  $^\circ\text{C}$ , 30 min,  $z = 10$  cm,  
 $V_{\text{substrat}} = -100$  V

(b) (i)  $\text{Ni} = 3,2 \cdot 10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$ , 35 nm  
(ii) 5 mtorr  $\text{N}_2$ , 15 min, 400  $^\circ\text{C}$ ,  $z = -10$  cm  
(iii)  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1/15$ , 5 mtorr, 500 W, 400  $^\circ\text{C}$ , 30 min,  $z = 10$  cm,  
 $V_{\text{substrat}} = -100$  V

La vitesse de croissance optimale atteint 30 nm/min. Cette valeur est environ dix fois plus faible que ce qui est généralement reportée dans la littérature où la pression est de l'ordre du Torr. Elle a tendance à chuter à mesure que le temps de dépôt augmente [V- 27]. Ainsi, il est très difficile d'obtenir des nanofibres de plus de 2  $\mu\text{m}$ . Les observations MEB de la figure 5-13 montrent de telles nanofibres sur les deux substrats testés : papier de carbone et la couche de diffusion ETEK. Dans le cas du papier de carbone, les nanofibres sont uniquement présentes sur la face de la fibre recouverte de nickel (voir figure 5-13a et 5-13b). Par contre, elles recouvrent uniformément la surface de la GDL. Si le substrat n'est pas recouvert de nickel, aucune nanofibre ou film amorphe n'apparaît pour ces conditions de dépôt. Sur toutes ces images, les fibres sont rectilignes, ce qui est couramment rencontré en procédé plasma : surtout pour les plasmas micro-ondes et ICP ([V- 28]-[V- 33]). Il semble que l'interaction entre le plasma et le porte substrat (voir figure 5-7) joue un grand rôle sur leur forme longitudinale. En effet, lorsque le porte substrat ne possède pas de grilles, la forme des nanofibres est très inhomogène : elles sont rectilignes près des rebords du porte substrat ou en forme de spaghettis lorsque l'on s'en s'éloigne.

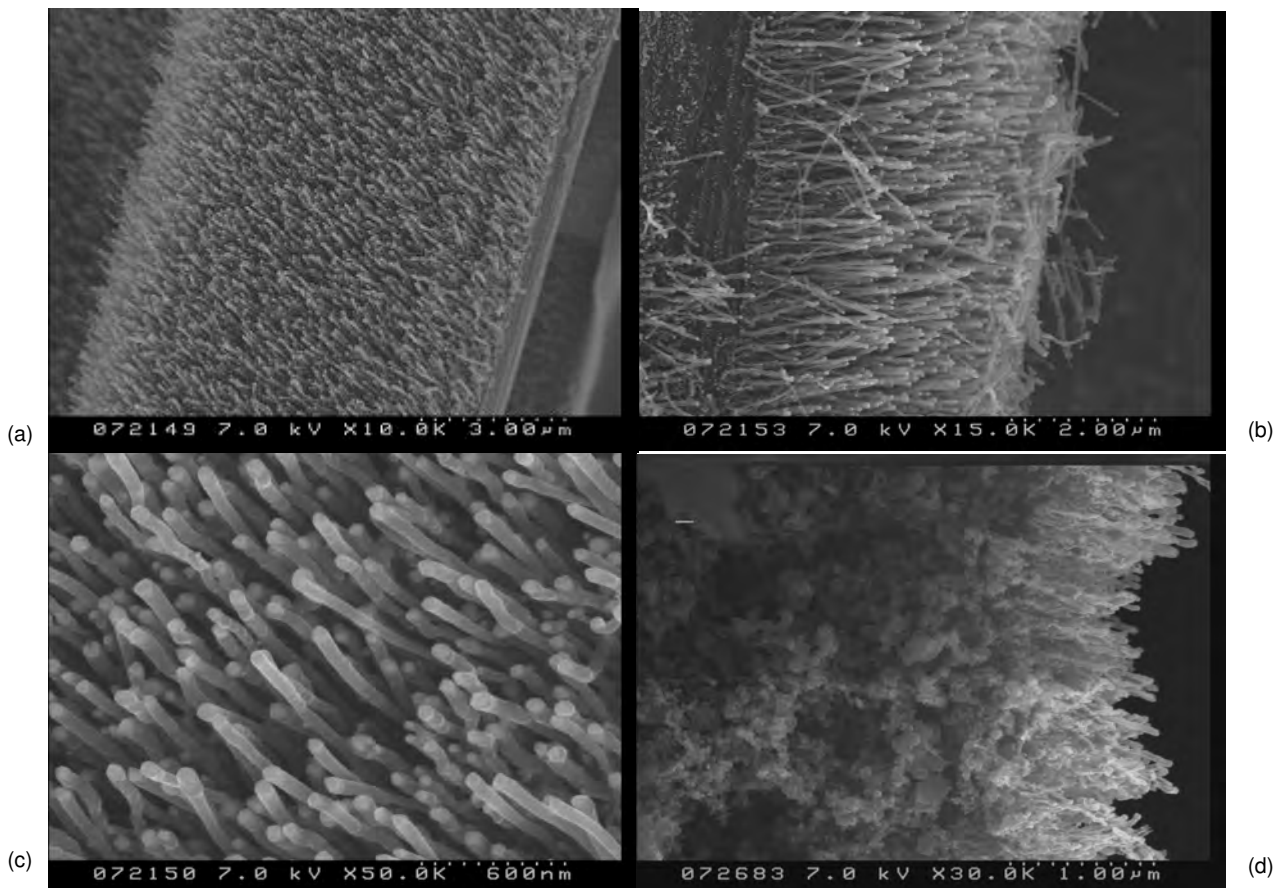


Figure 5-13 : Images MEB de nanofibres de carbone sur fibres de carbone (a,b,c) et sur GDL en coupe transversale (d) :

(a)	(i) Ni = $2,4 \cdot 10^{17}$ atomes/cm <sup>2</sup> , 26 nm	(d)	(i) Ni = $2,4 \cdot 10^{17}$ atomes/cm <sup>2</sup> , 26 nm
(b)	(ii) 5 mtorr N <sub>2</sub> , 15 min, 400 °C, z = -10 cm		(ii) 5 mtorr N <sub>2</sub> , 15 min, 400 °C, z = -10 cm
(c)	(iii) CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> =1/5, 5 mtorr, 500 W, 400 °C, 90 min, z=10 cm, V <sub>substrat</sub> = -100 V		(iii) CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> = 1/5, 5 mtorr, 500 W, 400 °C, 90 min, z=10 cm, V <sub>substrat</sub> = -100 V

Le mécanisme de croissance menant à la formation de ce type de CNF a été étudié par différents groupes. Baker et ses collaborateurs [V- 34] ont observé la manière par laquelle les particules catalytiques génèrent des nanofibres de carbone grâce un microscope électronique in situ. Sur la base de ces expériences, un mécanisme de croissance a été proposé : (i) adsorption et décomposition des molécules hydrocarbonées à la surface du catalyseur (réaction exothermique). Dans notre cas, le plasma fournit déjà bon nombre de radicaux et d'atomes de carbone. Le chauffage RF du catalyseur par les ions carbone abaisse la température de formation de l'alliage eutectique Ni-C (ii) dissolution et diffusion du carbone à travers le film aggloméré de nickel qui se micro-fissure (formation de particules de nickel distinctes) et (iii) précipitation du carbone sur les faces opposées de la particule pour former la structure des CNfs. A proximité du nickel, les couches de graphite sont parallèles aux plans latéraux de la particule facettée. Les couches graphites deviennent perpendiculaires à la direction de croissance à proximité de la surface externe des CNFs (stacked structure). Le schéma de la figure 5-14 illustre les points clés de ce mécanisme.

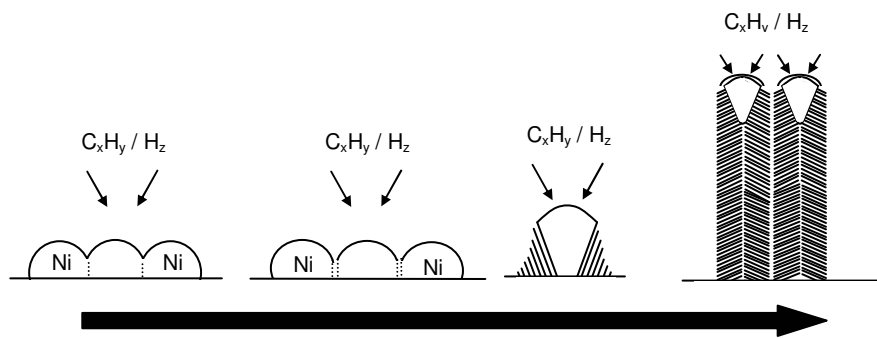


Figure 5-14 : Mécanisme de formation des nanofibres (source: Baker [V- 34] ).

En CVD (Chemical Vapor Deposition) classique, seule l'énergie thermique est utilisée pour activer le gaz, alors qu'en PECVD, les molécules sont déjà activées (formation de radicaux, dissociation des molécules, ionisation des atomes, ...) par bombardement électronique. Ainsi, le principal avantage de la PECVD est de diminuer l'énergie d'activation du procédé de dépôt. La première étape du modèle proposé, c'est-à-dire la décomposition des espèces carbonées à la surface du catalyseur, bénéficie de l'assistance du plasma. Il n'est pas encore formellement prouvé que l'étape de diffusion à travers la particule soit facilitée par l'effet du plasma. Cependant, des études récentes [V- 26] ont montré que le plasma permettait de diminuer considérablement la température de croissance des nanofibres, à tel point que le chauffage thermique du substrat ne soit plus nécessaire. Dans ce cas, les nanofibres sont amorphes. Le champ électrique (RF ou micro ondes) permettrait ainsi de chauffer les particules de catalyseur pendant que le substrat reste à la température ambiante [V- 21]. De toute évidence, la température de la particule doit être suffisamment élevée pour permettre la diffusion du carbone, ce qui ne semble pas être le cas du substrat, du moins lorsque la croissance se produit à l'extrémité des nanofibres.

### 5.2.3 Influence des principaux paramètres plasma

Comparée à un procédé CVD purement thermique où seuls la température, la pression et les débits de gaz gouvernent la croissance des nanofibres, un certain nombre de paramètres spécifiques doivent être considérés dans notre procédé de PECVD catalytique tels que la puissance plasma et la polarisation du substrat. Il est important de remarquer que Southern Cross est utilisé en procédé de dépôt lors de la pulvérisation, mais également en temps que procédé de gravure durant la phase de croissance des nanofibres (intérêt de l'hydrogène). Dans ce cas, un subtil contrôle de l'ensemble des paramètres est nécessaire pour permettre la croissance de ces nanofibres sans les endommager tout en gravant le carbone amorphe en formation. Sur la base d'observations MEB, la croissance des nanofibres a donc été étudiée en fonction des principaux paramètres de dépôt que sont l'épaisseur de la couche de nickel, son traitement, le rapport des débits  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , la puissance du plasma, la polarisation du substrat et sa température. Seule l'influence de la pression n'a pas donné lieu à une étude approfondie.

Tout d'abord, l'épaisseur du film de nickel permet de contrôler le diamètre moyen des fibres obtenues ainsi que leur densité. Pour une épaisseur de 65 nm, leur diamètre moyen mesuré sur la figure 5-15 (a,b) est de 60 nm contre seulement 36 nm lorsque 24 nm de nickel ont été pulvérisés sur le papier de carbone. L'écart type est également bien plus important à forte épaisseur : 20 contre 10 nm. Ceci n'apparaît pas sur ces deux clichés, mais à mesure que le diamètre des fibres diminue, leur longueur augmente. Notons également que lorsque l'épaisseur initiale du nickel est inférieure à 10 nm, sa repulvérisation empêche la formation de nanofibres. Nous verrons plus tard que la polarisation du substrat responsable du phénomène de pulvérisation est indispensable.

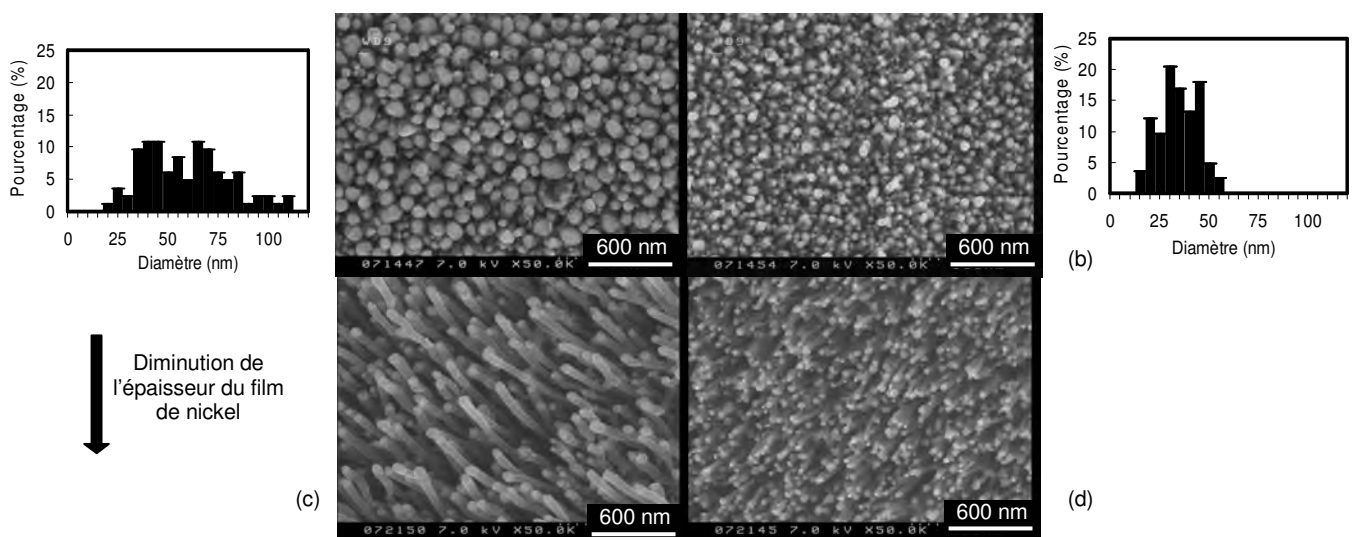


Figure 5-15 : Influence de l'épaisseur du nickel :  $\text{Ni} = 3,2 \cdot 10^{17}$  (a,c),  $\text{Ni} = 2,4 \cdot 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>(b,d)

- |     |  |     |   |
|-----|--|-----|---|
| (a) | (ii) 5 mtorr $\text{N}_2$ , 15 min, 400 °C, z = 10 cm  | (c) | (ii) 5 mtorr $\text{N}_2$ , 15 min, 400 °C, z = 10 cm   |
| (b) | (iii) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1/15$ , 5 mtorr, 400 °C, 30 min, z=10 cm, $V_{\text{substrat}} = -100$ V | (d) | (iii) $\text{CH}_4/\text{H}_2=1/5$ , 5 mtorr, 400 °C, 30 min, z=10 cm, $V_{\text{substrat}} = -100$ V |

Lorsque le plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  est éteint, aucune croissance ne se produit. Le nickel initialement formé d'agrégats distincts forme une couche plus ou moins rugueuse sur la figure 5-16 à cause du traitement thermique subit durant 45 min ( $\text{N}_2$  puis  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ). Pour une puissance de 100 W, la couche de nickel se sépare en grains de tailles et de formes variées. Le carbone commence à précipiter sur la phase inférieure de ces grains. A 500 W, les premières nanofibres de carbone se forment.

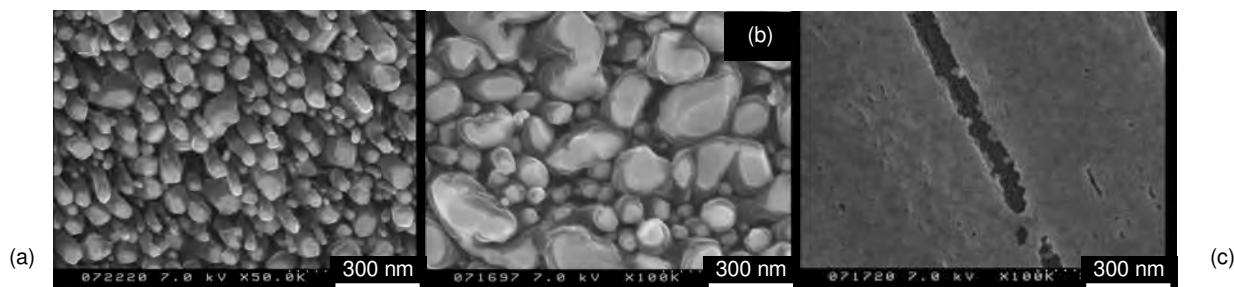


Figure 5-16 : Influence de la puissance plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  sur la croissance des nanofibres : 500 W (a), 100 W (b) et 0 W (c)  
 (i)  $\text{Ni} = 2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$ , 26 nm (ii) 5 mtorr  $\text{N}_2$ , 15 min, 400 °C,  $z = 10$  cm  
 (iii)  $\text{CH}_4/\text{H}_2=1/15$ , 5 mtorr, 400 °C, 30 min,  $z=10$  cm,  $V_{\text{substrat}} = -100$  V

Le rapport des débits  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  est l'un des paramètres les plus influents sur le processus de croissance des nanofibres. En effet, lorsque le rapport est trop élevé (1/3) comme sur la figure 5-17d, un film de carbone amorphe se dépose que l'hydrogène en trop faible quantité ne peut graver. Lorsque le rapport diminue, les fibres sont de plus en plus courtes car la phase plasma contient moins d'espèces carbonées. Pour un rapport de 1/20, la couche de nickel est tout juste fragmentée en grains de formes et de tailles variées. Une fine couche de carbone a précipité sur leur phase inférieure. Un rapport égal à 1/5 semble être un bon compromis : bien que le film de carbone ne soit pas totalement gravé sur le substrat et les parois des nanofibres, leur longueur est très importante. Cette étude a été réalisée pour une pression totale constante de 5 mtorr.

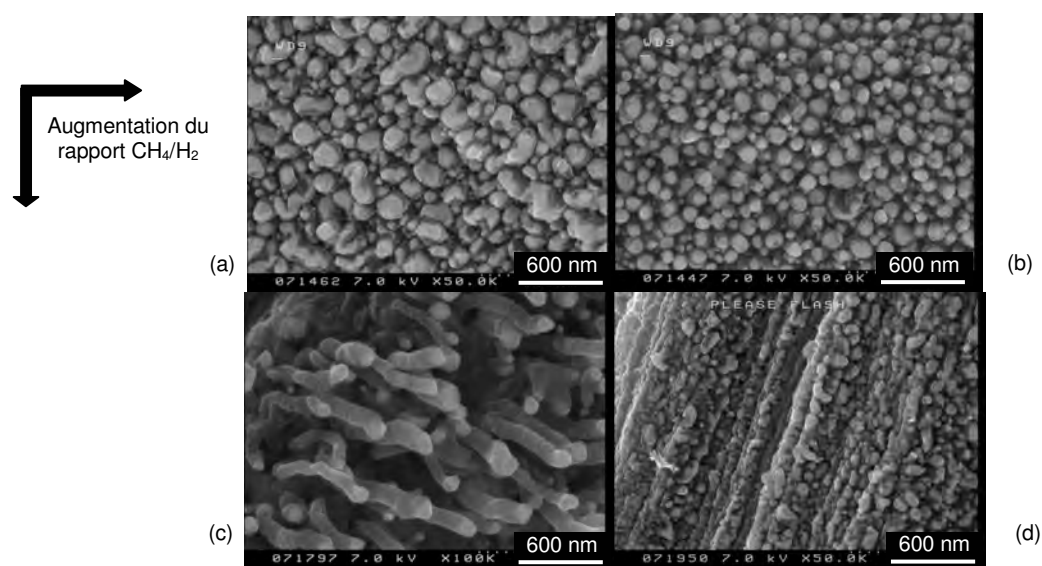


Figure 5-17 : Influence du rapport des débits  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  sur la croissance des nanofibres : 1/20 (a), 1/15 (b) 1/5 (c) et 1/3 (d)  
 (i)  $\text{Ni} = 2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$ , 26 nm, (ii) 5 mtorr  $\text{N}_2$ , 15 min, 400 °C,  $z = 10$  cm  
 (iii) 500 W, 5 mtorr, 400 °C, 30 min,  $z=10$  cm,  $V_{\text{substrat}} = -100$  V

Si le substrat n'est pas polarisé, la croissance des nanofibres est impossible dans le réacteur Southern Cross qui n'autorise pas une température (du substrat) supérieure à 400 °C. A cause de cette polarisation à basse pression, le nickel est repulvérisé empêchant ainsi la formation des nanofibres si l'épaisseur initiale est inférieure à 10 nm. Les nanofibres sont quasiment identiques lorsque cette tension est comprise entre -100 V et -50 V pour les conditions de dépôt indiqués sur la figure 5-18.

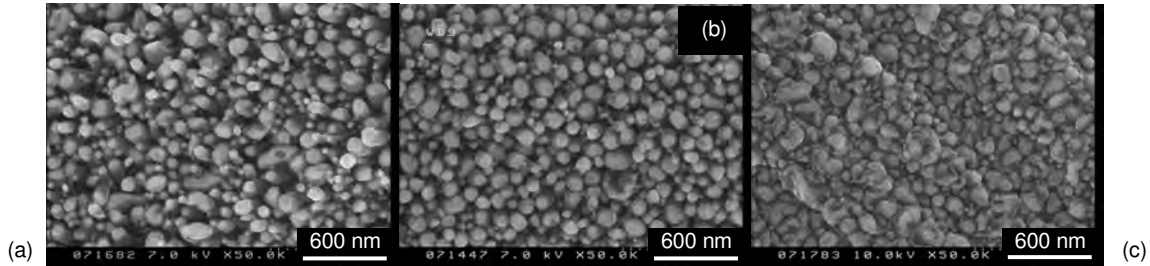


Figure 5-18 : Influence de la polarisation du substrat  $V_{\text{substrat}}$  sur la croissance des nanofibres : -100 V (a), -50 V (b) 0 V (c)  
 (i) Ni =  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>, 26 nm (ii) 5 mtorr N<sub>2</sub>, 15 min, 400 °C, z = 10 cm  
 (iii) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1/15, 500 W, 5 mtorr, 400 °C, 30 min, z=10 cm,  $V_{\text{substrat}} = -100$  V

Si la température du substrat est inférieure à 400 °C, typiquement 300 °C sur la figure 5-19a (soit 500 °C sur la spirale chauffante), un film de carbone amorphe apparaît au dessous des nanoparticules de nickel. Il ne peut pas être gravé pour un rapport CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> égal à 1/10. Si l'on augmente la quantité d'hydrogène à pression constante (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>=1:15), ce film disparaît comme montré sur les figures 5-19b et 5-19c. Certaines nanofibres très courtes sont alors visibles sous le film de nickel qui n'a pas pu être fragmenté totalement. Afin de supprimer ce film de nickel et de ne faire apparaître que les CNFs, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur initiale du film du nickel :  $d < 26$  nm.

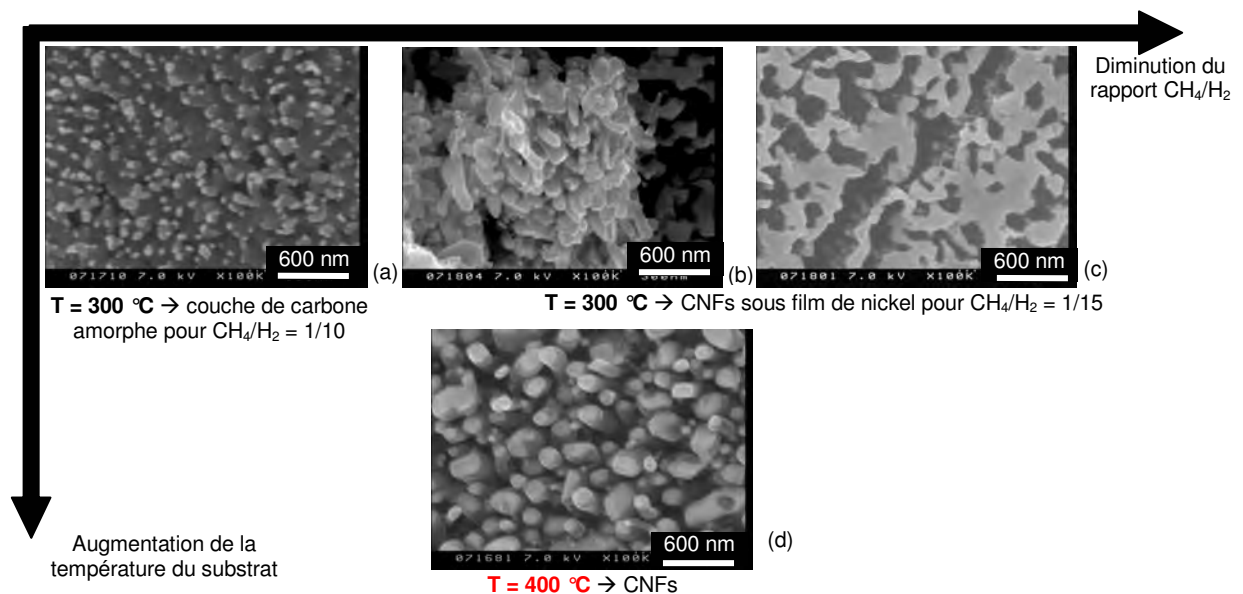


Figure 5-19 : Influence de la température du substrat sur la croissance des CNFs : 300°C (a,b,c) et 400°C (d).  
 (a) (i) Ni =  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>, 26 nm (d) (i) Ni =  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>, 26 nm  
 (b) (ii) 5 mtorr N<sub>2</sub>, 15 min, 300 °C, z = 10 cm (ii) 5 mtorr N<sub>2</sub>, 15 min, 400 °C, z = 10 cm  
 (c) (iii) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = indiqué sur la figure, 500 W, 5 mtorr, 300 °C, 30 min, z=10 cm,  $V_{\text{substrat}} = -100$  V (iii) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1/10, 500 W, 5 mtorr, 400 °C, 30 min, z=10 cm,  $V_{\text{substrat}} = -100$  V

Enfin, notons que le traitement préalable à l'introduction du méthane pendant 15 min, durée nécessaire pour que le substrat atteigne 400 °C peut être réalisé sous azote ou sous argon ou vide secondaire ( $7 \cdot 10^{-9}$  bar), c'est-à-dire sans aucun traitement gazeux). Aucune différence flagrante entre les trois traitements n'a pour l'instant été observée. Les 15 minutes sont néanmoins indispensables. Ce résultat permettra peut être de déposer le nickel pendant la phase de montée en température et ainsi de réaliser la pulvérisation de nickel et son traitement en une seule étape.

Outre le nickel, le platine a été testé comme catalyseur de nanofibres. Malheureusement, la tentative s'est avérée vaine, la température du catalyseur n'étant sans doute pas assez élevé pour permettre cette croissance [V- 35] .

#### 5.2.4 Pulvérisation d'agrégats de platine sur les CNFs

La morphologie du dépôt de platine réalisé sur des nanofibres comparables à la figure 5-13a été étudiée par MEB et MET pour  $2 \cdot 10^{17}$  atomes Pt/cm<sup>2</sup> (soit 60 µg/cm<sup>2</sup>). La figure 5-20 montre des agrégats de platine recouvrant les parois de ces nanofibres. A l'extrémité supérieure des fibres, les agrégats se sont agglomérés et forment une couche relativement dense recouvrant la particule de nickel. La dispersion de ces agrégats est comparable à ce qui est rencontré dans la littérature pour des nanofibres catalysées par voie chimique ([V- 36]-[V- 40]). Cette dispersion augmente à mesure que l'on se rapproche du substrat. Dans le même temps, leur taille diminue comme montré sur la figure 5-21. Sur cette nanofibre, leur diamètre moyen est égal à 8 nm à 100 nm de profondeur (figure (b)), 5 nm à 250 nm (figure (c)) et 3 nm à 600 nm (figure (d)). La surface effective totale de cette couche catalytique n'a pas encore été mesurée. Mais compte tenu de la dispersion de ces agrégats et de la porosité apparente de cette couche catalytique dont l'épaisseur mesurée est égale à 800 nm (sur ces clichés), les futurs tests en pile H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> semblent très prometteurs. Il faudra néanmoins optimiser le pressage à chaud de façon à ne pas cisailer toutes ces nanofibres. Si le problème s'avère inévitable, des études seront entreprises pour donner une forme de spaghetti aux nanofibres quitte à diminuer un peu la porosité de la couche active. A moyen terme, le conducteur protonique sera déposé sur la couche catalytique dans le réacteur Southern Cross. La suppression du pressage à chaud pourra alors être envisagée.

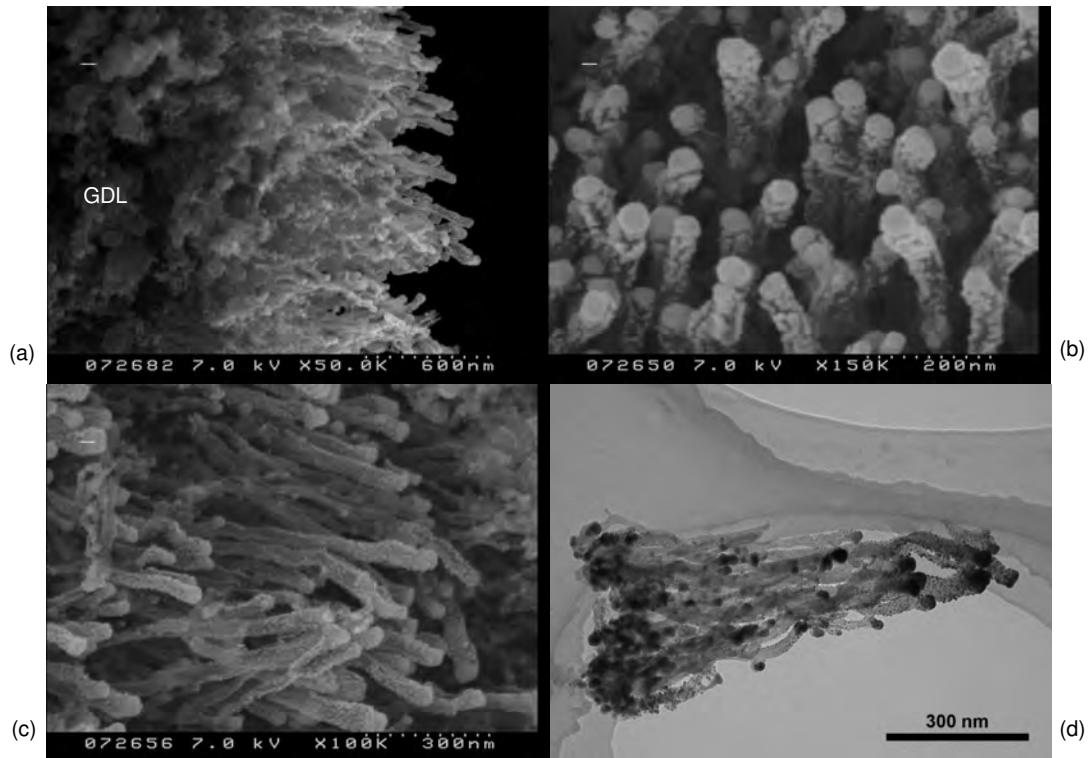


Figure 5-20 : Observations MEB et MET de nanofibres recouvertes d'agrégats Pt : sur GDL (a,c) et sur papier de carbone (b,d)

- (i) Ni =  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>, 26 nm
- (ii) 5 mtorr N<sub>2</sub>, 15 min, 400 °C, z = -10 cm
- (iii) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=1/5, 5 mtorr, 500 W, 400 °C, 60 min, z=10 cm, V<sub>substrat</sub> = -100 V
- (iv) Pt =  $2 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>, 60 µg/cm<sup>2</sup>

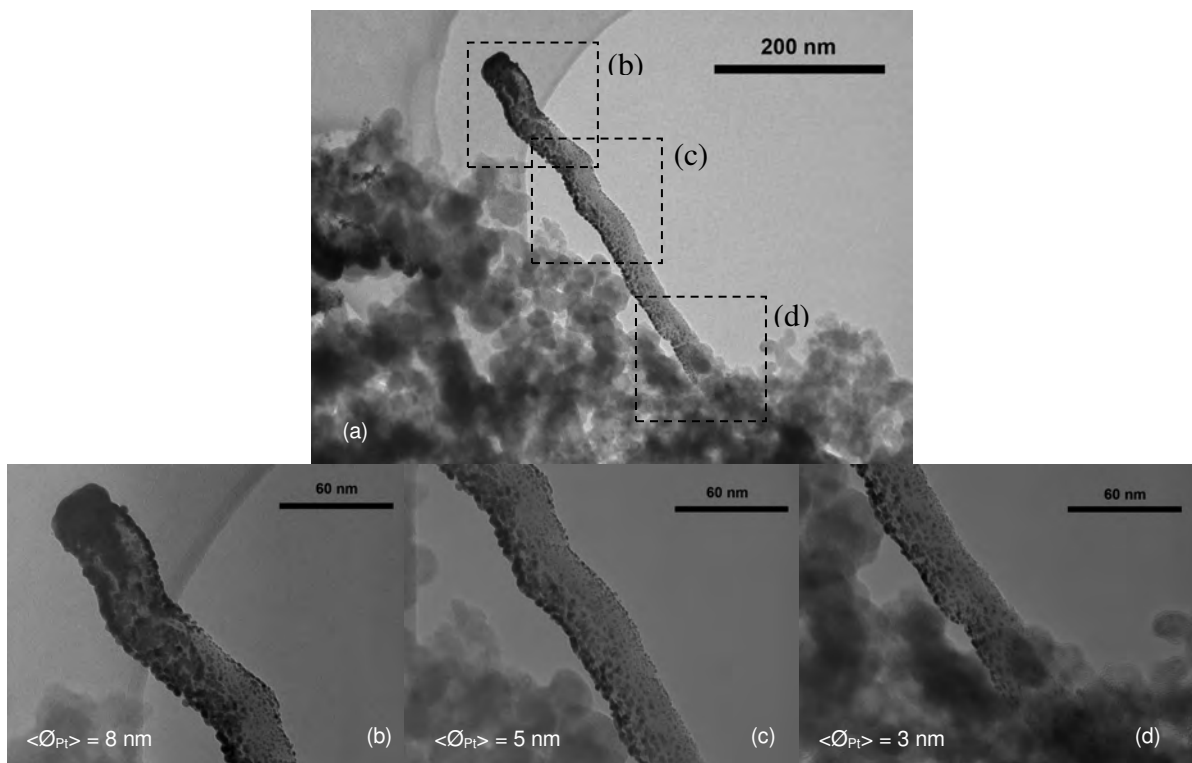


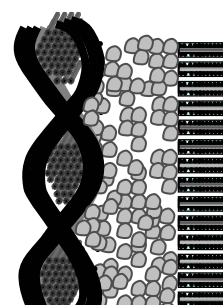
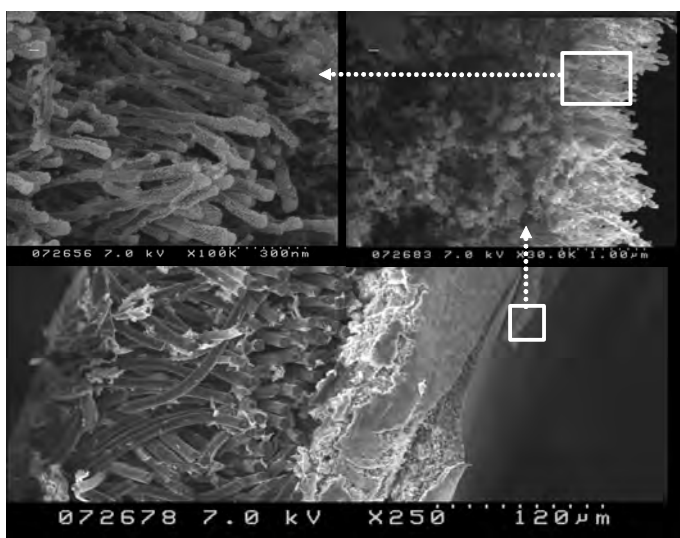
Figure 5-21 : Observations TEM d'une nanofibre de carbone recouverte d'agrégats de platine.

- (i) Ni =  $2,4 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>, 26 nm
- (ii) 5 mtorr N<sub>2</sub>, 15 min, 400 °C, z = -10 cm
- (iii) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=1/5, 5 mtorr, 500 W, 400 °C, 90 min, z=10 cm, V<sub>substrat</sub> = -100 V
- (iv) Pt =  $2 \cdot 10^{17}$  atomes/cm<sup>2</sup>, 60 µg/cm<sup>2</sup>

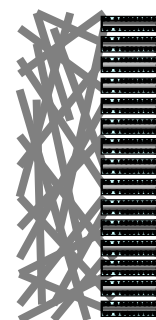
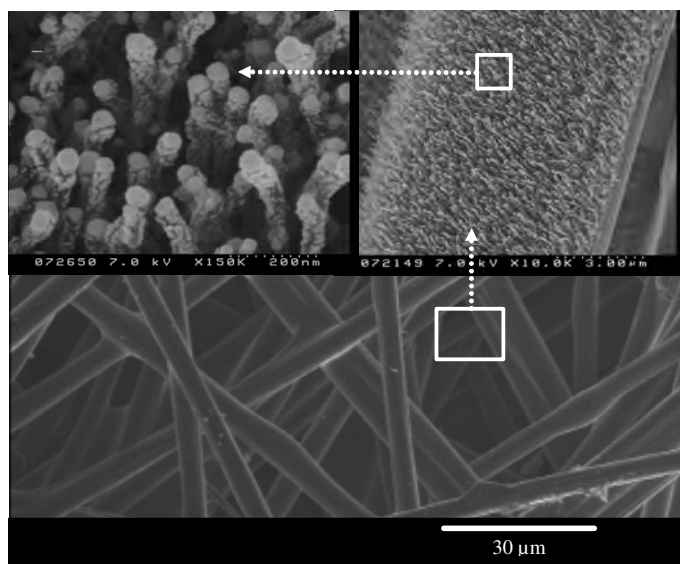


### 5.3 Comparatif des électrodes réalisées par plasma

Les nanostructures catalytiques Pt/CNFs ont été déposées sur une couche de diffusion carbonée (GDL) et sur du papier de carbone. Les observations MEB des figures 5-22a et 5-22b montrent les deux structures électrodes correspondantes. Elles sont comparées avec les électrodes des figures 5-22c et 5-22d, obtenues par simple pulvérisation de platine sur la GDL (c) et sur le papier de carbone (d). La même quantité de platine a été déposée sur ces quatre électrodes : soit 0,02 mg/cm<sup>2</sup>. Sur chacune de ces figures, l'électrode correspondante est schématisée après imprégnation de Nafion® (au moyen d'une pipette).

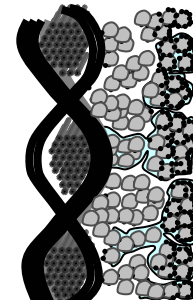
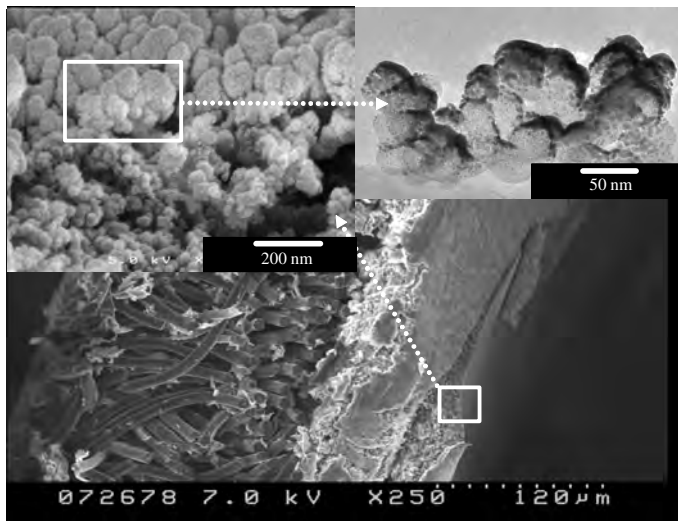


(a)



(b)

- Nanoparticule de platine
- Particule de carbone
- ▬ Nanofibre de carbone entourée de nanoparticules de platine et d'un film de Nafion®
- ⊙ Particule de carbone entourée de nanoparticules de platine et d'un film de Nafion®



(c)

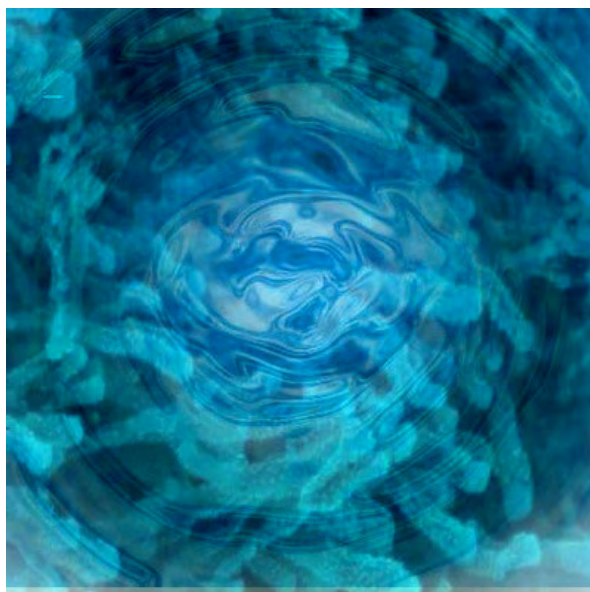


(d)

- Nanoparticule de platine
- Particule de carbone
- ▬ Nanofibre de carbone entourée de nanoparticules de platine et d'un film de Nafion®
- ⊙ Particule de carbone entourée de nanoparticules de platine et d'un film de Nafion®

Figure 5-22 : Observations MEB et schémas correspondants (après imprégnation de Nafion®) des trois structures d'électrodes réalisées par plasma : Pt/CNF/GDL (a), Pt/CNF/papier de carbone (b), Pt/GDL (c) et Pt/papier de carbone (d).

Afin d'éviter l'agglomération des nanoparticules de platine et d'augmenter l'épaisseur de la couche active, une couche carbonée de grande surface spécifique a été déposée à l'interface couche de diffusion / membrane. Pour cela, deux solutions ont été envisagées. La première, adoptée dans le réacteur de dépôt CataPulP du GREMI, consiste à faire croître des colonnes de carbones amorphes par pulvérisation plasma sur la membrane, la GDL ou le papier de carbone. Cette couche colonnaire est ensuite imprégnée de platine dans le même réacteur. De son côté, le groupe SP3 a choisi de faire croître, par PECVD, une structure graphite à base de nanofibres de carbone (CNF) sur un substrat carboné (GDL ou papier de carbone), préalablement recouvert d'un film de nickel. Pour cela, un plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (1/5) de 500 W, généré dans le réacteur Southern Cross, assiste la croissance du tapis de CNFs sur le substrat polarisé (-100 V) et chauffé (400°C) à 5 mtorr. Les CNFs sont rectilignes et en contact direct avec le substrat. Dans un premier temps, ce tapis de carbone à grande surface ouverte est imprégné de nanoagrégats de platine ( $\langle \text{Ø}_{\text{Pt}} \rangle = 3 \text{ nm}$ ) sur toute la longueur des CNFs (2  $\mu\text{m}$ ) par pulvérisation plasma. Une solution de Nafion® est ensuite déposée sur la couche active. Ces nanostructures cylindriques et rectilignes Nafion/Pt/CNFs reposant sur la GDL ou le papier de carbone permettent un accès aisé aux électrons, protons et molécules du gaz pendant le fonctionnement en pile PEMFC.



*Nano-coraux de la « nano barrier reef » déposés par procédés plasmas*

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ces travaux était d'élaborer une électrode de pile à combustible par plasma.

La première étude expérimentale réalisée au GREMI consistait à catalyser une couche de diffusion de PEMFC par pulvérisation plasma pour former une électrode fonctionnelle. La quantité de catalyseur requise étant très faible, la vitesse de dépôt du procédé doit être parfaitement connue. Pour cela, un modèle du procédé de dépôt a été réalisé. Celui-ci comprend une première partie relative au phénomène de pulvérisation de la cible, en l'occurrence du platine et une seconde traitant du transport des atomes pulvérisés dans le plasma. En introduisant au modèle un coefficient de collage égal à 0,33, les vitesses de dépôt modélisées à 7  $\mu$ bar s'avèrent être en parfait accord avec celles mesurées expérimentalement dans les réacteurs Southern Cross et CataPulP, quelle que soit la distance séparant la cible du substrat. Par contre, lorsque la pression augmente, ce même modèle surestime les vitesses expérimentales. Les raisons de ce désaccord ne sont pas connues : la section efficace de collision utilisée n'est peut être plus appropriée et/ou le coefficient de collage est inférieur 0,33.

Dans le second chapitre, il a été constaté que le platine déposé sur les couches de diffusion se présente sous la forme de nanoagrégats dont la taille augmente avec la pression de dépôt. Des mesures RBS ont permis de mettre en évidence la pénétration des atomes de platine dans le substrat poreux permettant de catalyser cette couche de diffusion en volume. Le transport des atomes de platine s'avère être linéaire et superdiffusif d'après une étude statistique de la décroissance du platine dans la couche. Assemblées sur tissu de carbone, ces cathodes possèdent des performances inférieures à celles obtenues avec des piles conventionnelles chimiques (350 mW/cm<sup>2</sup> contre 600 mW/cm<sup>2</sup> à 4 bars et 75°C), mais la quantité de catalyseur est nettement réduite : d'un facteur 3,5 pour le moment. Des électrodes PtRu/C ont également été réalisées pour DMFC par pulvérisation plasma. Parmi les différentes méthodes de dépôt employées, la pulvérisation simultanée du platine et du ruthénium conduisant à la formation d'un alliage donne les meilleurs résultats en pile (38 mW/cm<sup>2</sup> pour 90°C et MeOH/O<sub>2</sub>=2/3 bars).

Le modèle de couche active réalisé a permis de comprendre l'influence de la structure de la couche active cathodique sur ses performances électrochimiques. La couche active en contact avec la membrane doit être la plus fine possible, tout en conservant une surface active importante et sans réduire la porosité. Pour augmenter les performances des

électrodes catalysées par pulvérisation, la dispersion du platine doit être améliorée. Pour cela, la solution envisagée réside dans la croissance d'une structure carbonée poreuse de grande surface spécifique pendant (ou avant) leur imprégnation par des agrégats de platine.

A ce titre, deux procédés ont été utilisés : la co-pulvérisation carbone/platine au GREMI et la CVD catalytique assistée par un plasma Hélicon au SP3 afin de faire croître respectivement du carbone sous forme colonnaire et des nanofibres de carbone (CNF). Ces structures carbonées, déposées sur du papier de carbone, une couche de diffusion ou une membrane (uniquement pour la pulvérisation) possèdent une grande surface effective et peuvent être imprégnées d'agrégats de platine par pulvérisation. La dispersion des agrégats de platine entourant les CNFs est bien plus importante que dans le cas d'une GDL directement imprégnée. La dispersion et le diamètre des agrégats, de l'ordre de 3 nm, varient le long des CNFs.

Ces premières études sur le carbone colonnaire et les CNFs sont très prometteuses, mais beaucoup de travail reste à faire. Tout d'abord, ces dépôts carbonés doivent être caractérisés et optimisés en terme de porosité, de surface effective, d'hydrophobicité et de conductivité. Des tests en piles doivent aussi être réalisés afin de connaître l'apport de cette couche carbonée imprégnée de platine située entre la membrane et la couche de diffusion.

L'objectif final étant de réaliser l'assemblage entier par plasma, une membrane protonique sera prochainement déposée sur cette couche catalytique par PECVD. Des tests sont actuellement en cours entre l'IEM et le GREMI et l'objectif semble en mesure d'être atteint [V-41]. Au SP3, un réacteur PECVD permettant également de déposer une membrane protonique est en phase de conception. En attendant, les nanofibres de carbone catalysées seront recouvertes d'un film de Nafion<sup>TM</sup> dans le réacteur Southern Cross.

Un nouveau modèle de couche active sera développé pour tenir compte de la forme cylindrique des nanofibres de carbone recouvertes d'agrégats de platine et d'un film de Nafion<sup>TM</sup>.

# BIBLIOGRAPHIE

## Electrodes

- [I- 1] V. Mehta, JS. Cooper, J. of Power sources, 114, 32 (2003)
- [I- 2] [www.fuelcell.com](http://www.fuelcell.com) ElectroChem Inc.
- [I- 3] S. Roualdes, I. Topala, H. Mahdjoub, V. Touessac, P. Sizat, J. Durand, J. of Power Sources, 158, 1270 (2006)
- [I- 4] S. Lister, G. McLean, J. of Power Sources, 130, 61 (2004)
- [I- 5] [www.etek-inc.com](http://www.etek-inc.com) PEMEAS Fuel Cell Technologies
- [I- 6] E. Antolini, R.R. Passos, E.A. Ticianelli, J. of Power Sources, 109, 477 (2002)
- [I- 7] A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Moller-Holst, R. Tunold, J. of Power Sources, 127, 187 (2004)

## Plaque bipolaire

- [I- 8] K. Tuber, A. Oedegaard, M. Hermann, C. Hebling, J. of Power Sources 131, 175 (2004)

## Diminution de la quantité de catalyseur :

- [I- 9] R.Borgward, Transportation Research Part D, 6, 199 (2001)

## Dépôt par voie chimique

- [I- 10] M.S. Wilson, J. Valero, S. Gottesfeld, Electrochimica Acta, 40, 355 (1995)
- [I- 11] G.S. Kumar, M. Raja, S. Parthasarathy, Electrochimica Acta, 40, 285 (1995)
- [I- 12] Z.Qi A. Kaufma, J. of Power Sources, 113, 37 (2003)
- [I- 13] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, J. of Power Sources, 127, 162 (2004)

## Electrodeposition de platine

- [I- 14] S. Thompson, L. Jordan, M. Forsyth, Electrochimica Acta, 46, 1657 (2001)

## Pulvérisation de platine sur la membrane

- [I- 15] Y.G. Chun, C.S. Kim, D.H. Peck, D.R. Shin, J. of Power Sources, 71, 174 (1998)

## Pulvérisation de platine sur les GDL

- [I- 16] P. Costamagna, S. Srinivasan, J. of Power Sources, 102, 253 (2001)
- [I- 17] P. Costamagna, S. Srinivasan, J. of Power Sources, 102, 242 (2001)
- [I- 18] R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, J. of Power Sources, 127, 112 (2004)
- [I- 19] S. Hirano, J.Kim, S. Srinivasan, Electrochimica Acta, 42, 1587 (1997)
- [I- 20] P. Brault, A. Caillard, A.L. Thomann and al, J. Phys D, 34, 3419 (2004)
- [I- 21] S.Y. Cha, W.M. Lee, Journal of Electrochemical Society, 146, 4055 (1999)
- [I- 22] R. O'Hayre, S.J. Lee, S.W. Cha, F.B. Prinz, J. of Power Sources, 109, 483 (2002)
- [I- 23] A.T. Haug, R.E. White et al, Journal of Electrochemical Society, 149, A280 (2002)
- [I- 24] M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra, M.A. Signore, Surf. Coat. Technol., 200, 1325 (2005)
- [I- 25] C.H. Wan, M.T. Lin, Q.H. Zhuang, C.H. Lin, Surf. Coat. Technol., 201, 214 (2006)
- [I- 26] Su-Hsine Lin and Wan-Min Huang, J. of Power Sources, 160, 97 (2006)

- [I- 27] D. Gruber, N. Ponath, J. Müller, F. Lindsteadt, J. of Power Sources, 150, 67 (2005)
- [I- 28] Y.K.Xiu, N. Nakagawa, J. of Electrochemical Society, 151, A1483 (2004)
- [I- 29] R. O'Hayre, F.B. Prinz, J. of Electrochemical Society, 151, A756 (2004)
- [I- 30] K.L. Huang, Y.C. Lai, C.H. Tsai, J. of Power Sources, 156, 224 (2006)

Pulvérisation de platine et de ruthénium sur les GDL

- [I- 31] C.K. Witham, W. Chun, T.I. Valdez, and S.R.Narayama,, Electrochem. Solid-State Lett., 3, 497 (2000)
- [I- 32] A. Caillard, C. Coutanceau, P. Brault, J. Mathias, J-M Léger, J. Power of Sources, 162, 66 (2006)

Micro - pile à combustible :

- [I- 33] K. Shah, W.C. Shin, R.S. Besser, J. of Power Sources, 123, 172 (2003)
- [I- 34] J.S. Wainright, R.F. Savinell, C.C. Liu, M. Litt, Electrochimica Acta, 48, 2869 (2003)
- [I- 35] R.Hahn, S. Wagner, A. Schmitz, H. Reichl, J. of Power Sources, 131, 73 (2004)
- [I- 36] A. Schmitz, S. Wagner, R. Hahn, H. Uzun, C. Hebling, J. of Power Sources, 127, 197 (2004)
- [I- 37] K. Shah, W.C. Shin, R.S. Besser, Sensors and actuators B chemical, 97, 157 (2004)

#### Section efficace de collision

- [II- 1] M.T. Robinson, I.M. Torrens, Physical review B, 9, 5008 (1974)
- [II- 2] W.D. Wilson, L.G. Hagmark, J.P. Biersack, Physical review B, 15, 2458 (1977)
- [II- 3] A.A. Abrahamson, Phys. Review, 178, 178 (1969)

#### Distributions énergétique et angulaire des ions incidents

- [II- 4] A. Meige, M. Jarnyk, D.T.K. Kwok, R.W. Howell, Physics of Plasmas, 12, 043503 (2005)
- [II- 5] M.J. Goeckner, J.A. Goree, T.E. Sheridan, IEEE trans. Plasma Science, 19 (1991)
- [II- 6] D.Wang, T. Ma, Y. Gong, J. Appl. Phys. 73 , 4171 (1993)
- [II- 7] D.Wang, T. Ma, Y. Gong, J. Appl. Phys. 75, 1335 (1994)

#### Taux de pulvérisation analytique & distributions angulaires et énergétiques analytiques

- [II- 8] P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383 (1969)
- [II- 9] J. Bohdansky, J. Roth, H.L. Bay, J. Appl Phys, 51, 2861 (1980)
- [II- 10] Y. Yamamura, H. Tawara, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 62, 149 (1996)
- [II- 11] D.A. Thompson, J. Appl. Phys, 52, 982 (1981)

#### Simulation Monte Carlo (TRIM) de la pulvérisation d'une cible

- [II- 12] [www.srim.org](http://www.srim.org)
- [II- 13] V.S. Chernysh, W. Eckstein, A.A. Haidarov et al, NIM B, 160, 221 (2000)
- [II- 14] V.S. Chernysh, W. Eckstein, A.A. Haidarov et al, NIM B, 135, 285 (1998)
- [II- 15] V.S. Chernysh, W. Eckstein, A.A. Haidarov et al, NIM B, 164, 755 (2000)
- [II- 16] V.I. Shulga, NIM B, 164, 733 (2000)
- [II- 17] V.I. Shulga, W. Eckstein, NIM B, 145, 492 (1998)
- [II- 18] V.I. Shulga, NIM B, 174, 423 (2001)
- [II- 19] V.I. Shulga, NIM B, 155, 382 (1999)

#### Modélisation analytique du transport des atomes pulvérisés dans la phase gazeuse

- [II- 20] I. Petrov, V. Orlinov and S. Grudeva, Bulgarian J. of Phys. 18, 203 (1991)
- [II- 21] I. Petrov, I. Ivanov, V. Orlinov, J.E. Sundgren, J. Vac. Sci. Techno. A, 11, 2733 (1993)
- [II- 22] A. Gras-Marti, J.A. Valles-Abarca, J. Appl. Phys., 54, 1071 (1983)
- [II- 23] A. Gras-Marti, J.A. Valles-Abarca, J. Appl. Phys., 55, 1370 (1984)
- [II- 24] K. Meyer, I.K. Schuller, C.M. Falco, J. Appl. Phys., 52, 5803 (1981)
- [II- 25] R.E. Somekh, J. Vac. Sci. Technol. A, 2, 1285 (1984)

#### Principe RBS et phénomène de rétrodiffusion

- [II- 26] M. Mayer, Simnra user's guide



### Croissance d'agrégats

- [III- 1] P. Brault, A.L. Thomann, C. Andrezza-Vignolle, *Surface Science*, 406, 597 (1998)
- [III- 2] A.L. Thomann, J.P. Rozenbaum, P. Brault, C. Andrezza-Vignolle and P. Andrezza, *Applied Surf. Sc.*, 158, 122 (2000)
- [III- 3] P. Brault, A.L. Thomann and al, *Recent Res. Devel. Vacuum Sci. & Tech.*, 2, 35 (2000)
- [III- 4] A.L. Thomann, J.P. Rozenbaum, P. Brault, C. Andrezza-Vignolle and P. Andrezza, 19 (2003)
- [III- 5] A.L. Thomann, J. P. Rozenbaum, P. Brault, C. Andrezza-Vignolle and P. Andrezza, *Applied Surf. Sc.*, 158, 172 (2000)
- [III- 6] P. Andrezza, C. Andrezza-Vignolle, J. P. Rozenbaum, A. -L. Thomann and P. Brault, *Surface and Coatings Technology*, 151, 122 (2002)
- [III- 7] A. Caillard, P. Brault, J. Mathias, C. Charles, B.W. Boswell, T. Sauvage, *Surf. Coat. Techno*, 200, 391 (2005)
- [III- 8] W. Vogel, P. Britz, H. Bönemann, J. Rothe, J. Hornes, *J. Phys. Chem. B* 101, 11029, (1997)

### Diffusion en milieu poreux

- [III- 9] L.C. Malacarne, R.S. Mendes, I.T. Pedron, E.K. Lenzi, *Phys Rev E*, 63 (2001)
- [III- 10] I.T. Pedron, R.S. Mendes, L.C. Malacarne, E.K. Lenzi, *Phys Rev E*, 65 (2002)
- [III- 11] C. Tsallis, E.K. Lenzi, *Chemical Physics*, 284, 341 (2002)
- [III- 12] E.K. Lenzi, L.C. Malacarne, R.S. Mendes, I.T. Pedron, *Physica A*, 319, 245 (2003)

### Tests en pile

- [III- 13] Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Jousen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Catal.* 86, 129 (1994)
- [III- 14] L.Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy, *J. of Electrochemical Chemistry*, 554, 407 (2003)
- [III- 15] L. Demarconnay, C. Coutanceau, J-M Léger, *Electrochem. Acta*, 49, 4513 (2004)
- [III- 16] M. Watanabe, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 379, 307 (1994)
- [III- 17] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60, 275 (1975)
- [III- 18] K. Lasch, G. Hayn, L. Jörissen, J. Garche, O. Bessenhardt, *J. Power sources* 105, 305 (2002)

### Charge optimale de Nafion<sup>TM</sup>

- [III- 19] G.Sasikumar, J.W. Ihm, H. Rhyu, *Electrochemica Acta*, 50, 601 (2004)
- [III- 20] J.M. Song, S.Y. Cha; W.M; Lee, *Journal of power sources*, 94, 78 (2004)
- [III- 21] G.Sasikumar, J.W. Ihm, H. Rhyu, *Electrochemica Acta*, 132, 11 (2004)

#### Modélisation de couche active de PEMFC

- [IV- 1] Femlab®, Module Electrochimie, The proton Exchange Membrane Fuel Cell
- [IV- 2] D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, *AIChE Journal*, 37, 1151 (1991)
- [IV- 3] T.E. Springer, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 3512 (1993)
- [IV- 4] S. Srinivasan, H.D. Hurwitz, *Electrochimica Acta*, 12, 495 (1967)
- [IV- 5] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburgzev, O.A. Velez, S. Srinivasan, *Electrochimica Acta*, 43, 3767 (1998)
- [IV- 6] Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand, *Electrochimica Acta*, 43, 1077 (1998)
- [IV- 7] O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil and R. Durand, *Electrochimica Acta*, 45, 4493 (2000)
- [IV- 8] Q. Wang, D. Song, T. Navessin, S. Holdcroft, Z. Liu, *Electrochimica Acta*, 50, 725 (2004)
- [IV- 9] M.A. Al-Saleh, S. Gultekin, S.U. Rahman, A. Al-Zakri, *J. of Power Sources*, 55, 33 (1995)
- [IV- 10] Z.N. Farhat, *J. of Power Sources*, 138, 68 (2004)
- [IV- 11] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *Electrochimica Acta*, 475, 107 (1999)
- [IV- 12] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *Electrochimica Acta*, 453, 89 (1998)
- [IV- 13] Q. Wang, M. Eikerling, D. Song, Z. Liu, *J. Electroanalytical Chemistry*, 573, 61 (2004)
- [IV- 14] D. Song, Q. Wang, Liu Z, T. Navessin and S. Holdcroft, *Electrochimica Acta*, 50, 731 (2004)
- [IV- 15] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. Spakovsky, *J. of Power Sources*, 115, 81 (2003)
- [IV- 16] A. Parthasarathy, C.R. Martin, S. Srinivasan, *J. of Electrochem. Soc.*, 138, 916 (1991)
- [IV- 17] C. Marr, X. Li, *J. of Power Sources*, 77, 17 (1999)
- [IV- 18] J.J. Baschuk, X. Li, *J. Power Sources*, in press, 142, 134 (2005)
- [IV- 19] K. Broka, P. Ekdunge, *J. of Applied Electrochemistry*, 27, 281 (1997)
- [IV- 20] P. Futerko, I.M. Hsing, *Electrochimica Acta*, 45, 1741 (2000)
- [IV- 21] I. Ming Hsing, P. Futerko, *Chemical Engineering Science*, 55, 4209 (2000)

#### Effet de la charge de platine sur l'humidification de la membrane

- [IV- 22] S.H.Kwak, T.H. Yang, C.S. Kim, K.H. Yoon, *Journal of power sources*, 118, 200 (2003)

(PE)CVD : film de carbone et agrégats (noir de carbone/Onion)

- [V- 1] M.Verés, M. Füle, S. Toth, M. Koos, I. pocsik, J. Kokavecz, Z. Toth, G. Radnoczi, J. of Non-Crystalline Solids, 351, 981 (2005)
- [V- 2] T. Seth, P.R. I Cabarrocas, Thin Solid Films, 383, 216 (2001)
- [V- 3] I. Pocsik, M. Verés, M. Füle, M. Koos, J. Kokavecz, Z. Toth, G. Radnoczi, Vacuum, 71, 171 (2003)
- [V- 4] G.Y. Chen, V. Stolojan, S.R.P. Silva, H. Herman, S. Haq, Carbon, 43, 704 (2005)
- [V- 5] P.J. Kelly, J.O'Brien, R.D. Arnell, Vacuum, 74, 1 (2004)
- [V- 6] Y.S. Park, H.S. Myung, J.G. Han, B. Hong, Thin sold films, 482, 275 (2005)
- [V- 7] T.Zielinski, J. Kijenski, Composites Part A, 36, 467 (2005)
- [V- 8] X.H. Chen, F.M. Deng, J.X. Wang, H.S. Yang, G.T. Wu, X.B. Zhang, J.C. Peng, W.Z. Li, Chemical Phys. Lett, 336, 201 (2001)

Dépot de film de carbone poreux par pulvérisation (réactive)

- [V- 9] K. Katayama, H. Nagase, Y. Manabe, Y. Kodama, T. Takeishi, M. Nishikawa, Thin Solid Films, 457, 151 (2004)
- [V- 10] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy, Thin Solid Film, 339, 88 (1998)
- [V- 11] A.A. Onoprienko, V.V. Artamonov, I.B. Yanchuk, Surface and Coating Technology, 172, 189 (2003)
- [V- 12] C. Arnas, C. Dominique, P. Roubin, C. Martin, C. Laffon, P. Parent, C. Brosset, B. Pégourié, J. of Nuclear Physics Materials, 337, 69 (2005)

Dépot de carbone colonnaire par pulvérisation

- [V- 13] P.J. Kelly, J. O'Brien, R.D. Arnell, Vacuum, 74, 1 (2004)

CVD : nanofeuilles (nanosheets)

- [V- 14] J. Wang, T. Ito, Diamond and Related Materials, 14, 1469 (2005)

CVD : nanohorns

- [V- 15] T. Yoshitake, Y. Shimakawa and al, Physica B, 323, 124 (2002)

CVD : Nanocoils

- [V- 16] S. Yang, X. Chen, M. Kusunoki, K. Yamamoto, H. Iwanaga, S. Motojima, Carbon, 43, 916 (2005)

(PE)CVD : CNF/CNT

- [V- 17] E.T. Thostenson, W.Z. Li, D.Z. Wang, Z.F. Ren, T.W. Chou, J. of Appl. Phys., 91, 6034 (2002)
- [V- 18] B.O. Boskovic, V.B. Golovko, M. Cantoro, B. Kleinsorge, A.T.H. Chuang, C. Ducati, S. Hofmann, J. Robertson, B.F.G. Johnson, Carbon, 43, 2643 (2005)
- [V- 19] X. Sun, R. Li, B. Stansfield, J.P. Dodelet, S. Désilets, Chemical Phys. Lett., 294, 266 (2004)
- [V- 20] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang and al, SCIENCE, 282, 1105 (1998)
- [V- 21] B.O. Boskovic, V. Stolojan, R.U.A. Khan, S.Hag, S. Ravi, P. Silva, Nature, 1, 165 (2002)
- [V- 22] M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yagushi, S. Sasaki, Appl . Phys. Lett., 77, 3468 (2000)

- [V- 23] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, J. of Appl. Phys., 95, 6387 (2004)
- [V- 24] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge, Appl. Phys. Letters, 83, 135 (2003)
- [V- 25] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, J. Robertson, J. of Appl. Phys., 92, 3299 (2002)
- [V- 26] T.M. Minea, S. Point, A. Granier, M. Touzeau, Appl. Phys. Lett., 85, 1244 (2004)
- [V- 27] C.Bower, O. Zhou, W. Zhu, D.J. Werder, S. Jin, Appl. Phys. Lett., 77, 2767 (2000)
- [V- 28] A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, App. Phys. Rev., 97, 041301 (2005)
- [V- 29] C.Bower, W. Zhu, S. Jin, O. Zhou, Applied Physics Letters, 77, 830 (2000)
- [V- 30] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrai, D. Roy, J. Robertson, W.I. White, J. of App. Phys., 90, 5308 (2001)
- [V- 31] J.B.O. Caughman, L.R. Baylor, M.A. Guillorn, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, L.F. Allard, Appl. Phys. Lett., 83, 1207 (2003)
- [V- 32] Z.P. Huang, J.W. Xu, Z.F. Ren, J.H. Wang, M.P. Siegal, P.N. Provencio, Appl. Phys. Lett., 73, 3845 (1998)
- [V- 33] L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D.Hash, B. Chen, J. Han, M. Meyyappan, J. of Appl. Phys., 91, 6027, (2002)
- [V- 34] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, P.S. Feates, R.J; Waite, J. Catalys., 26, 51 (1972)
- [V- 35] J.H. Han, S.H. Choi, T.Y. Lee, J.B. Yoo, C.Y. Park, T.Jung, S. Yu, I.T. Han, J.M. Kim, Diamond and Related Materials, 12, 878 (2003)

Procédés chimiques : CNF (catalysées) pour applications électrochimiques

- [V- 36] X. Wang, M. Waje, Y. Yan, Electrochemical and Solid-State Letters, 8, A42 (2005)
- [V- 37] T. Matsumoto, T. Komatsu and al, Catalysis Today, 90, 277 (2004)
- [V- 38] E.S. Steigerwalt, G.A. Deluga, C.M.Lukehart, J. Phys. Chem. B, 106, 760 (2002)
- [V- 39] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, J. Phys. Chem., 107, 6292 (2003)
- [V- 40] Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, Y. Kuang, Diamond and Related Materials, 13, 1764 (2004)

Dépôt de membrane protonique par plasma PECVD :

- [V- 41] P. Brault, S. Roualdes, A. Caillard, A-L Thomann, J. Mathias, J. Durand, C. Coutanceau, J-M Léger, C. Charles, R. Boswell, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 34, 151 (2006)
- [V- 42] L. Mex, J. Müller, Fuel cell Bulletin, 39, 9 (2001)
- [V- 43] L. Mex, J. Müller, Membrane Technology, 115, 5 (1999)
- [V- 44] F. Finsterwalder, G. Hambitzer, J. of Membrane Science, 185, 105 (2001)

Dépôt de polymère par pulvérisation :

- [V- 45] H. Biederman, V.Stelmasuk, I.Kholodkov, A. Choukourov, D. Slavinska, Surface and Coating Technology, 27, 174 (2003)



## ANNEXE A: POUVOIR D'ARRÊT

### A.1 Pouvoir d'arrêt nucléaire :

S'agissant de collisions élastiques entre deux particules, l'énergie transmise au noyau cible ou la perte d'énergie de la particule incidente s'exprime :

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2(\varphi) E_{1,0} = T_{\max} \cos(\varphi) = T_{\max} \sin^2(\varphi_{CM}) \quad [5-1]$$

Le pouvoir et la section efficace d'arrêt nucléaire s'obtiennent en intégrant le produit de l'énergie transféré lors d'une collision élastique avec la section efficace différentielle sur toutes les valeurs possible de la section efficace :

$$P_N = -\left(\frac{dE}{dx}\right) = N \left[ \int_0^\infty T(E, b, \theta) d\sigma \right] \quad \text{et} \quad S_N = \frac{P_N}{N} = \left[ \int_0^\infty T(E, b, \theta) d\sigma \right] \quad [5-2]$$

Si l'on considère l'interaction purement coulombienne, il est possible d'obtenir une expression analytique du pouvoir nucléaire. Il suffit alors d'exprimer l'angle de déflexion  $\theta$  en fonction de  $\theta_{CM}$ . En résolvant l'intégrale de diffusion, on obtient ainsi une relation entre le facteur d'impact et  $\theta_{CM}$  qui permet d'avoir une expression analytique pour la section efficace différentielle.

$$\theta_{CM} = 2 \arctan(\delta/2b) \quad \text{ou} \quad b = \delta/2 \cot(\theta_{CM}/2) \quad \text{d'où} \quad d\sigma = 2\pi b db = -\frac{\pi\delta^2}{4} \frac{T_{\max}}{T} dT$$

$\delta$  étant la distance minimale entre les deux particules pour une collision frontale.

Ainsi, le pouvoir d'arrêt nucléaire devient :

$$S_n = \frac{\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{E_{1,0}} \frac{M_1}{M_2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \quad [5-3]$$

Pour la pulvérisation plasma ( $E_{1,0} < \text{keV}$ ), on utilise en général soit des potentiels d'interaction colombiens écrantés par la charge électronique calculé par Lindhard, soit les potentiels de Krypton – Carbon (Kr-C) ou bien les potentiels Ziegler-Biersack.

Les pouvoirs d'arrêt correspondant sont donnés par les relations ..... :

$$\text{Krypton – Carbon : } S_{n, Kr-C} = s_n \frac{8.4622 Z_1 Z_2 M_1}{(M_1 + M_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad [5-4]$$

$$\text{où } s_n = 0,5 \frac{\ln(1+\varepsilon)}{\varepsilon + 0.10718\varepsilon^{0.37544}} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{32.53 M_2 E}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

$$\text{Lindhard : } S_{n,L}(E) = \frac{8.478 Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\varepsilon) \quad [5-5]$$

où  $s_{n,L}(\varepsilon) = s_n^{TF}(\varepsilon) = \frac{3.441\sqrt{\varepsilon} \ln(\varepsilon + 2.718)}{1 + 6.355\sqrt{\varepsilon} + \varepsilon(6.882\sqrt{\varepsilon} - 1.708)}$  pour un écrantage exponentiel ou

$s_{n,L}(\varepsilon) = \frac{\lambda_m}{2(1-m)} \varepsilon^{1-2m}$  et pour un écrantage par une loi de puissance avec

$$\varepsilon = \frac{E}{E_{TF}} = \frac{30.74M_2E}{Z_1Z_2(M_2 + M)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

$$\text{Ziegler – Biersack : } S_{n,ZB} = s_n \frac{8.462Z_1Z_2M_1}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad [5-6]$$

$$\text{où } s_n = 0,5 \frac{\ln(1 + 1.1383\varepsilon)}{2(\varepsilon + 0.01321\varepsilon^{0.021226} + 0.19593\varepsilon^{0.5})} \text{ et } \varepsilon = \frac{32.53M_2E}{Z_1Z_2(M_1 + M_2)(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

$s_n$  et  $\varepsilon$  sont respectivement appelés le pouvoir d'arrêt réduit et l'énergie réduite.

On peut également utiliser potentiel écranté par une fonction de puissance donnée par Lindhard. Dans ce cas, le pouvoir d'arrêt devient :

## A.2 Pouvoir d'arrêt électronique :

Le pouvoir d'arrêt électronique par transfert d'énergie aux électrons de l'atome cible est beaucoup plus grand que la perte d'énergie nucléaire lorsque les particules incidentes sont fortement énergétique (énergie de l'ordre du MeV). Le pouvoir d'arrêt nucléaire devient même négligeable dans le cas d'une particule légère telle que  $^4\text{He}$ . Dans ce cas, les particules décélèrent dans la matière par un processus de friction électronique et quand leur énergie devient suffisamment basse, on assiste à des collisions nucléaires.

En pulvérisation plasma, on pourra donc négliger ce freinage électronique. Par contre, il doit être pris en compte en rétrodiffusion d'ions  $^4\text{He}$ . Dans ce cas, le pouvoir d'arrêt électronique est généralement calculé grâce au potentiel de Andersen – Ziegler et de Ziegler – Biersack - Littmark. Les pouvoirs d'arrêt correspondant sont donnés par les relations :

$$\frac{1}{S_{e,AZ}} = \frac{1}{A_1E^{A_2}} + \frac{E}{A_3 \ln(1 + A_4/E + A_5E)} \quad [5-7]$$

$$S_{e,ZBL} = S_n \left( 1 - \exp\left(-\sum_0^5 C_i E^i\right) \right) Z_1 \quad [5-8]$$

où  $A_i$  et  $C_i$ ,  $i \in [1,5]$ , sont des coefficients tabulés.





## **Résumé : Elaboration d'électrodes de piles à combustible par plasma**

Cette thèse en cotutelle résulte de la collaboration entre le laboratoire français GREMI (Orléans) et le groupe australien SP3 (Université National Australienne) sur l'optimisation des piles à combustible par procédé plasma. Mon projet d'étude concerne le développement d'une électrode de pile à combustible constituée d'une nanostructure carbonée imprégnée d'agrégats de catalyseur platine, l'enjeu étant de réduire la quantité de platine tout en conservant de bonnes performances électrochimiques. Durant la première partie passée en France, des électrodes traditionnelles non catalysées ont été imprégnées d'agrégats de platine sur quelques centaines de nanomètres par pulvérisation plasma. Cette méthode a permis de réduire considérablement la charge de platine par rapport à une électrode traditionnelle catalysée chimiquement tout en réduisant légèrement ses performances. La seconde moitié de ma thèse en Australie concerna la croissance d'un support catalytique carboné de grande surface spécifique optimisé pour l'application pile à combustible. Des nanofibres de carbone (CNF) ont donc été déposées sur du papier de carbone recouvert d'une fine couche de nickel en utilisant un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) dans un réacteur plasma Helicon que j'ai conçu et développé. La morphologie des CNF a été caractérisée et optimisée en fonction des paramètres plasmas. Ce tapis de CNF a été imprégné d'agrégats de platine par pulvérisation plasma Helicon. Dans cette nouvelle électrode entièrement réalisée par plasma, le catalyseur dispersé est cette fois réparti sur quelques micromètres ce qui permettra d'augmenter les performances électriques de la pile.

**Mots clés :** Plasma, pile à combustible, électrode, pulvérisation plasma, agrégat, catalyseur, platine, CVD-plasma, hélicon, nanofibre de carbone.

## **Abstract : Development of fuel cell electrodes by plasma processing**

This work is part of a collaborative program between the GREMI laboratory in France (Orléans) and SP3 group in ANU (Canberra) on fuel cell optimization by plasma processing. My research project has involved developing a highly efficient fuel cell electrode made of high specific area carbon nanostructures surrounded by platinum catalyst by plasma techniques. During the first phase in France, I focused on platinum nanoparticles soaking of a chemical porous uncatalysed electrode over a depth of few hundred nanometers by plasma sputtering. This method decreased the platinum loading which is very expensive, compared to traditional chemical electrodes without decreasing the fuel cell efficiency. I started the second phase of my PhD in July 2005 at the Plasma Research Laboratory of the Australian National University. The plan for the Australian component of my research was to deposit high surface area carbon supports for the fuel cell catalyst by using plasma processing techniques. In this new electrode morphology, the catalyst is dispersed on few micrometers of a higher electrically conductive support which allows increasing fuel cell efficiency with a very low catalyst loading. Carbon nanofibers (CNF) were successfully grown on an electrode backing covered by a thin nickel layer using a Chemical Vapor Deposition in a high density helicon plasma processing reactor that I designed, built and commissioned. I have characterised the morphology of CNFs produced using different plasma deposition parameters and optimized the process for the fuel cell applications. This has included using a Helicon sputtering plasma to cover by platinum nanoparticles.

**Keywords:** Plasma, fuel cell, electrode, plasma sputtering, cluster, catalyst, platinum, PECVD, helicon, carbon nanofibre

**Discipline :** Physique des plasmas

---

### **Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI)**

BP 6744 - 14 rue d'Issoudun, 45 067 Orléans Cedex 2, France

### **Space Plasma Power & Propulsion (SP3) – RSPHYSSE**

Oliphant Building 60, Mills Road, Australian National University, Canberra ACT 0200