



HAL
open science

Optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible

Aboubakr Ennajdaoui

► **To cite this version:**

Aboubakr Ennajdaoui. Optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible. Autre. Université d'Orléans, 2009. Français. NNT : 2009ORLE2058 . tel-00503877

HAL Id: tel-00503877

<https://theses.hal.science/tel-00503877>

Submitted on 19 Jul 2010

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.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

GROUPE DE RECHERCHES SUR L'ÉNERGÉTIQUE DES MILIEUX
IONISÉS

THÈSE présentée par :

Aboubakr ENNAJDAOUI

Soutenance prévue le : **09 Décembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : **PHYSIQUE DES PLASMAS**

**Optimisation des conditions de synthèse par
CVD plasma de membranes conductrices de
protons pour piles à combustible**

THÈSE dirigée par :

Pascal BRAULT

Stéphanie ROUALDES

Directeur de Recherche, GREMI, Orléans

Maître de Conférences, IEM, Montpellier

RAPPORTEURS :

Fabienne PONCIN-EPAILLARD

Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, PCI, Le Mans

Directeur de Recherche, LSGC, Nancy

JURY :

Jean DURAND

Marjorie CAVARROC

Christophe COUTANCEAU

Pascal BRAULT

Stéphanie ROUALDES

Fabienne PONCIN-EPAILLARD

Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, IEM, Montpellier, Président

Docteur, MID Innovation, Vernouillet

Professeur, LACCO, Poitiers

Directeur de Recherche, GREMI, Orléans

Maître de Conférences, IEM, Montpellier

Directeur de Recherche, PCI, Le Mans

Directeur de Recherche, LSGC, Nancy

Remerciements

Le déclic « plasma » a véritablement été déclenché en 2005 à Clermont-Ferrand dans le cadre de mon stage de master au sein du laboratoire LMI de l'Université Blaise Pascal. Que ce mémoire soit l'occasion d'exprimer ma reconnaissance à mes encadrants Eric Tomasella et Farida Rebib pour m'avoir introduit aux procédés de dépôts par plasma et surtout pour leur aide et leurs conseils qu'ils m'ont toujours apportés. A travers eux, je remercie Joël et Laëtitia.

Le travail de thèse que je présente dans ce manuscrit a été en grande partie effectué à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier et à l'agence d'innovation MID (Made In Dreux) rattachée à l'agglomération de Dreux. Qu'il me soit permis de témoigner ma gratitude au professeur Gérard Pourcelly Directeur de l'IEM et à Monsieur Tachon, Directeur Général des Services de l'agglomération de Dreux pour m'avoir accueilli. Je tiens à remercier également le directeur du Gremi Monsieur Jean-Michel Pouvesle pour m'avoir reçu à bras ouvert à chacun de mes passages pour mener à bien les tests en banc de pile.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux Directeurs de recherche Fabienne Poncin-Epaillard et Thierry Belmonte pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, de l'intérêt qu'ils ont porté à mon sujet et pour leurs critiques constructives. J'ai été honoré de la présence dans le jury, en tant qu'examinateur, du Professeur Christophe Coutanceau, une référence en matière de pile à combustible. Je le remercie d'avoir accordé autant d'intérêt à mon travail et d'y avoir apporté des remarques plus que pertinentes. Bien qu'absent parmi les membres du jury lors de la soutenance, j'ai une pensée toute particulière au Directeur de recherche Patrice Raynaud, qui a malgré tout, persisté à s'excuser et à avoir de mes nouvelles. Je l'en remercie profondément et espère avoir l'occasion de le rencontrer.

Je remercie le Directeur de recherche Jean Durand d'avoir été mon mentor durant ces trois années pour le développement de la membrane. Merci pour son enthousiasme, son dynamisme, son implication totale à tous les niveaux et surtout son soutien sans faille dans les moments un peu plus difficiles. J'ai beaucoup apprécié ses raisonnements scientifiques et n'oublierai pas ses interrogations et remises en causes incessantes sur la stratégie scientifique à adopter ou sur l'étude expérimentale à privilégier. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir tant appris du monde de la recherche.

Avec le recul, je me rends compte que ce fut un honneur d'avoir été encadré par ma co-directrice de thèse Stéphanie Roualdès. Je la remercie infiniment de m'avoir guidé tout le long de ces années. Merci pour sa confiance et son dévouement à faire aboutir coûte que coûte ce travail. Je ne la remercierai jamais assez de m'avoir fait « goûter » à sa rigueur scientifique et à sa recherche de la perfection.

J'exprime également mes remerciements à mon directeur de thèse Pascal Brault sans qui ce projet n'aurait jamais pu voir le jour. Merci de m'avoir ouvert les portes du Gremi avec hospitalité et de m'avoir adopté au sein de votre équipe. Je lui suis reconnaissant pour sa confiance et son engagement lors de ma mutation à Dreux. Je le remercie de m'avoir frayé le chemin qui m'a mené à la pulvérisation magnétron.

Je remercie également Marjorie Cavarroc de m'avoir soutenue à mon arrivée à Dreux. Je lui suis reconnaissant pour la confiance et la liberté qu'elle m'a accordée notamment pour la mise en œuvre de mes expériences sur P3.

Je tiens à remercier Didier Cot de l'IEM pour la réalisation des analyses de microscopie électronique à balayage. Je remercie également Eddy et Nathalie Masquelez de m'avoir permis d'utiliser respectivement leur équipement d'analyse de spectroscopie infrarouge et de thermogravimétrie. Je remercie la responsable du groupe sol-gel Anne Julbe de m'avoir autorisé à effectuer les tests de perméabilité aux gaz sur la membrane plasma. Je remercie également Christophe Charmette de m'avoir proposé si gentiment de réaliser ces mêmes tests sur un autre type d'équipement. Et Merci à l'aide de Philippe Sizat pour les analyses de conductivité protonique. J'exprime mes vifs remerciements à Vincent Rouessac pour sa disponibilité, ses conseils avisés en plasma, en composants du vide et tout ce qui touche de près ou de loin à l'informatique. Comment ne pas remercier Jérôme Larrieu grâce à qui j'ai appris les bases fondamentales du vide et avec lequel j'ai pu monter le réacteur PEPS de bout en bout. A ce titre, je remercie le responsable de l'atelier mécanique Patrice Montel et son équipe pour leur réactivité et leur capacité à toujours trouver la solution de la dernière chance.

Milles merci à tous les permanents, personnels administratifs, thésards, post-doctorants et stagiaires pour leur joie de vivre et leur ambiance très chaleureuse. Les nominés sont: Hafedh, Ionut, Mauricio, Wassim, Jérémy, Wilfried, Christelle, Sadika, Emilie, Russel, Loubna, Mehdi, Mohamed, Rafea, Abdallah, Kader, Guilhem, Nicolas, Yves-Marie, Laurence, André, Jaafar, Lahcen, Abdelkrim, Ibrahim, Nathalie, Michèle, Loubna, Mans, Amine, Anass, Fethi, Gihane, Géraldine, Olivier, Raul, Fatma, Cathy, Mans, Eugène, Elena, Gilbert, Jalal, Jean-Paul, Adrien, Grégory, Philippe, Bernard, Jalal, Jean Marie, Florence.

Une grande partie des résultats expérimentaux de ce travail est issue d'une fructueuse collaboration que j'ai eue avec le Gremi. C'est pourquoi, je tiens à remercier chaleureusement les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été le même : Yves Tessier pour m'avoir accompagné au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation pour mener les analyses de Spectroscopie par Rétrodiffusion Rutherford, Raphaël Escalier pour s'être arraché les cheveux à mesurer les performances en pile de la membrane, Hervé Rabat pour m'avoir fourni en temps et en heure les électrodes qu'il avait élaborées dans le réacteur Pulp et enfin Amaël Caillard pour m'avoir abreuvé de ses nombreux conseils dans le domaine.

Un grand merci aux personnels MHS qui ont construit les réacteurs. Merci à Jean-Philippe, Karim, Christian et Henri. Je rends hommage à Alain Leclerc, à l'origine du projet pile.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes chères collègues du MID et de l'agglomération de Dreux. Je pense en particulier à Muriel, Danièle, Matthieu, Sandrine, Claude-Pierre, Stéphanie, Thomas et Tigrou. Merci pour tout.

Je remercie ma famille et ma bien-aimée qui m'ont soutenu depuis toujours.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	9
LISTE DES TABLEAUX	14
Introduction Générale	15
Partie bibliographique	19
I. Piles à combustible acides à électrolyte polymère – Développements récents et miniaturisation	21
I.1. Généralités sur les piles à combustible acides à électrolyte polymère.....	21
I.1.1. Intérêts et défis	21
I.1.1.1. Protection de l'environnement.....	21
I.1.1.2. Dépendance énergétique	22
I.1.1.3. Essor des nouvelles technologies	23
I.1.1.4. Pourquoi la pile à combustible ?	23
I.1.2. La pile à combustible.....	25
I.1.2.1. Concept et historique.....	25
I.1.2.2. Projets de développement des années 70 à nos jours	27
I.1.2.3. Classification des piles à combustible.....	27
I.1.3. PEMFC, DMFC : structure et propriétés	29
I.1.3.1. Fonctionnement et zone de triple contact	29
I.1.3.2. Densité de courant, tension théorique.....	31
I.1.3.3. Influence de la pression et de la température : équation de Nernst.....	32
I.1.3.4. PEMFC, DMFC : Exemple simplifié de relation entre puissance et consommation de combustible.....	34
I.1.4. Développements récents relatifs aux matériaux de cœur de pile	35
I.1.4.1. Les électrodes : vers de nouveaux matériaux moins coûteux	35
I.1.4.2. La membrane protonique : vers de nouvelles membranes plus performantes sur une gamme de température plus large.....	38
I.1.5. Miniaturisation des PEMFC et DMFC pour l'application portable	46
I.1.5.1. Choix de la micropile	47
I.1.5.2. Les méthodes de miniaturisation.....	49
I.1.5.3. Les principaux développements récents	51
Conclusion.....	53
II. Procédés plasma pour la préparation des matériaux de cœurs de piles	54

II.1. Généralités sur les plasmas	54
II.2. Procédé de dépôt par polymérisation plasma.....	58
II.2.1. Principe de la polymérisation plasma.....	58
II.2.2. Les paramètres importants pour le procédé de polymérisation plasma	59
II.2.3. Potentialités de la polymérisation plasma pour la synthèse de matériaux conducteurs ioniques	62
II.3. Procédé de dépôt par pulvérisation cathodique.....	64
II.3.1. Principe de la pulvérisation cathodique.....	64
II.3.2. Procédé magnétron	65
II.3.3. Potentialités de la pulvérisation cathodique pour l'élaboration d'électrodes.....	66
Conclusion.....	67
Confection des membranes et des électrodes à l'échelle pilote.....	69
I. Développement de la membrane électrolyte par polymérisation plasma en réacteur pilote PEPS	71
I.1. Réacteur pilote de polymérisation plasma	71
I.1.1. Enceinte et système de vide	71
I.1.2. Système d'alimentation électrique.....	72
I.1.3. Système d'injection et distribution des précurseurs	75
I.1.4. Les précurseurs : le styrène et l'acide triflique	76
I.1.4.1. Styrène	77
I.1.4.2. Acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique)	78
I.2. Préparation des premières membranes et choix des conditions opératoires pertinentes	79
I.2.1. Etude du plasma pulsé.....	80
I.2.1.1. Intérêts du plasma pulsé	80
I.2.1.2. Caractéristiques des membranes préparées - Problèmes des fractures.....	81
I.3. Etude du plasma continu.....	84
I.3.1. Conditions opératoires de synthèse des membranes	85
I.3.2. Apport de la sonde Z'scan.....	86
I.3.2.1. Caractéristiques du plasma de polymérisation.....	86
I.3.2.2. Contrôle de l'impédance par le Z'scan	90
I.3.3. Etude paramétrique des propriétés des membranes	92
I.3.3.1. Propriétés structurales des membranes.....	92

I.3.3.2. Caractérisations physico-chimiques des dépôts	94
I.3.3.3. Stabilité thermique des membranes.....	99
I.3.3.4. Propriétés de transport des membranes	101
Conclusion.....	110
II. Bilan sur les électrodes préparées par pulvérisation cathodique en réacteur pilote PULP	111
II.1. Réacteur et objectifs.....	111
II.2. Technologie et physico-chimie des dépôts d'électrodes.....	112
II.2.1. Dépôt de platine seul.....	112
II.2.2. Dépôt alterné carbone/platine (C/Pt).....	114
II.2.3. Codépôt carbone-platine (C-Pt)	115
II.2.4. Dépôt sur la membrane	115
Conclusion	116
Intégration en piles et scale-up.....	117
I. Stratégie préliminaire d'intégration des matériaux en pile	119
I.1. Approche du collage.....	119
I.2. Performances de la membrane plasma en banc de tests en pile	121
I.2.1. Banc de tests « PACO »	121
I.2.2. Problème du design des piles lié au caractère non autosupporté des membranes plasma	124
I.2.2.1. Asymétrie de l'assemblage.....	124
I.2.2.2. Propriétés mécaniques de la membrane plasma	125
II. Présentation du prototype industriel	130
II.1. Choix du design du prototype.....	130
II.2. Spécificités techniques de P3	134
II.2.1. Le sas d'introduction.....	134
II.2.2. La chambre de pulvérisation cathodique magnétron	137
II.2.3. Le sas transfert.....	138
II.2.4. La chambre de polymérisation	138
II.2.4.1. L'électrode	139
II.2.4.2. Le système d'injection	140
II.2.5. Pilotage : supervision et automatisme.....	142

II.2.5.1. L'ordinateur et son logiciel de supervision Vigilant	142
II.2.5.2. L'automate à écran tactile	144
II.3. Préparation des cœurs de pile dans P3.....	146
II.3.1. Chambre de polymérisation : dépôt des premières membranes	146
II.3.1.1. Caractérisation électrique du plasma dans la chambre de polymérisation.....	146
II.3.1.2. Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.....	148
II.3.1.3. Caractérisations physico-chimiques des membranes.....	151
II.3.1.4. Caractérisations des phénomènes de sorption par microbalance à quartz	153
II.3.2. Chambre de pulvérisation : dépôt des premières électrodes.....	154
II.3.2.1 Co-dépôt carbone-platine	154
II.3.2.2. Performances électrochimiques des couches actives	158
Conclusion.....	161
Conclusion générale	163
Références	167
Annexes.....	175

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Sources de production d'électricité dans le monde en 2003 (AIEA Nucleonics Week) [Alternatives, Parler autrement de l'énergie, 4 ^{ème} trimestre 2004].	22
Figure 2: L'évolution des taux d'indépendance énergétique de l'Union européenne, des Etats-Unis, du Japon et de la France depuis 1970. Source : AIE/OCDE. Extrait des chiffres clés de l'énergie. Edition 2004. Observatoire de l'énergie [Ministère de l'Économie, 2004].	22
Figure 3: Tension fournie en fonction du temps pour chaque type de pile.	24
Figure 4: Comparaison des gammes de densités énergétiques théoriques.	24
Figure 5: Schéma de principe de conversion directe en électricité.	25
Figure 6 : Croquis dessiné par W. Grove illustrant son expérience « gas battery ».	26
Figure 7 : Description d'une pile de type PEMFC et de son point triple.	30
Figure 8 : Courbe de polarisation : tension réelle et point de fonctionnement.	34
Figure 9: Micrographie en coupe de l'E-Tek [®] et présentation de quelques-unes de ses caractéristiques.	36
Figure 10: Structure chimique des membranes perfluorées commerciales.	41
Figure 11: Structures chimiques de quelques membranes protoniques polymères.	44
Figure 12: Structure des systèmes passif et actif de la technologie pile micro-DMFC.	49
Figure 13: Canaux de distribution réalisés sur support de silicium par procédé de gravure [Morse, 2007].	50
Figure 14 : Schéma (a) et photo (b) de l'unité utilisée par l'équipe Urbani [Urbani, 2007].	52
Figure 15 : Mobile de Motorola utilisant la technologie PEMFC (a) et appareil numérique avec chargeur au méthanol proposé par MTI MicroFuel Cells Inc (b).	53
Figure 16 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma.	56
Figure 17 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel RSGP en polymérisation plasma.	58
Figure 18 : Représentation schématique du taux de conversion du monomère en polymère plasma.	61
Figure 19 : Schéma du principe général de la pulvérisation cathodique et principaux mécanismes issus de l'interaction de l'ion incident à la surface de la cible.	65
Figure 20 : A gauche, schéma du dispositif expérimental PEPS. A droite, 3 vues de l'enceinte sous trois angles différents (les côtes sont en mm) et photo d'un plasma d'azote à travers l'un des hublots du réacteur.	73
Figure 21 : Le dispositif Z'scan constitué du boîtier électronique en noir et de la sonde en gris.	74
Figure 22 : (a) Exemple d'acquisition sur un dépôt plasma longue durée. (b) Diagramme de Smith typique d'un plasma de polymérisation (caractère capacitif) pour la synthèse de nos membranes.	74

Figure 23 : Systèmes de distribution de précurseurs. (a) 1 ^{ère} configuration : Anneaux concentriques de diffusion autour de l'électrode RF. (b) 2 ^{ème} configuration : Tubes inox pour une distribution optimale des précurseurs.....	76
Figure 24 : Support E-Tek [®] platiné en surface (a) Grandissement $\times 100$, (b) Grandissement $\times 250000$	79
Figure 25 : Schémas des espèces présentes pendant la décharge et la post-décharge d'un plasma pulsé adapté de [Bousquet, 2005].....	81
Figure 26 : En haut, photos MEB révélant la présence de petites et grandes fractures membranaires sur 2 couches différentes. En bas à gauche (a) l'agrandissement d'une grande fracture (carré noir) et sur la partie droite (b) l'agrandissement d'une petite (carré vert).....	83
Figure 27 : Micrographie d'une membrane sur une grande surface. Agrandissement focalisé sur des fractures complètement colmatées.	84
Figure 28 : Tension et intensité mesurées par la sonde Z'scan en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F; W).	87
Figure 29 : Impédance relative et angle de déphasage mesurés par la sonde Z'scan en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F; W).	88
Figure 30 : Impédance relative et angle de déphasage mesurés par la sonde Z'scan en fonction du facteur multiplicatif pour $X = 0,5 \text{ W} \cdot \%^{-1}$	89
Figure 31: Mesure de l'impédance du plasma (Z) pour deux séquences plasma différentes au démarrage du dépôt d'une membrane (AT : Acide triflique, P : pression totale). Séquence A : injection simultanée des 2 précurseurs. Séquence B : injection différée.	91
Figure 32 : Photo MEB en coupe d'une membrane plasma déposée à $X = 0,5 \text{ W} \cdot \%^{-1}$ ($W=5W$, %F=10%) sur tissu E-Tek [®] ; à droite agrandissement de l'interface membrane/Pt/E-Tek [®] (échantillon préparé par ablation ionique).	92
Figure 33 : Vitesse de croissance en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F; W).	93
Figure 34 : En rouge, spectre infrarouge d'une membrane plasma synthétisée à $X = 0,5 \text{ W} \cdot \%^{-1}$ (%F = 10%). En bleu et en noir, les spectres respectifs du styrène et de l'acide triflique.	94
Figure 35 : Taux de sulfonation TS en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F;W).....	96
Figure 36 : Composition atomique des membranes plasma en carbone C, fluor F, soufre S et oxygène O en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F;W).....	97
Figure 37 : Courbes thermogravimétriques pour des membranes synthétisées à différentes valeurs de X : 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 $\text{W} \cdot \%^{-1}$; taux de sulfonation TS de la membrane élaborée à $X=0,5 \text{ W} \cdot \%^{-1}$ à température ambiante (25°C) et après chauffage à 90, 145, 220, 300, 400 et 515 °C.	99
Figure 38 : Taux de sulfonation TS de la membrane élaborée à $X=0,5 \text{ W} \cdot \%^{-1}$ (%F = 10%) en fonction de la durée du traitement thermique.	101
Figure 39 : Schéma simplifié de principe du mécanisme de Grotthus à fort (a) et faible (b) taux d'humidité.	102

Figure 40 : Schéma de la cellule à électrodes de mercure pour la mesure de la conductivité transversale des membranes.	104
Figure 41 : Spectre d'impédance d'une membrane polystyrène sulfoné plasma sur E-Tek® platiné.	104
Figure 42 : Conductivité protonique en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F;W).....	105
Figure 43 : Profil d'une micropile DMFC de structure planaire qui exploite la conductivité longitudinale adapté de [Specchia, 2008]......	107
Figure 44 : (a) Schéma de la cellule de perméabilité et (b) représentation graphique de l'évolution de la quantité de méthanol dosée dans le compartiment receveur après avoir diffusé à travers une membrane plasma.	108
Figure 45 : (a) Photo du réacteur PULP et (b) d'un dépôt par pulvérisation à partir de l'une des trois cibles circulaires.	111
Figure 46 : Illustration simplifiée des différentes possibilités de fabriquer une électrode sur tissu E-Tek® ; en (a) dépôt simple de platine, (b) exemples de couches alternées carbone-platine avec et sans gradient d'épaisseurs, (c) dépôt simultané C-Pt.	112
Figure 47 : Observation MEB d'un dépôt platine pur constitué d'agrégats (charge de $140 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) réalisé par PULP sur la couche de diffusion carbonée.	113
Figure 48 : (a) : Dépôt carbone de 704 nm sur substrat silicium (Conditions plasma : Tension = 580 V, Pression = 20 μbar , durée = 30 min) ; (b) : Dépôt Pt/C alterné (4 Pt + 3 C) sur substrat silicium (Conditions plasma pour chaque double couche : Régulation en Puissance = 20 W pour le platine ; 500 W pour le carbone, Pression = 14 μbar , durée = 30 secondes pour le platine ; 30 min pour le carbone), épaisseur totale = 760 nm.....	114
Figure 49 : Codépôt C-Pt simultané sur substrat silicium (Conditions plasma : Pression = 14 μbar , Durée = 20 min, Régulation en puissance = 20 W pour le platine Pt ; Tension = 560 V pour le carbone), épaisseur = 560 nm.....	115
Figure 50 : Schématisation des différentes voies possibles pour élaborer un assemblage membrane électrodes. La voie A, plus simple, nécessite un découpage pour faire l'AME ; la voie B, plus compliquée, nécessite un traitement plasma supplémentaire.	120
Figure 51 : AME construit par assemblage de deux demi-AMEs selon le protocole A puis A ₂ . Au centre, la membrane plasma et de part et d'autre les électrodes plasma. On devine l'interface de collage de l'assemblage au centre de la membrane.....	121
Figure 52 : Photos et schémas du dispositif complet du banc de tests « PACO » et de la cellule pile au GREMI.....	123
Figure 53 : Configurations des AMEs placés dans la cellule test. (a) AME avec l'utilisation d'une membrane commerciale autosupportée suffisamment large pour bien jouer son rôle de barrière vis-à-vis des gaz entrants, (b) AME symétrique avec membrane plasma (on note la présence des fuites de l'oxygène et de l'hydrogène par les parois de l'E-Tek®), (c) AME asymétrique avec membrane plasma.	124
Figure 54 : Photo MEB en coupe d'un assemblage après les tests en banc de piles ; les deux électrodes sont pratiquement collées l'une contre l'autre puisque la membrane a été écrasée.	125

Figure 55 : Photo après les tests en banc de piles montrant les traces de membrane plasma sur le contour de la surface active, preuves de son écrasement.....	125
Figure 56 : Photo MEB d'une membrane plasma plissée en surface par action d'un plasma d'argon. A droite, agrandissement de la couche superficielle densifiée.....	126
Figure 57 : Photo de deux 2 demi-piles sur la pourtour desquelles un film de HDMSO (quelques microns d'épaisseur) a été déposé par PECVD. A droite, schématisation de l'assemblage testé en banc de pile.	127
Figure 58 : (a) Schéma du profil de la cellule de tests avec l'intercalation d'un film de PET très mince au centre de l'assemblage, (b) photo des deux demi-piles désassemblées après le test ; sur l'une d'elles, le film PET accolé.....	128
Figure 59 : Système de dépôt « cluster tool ».....	131
Figure 60 : Système de dépôt « torique ».....	132
Figure 61 : Système de dépôt « linéaire ».....	133
Figure 62 : (a) Façade avant et (b) façade arrière de P3.....	135
Figure 63 : (a) Vue de l'intérieur du sas d'introduction avec la cassette supportée par des galets permettant un déplacement latéral pour la sélection du plateau ; à l'intérieur, sur le rail du milieu, un plateau disposé avec un seul porte-substrat ; (b) schéma du plateau avec ses deux porte-substrats (20x20 cm).	136
Figure 64 : (a) La chaîne fait tourner le pignon pour tracter le plateau le long du rail, (b) moteur couplé au codeur permettant de mouvoir la chaîne avec précision, (c) sources et capteurs infrarouge positionnés dans les zones critiques.....	136
Figure 65 : Vue de dessus de la chambre de pulvérisation et de ses différents accessoires.	137
Figure 66 : Vue de dessus de la chambre de polymérisation et agrandissement de l'électrode RF ; (b) photo de face de l'électrode RF.	139
Figure 67 : (a) Vue schématique de dessus du système d'injection sur la façade arrière de la chambre de polymérisation ; (b) photo de face du système d'injection.	141
Figure 68 : (a) Photo de l'écran de la supervision avec l'application « Eyes » ouverte sur le support pulvérisation/gestion du flux d'argon ; (b) Automate à écran tactile sur le synoptique général de P3.	142
Figure 69 : Exemple d'une recette partielle rédigée dans l'application « Schedule », concernant le procédé de dépôt d'une membrane dans la chambre de polymérisation.	143
Figure 70 : Spectre de masse enregistré 1 heure après le dépôt de la membrane plasma.....	149
Figure 71 : Spectre de masse enregistré suffisamment longtemps après un dépôt de membrane plasma pour pouvoir considérer la chambre de polymérisation comme propre.	151
Figure 72 : Photo MEB d'une membrane plasma élaborée dans P3 en coupe sur silicium (a) et sur E-Tek® non platiné (b).....	152
Figure 73 : Spectre infrarouge d'une membrane plasma élaborée dans P3.	152

Figure 74 : (a) Photo de la cible carbone-platine telle qu'elle est installée dans la chambre de pulvérisation. On distingue très bien les inserts de platine en blanc sur le fond noir en carbone graphite. (b) Visualisation d'une décharge par pulvérisation où l'on voit une plus forte luminescence du plasma, preuve d'une érosion ciblée sur le contour de la cible où sont volontairement placés les inserts de platine.	155
Figure 75 : Photo MEB de la surface de l'électrode chargée à $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	157
Figure 76 : Pic RBS du platine déposé sur l'E-Tek [®] à partir duquel nous avons calculé le profil du platine en épaisseur.	157
Figure 77 : Profil en épaisseur de la densité de platine déposé sur l'E-Tek [®] pour une charge de $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	158
Figure 78 : Courbe de polarisation de la pile testée avec le codépôt chargé à $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le Nafion [®] 212 ; conditions de mesure : couple de serrage 2 Nm, T [°] C cellule = 80 [°] C, Débit H ₂ humidifié = 0,5 slm – T [°] C = 80 [°] C, P=3,1 bars ; Débit O ₂ humidifié = 0,35 slm – T [°] C = 40 [°] C, P = 3,8 bars...	159
Figure 79 : Courbe de polarisation de la pile testée avec le codépôt chargé à $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le Nafion [®] 115 ; conditions de mesure : couple de serrage 2 Nm, T [°] C cellule = 80 [°] C, Débit H ₂ humidifié = 0,5 slm – T [°] C = 80 [°] C, P=3,1 bars ; Débit O ₂ humidifié = 0,35 slm – T [°] C = 40 [°] C, P = 3,8 bars...	159
Figure 80 : Courbes d'étalonnages des pressions partielles du styrène et de l'acide triflique en fonction de l'ouverture de leurs débitmètres liquides respectifs pour le réacteur prototype P3.	175
Figure 81: Schéma de la microbalance à quartz pour l'étude des phénomènes de sorption [Rouessac, 2007].	178

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Marché mondial disponible pour les ventes d'appareils nomades alimentés par la micropile à combustible (en millions d'unités). Les ventes potentielles de 2008 à 2011 ont été estimées sur la base du taux annuel de croissance AGR (Annual Growth Rate en %), source [Darnell, 2003].	23
Tableau 2: Caractéristiques de quelques types de pile à combustible très étudiés.	28
Tableau 3: Structure et propriétés de quelques membranes perfluorées sulfonées commerciales.	41
Tableau 4 : Principales réactions chimiques identifiées dans un plasma froid [Lecacheux, 1999].	57
Tableau 5 : Propriétés et structures de la molécule de styrène.	77
Tableau 6 : Propriétés et structures de la molécule d'acide triflique.....	78
Tableau 7 : Conditions opératoires du procédé de polymérisation en plasma pulsé.....	82
Tableau 8 : Conditions opératoires pour la synthèse des membranes plasma.	86
Tableau 9 : Attributions des pics d'une membrane plasma de type polystyrène sulfoné.	95
Tableau 10 : Perméabilités au méthanol (dilution à 5 % vol.) des membranes plasma déposées à différentes valeurs du paramètre X (comparaison au Nafion [®] 117).	109
Tableau 11 : Conditions de tests en piles PEMFC. (*standard litre par minute).....	122
Tableau 12 : Caractéristiques techniques des composants pour la chambre de pulvérisation.	138
Tableau 13 : Définition des différents modules du logiciel Vigilant.	144
Tableau 14 : Différents modes de fonctionnement de l'automate.....	145
Tableau 15 : Conditions opératoires du procédé de polymérisation dans P3.....	147
Tableau 16 : Comparaison des grandeurs électriques entre un plasma dans P3 et PEPS.	147
Tableau 17 : Liste des espèces chimiques détectées par le RGA après un dépôt d'une membrane plasma polystyrène sulfoné [Topola, 2004].....	150
Tableau 18 : Conditions opératoires des deux membranes A et B testées en sorption au méthanol.	154
Tableau 19 : Conditions opératoires du procédé de pulvérisation pour le dépôt de l'électrode dans P3.	156

Introduction Générale

La recherche sur les piles à combustible se trouve actuellement dans une phase d'essor extraordinaire. Déjà en 2005, près de 10000 études scientifiques et brevets relatifs aux piles à combustible étaient publiés ou déposés. Cette tendance est principalement motivée par le besoin des pays riches de se libérer de la dépendance au pétrole, source du réchauffement climatique et des dégâts environnementaux causés à la planète. En effet, les piles à combustible apparaissent comme l'un des moyens de production d'énergie pour le futur, en parallèle des énergies renouvelables, parce qu'elles ne produisent pas ou peu de polluants lorsqu'elles sont alimentées par de l'hydrogène pur ou du méthanol. A l'heure actuelle, la catégorie des piles dites basses températures (PEMFC pour Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell et DMFC pour Direct Methanol Fuel Cell) est très prometteuse. Le cœur de ces piles, constitué de l'électrolyte à conduction protonique et des électrodes, représente une grande part du coût final des piles. Or, la diminution des coûts de fabrication des piles est une des conditions majeures de leur développement industriel. Cela nécessite d'une part, la diminution de la quantité de platine utilisé en tant que catalyseur dans les électrodes, puis d'autre part, le développement d'une membrane électrolytique compétitive face aux membranes commerciales onéreuses. Par ailleurs, l'optimisation des compositions des matériaux et de leur mise en œuvre devrait permettre de maximiser la performance des piles. La synthèse de ces matériaux par voie plasma, appliquée à l'industrie de la micro-électronique, peut jouer un rôle fondamental dans cette démarche. C'est autour de cette technologie que se sont regroupés les quatre protagonistes (Dreux Agglomération, GREMI, IEM, MHS Equipment) à l'origine d'un projet de grande ampleur, le projet « PCP » (Piles à Combustible par Procédés Plasma) qui a constitué le cadre de ma thèse, très orienté génie des procédés. Son objectif final est la fabrication pré-industrielle par un réacteur prototype d'un cœur de pile par procédé tout plasma.

Le projet « PCP » a démarré le 1^{er} février 2006. Il a, dans un premier temps, fait l'objet d'une première phase (Phase 1) avec deux études de faisabilité menées en parallèle, en deux lieux différents [Rapport, 2008]:

- L'étude « électrode » : cette étude s'est déroulée au GREMI (Université d'Orléans - CNRS) et a été conduite par l'équipe « Interactions Plasmas Surfaces » (P. Brault, H. Rabat, M. Cavarroc). Elle a permis la construction/validation d'un réacteur pilote de dépôt par pulvérisation plasma (dénommé PULP) pour l'élaboration des électrodes de piles PEMFC et DMFC.

- L'étude « membrane » : dans laquelle s'inscrit la plus grande partie de ma thèse (2006-2008), et qui s'est déroulée à l'IEM (ENSCM – Université Montpellier II – CNRS). Elle a permis la construction/validation d'un réacteur pilote (dénommé PEPS) de dépôt PECVD pour l'élaboration de la membrane polymère conductrice de protons. Cette étude a été conduite par l'équipe « polymérisation plasma » (J. Durand, S. Roualdès, J. Larrieu).

Durant cette phase, la conception des réacteurs a été prise en charge par les équipes de recherche tandis que l'établissement des plans et leurs constructions ont été entrepris par la société MHS Equipment, spécialisée dans la fabrication de réacteurs de dépôts sous vide. Les résultats encourageants, issus de ces études, ont ouvert la voie à la définition et au développement d'un prototype pré-industriel à chaîne linéaire de dépôt plasma d'un cœur de pile à combustible, combinant à la fois la polymérisation plasma et la pulvérisation de cibles métalliques.

La phase ultime de transférabilité (Phase 2) du projet a été enclenchée en février 2008 ; elle concerne l'étude de faisabilité de la pré-industrialisation du procédé dans le réacteur prototype P3 prévu dans la convention PCP. Ce réacteur prototype est installé dans les bâtiments de MID Innovation à Dreux (Région Centre).

Le manuscrit se divise en trois grandes parties :

La première partie présente les piles à combustible avec une attention particulière sur les cœurs de piles basses températures, leurs différents composants (membrane et électrodes) ainsi que leurs applications dans le secteur nomade. Cette partie donne également une description assez complète du principe de la polymérisation plasma tandis que celle consacrée à la pulvérisation cathodique et au procédé magnétron est plus succincte.

La deuxième partie décrit en détail la procédure de synthèse de la membrane par la polymérisation plasma dans le réacteur PEPS à l'IEM. La définition des conditions de synthèse en mode continu basse puissance a permis une étude des caractéristiques électriques du plasma de polymérisation. Y sont également présentées, l'étude de la morphologie, des propriétés structurales et de transport, et de la stabilité thermique des membranes plasma synthétisées. La caractérisation physico-chimique des membranes élaborées est corrélée (via un paramètre apparent proche de celui de Yasuda) aux conditions de dépôt. Enfin, dans cette partie, un chapitre fera le bilan sur les dépôts d'électrodes obtenus dans le réacteur PULP au GREMI.

La dernière partie traite de la stratégie adoptée pour l'intégration en piles en vue du test des assemblages tout plasma réalisés. Le prototype industriel et ses différents éléments sont présentés. Enfin, les premiers résultats relatifs aux membranes plasma et aux électrodes élaborées dans ce prototype sont rapportés.

Partie bibliographique

I. Piles à combustible acides à électrolyte polymère

– Développements récents et miniaturisation

Depuis peu, les pays riches ont pris conscience de la nécessité de réformer leur stratégie énergétique. En France, nous en avons été témoin par l'adoption du Grenelle de l'Environnement qui impose des règles de conduite pour mieux respecter l'environnement. Dans ce cadre, la pile à combustible qui permet de produire une énergie propre est une valeur sûre. Ce chapitre va, d'une manière très générale, introduire la pile à combustible, avant de se focaliser sur les piles acides à électrolyte polymère (structure, propriétés, ...etc.) et leur développements dans le contexte particulier des applications portables.

I.1. Généralités sur les piles à combustible acides à électrolyte polymère

I.1.1. Intérêts et défis

I.1.1.1. Protection de l'environnement

La protection de l'environnement constitue le moteur majeur au développement des piles à combustible. Selon les projections actuelles de l'ONU, de 6 milliards d'individus aujourd'hui, la population mondiale devrait passer à 9 milliards en 2050, pour se stabiliser à 10-12 milliards [Jan Ros, 2009]. Or la majeure partie de cette population habite des pays en voie de développement dont la consommation d'énergie croît de 5 à 10% par an. Cette consommation d'énergie, en grande partie d'origine fossile (Figure 1), est destructrice par sa pollution et son impact néfaste sur le climat (effet de serre). C'est pourquoi, les piles à combustible (énergie propre), découvertes au 19^{ème} siècle et sujettes à une première vague de développement dans les années 60, suscitent un nouveau regain d'intérêt depuis les années 90, dû principalement à la prise en compte des considérations environnementales par la communauté internationale, notamment à travers le sommet de Rio en 1992 et le protocole de Kyoto en 1997, axés sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote et gaz fluorés) pour la limitation des changements climatiques [Alternatives, Parler autrement de l'énergie, 3^{ème} trimestre 2002].

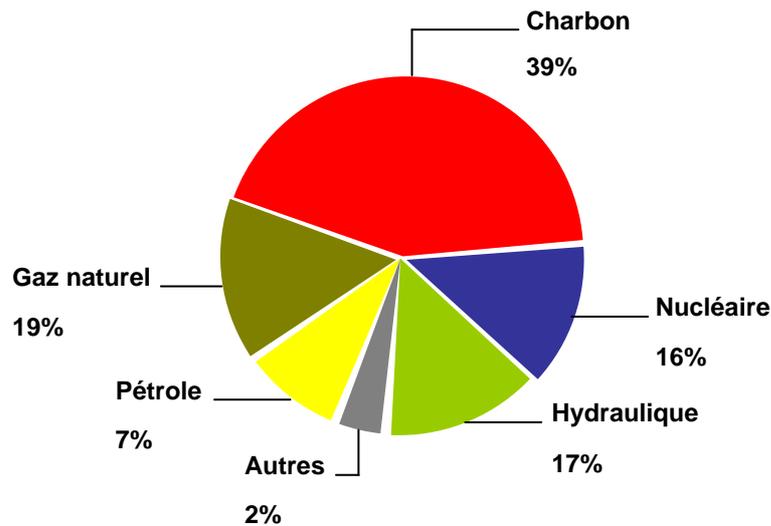


Figure 1: Sources de production d'électricité dans le monde en 2003 (AIEA Nucleonics Week) [Alternatives, Parler autrement de l'énergie, 4^{ème} trimestre 2004].

I.1.1.2. Dépendance énergétique

La dépendance énergétique est également un moteur au développement des piles à combustible. Beaucoup de pays (surtout occidentaux) diversifient et développent les sources d'énergie alternatives, afin de réduire la dépendance (Figure 2) aux hydrocarbures du fait de toutes les incertitudes politico-économiques (approvisionnement, tarissement des réserves) que cela implique. L'intérêt est donc croissant pour des sources d'énergies renouvelables (éolien, solaire,...) ou propres telles que la pile à combustible qui apparaît comme une solution viable face à ce problème [Furfari, 2008].

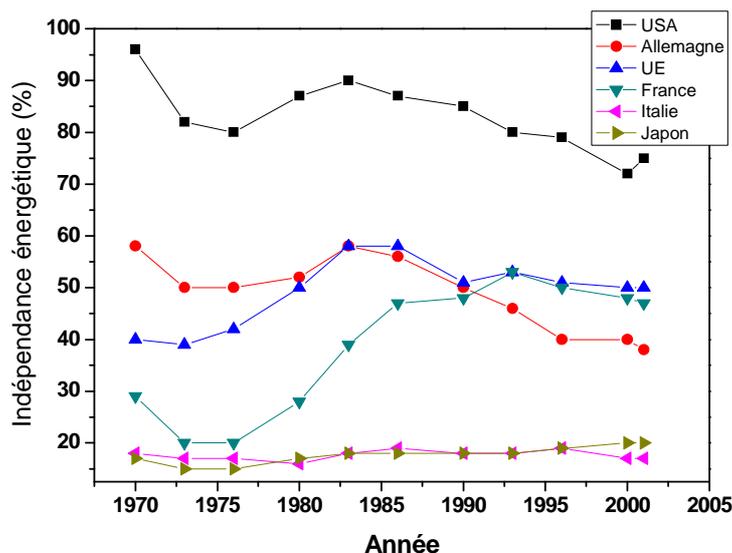


Figure 2: L'évolution des taux d'indépendance énergétique de l'Union européenne, des Etats-Unis, du Japon et de la France depuis 1970. Source : AIE/OCDE. Extrait des chiffres clés de l'énergie. Edition 2004. Observatoire de l'énergie [Ministère de l'Économie, 2004].

I.1.1.3. Essor des nouvelles technologies

Enfin, l'essor des nouvelles technologies contribue également largement au développement actuel des piles à combustible. Les utilisateurs de téléphonie, d'informatique ou de multimédia portables attendent des autonomies de plus en plus importantes sous un encombrement réduit en masse et volume. Les systèmes actuels nécessitent de fastidieuses opérations de recharge, qu'il s'agisse des piles Ni-Cd (Nickel Cadmium), Ni-MH (Nickel Métal Hydrure), lithium-ion ou encore lithium-polymère [Rashidi, 2009]. Par ailleurs, la nouvelle génération d'appareils sans fil est gourmande en énergie. Par exemple, l'ajout aux téléphones cellulaires de nouvelles fonctionnalités (prise et transfert de photos, téléchargement de musiques, envoi de « mails » et navigation sur Internet, etc.) vient gonfler la demande en piles plus durables. Dans l'industrie des piles, les dernières années ont donné lieu à un foisonnement de recherches sur la micropile à combustible, qui devrait offrir plus d'énergie sur une plus longue période. On ne s'attend pas à ce que les micropiles à combustible soient largement répandues sur le marché avant quelques années encore, mais une fois qu'elles y émergeront, elles devraient être vraisemblablement adoptées à grande échelle. Il s'agit donc d'une technologie susceptible de jouer un rôle majeur dans les années à venir et les estimations du futur marché mondial des piles à combustible à l'horizon 2010-2020 sont conséquentes (chiffre d'affaires supérieur à la centaine de milliards d'euros) [Agnolucci, 2007] comme le montre le Tableau 1.

Tableau 1: Marché mondial disponible pour les ventes d'appareils nomades alimentés par la micropile à combustible (en millions d'unités). Les ventes potentielles de 2008 à 2011 ont été estimées sur la base du taux annuel de croissance AGR (Annual Growth Rate en %), source [Darnell, 2003].

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	AGR
Caméscopes numériques	10	11	13	15	18	20	23	27	31	36	15,2
Appareils photos numériques	7	9	12	15	19	25	33	42	54	70	28,9
Téléphones portables	305	322	344	371	408	447	483	522	563	608	8
Ordinateurs portables	34	37	41	47	54	62	71	80	90	102	13,1
Agendas électroniques (PADs)	13	17	20	24	29	36	44	53	65	79	21,9

I.1.1.4. Pourquoi la pile à combustible ?

Finalement, pour quelles raisons la pile à combustible, plutôt que d'autres piles, apparaît-elle comme la solution à de nombreux enjeux planétaires actuels ?

Une pile à combustible présente l'avantage de fonctionner aussi longtemps qu'elle est alimentée en réactifs chimiques par apport extérieur ; un peu comme un moteur de voiture où le carburant est stocké dans un réservoir séparé du moteur. A contrario, les piles électriques conventionnelles déchargent leur énergie électrique par consommation progressive des réactifs sans pouvoir les régénérer. Aussi, la réaction chimique qui se déroule au sein de telles piles est irréversible. Les batteries ou accumulateurs basés sur des réactions chimiques réversibles, sont quant à eux rechargeables et peuvent régénérer le composé chimique si on leur apporte de l'énergie électrique extérieure, avec un courant de sens opposé au courant de décharge. La Figure 3 permet une comparaison basique de ces trois types de sources d'énergies, en terme de rapport tension fournie-durée opératoire.

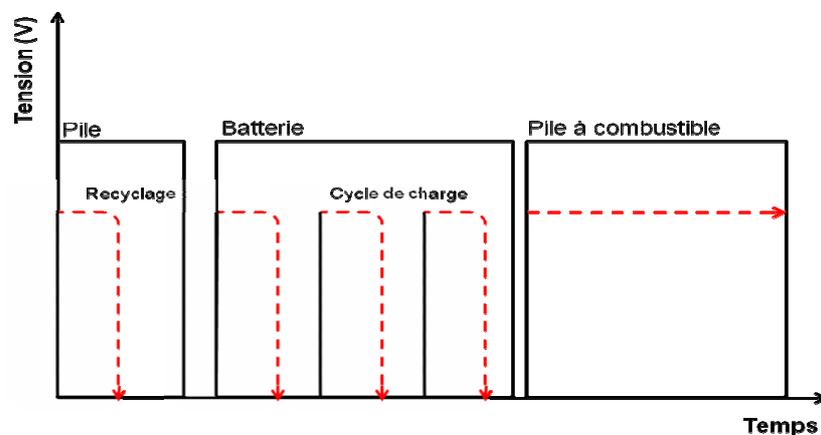


Figure 3: Tension fournie en fonction du temps pour chaque type de pile.

Pour ce qui est de la densité d'énergie théorique, celle des piles à combustible est 3 à 5 fois plus élevée que celle des batteries comme le montre la Figure 4.

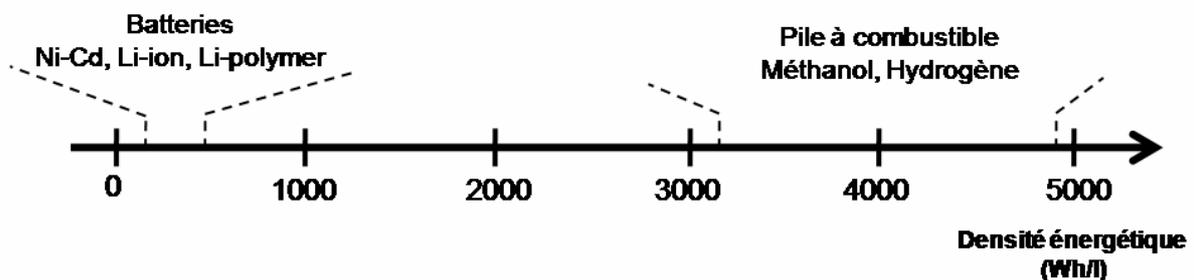


Figure 4: Comparaison des gammes de densités énergétiques théoriques.

La pile à combustible présente également d'autres atouts non négligeables :

- elle possède un haut rendement énergétique, entre 40 et 70% selon le type de pile ;

- elle est silencieuse pendant son fonctionnement, car contrairement aux moteurs traditionnels, elle ne génère pas de frottement ;
- elle est très peu polluante ; en ce sens, on peut citer la classification qui a été établie pour les voitures selon des critères de niveau de pollution : ZEV (Zero Emissions Vehicules), SULEV: Super Ultra Low Emission Vehicles, et ULEV (Ultra Low Emission Vehicles).

I.1.2. La pile à combustible

I.1.2.1. Concept et historique

On peut définir la pile à combustible comme un système dans lequel l'énergie chimique d'un composé, stockée de façon indépendante, est convertie directement et simultanément en électricité, eau et chaleur (Figure 5). Le terme pile de l'expression « pile à combustible » signifie ici la possibilité de produire de l'électricité à la demande par analogie à la pile classique (dite de Volta) qui est actuellement la forme la plus commune de générateur primaire [Boudellal, 2007].



Figure 5: Schéma de principe de conversion directe en électricité.

La découverte de la pile à combustible est indéniablement liée au développement des débuts de l'électricité. Dès la fin du 18^{ème} siècle, Luigi Galvani (1737-1798), parle d'une « électricité animale » au cours d'une expérience dans laquelle il relie une plaque de fer et de cuivre induisant un stimulus électrique provoquant la contraction de cuisses de grenouilles [Piccolino, 1997]. Plus tard, en 1800, Alessandro Volta (1745-1827) conçoit la première pile électrique avec un empilement de disques métalliques de zinc et de cuivre séparés par un tissu ou un carton imbibé d'acide ou d'eau salée [A. N. Other, 1999]. Dès lors, cette découverte majeure ouvre la voie à de nombreuses expériences et à l'invention en 1859 par Raymond Gaston Planté (1834-1889) de la batterie au plomb qui sera optimisée quelques années après (1880) par Louis Alphonse Faure. Sur la base des principes posés par Michael Faraday en 1831, la production de l'électricité continue grâce à Théophile Gramme qui construit la première dynamo industrielle en 1871.

Tout de suite après l'annonce de l'invention de la pile par Volta, deux anglais William Nicholson (1753-1815) et Anthony Carlisle (1768-1840) entreprennent leur propre

construction. Lorsqu'ils plongent les deux fils de leur pile dans l'eau issue du canal New River, ils observent des bulles de gaz (O_2 et H_2) qui se forment : c'est la première décomposition de l'eau, la première électrolyse, en 1800.

Il faudra attendre l'année 1838 pour que le Suisse Christian Schönbein (1799-1868), professeur à l'université de Bâle, découvre réellement l'effet pile à combustible : après avoir effectué une électrolyse dans un tube en U avec deux électrodes en platine, il arrête le passage du courant et constate qu'un courant électrique circulait en sens opposé. Parallèlement, l'Anglais William Robert Grove (1811-1896) se penche sérieusement sur le processus de l'électrolyse et émet l'hypothèse de produire l'électricité en effectuant la réaction inverse. Sa théorie est vérifiée lorsqu'il réussit l'exploit de débiter un courant constant grâce à sa fabrication de la première pile à combustible (1843-1845) qu'il appelle « gas battery » (Figure 6). Il s'agissait là d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte [Grove, 1839], [Grove, 1845]. Durant ces mêmes travaux, il a en outre observé la formation d'eau dans ces cellules.

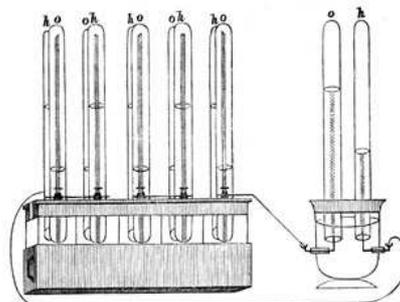


Figure 6 : Croquis dessiné par W. Grove illustrant son expérience « gas battery ».

Christian Schönbein (1799-1868) et Johann Poggendorff (1796-1877) ont été de ceux qui ont fortement débattu sur la manière dont pouvait fonctionner la fameuse « gas battery ». En effet, quand Grove a dévoilé son appareil auprès de la communauté scientifique, celle-ci a eu du mal à élucider les relations qui pouvaient exister entre la chimie et l'électricité, la matière et l'énergie. Certains ont avancé la théorie du « contact » qui implique un contact physique entre les matériaux tandis que d'autres soutiennent la théorie « chimique » (celle qui s'avèrera exacte) qui suppose une réaction chimique, génératrice d'électricité.

A partir de là, toutes les étapes du développement de la pile à combustible vont se succéder bien que fortement ralenties par l'essor de la pile classique. En 1889, Ludwig Mond et son assistant Charles Langer fabriquent une pile à combustible comportant des électrodes en platine perforé. Leur pile pouvait débiter un courant de 6 milliampères par cm^2 pour une tension de 0,73 V avec [Mond, 1889]. Ce sont eux qui, cette même année, introduisent le terme « fuel cell » (désignation anglaise pour pile à combustible). Leurs travaux sont repris

bien plus tard en 1932 par Francis Thomas Bacon (1904-1992) avec d'importantes modifications (remplacement des électrodes en platine par du nickel, remplacement de l'acide phosphorique par de l'hydroxyde de sodium, fonctionnement à haute pression) [Ashok K. Shukla, 2008].

I.1.2.2. Projets de développement des années 70 à nos jours

Les chocs pétroliers des années 70 ont fortement mobilisé les recherches sur la pile à combustible en particulier aux Etats-Unis, avec l'introduction par Dupont des membranes conductrices de protons Nafion[®]. Au début des années 80, la société canadienne Ballard améliore les piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), brevetées auparavant par Grubb [Grubb, 1959] et utilisées quelques années plus tôt (années 60) lors des missions spatiales Gemini. L'optimisation de la gestion de l'eau et le développement de nouveaux catalyseurs lui permettront de proposer par exemple ses propres piles à un prototype de voiture à émission zéro fabriqué par Daimler-Benz en 1993 [Costamagna, 2001]. En France, on note l'implication active d'industriels comme l'IFP, EDF, GDF, Le Carbone Lorraine, CGE ou bien encore Alsthom. Néanmoins, l'engouement suscité n'est pas à la hauteur des espérances (faibles puissances et durées de vies des piles) et les quelques travaux qui subsistent sur le sujet sont menés par des financements publics au CNRS et au CEA. En revanche, ailleurs, l'engagement est soutenu par des programmes de recherche associant les entreprises et les universités surtout en Allemagne (Siemens, Eifer,...), au Japon (Moonlight, New Sunshine...) et aux Etats-Unis (Hydrogenics Corp. Ltd, H Power, DuPont, General Motors, Nuvera, Ford, PlugPower...).

L'investissement de l'Europe sur la pile à combustible devient véritablement conséquent au début des années 90, avec la subvention de programmes tels que Eureka, Joule, Thermie et Brite Euram. Au niveau national, la création du réseau PACO en 1999 (relancé depuis par les programmes ANR PAN-H puis H-PAC) a permis de regrouper un certain nombre de laboratoires, d'organismes publics et d'industriels (Suez, GDF, Total, Air Liquide,...) pour combler le retard accumulé [Ineva, 2002]. Jusqu'à présent, il ressort de ces études que la pile de type PEMFC (ou ses variantes) a un potentiel de développement très prometteur, en particulier en vue d'une miniaturisation de ses composants pour les applications nomades.

I.1.2.3. Classification des piles à combustible

Une pile à combustible est constituée d'un empilement de couches anode-électrolyte-cathode. L'anode est alimentée par un combustible (hydrogène, méthanol,...) alors que la cathode est alimentée par le comburant (oxygène). Les électrodes doivent être perméables à

ces gaz et possèdent de ce fait une structure poreuse. L'électrolyte assure la diffusion d'un ion intermédiaire de la réaction de pile et doit posséder une perméabilité aussi faible que possible au combustible et au comburant. Le transfert d'électrons est assuré par le circuit métallique extérieur de la pile. Le Tableau 2 résume les propriétés et applications potentielles des différents types de piles, qui se distinguent par la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement et leur domaine d'application. De la micro-pile, qui ne produit que les quelques watts nécessaires à l'alimentation d'un téléphone mobile, à la grosse unité capable de produire 1MW pour alimenter un immeuble, en passant par la pile moyenne puissance destinée aux applications dans le secteur des transports.

Tableau 2: Caractéristiques de quelques types de pile à combustible très étudiés.

Type de pile à combustible	Ion mobile dans l'électrolyte	Température de fonctionnement /°C	Applications et puissances	
AFC	Pile à combustible alcaline, « Alkaline Fuel Cell »	OH ⁻	50-200	Véhicules spatiaux et terrestres 10 à 100 kW
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons, « Proton Exchange Membrane Fuel Cell »	H ⁺	50-100	Transports, stationnaires, portables mW à 500 kW
DMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons, « Direct Methanol Membrane Fuel Cell »	H ⁺	50-100	Portables mW à 500 kW
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique, « Phosphoric Acid Fuel Cell »	H ⁺	~ 200	Stationnaires < 10 MW
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu, « Molten Carbonate Fuel Cell »	CO ₃ ²⁻	~ 650	Stationnaires < 100 MW
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide,	O ²⁻	500-1000	Stationnaires < 100 MW
SAMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse d'anions « Solide Alkaline Membrane Fuel Cell »	OH ⁻	50-80	Transports, stationnaires, portables - < 10 kW

Si historiquement les piles à combustible PAFC et AFC ont fait l'objet d'importants développements, l'écrasante majorité des recherches menées sur les piles est focalisée aujourd'hui sur les piles de type PEMFC (ou DMFC) et SOFC qui semblent actuellement les plus aptes à répondre aux besoins respectifs dans le domaine portable ou des transports. Les piles à combustible à électrolyte polymère PEMFC et DMFC sont particulièrement

prometteuses de par leur basse température de fonctionnement (bonne durabilité des matériaux), leur mise en route rapide et leur large gamme d'application. On remarquera que, comme dans la pile PEMFC, ce sont les protons H^+ qui traversent la membrane de la pile DMFC. C'est pourquoi la DMFC est qualifiée de dérivée du type PEMFC. En effet, la différence réside uniquement dans la nature du combustible utilisé à l'anode: hydrogène pour la PEMFC et méthanol pour la DMFC.

I.1.3. PEMFC, DMFC : structure et propriétés

C'est peu après 1955 que Leonard Niedrach a déposé du platine comme catalyseur sur un support en titane appliqué sur une membrane échangeuse d'ions, c'était la base de la PEMFC actuelle [Wand, 00]. Le suédois Pavela fut le pionnier dans l'utilisation du méthanol dans une pile à combustible DMFC dès le milieu des années 1950 [Pavela, 1954]. D'autres développements de la DMFC ont suivi au milieu des années 1960 comme ceux de l'IFP en France ou de la société Varta en Allemagne.

La PEMFC et la DMFC offrent une densité énergétique élevée, un temps de démarrage et de réaction très rapide avec une basse température de fonctionnement ($< 100^{\circ}C$) qui en font des candidats de choix pour l'application portable, domaine d'application particulièrement visé par notre étude.

I.1.3.1. Fonctionnement et zone de triple contact

Un cœur de pile ou AME (assemblage membrane électrodes), dans une PEMFC ou DMFC, se compose d'une membrane protonique (permettant le passage d'ions mais pas celui d'électrons) prise en sandwich entre deux électrodes poreuses, conductrices électroniques et chargées en platine comme catalyseur. Ces électrodes poreuses permettent le passage du combustible (hydrogène ou méthanol) et du comburant (oxygène). Le courant produit est recueilli aux électrodes et alimente une charge (Figure 7).

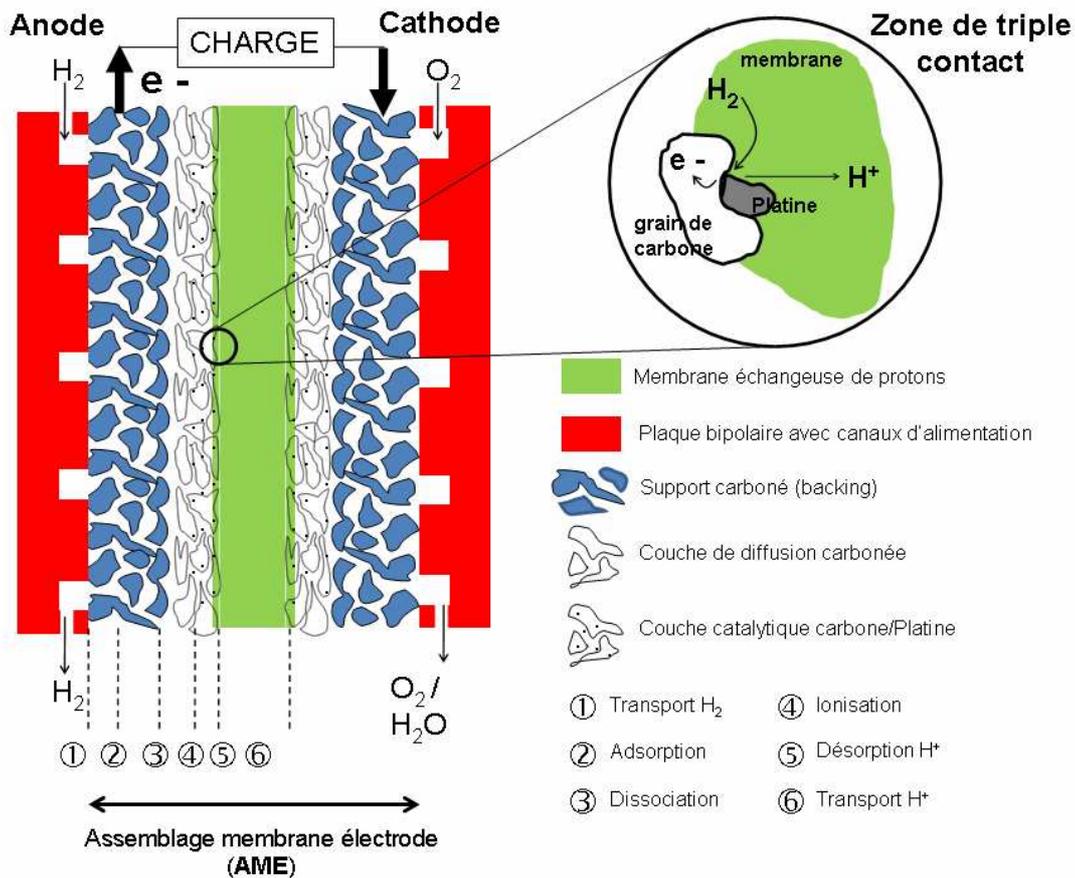


Figure 7 : Description d'une pile de type PEMFC et de son point triple.

Pour une pile de type PEMFC, les réactions d'oxydation et de réduction aux électrodes peuvent être décomposées en six étapes élémentaires. Pour l'hydrogène, tout commence par son entrée via les canaux de distribution de la plaque bipolaire côté anode. Il est alors transporté vers la surface de la couche de diffusion carbonée ① à travers laquelle il va ensuite diffuser vers la couche catalytique ②. Lorsqu'il arrive au sein de la couche catalytique, il s'adsorbe dissociativement à la surface des particules de platine ③, et est oxydé en ions hydroniums ④ sur les sites de platine en contact avec le conducteur ionique (point triple) en libérant deux électrons. Les étapes ③ et ④ forment ainsi le processus d'activation. Les protons pénètrent alors le conducteur protonique et migrent à travers la membrane en direction de la cathode (⑤ et ⑥).

L'oxydation de l'hydrogène est catalysée par le platine dans la zone dite de triple contact, où trois composés sont impérativement en présence : l'hydrogène, l'ensemble électrode/platine et le conducteur ionique. L'oxydation peut être décrite selon le mécanisme prédominant de Tafel-Volmer :





Les deux électrons circulent par l'anode vers la charge extérieure. Ils passent ensuite par le circuit extérieur et arrivent à la cathode. Là, ils réagissent au niveau de l'interface avec l'oxygène et les ions H^+ qui ont traversé la membrane. A la cathode, la réduction de l'oxygène dans la zone triple contact s'effectue selon l'étape :



Le bilan global de la réaction pour une PEMFC est donc :



Pour la pile DMFC, la structure des composants est similaire à la pile de type PEMFC. Le combustible utilisé, le méthanol, n'est pas sous forme pure mais en solution aqueuse ; les réactions chimiques à la surface des électrodes sont :

A l'anode:



A la cathode :



Le bilan global de la réaction pour une DMFC est donc :



I.1.3.2. Densité de courant, tension théorique

Les réactions électrochimiques étant des réactions de surface, la densité de courant est donc une grandeur caractéristique d'une pile à combustible. Elle s'exprime en Ampère par centimètre carré. Une autre grandeur caractéristique, la tension à l'équilibre ΔE^0 (dans les

conditions normales de température et de pression) est la différence des potentiels à chaque électrode. L'énergie maximale qui peut être fournie par une pile à combustible à température et pression constante est l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 (enthalpie libre de réaction).

L'équation de Faraday relie cette énergie au potentiel de l'électrode à l'équilibre :

$$\Delta G^0 = -nF.\Delta E^0 \quad (8)$$

où n est le nombre d'électrons échangés, et F la constante de Faraday ($\approx 9,6485 \times 10^4 \text{ J.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

La tension théorique d'une PEMFC en circuit ouvert (pas de débit de courant) dans les conditions normales de température et de pression, est donc de :

$$\Delta E_{PEMFC}^0 = -\Delta G^0 / nF = (237 \times 10^{-3}) / (2 \times 9,6485 \times 10^4) = 1,228 \text{ V} \quad (9)$$

(l'eau formée est à l'état liquide)

De la même manière, pour une DMFC, l'oxydation du méthanol fournit une tension théorique de :

$$\Delta E_{DMFC}^0 = (702,5 \times 10^{-3}) / (6 \times 9,6485 \times 10^4) = 1,213 \text{ V} \quad (10)$$

1.1.3.3. Influence de la pression et de la température : équation de Nernst

Les réactions électrochimiques peuvent être définies par le potentiel de Nernst qui représente la différence de potentiel théorique entre le potentiel de la cathode et celui de l'anode. L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal (E^0) et le potentiel idéal à l'équilibre (E) pour d'autres conditions de températures et de pression :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i a_i^{v_i} \right] \quad \text{avec :} \quad (11)$$

a_i : activité de l'espèce i

v_i : coefficient stochiométrique associé à l'espèce i dans la réaction de pile

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

Pour la PEMFC, si l'on suppose que l'hydrogène et l'oxygène se comportent comme des gaz parfaits, on peut remplacer l'activité a_i par la pression partielle de chaque gaz P_i . Par ailleurs,

la pile fonctionnant à une température inférieure à 100°C, l'activité de l'eau est égale à 1 ; ainsi l'équation devient :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{1}{P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2}} \right] \quad (12)$$

Cette équation montre que l'on peut accroître la tension fournie en augmentant la pression. Néanmoins, la contribution de la pression reste faible puisqu'elle n'intervient que de façon logarithmique. En revanche, une augmentation de la température entraîne une diminution de la tension.

Lorsque l'on relie les bornes de la pile à combustible à la charge, traversée par un courant d'intensité i , la tension aux bornes de la pile diminue par rapport à la tension théorique suite aux phénomènes de polarisation dont on distingue trois sortes :

- polarisation de diffusion qui concerne l'activation des ions à l'interface électrode/membrane protonique ;
- polarisation de résistance qui est la résultante de la résistance électrique des différents éléments de la pile et surtout de la membrane protonique ;
- polarisation de concentration qui dépend du gradient de concentration entre les électrodes.

La tension réelle est la tension théorique dont on soustrait la résultante des différentes polarisations. Compte tenu de ces phénomènes et de la charge, la tension réelle varie en fonction de l'intensité requise selon une courbe de polarisation présentée sur la Figure 8. Les phénomènes de polarisation, qui font baisser la tension lorsque la densité de courant augmente, obligent à une utilisation de la pile hors des zones limites où règnent de très faibles ou très fortes densités de courant. En général, le point optimal est choisi dans la zone linéaire (Figure 8).

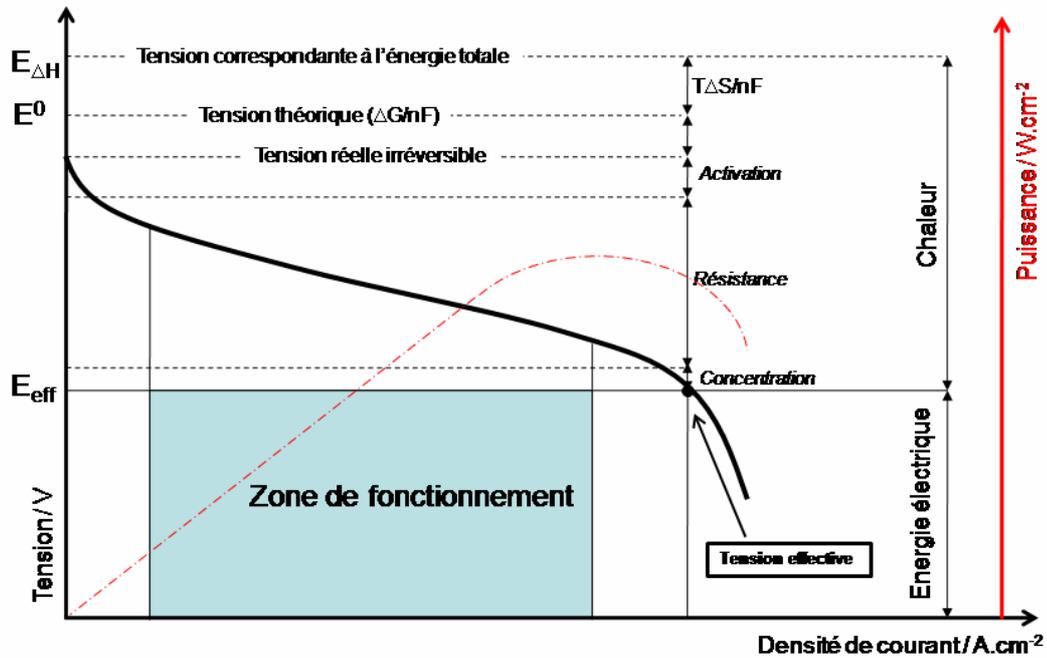


Figure 8 : Courbe de polarisation : tension réelle et point de fonctionnement.

Pour caractériser la pile, on utilise également deux autres grandeurs caractéristiques : la puissance produit de la tension et du débit de courant, et plus rarement le rendement, quotient de l'énergie électrique produite et de l'énergie libérée par la réaction.

I.1.3.4. PEMFC, DMFC : Exemple simplifié de relation entre puissance et consommation de combustible

Pour se rendre compte de la consommation de combustible pour le fonctionnement de petits appareils électriques, on peut recourir aux équations de la thermodynamique qui permettent de calculer l'énergie transformée en énergie électrique.

L'énergie électrique produite par une DMFC est de $702,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui correspond à une puissance théorique de :

$$702,5/3600 = 0,195 \text{ kWh (avec } 1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ)} \quad (13)$$

soit 195 Wh pour une consommation de 32 g de méthanol. Appliquée à un dispositif portable nécessitant une puissance de 5 W en continu, un fonctionnement à pleine puissance consommerait environ 0,8 g de méthanol par heure, soit 8,5 mL de solution de méthanol dilué à 3 moles par litre.

Pour une PEMFC, la puissance théorique délivrée par une mole d'hydrogène est de :

$$237/3600 = 0,066 \text{ kWh} \quad (14)$$

ce qui représente, pour le même dispositif, une consommation de 0,15 g d'hydrogène pour une heure de fonctionnement. Sous pression à 80 bars, cette quantité occupe un volume de 23 mL (en supposant que l'hydrogène soit un gaz parfait), adapté à l'application portable (sans quoi, à pression atmosphérique, l'hydrogène occuperait un volume de presque 2 litres).

I.1.4. Développements récents relatifs aux matériaux de cœur de pile

I.1.4.1. Les électrodes : vers de nouveaux matériaux moins coûteux

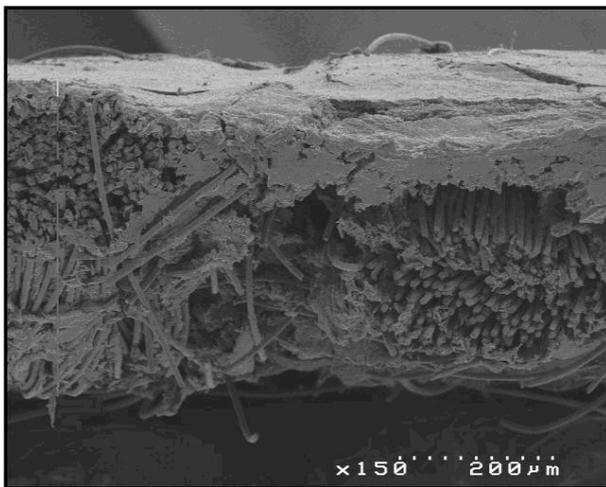
Nous avons vu précédemment que les réactions d'oxydation du combustible et de réduction de l'oxygène s'effectuent aux points triples à la surface des électrodes. Celles-ci sont constituées de deux parties (Figure 7) :

- la zone de diffusion composée de la couche de diffusion ou GDL (Gas Diffusion Layer) et de son support carboné (backing, illustré en zone ②) ;
- la zone active qui est une encre catalytique contenant le platine dispersé sur des particules de carbone (zone ④).

- La zone de diffusion

La GDL et son backing ont plusieurs fonctions dont celle d'approvisionner le combustible vers la couche active, siège des réactions chimiques. L'alimentation par le combustible doit être la plus homogène possible afin d'atteindre un maximum de sites catalytiques pour obtenir un rendement optimal. De plus, la GDL doit être un bon conducteur électrique et thermique. En effet, elle assure d'une part, le contact électrique entre l'électrode et les plaques bipolaires et d'autre part, l'évacuation de la chaleur produite par les réactions exothermiques. Pour les PEMFC, la GDL et son support sont typiquement en carbone voire en acier inox, ce qui leur confère une bonne inertie chimique dans l'environnement agressif (acidité et corrosion) de la pile. Actuellement, les GDL disponibles sur le marché se présentent essentiellement sous forme de fibres tissées (carbon cloth) et de papier à base de fibre avec une forte porosité (supérieure à 20%, couche macroporeuse). Ils se caractérisent par une épaisseur comprise entre 100 et 1500 μm pour prétendre à une stabilité mécanique suffisante. La gestion de l'eau (élimination et humidification de la membrane), produit de la réaction, est facilitée par l'incorporation de particules hydrophobes de PTFE. En ce qui concerne notre étude, nous avons utilisé des supports standards de

types fibres tissés (Figure 9) commercialisés par la société E-Tek® [PEMEAS]. Les GDL E-Tek® contiennent un mélange carbone + PTFE qui assurent la diffusion du comburant et du combustible, la cohésion des particules entre elles et la gestion de l'eau. Ces GDL sont fabriqués selon une chaîne de quatre étapes : production des fibres de carbone, oxydation des fibres, formation du tissu par tissage, et graphitisation. En fin de processus, le support est imperméabilisé par ajout de PTFE [Caillard, 2006].



Spécificités principales de la GDL	
Diamètre des fibres (µm)	10
Épaisseur (µm)	380
Densité (g/cm ³)	1,75
Porosité (%)	20
Résistance de surface (Ohm/m)	0,3

Figure 9: Micrographie en coupe de l'E-Tek® et présentation de quelques-unes de ses caractéristiques.

- La zone active

La zone active se situe entre la membrane et la couche de diffusion. Elle détermine les performances globales de l'électrode, lieu de coexistence au même point du combustible, des protons, des électrons et du catalyseur. L'électrode est d'autant meilleure que le nombre de points triples est élevé. Cette couche (500 nm à 20 µm) microporeuse est formée à partir d'une encre contenant de fines particules de carbone (diamètre de l'ordre de 50 nm) ayant une surface active très élevée, des particules de platine et d'une solution protonique ayant pour fonction d'améliorer le contact membrane/catalyseur. Le matériau carboné le plus utilisé en pile est le Vulcan XC72, noir de carbone synthétisé par combustion de l'acétylène. D'autres supports très prometteurs, comme les nanotubes de carbone, les fibres ou les aérogels font l'objet de travaux très intensifs [Kamavaram, 2009]. Classiquement, le mélange catalytique est dans un premier temps préparé par voie chimique [Feirreira, 2008] ; les principales méthodes d'obtention de la poudre carbonée catalysée sont : les voies colloïdale, carbonyle et l'échange cationique [Kadjo, 2007], [Coutanceau, 2008]. L'encre est ensuite déposée sur la zone de diffusion par spray, sérigraphie, étalement mécanique par rouleaux, imprégnation, ...etc. [Cindrella, 2008], [André, 2007].

- Le catalyseur : le platine

Le platine est le catalyseur type parfaitement adapté au milieu acide et corrosif des PEMFC et DMFC. Son rôle est d'accélérer les réactions surtout aux basses températures de fonctionnement de la pile. Ces réactions résultent de la collision des différentes molécules présentes. L'énergie cinétique de chaque molécule est la principale source d'énergie pour l'amorce de la réaction. Il faut franchir la barrière énergétique (énergie d'activation E_a) pour que les deux molécules réagissent. Cette énergie d'activation se calcule à partir des enthalpies de liaison. Dans le cas de la pile PEMFC, on obtient :



$$\text{Soit une énergie d'activation } E_a \text{ de } 436 + 219 = 685 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (17)$$

L'utilisation du platine permet la diminution de cette énergie d'activation pour que la réaction ait lieu en mettant en jeu des réactions intermédiaires se produisant à sa surface. Cet effet sur l'énergie d'activation est déterminé par la loi d'Arrhenius qui donne la relation entre vitesse de réaction et température :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (18)$$

avec k constante de vitesse, fonction de la température, et A facteur pré-exponentiel, fonction de la réaction. A titre d'exemple, si grâce au platine l'énergie d'activation passe de 100 à 90 kJ.mol^{-1} , la vitesse de réaction, elle, est multipliée par 60 !

En raison du coût élevé du platine (avril 2009 : cotation à 29000 euros le kg) [Platinor, 2009], l'objectif est de réduire au maximum les quantités utilisées sans perte de performances, d'autant plus qu'il a été démontré que seulement une faible proportion du platine est réellement active dans les processus électrochimiques [Balaji Krishnamurthy, 2009]. Ainsi, au cours des trente dernières années, les quantités de chargement de platine ont pu être divisées par vingt en maintenant ou en améliorant le niveau de performance de la pile. La première génération de PEMFC introduite au début des années 90 présentait une charge en platine comprise entre 4 et 10 mg.cm^{-2} [Murphy, 1994] et restait trop coûteuse pour être commercialisée. Dès 1997, la teneur passe au-dessous de 1 mg.cm^{-2} [Ralph, 1997]

essentiellement grâce à l'introduction de la poudre de carbone qui offre une plus haute surface spécifique et à l'imprégnation du conducteur protonique dans la couche de diffusion garantissant un meilleur contact avec la membrane [Wilson, 1992]. Poussés par l'essor des applications mobiles, les efforts de recherche récents ont permis de diminuer les charges de platine jusqu'à des valeurs inférieures à $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$. Ce progrès a été rendu possible par l'utilisation de deux techniques de dépôts en couches minces : l'électrodépôt par voie chimique et la pulvérisation par voie physique, capables d'apporter une faible concentration de platine dont l'activité catalytique est très efficace ([Wee, 2007], [Cavarroc, 2009], [Brault, 2004], [Brault, 2006]). Contrairement aux techniques traditionnelles, ces procédés permettent de déposer le platine non supporté directement sur la couche de diffusion (support, particules de carbone et PTFE) ou sur la membrane. Par rapport à l'électrodépôt, la méthode de dépôt par pulvérisation présente l'avantage de s'affranchir de l'usage des solvants qui soulèvent la question du recyclage et du traitement des déchets. Le principe de cette méthode et ses potentialités pour l'application visée sont présentés plus loin.

Un autre problème lié à l'emploi du platine est sa sensibilité à l'empoisonnement chimique. En effet, des molécules autres que l'hydrogène et l'oxygène se fixent préférentiellement à la surface de l'électrode en leur bloquant l'accès, réduisant ainsi l'activité catalytique du platine. Parmi les composants empoisonnants, le monoxyde de carbone est le plus critique au-delà de 10 ppm [Wee, 2006]; le soufre et l'ammoniac peuvent également agir comme inhibiteurs des sites catalytiques. Cette sensibilité oblige à purifier le combustible et le comburant ou bien à développer des alliages de catalyseurs plus résistants à l'empoisonnement tel que le platine/ruthénium pour l'anode ([Adams, 2005], [Caillard*, 2006]). Une autre solution proposée pour contrecarrer la toxicité est l'injection de faibles quantités d'oxygène ou d'air à l'anode de façon à oxyder le CO mais au détriment de l'efficacité de l'oxydation de l'hydrogène ([Chen, 2009], [Gubler, 2001]).

1.1.4.2. La membrane protonique : vers de nouvelles membranes plus performantes sur une gamme de température plus large

La membrane protonique (ou échangeuse de protons) est un polymère échangeur d'ions utilisé en tant qu'électrolyte solide au cœur de la PEMFC ou de la DMFC. Ce composant a comme rôle de séparer les gaz et/ou les liquides présents à l'anode et à la cathode, et de gérer, en même temps, la réaction électrochimique de la pile à travers le transport des protons. La membrane est considérée fiable pour une PEMFC ou une DMFC si elle possède les caractéristiques physico-chimiques suivantes ([Steele, 2001], [Smitha, 2005]) :

- une capacité d'échange de protons suffisamment élevée permettant d'avoir une conductivité protonique¹ au moins supérieure à 80 mS.cm⁻¹ [Aricca, 2001];
- une forte résistance électronique ;
- un nombre de transport élevé pour le proton ;
- une imperméabilité aux gaz (H₂, O₂) et au méthanol ;
- une bonne stabilité mécanique et thermique adaptée aux applications portables ;
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis du combustible, des produits et des intermédiaires de réaction ;
- une efficacité indépendante des conditions de fonctionnement ;
- une longue durée de vie (au-delà de 5000 h) [Lightner, 2005] ;
- un faible coût de production.

Ces caractéristiques vont dépendre de la nature de la membrane, du procédé de mise en forme et surtout des conditions de fonctionnement ou climatiques de la pile (température, pression, humidité relative).

Trois voies principales sont utilisées pour la préparation des membranes échangeuses de protons :

- à partir de monomères vinyliques avec ou sans fonctions (ou précurseurs de fonctions) échangeuses de protons. La polymérisation par la voie radicalaire permet d'obtenir directement un film, ou un bloc qui sera ultérieurement découpé en films, ou une émulsion qui sera coulée ou enduite sur un tissu ;
- à partir de polymères, extrudés en films ou enduits sur un tissu avec des précurseurs de fonctions échangeuses de protons : à partir de films polymères traités par imprégnation avec des monomères vinyliques, ou bien traités pour générer des radicaux puis greffés avec des monomères vinyliques possédant des fonctions échangeuses ;
- à partir de vapeurs de composés organiques contenant les fonctions échangeuses, déposées par polymérisation plasma sur le support désiré.

La première membrane utilisée dans une PEMFC fonctionnelle était un polymère de type polystyrène sulfoné, fabriqué par la firme américaine General Electric pour les vols spatiaux Gemini conduits par la Nasa dans les années 1960. A l'époque, les performances des piles (densité de puissance comprise entre 0,4 et 0,6 kW.m⁻²) et leurs durées de vie (au maximum 1000 h) étaient limitées à cause de la dégradation chimique de la membrane. Il avait été

¹ Une des principales caractéristiques de la membrane est sa conductivité protonique (exprimée en Siemens par centimètre). Celle-ci est fonction de son épaisseur et surtout de son taux d'humidité ou humidité relative (nombre de moles d'eau H₂O par fonction sulfonique -SO₃⁻). Un taux d'humidité trop faible augmente la résistance de la membrane alors qu'un taux trop élevé réduit l'activité catalytique par blocage des pores.

postulé que la membrane était peu résistante face aux agressions chimiques notamment celles dues aux attaques, à l'anode, des radicaux HO_2^\cdot issues des réactions chimiques parasites. De par ces inconvénients, la NASA a finalement sélectionné les piles alcalines pour équiper les véhicules du programme Apollo. D'autres polymères analogues tels que les résines polyphénol ou polytrifluorostyrène sulfoné avaient été également très fréquemment utilisés en PEMFC.

Dans les catégories de membranes les plus connues et les plus développées pour la PEMFC, on recense:

- les membranes perfluorosulfonées (PFSA),
- les membranes perfluorosulfonées modifiées (modified PFSA),
- les membranes polymères alternatives qui incluent les membranes basées sur des noyaux aromatiques ou hétérocycles et les membranes composites,
- autres types de membranes : complexes acides bases, liquides ioniques, polymères plasma.

Par la suite, nous allons présenter, sans chercher à détailler, chacune des quatre catégories de membranes en apportant un éclairage sur leur structure et quelques-unes de leurs propriétés. L'accent sera mis sur les membranes qui semblent les plus adaptées à des piles destinées aux applications portables pour lesquelles les gammes de température sont plus restreintes.

▪ **les membranes perfluorosulfonées (PFSA)**

Actuellement, les PEMFC et DMFC viables reposent sur l'utilisation d'une membrane conductrice protonique de type Nafion[®], un copolymère perfluoré contenant des groupements acide sulfonique. Ces membranes associent une hydrophobicité extrêmement forte due à un squelette perfluoré, et une hydrophilicité tout aussi importante due à la présence de groupements fonctionnels $-\text{SO}_3\text{H}$ échangeurs de protons. La chaîne fluorée présente une remarquable stabilité chimique à l'oxydation et à la réduction, tandis que le caractère acide fort du groupement sulfonique induit en milieu hydraté une excellente migration du proton et donc une conductivité importante de $90\text{-}120 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 80°C (pour une humidité relative comprise entre 34 et 100%) [Samms, 1996].

La membrane Nafion[®], commercialisée dès 1966 par la société DuPont de Nemours, a relégué au second plan les membranes sulfonées moins performantes utilisées par la NASA. Elle reste encore aujourd'hui la plus utilisée et également la plus étudiée (plus de 30000 publications jusqu'à aujourd'hui). Depuis, d'autres fournisseurs comme Dow Chemical (USA), W.L. Gore (USA), Asahi Kasei (Japon), Solvay (Belgique), Arkema (France) ou 3P Energy (Allemagne) proposent des membranes polymères basées sur une structure

chimique fluorée équivalente. Celles des sociétés Dow Chemical et Asahi présentent, par exemple, une chaîne perfluorée plus courte pour un nombre de groupements SO₃H plus élevé. La structure chimique et les propriétés de quelques membranes perfluorosulfonées commerciales sont résumées dans la Figure 10 et le Tableau 3.

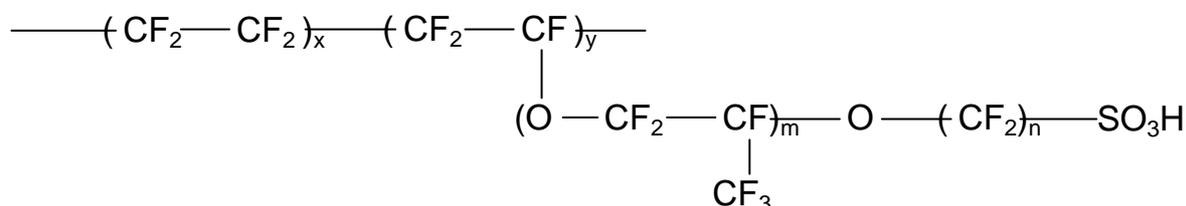


Figure 10: Structure chimique des membranes perfluorées commerciales.

Tableau 3: Structure et propriétés de quelques membranes perfluorées sulfonées commerciales.

Société	Paramètre de la structure		Type de membrane	CEI ² (meq.g ⁻¹)	Épaisseur (µm)	
Dupont Co., USA	x = 5-13,5	m = 1	Nafion [®] 120	0,83	250	
	y = 1000	n = 2	Nafion [®] 117	0,91	183	
				Nafion [®] 115	0,91	127
				Nafion [®] 112	0,91	51
Asahi Glass Co. Ltd., Japon		m = 0,1	Flemion [®] -R	1	50	
		n = 1-5	Flemion [®] -S	1	80	
			Flemion [®] -T	1	120	
Asahi Chemicals Co.Ltd., Japon	x = 1,5-14	m=0,3 n = 2-5	Aciplex [®] -S	0,83-1	25-100	
Dow Chemicals Co., USA	x = 3,6-10	m = 0 n = 2	Dow [®]	1,25	125	

Bien que ces membranes soient l'objet de très nombreux travaux, l'arrangement structural des chaînes polymères au sein du matériau est encore mal défini. Des modèles structuraux semi-empiriques ont été proposés mais aucun ne permet d'expliquer complètement et de façon cohérente toutes les propriétés physico-chimiques des membranes. Parmi ces modèles, on peut citer :

- le modèle de Mauritz-Hopfinger [Mauritz, 1980],
- le modèle à trois phases de Yeager-Steck [Yeager, 1981],
- le modèle de réseau de cluster de Gierke [Gierke, 1981],

² La capacité d'échange ionique (quantité de groupements -SO₃H par unité de masse de la membrane, s'exprime en milliéquivalent par gramme) de la membrane est un paramètre important dans la mesure où elle a une forte incidence sur son humidification et par conséquent sur sa conductivité protonique. Par exemple pour la membrane Nafion[®]117, dont la CEI est de 0.91 meq.g⁻¹, la conductivité protonique est maximale pour un taux d'humidité supérieur à 15 H₂O/SO₃H. Aussi, la conductivité peut atteindre les valeurs de 10⁻²-10⁻¹ S.cm⁻¹.

- le modèle de Eisenberg-Hird-Moore [Eisenberg, 1990].

Pour le modèle de Gierke, l'arrangement submicronique des chaînes dans la membrane Nafion[®] est décrit par une structure principalement isotrope, constituée d'une matrice polymère amorphe et hydrophobe et au sein de laquelle sont formés par attraction dipolaire des groupements ioniques nanométriques (clusters) [Husi, 1982]. En présence d'eau, cette phase gonfle et forme un réseau conducteur ionique au sein de la matrice.

Bien que le modèle de Gierke soit le plus connu, des études récentes [Gebel, 2005] ont conduit à l'élaboration d'un modèle de structure assez différent, basé sur l'association des chaînes polymères sous la forme d'agrégats en fibres. Ce modèle impose des mécanismes de transport qui restent à évaluer mais qui sont vraisemblablement différents de ceux régissant les modèles précédents.

Même si le Nafion[®] possède d'excellentes propriétés mécaniques et une conductivité de protons élevée, ce matériau reste coûteux, ce qui limite son utilisation. Un autre problème est sa déshydratation, menant à une diminution de la conductivité et au passage de méthanol à travers la membrane (cross-over).

▪ **les membranes perfluorosulfonées modifiées (modified PFSA)**

Des efforts considérables ont été entrepris pour apporter des modifications aux membranes commerciales (modified PFSA) déjà existantes afin de réduire leur coût et d'améliorer certaines de leurs performances notamment la tenue thermique et la gestion de l'eau. G. Vaivars [Vaivars, 2004] a obtenu des résultats encourageants avec le Nafion[®] 115, imprégné de phosphate de zirconium par immersion de la membrane dans une solution de H₃PO₄. Avec ce type de membrane qui a la faculté de mieux retenir l'eau, il a enregistré pour une DMFC, des densités de puissances maximales de 380 et 260 mW.cm⁻² avec l'oxygène et l'air respectivement. Pour mieux gérer l'évacuation de l'eau, Watanabe [Watanabe, 1996] et Mauritz [Mauritz, 1998] ont incorporé dans la membrane Nafion[®] un mélange d'oxydes hygroscopiques (TiO₂ et SiO₂) permettant une bonne évacuation de l'eau produite à la cathode et une réduction du phénomène parasite d'électro-osmose de l'eau de l'anode vers la cathode. Jung [Jung, 2008] a préparé une membrane à base de Nafion[®] 112, de silicate et de PTFE qui, en assemblage PEMFC, fournit 717 mW.cm⁻² soit 1,5 fois plus que le Nafion[®] 112 seul (467 mW.cm⁻²).

D'autres traitements par des composés inorganiques solides ont fait l'objet de travaux actifs pour augmenter la température de fonctionnement des PEMFC [Tian, 2008]. Des mélanges de Nafion[®] avec de l'acide silicotungstique ou phosphotungstique supporté par l'oxyde de silicium SiO₂ ont été testés avec succès par Staiti [Staiti, 2001]. Ce traitement a permis d'augmenter la température de fonctionnement de la membrane (supérieure à 145°C) dans

une pile DMFC avec l'obtention d'une puissance surfacique délivrée maximale de 400 mW.cm⁻² avec du dioxygène pur comme comburant.

Une des voies explorées pour limiter le coût des membranes commerciales, est l'amincissement des membranes mais au détriment de la rigidité mécanique. Pour pallier ce problème, Bahar [Bahar, 1996] a renforcé la tenue mécanique de ses membranes en intercalant un feuillet rigide et poreux de PTFE. Par ce procédé, il a économisé jusqu'à 30 µm d'épaisseur de membrane en maintenant une bonne conductivité.

▪ les membranes polymères alternatives sulfonées

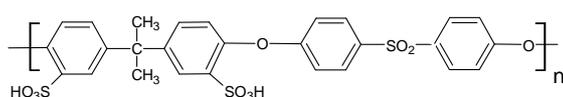
Cette catégorie inclut les membranes non fluorées (composites organique/inorganique), et les membranes polymères aromatiques. Un grand nombre de ces polymères ont été synthétisés et fonctionnalisés comme membranes protoniques. Là encore leurs développements sont essentiellement motivés par la réduction du coût de la membrane et l'amélioration de ses caractéristiques.

Les membranes polymères alternatives basées sur des matrices de type polyaromatique ont déjà démontré leur potentiel avec de bonnes stabilités chimique et thermique. Le poly(styrène), poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) (PEEK), poly(1,4-phenylene), poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) (PPBP), poly(phenylene sulfide) (PPS) sont quelques exemples de matrices employées [Lee, 2006] (Figure 11). La fonctionnalisation de ces polymères aromatiques par les groupements sulfoniques, responsables de la conduction protonique, est aisément réalisée en utilisant des solutions concentrées d'acide sulfurique, d'acide chlorosulfonique, de trioxyde sulfurique pur ou complexé, ou bien de sulfate d'acétyle [Rikukawa, 2000]. Li [Li, 2003] et son équipe ont synthétisé une membrane sPEEK (78 µm) qui présente dans une configuration DMFC des valeurs plus faibles du cross-over et de la conductivité protonique dans une solution de méthanol (2 mol.L⁻¹ à T = 25°C) que le Nafion[®] 115 (2,03×10⁻⁸ comparé à 1,32×10⁻⁶ cm².s⁻¹ et 0,9 comparé à 21,4 mS.cm⁻¹, respectivement). A 80°C, la membrane est capable de fournir 12,5 mW.cm⁻² sous oxygène pur. Carbone [Carbone, 2006] a préparé le même type de membrane avec différents degrés de sulfonation. Les membranes ont été évaluées dans une cellule PEMFC (air) dans une gamme de température comprise entre 80 et 130°C. La meilleure performance est atteinte à 130°C avec une puissance débitée de 400 mW.cm⁻².

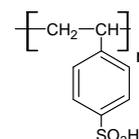
Le groupe de Gao [Sun, 2005] a sulfoné le PPEK (Poly(phthalazinone ether ketone)). La membrane ainsi synthétisée (30 µm), génère en tests DMFC, une puissance de 55 mW.cm⁻² pour une concentration en méthanol de 3 mol.L⁻¹; ces performances sont sensiblement équivalentes à celles obtenues avec le Nafion[®] 117 pour lequel la concentration en méthanol dans la pile n'est que de 2 mol.L⁻¹. Ekström [Ekström, 2007] propose de greffer des cycles benzénique sulfoné (à partir du précurseur acide sulfobenzoïque) sur la chaîne carbonée du

polysulfone (PSU). La membrane, utilisée dans une pile à hydrogène entre 60 et 110°C délivre une puissance inférieure à 100 mW.cm⁻². En outre, il montre que la durée de vie de la pile dépasse les 300 heures.

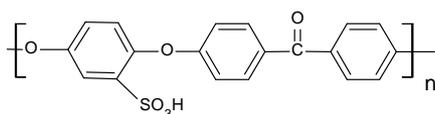
L'équipe de Rozières [Perron, 2008] a été la première à fonctionnaliser le PPBI-OO (poly-[(1-(4,4_-diphenylether)-5-oxybenzimidazole)-benzimidazole], fourni par la société FuMA-Tech GmbH, par des groupements sulfoniques à travers une réaction de substitution électrophile. En attendant de réaliser les tests en pile, elle rapporte, pour la membrane synthétisée, une conductivité protonique de 50 mS.cm⁻¹ à 120°C pour une humidité relative de 100%.



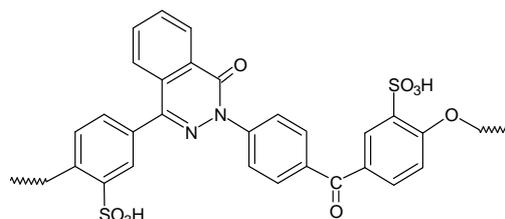
Poly(sulfone sulfonic acid) (S-PSU)



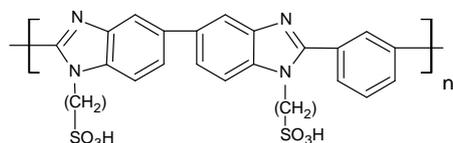
Poly(styrene sulfonic acid) (PSSA)



Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) (S-PEEK)



Sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) (S-PPEK)



Alkylsulfonated poly(benzimidazole) (PBI-AS)

Figure 11: Structures chimiques de quelques membranes protoniques polymères.

Les systèmes alternatifs, que l'on vient de présenter, sont stériquement très encombrants, ce qui dans le cas d'une DMFC, permet certes, de réduire la diffusion du méthanol mais n'empêche pas pour autant la diminution de la conductivité protonique en particulier à haute température (à partir de 110°C). Pour résoudre ce problème, plusieurs approches existent pour tirer le meilleur parti des polymères et des minéraux. Elles consistent à combiner de plusieurs manières (co-polymérisation, mélanges de polymères, mélanges polymères-minéraux...etc.) les propriétés des polymères et des minéraux afin d'avoir un effet de synergie sur les propriétés de la nouvelle membrane (composite ou hybride), ainsi constituée [Neburchilov, 2007]. Toutefois, à cause de leur développement plus tardif, ces nouveaux

matériaux ont fait l'objet d'un moindre nombre de publications et beaucoup reste à faire dans ce domaine.

- **les autres types de membranes : complexes acides bases, liquides ioniques, polymères plasma**

La complexation acido-basique représente un bon moyen de développement de membranes conductrices protoniques. Cette catégorie de membranes regroupe des polymères de bases tels que le polyéthylène oxyde (PEO), le poly(acrylamide) (PAAM), le polybenzimidazole (PBI), et le polyvinylalcool (PVA) complexés à l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique. Le caractère basique de ces polymères leur permet de former des liaisons hydrogène avec l'acide dopant. La plupart de ces polymères complexés présente une conductivité proche de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Parmi ces matériaux, la famille des PBI dopés à l'acide phosphorique semble actuellement prometteuse et fait l'objet de toutes les attentions [Qingfeng, 2009]. Une stabilité à des températures élevées (au moins 150°C), une bonne conductivité, un transport électro-osmotique pratiquement inexistant ainsi qu'une faible influence du taux d'humidité sur les performances font de cette famille des candidats en devenir ; des versions commerciales sont d'ailleurs déjà disponibles : Advent TPS[®] MEA par Advent [advent], Celtec - P1000 MEA par BASF [basf] et Fumapem[®] A par FuMA-Tech [FuMA-Tech].

Les liquides ioniques, qui peuvent être sous forme gélatineuse, sont, par définition, entièrement composés d'ions, généralement des cations organiques comme le tetraalkyl-ammonium ou le trialkyl-phosphonium. L'intérêt porté aux liquides ioniques s'explique par leur grande stabilité thermique, chimique et surtout leur excellente conductivité ionique. De part leur nature gélifiée, les liquides ioniques ne sont pas véritablement des membranes et sont rarement utilisés comme telles dans les piles. Ils servent à élaborer des membranes composites, par imprégnation ou mélanges, à partir de membranes déjà existantes comme le Nafion[®] pour améliorer leurs performances [lojoiu, 2008].

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), ou « polymérisation plasma », permet de déposer des membranes minces à partir d'une phase gazeuse contenant un ou plusieurs précurseurs. Basée sur les interactions plasma électrons-molécules sous champ radio-fréquence, cette technique de dépôt est une des méthodes de synthèse par voie sèche qui peut permettre la confection d'une membrane conductrice ionique compétitive. Les polymères plasma sont par leur fort taux de réticulation plus stables chimiquement et thermiquement que les polymères conventionnels les plus proches, ce qui peut assurément augmenter leur durée de vie ainsi que leur domaine d'usage dans les conditions agressives en piles ; leur fort taux de réticulation est en outre un avantage pour pouvoir assurer une quasi-imperméabilité au combustible. Pour l'application

particulière des micro-piles à combustible, la faible épaisseur des polymères plasma (quelques microns) est vraisemblablement un atout pour épouser parfaitement la structure des électrodes [HDR, Roualdès-2006]. Sur ce sujet, les travaux développés à l'Institut Européen des Membranes depuis plusieurs années, a permis de mettre en évidence le fort potentiel des membranes plasma de type polystyrène sulfoné. La polymérisation plasma, sujet central de ma thèse pour l'élaboration de la membrane, fera l'objet d'une description détaillée au prochain chapitre.

I.1.5. Miniaturisation des PEMFC et DMFC pour l'application portable

Le plasma est l'une des technologies capable de résoudre les problématiques liées à la réduction des dimensions d'une pile. Basée sur cette technologie, les procédés de dépôts dérivés de la microélectronique, que sont la pulvérisation et la polymérisation plasma, sont tout à fait adaptés à la fabrication de composants de petites tailles pour une application portable. Nos travaux visent donc essentiellement ce secteur.

On entend ici par application portable, des puissances développées de l'ordre de quelques centaines de milliwatts à quelques watts pour des applications mobiles à pile intégrée comme la téléphonie, le multimédia, l'informatique ou la petite instrumentation (militaire, médicale). Sont également concernés par cette application les générateurs portables à pile à combustible qui sont soit des groupes électrogènes visant à remplacer les groupes essence ou diesel, soit des générateurs destinés à la recharge des batteries d'appareils électroniques nomades. L'option du chargeur de batterie à pile à combustible permet de s'affranchir d'un réseau électrique ; toutefois, la compacité du système combustible-chargeur-appareil électronique est moindre que celle d'un système à pile intégrée [Alpha, 2008].

Le défi majeur de la miniaturisation est de pouvoir maintenir les performances en termes de rendement et de densité de puissance pour les micropiles comparativement aux piles de plus grandes échelles [Morse, 2007]. A cet égard, le cahier des charges à leur encontre est plutôt strict : aptitude à être utilisées dans un environnement ambiant, fonctionnement de la cathode à l'air, peu ou pas de périphériques pour limiter l'encombrement et les pertes en rendement,...etc. Par ailleurs, en plus de la partie réellement active de la pile, il faut pouvoir miniaturiser tous les équipements annexes assurant le fonctionnement et qui comprennent : l'alimentation en combustible, l'alimentation en air, la gestion de la membrane, la gestion des sous-produits, la gestion thermique, la gestion électrique (régulateur, convertisseur,...etc.) et le pilotage. Cet ensemble est compris dans le terme « Balance of Plant » (BoP) [Xie, 2004].

En dépit des contraintes citées, la diminution de la taille des piles (au-dessous de 1 cm) offre des avantages non négligeables inhérents au monde de la micro échelle. Elle rend par exemple peu probable la présence de forts gradients de température et de pression ; il en résulte pour les micropiles (dont on sait que les réactions électrochimiques sont exothermiques), un meilleur transfert de chaleur et de masse par rapport aux piles de plus grandes dimensions. Un autre atout de la miniaturisation est la grande surface déployée pour un volume donné par les canaux de distribution en combustible. Pour une pile traditionnelle, la surface maximale par unité de volume apportée par des canaux produits industriellement est de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ alors que des ratios plus élevés, voisins de $50\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, sont développés par les microcanaux [Hebling, 2008]. Ce gain en surface n'est pas sans conséquences. Il favorise l'accès et l'homogénéité du combustible au niveau de l'électrode permettant ainsi d'améliorer le rendement des réactions électrochimiques.

En revanche, sur d'autres propriétés, les effets de la miniaturisation restent minimes. Le comportement des écoulements gazeux ou liquide dans les microcanaux par exemple est convenablement décrit par l'application des équations de Navier-Stokes usuellement utilisées [Amador, 2004].

Les piles de type PEMFC et DMFC, grâce notamment à des basses températures de fonctionnement et des temps de démarrage et de réaction très rapides, sont les classes de piles les plus à même de supporter les critères rigoureux de la miniaturisation. Ceci explique les intenses recherches menées par les laboratoires et les industriels pour leur développement dans ce secteur.

I.1.5.1. Choix de la micropile

▪ Micro-PEMFC

L'hydrogène est en théorie le combustible idéal. Il offre des cinétiques de diffusion et de réactions élevées et permet de fortes densités de puissance par unité de surface active de pile.

Son choix dans l'application portable est subordonné à un mode de stockage qui ne pénalise pas la miniaturisation tant au niveau du volume que du poids. Le faible pouvoir énergétique par unité de volume de l'hydrogène, est l'un des freins au développement de la micro-PEMFC. La compression de l'hydrogène (sous forme gazeuse entre 200 et 700 bars) et sa liquéfaction sont techniquement possibles bien que consommatrices d'énergie (jusqu'à 10% du contenu énergétique) [Gondrand, 2006]. Elles restent néanmoins incompatibles avec l'application visée du fait de l'encombrement qui en découle. De plus, les investissements pour les composants sont prohibitifs et la sécurité des utilisateurs n'est pas assurée.

Une alternative au stockage de l'hydrogène pur est d'utiliser l'hydrogène présent dans certains composés organiques ou inorganiques. Le combustible organique le plus fréquemment utilisé est le méthanol CH_3OH . Son taux d'hydrogène est de 12,5%, mais la récupération de l'hydrogène implique un reformage. Pattekar [Pattekar, 2005] a mis au point un microreformeur pour des micropiles avec un taux de conversion de 98%, mais ce genre de méthode reste encore marginal à cause de la place occupée par le reformeur.

Une autre solution est de passer par les hydrures métalliques tels que Mg_2NiH_4 capables d'emmagasiner de l'hydrogène dans leur structure puis de le libérer par la suite par décomposition thermique [Sakintuna, 2007]. Ce mode de stockage présente l'inconvénient de devoir optimiser les dimensions de l'infrastructure nécessaires pour relarguer l'hydrogène (réservoir, système de refroidissement,...etc.). Optée par la société française Paxitech, cette technologie, pas encore tout à fait adaptée à l'application portable, leur a permis d'alimenter une lampe faible puissance pour des casques spéléo [Paxitech].

Il existe également d'autres types d'hydrures métalliques complexes qui réagissent avec l'eau pour former l'hydrogène. Le plus connu d'entre eux est le borohydrure de sodium. Son gros avantage est de pouvoir fonctionner en conditions ambiantes et de régénérer assez facilement l'hydrure à partir des produits issus de la réaction, non toxiques pour l'environnement [Alleau, 2008]. Avec ce système, des densités énergétiques de 600 Wh/kg ont été prédites pour des puissances délivrées de l'ordre de 20 à 30 W [Mohring, 2006]. Ce concept réaliste attend des avancées significatives pour pouvoir envisager sa simplification et son intégration en vue de sa miniaturisation.

▪ **Micro-DMFC**

La DMFC opère directement par réaction électrochimique d'une solution aqueuse de méthanol ; ce qui a l'avantage de s'affranchir des étapes intermédiaires comme le reformage par exemple pour la production d'hydrogène. Le méthanol sous forme liquide dans les conditions ambiantes est très favorable à l'application nomade car elle facilite son utilisation (cartouches par exemple) et rend la gestion de l'eau formée beaucoup moins complexe. Par ailleurs, sa forte densité énergétique et son faible coût font de la micro-DMFC le type de pile le plus développé à l'heure actuelle loin devant la micro-PEMFC [Cowey, 2004].

Toutefois la toxicité et l'inflammabilité du méthanol pourraient devenir un handicap sérieux. De plus, la pile souffre du passage du méthanol au travers de la membrane (cross-over) vers la cathode, ce qui diminue l'efficacité de la réaction. Enfin, des sous-produits de réaction empoisonnent les catalyseurs et diminuent la durée de vie des électrodes. Pour limiter le cross-over, l'efficacité de la dilution du méthanol dans l'eau à des concentrations nominales de 0,5 à 2 moles par litre a été démontrée [Morse, 2007]. Dans ces conditions, l'optimisation de la structure et du design des micropiles DMFC doit passer par la prise en compte de ses

deux phases à savoir l'eau et le méthanol. En fait, pour les applications portables, deux types de micro-DMFC semblent se dégager [Raschidia, 2009]: active et passive, toutes deux décrites dans la Figure 12. La différence repose sur la manière dont vont être introduits le méthanol et l'air dans la pile. Dans la pile active, l'air et le méthanol sont injectés avec un contrôle rigoureux de la stœchiométrie avec respectivement un régulateur et une micropompe ; peuvent être rajoutés un régulateur électronique pour les piloter et un réservoir de récupération des sous-produits. Le système peut être plus complexe avec la séparation du méthanol et du dioxyde de carbone dégagé à l'anode. Ce type de pile bien que coûteux et encombrant assure un rendement adapté à des applications de types ordinateurs portables et caméras numériques dont le besoin en énergie est plus important.

Dans les piles dites passives, l'air ambiant s'introduit de lui-même par exposition directe (respiration naturelle pour air breathing) et la quantité de méthanol injectée est moins contrôlée. Les performances sont moins bonnes mais ces piles présentent l'intérêt d'une structure beaucoup plus simple. Les puissances débitées sont conformes pour des systèmes basses puissances tels que les lecteurs MP3 ou les téléphones mobiles.

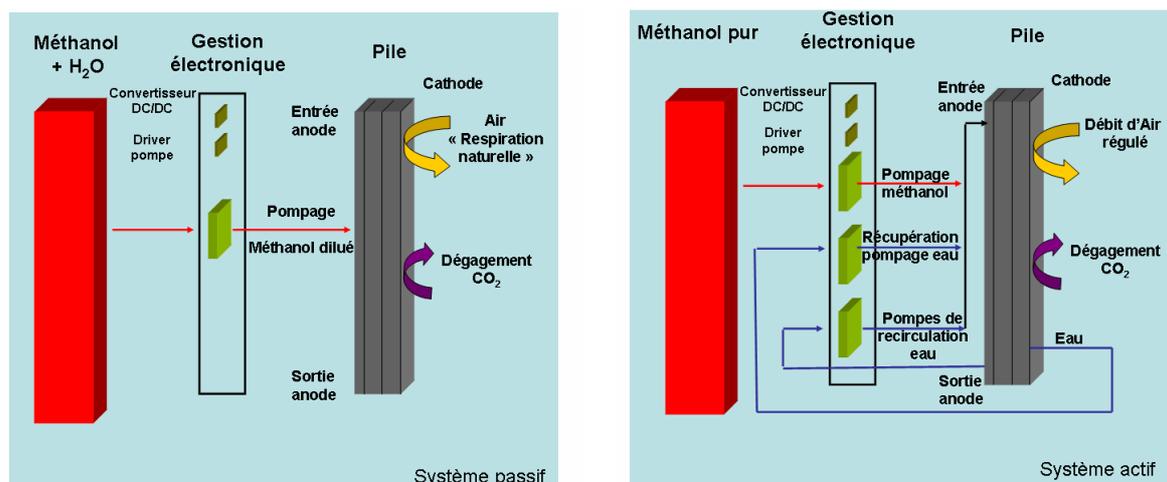


Figure 12: Structure des systèmes passif et actif de la technologie pile micro-DMFC.

I.1.5.2. Les méthodes de miniaturisation

Plusieurs approches de microfabrication sont explorées pour l'intégration des composants dans une micropile.

Pour réduire les dimensions de la pile, de nombreuses équipes de recherche s'appuient sur la microtechnologie traditionnelle des semi-conducteurs de type MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) pour le micro-usinage des éléments de la pile sur des supports généralement en silicium ou céramique (LTCC :Low temperature co-fired ceramic) [Kundu, 2007]. Cette technique offre la possibilité d'intégrer successivement et de manière homogène tous les composants clés de la pile, incluant les microcanaux de distribution en

combustible, la GDL, les collecteurs de courants, et l'assemblage membrane électrodes (AME) à travers une chaîne de fabrication continue [Morse, 2007]. La Figure 13 montre un exemple de structure de micropiles où les canaux d'arrivée de l'hydrogène sont sculptés à travers le support en silicium par des procédés de gravure.

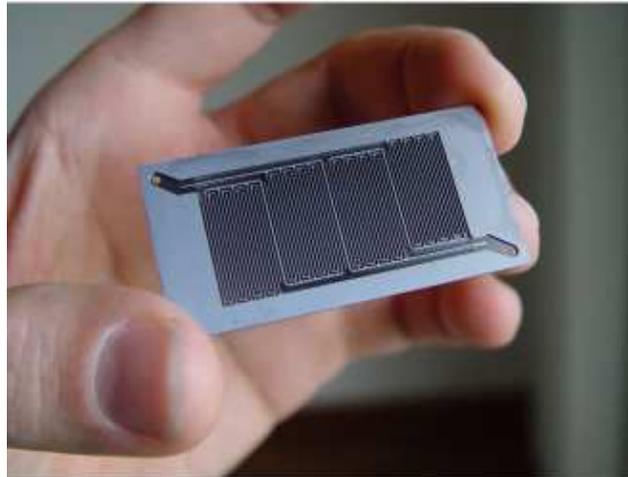


Figure 13: Canaux de distribution réalisés sur support de silicium par procédé de gravure [Morse, 2007].

Utilisant en partie cette technologie sur silicium, le CEA/LITEN a développé une micro-PEMFC capable de générer 200 mW.cm^{-2} . Leur procédé de fabrication du cœur de pile n'est pas symétrique et nécessite plusieurs étapes de dépôts par voie liquide (sérigraphie, jet d'encre et lithographie). Au niveau de l'anode, la couche de diffusion est constituée d'une solution mixte de solution de graphite, de PVDF et de THF déposée sur le collecteur de courant. Après séchage, la GDL est recouverte de platine par électrodépôt. Ensuite, le dépôt de la membrane Nafion[®] est effectué par enduction sur une épaisseur comprise entre 30 et 40 μm . Côté cathode, l'ensemble est réalisé sur plaque chauffante à 40°C par spray d'encre contenant à la fois du carbone platiné et du Nafion[®]. La minipile de 10 cm de diamètre et d'une épaisseur globale de 400 μm est finalisée par le dépôt par PVD (Physical Vapor Deposition) d'une fine couche d'or, collectrice de courant [Gondrand, 2006]. D'autres configurations similaires de type MEMS pour micro-PEMFC et -DMFC, utilisent un AME compressé par deux supports silicium. Yao [Yao, 2006] a élaboré une double-pile à hydrogène en série en prenant en sandwich deux AME entre deux plaques de silicium micro usinées. La densité de puissance atteinte est de 25 mW.cm^{-2} .

La technologie MEMS permet la mise en œuvre de dépôts successifs de couches minces qui peuvent néanmoins entraîner des limites en terme de performances pour la micropile. En effet, dans les piles à combustible classiques, les constituants sont pressés par les plaques collectrices de courant. Ce système, optimisé pour permettre une bonne conduction du courant depuis les plaques collectrices jusqu'au catalyseur, améliore le contact au niveau de l'interface entre la couche catalytique et la membrane. Or l'usage du silicium ou de la

céramique trop fragile n'autorise pas un tel pressage. Ceci rajoute une difficulté supplémentaire et implique en outre une parfaite adhérence entre chacune des couches.

Une autre approche de la microfabrication est basée sur la technologie et l'architecture des cartes de circuits imprimés ou PCB (Printed Circuit Board) [Guo, 2008]. Celle-ci permet entre autres de fabriquer et de configurer des micro-canaux directement sur le substrat. Grâce à cette technique, Lim [Lim, 2006] a ainsi développé un prototype micro-DMFC pouvant délivrer à 80°C, une puissance de 33 mW.cm⁻² en utilisant une solution de méthanol dilué à 2 moles par litre. D'autres techniques plus marginales ont été utilisées sur des supports polymère. En effet, ces matériaux semblent présenter des propriétés adaptées à une application micro-piles. Ils sont électriquement isolants, stables chimiquement et mécaniquement. Chan [Chan, 2005] a micro-usiné par laser des supports en polyméthylméthacrylate (PMMA) pour former les canaux ; en terme de performance les densités de puissance atteintes sont de 315 mW.cm⁻² avec de l'hydrogène pur. Shah [Shah, 2003] propose une méthode par micromoulage de conduits sur du polydiméthylsiloxane mais les performances restent limitées (seulement 0.35 mW.cm⁻²) à cause d'une plus forte résistance du collecteur de courant sur ce type de support.

I.1.5.3. Les principaux développements récents

De nombreux laboratoires et entreprises travaillent actuellement au développement de systèmes de piles à combustible miniatures pour les appareils portables. Les principaux acteurs dans le domaine sont aussi bien ceux de la pile à combustible (MTI Micro Fuel Cells, Polyfuel, Angstrom Power, etc.) que de fournisseurs d'équipements portables (Casio, Samsung, Sony, Toshiba, etc.) ou de l'électronique (Motorola, Neah Power System/Intel, NEC, etc.) [Kundu, 2007]. Des dizaines de prototypes ont été et sont présentés régulièrement sans qu'aucune production en série, à quelques rares exceptions près, ne soit en vue malgré les nombreuses annonces de commercialisation. Le point bloquant étant le coût qui reste 8 à 10 fois plus élevé que celui des batteries lithium de dernière génération. Ici est présenté un aperçu de nouveaux produits qui nous ont semblé les plus aboutis et les plus intéressants. Néanmoins, très peu d'informations filtrent de leurs concepteurs. En effet, leurs caractéristiques techniques sont très peu détaillées compte-tenu de leur caractère confidentiel.

A l'échelle du laboratoire, la conception et la réalisation d'une mini-PEMFC par Urbani [Urbani, 2007] est très intéressante. Son dispositif, composé d'un stack de 10 piles de surface active de 25 cm², est alimenté côté anode par un réservoir (40 litres) à hydrure métallique de H₂ dont la pression de sortie est contrôlée par un régulateur, et côté cathode par l'air ambiant en contact direct (air breathing). L'ensemble du système intègre un convertisseur DC-DC pour stabiliser la tension de sortie et un ventilateur pour le

refroidissement de la pile. L'unité complète (dimensions : 205mm×130mm×280mm) a pu générer une puissance de 12 W à 9,5 V permettant d'alimenter un lecteur DVD pendant 3 heures non stop. Chacune des piles est un assemblage d'électrodes chargées à $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$ en platine avec une membrane commerciale le Nafion[®] 112. Des efforts sont en cours pour miniaturiser les accessoires qui occupent le plus d'espace (Figure 14).

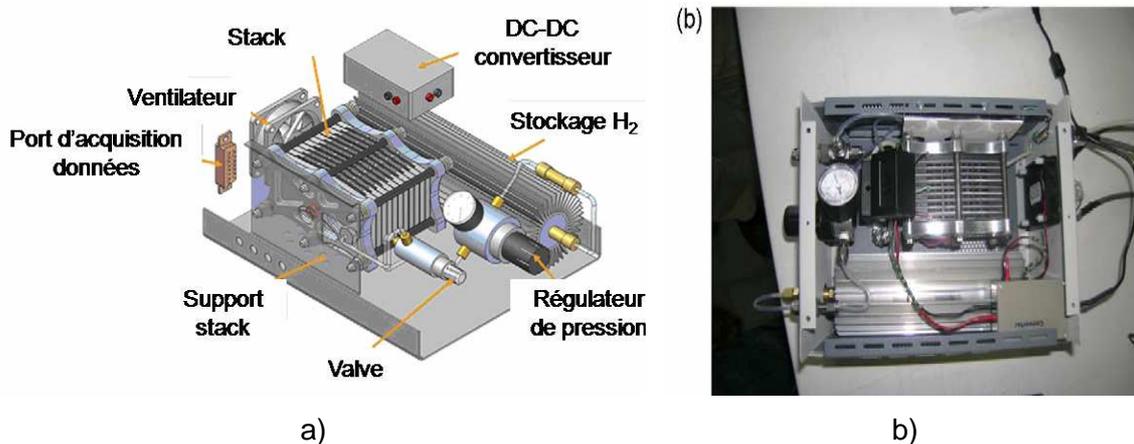


Figure 14 : Schéma (a) et photo (b) de l'unité utilisée par l'équipe Urbani [Urbani, 2007].

Le téléphone mobile consomme une puissance très variable qui est, au maximum, de l'ordre du watt. Sur ce secteur, Motorola, en partenariat avec Angström Power Inc., avait annoncé en 2005 un module de pile DMFC de 5 cm de côté et de 1 cm d'épaisseur pouvant délivrer de 100 à 180 mW avec une densité de puissance de 15 mW.cm^{-2} . Il comprend une micropompe servant à l'alimentation de la pile avec un mélange méthanol-eau (contenu dans une capsule) et a apparemment été testé plusieurs semaines sans chute des performances. La pile aurait une base céramique. Début 2008, en collaboration avec la société canadienne Angstrom Power Inc, Motorola change de cap et dévoile au cours du salon de Las Vegas CES 2008 un portable qui intègre une technologie de pile PEMFC en utilisant un réservoir d'hydrures métalliques pour le stockage d'hydrogène. Leur pile est basée sur le système de « respiration naturelle » que l'on observe sur la face arrière du téléphone (Figure 15) avec la grille poreuse qui sert également de protection de la cathode [Alleau, 2008].



Figure 15 : Mobile de Motorola utilisant la technologie PEMFC (a) et appareil numérique avec chargeur au méthanol proposé par MTI MicroFuel Cells Inc (b).

Quant aux caractéristiques de la pile, aucune donnée précise n'est fournie par le constructeur. Selon lui, après une expérimentation de six mois, l'autonomie est multipliée par deux comparativement au téléphone standard (mêmes dimensions) alimenté en batteries Li-ion ; tandis que la recharge, à partir d'une station hydrogène, ne prendrait qu'une dizaine de minutes.

De son côté, MTI MicroFuel Cells Inc. (MTI Micro), spécialisée dans le développement de piles à combustible pour appareils mobiles, a misé quant à elle, sur la filière méthanol pur en adoptant la technologie de type passif. Ils éliminent donc la nécessité d'utiliser les micro-pompes et les régulateurs. La clé de leur réussite se situe dans une approche originale du contrôle du débit du méthanol pour une distribution homogène à travers toute la pile. Du fait du secret industriel, MTI Micro n'a pas encore dévoilé la source d'approvisionnement en eau, nécessaire à la réaction d'oxydation du méthanol dans ces piles. Fin 2008, avec des cartouches d'une capacité de 9 mL, de tels systèmes sont capables de débiter au moins 50 mW.cm⁻² pour une énergie développée de 1,4 Wh par millilitre de méthanol consommé [MTI].

Conclusion

Sur la base de ce travail bibliographique, on remarque que très peu d'équipes ont entrepris des recherches sur la globalité de l'AME en se penchant sur toutes les couches. Systématiquement, l'étude est focalisée sur un constituant en particulier. En effet, lors des tests en pile de l'assemblage réalisé, soit la membrane est de synthèse et les électrodes sont commerciales, soit la membrane est commerciale et les électrodes sont issues de travaux de laboratoires. Dans le premier cas, le platine utilisé dans les électrodes y est présent à de très fortes charges (> 0.5 mg.cm⁻²). Tandis que dans l'autre, l'utilisation des membranes commerciales comme le Nafion[®] reste incontournable.

Or, nous savons que la membrane Nafion® présente de nombreux inconvénients qui limitent fortement la compétitivité des piles à combustible : son coût élevé, sa température d'utilisation inférieure à 100°C et sa grande perméabilité au méthanol. Ses dimensions difficilement réductibles et sa synthèse en voie liquide sont autant de handicaps supplémentaires pour une utilisation en micro-piles à combustible dont l'ensemble des autres composants (collecteurs de courants, microélectrodes) peuvent être élaborés par des procédés de dépôts dérivés de la microélectronique de type PECVD et PVD.

Pour l'application micro-pile, l'utilisation de procédés de synthèse en voie sèche est souhaitable pour garantir d'une part un faible taux de platine et d'autre part une faible épaisseur de la membrane avec une meilleure compatibilité de la membrane avec les autres couches actives de la pile. C'est dans le cadre du projet PCP que la pulvérisation magnétron et la polymérisation plasma, deux méthodes de synthèse par plasma, vont être combinées, permettant ainsi la confection d'un assemblage tout plasma membrane électrodes compétitif. La partie suivante est dédiée à l'introduction du plasma et à la description théorique des deux technologies employées à savoir la polymérisation plasma et la pulvérisation cathodique.

II. Procédés plasma pour la préparation des matériaux de cœurs de piles

Ce chapitre a pour but d'introduire les plasmas et de présenter les deux procédés de dépôt employés pour la confection des cœurs de piles : le procédé de dépôt par polymérisation plasma pour la réalisation des membranes grâce au réacteur pilote PEPS de l'Institut Européen des Membranes (Montpellier) et la pulvérisation cathodique magnétron pour le dépôt des électrodes grâce au réacteur PULP du GREMI (Orléans). La présentation de la polymérisation plasma sera traitée de manière détaillée car elle concerne la plus grande partie de l'activité de la thèse. Une partie plus succincte sera consacrée au principe de la pulvérisation cathodique et du procédé magnétron en particulier.

II.1. Généralités sur les plasmas

Un plasma est un gaz ionisé, contenant des molécules et/ou atomes chargés positivement et des électrons. Il contient également des particules chargées négativement, des radicaux et des espèces excitées [Moisan, 2006]. L'état plasma, électriquement neutre au niveau macroscopique, se caractérise par une densité équivalente des particules chargées [Lieberman, 1985]:

$$n_e \approx n_i \approx n \quad [n] = \text{cm}^{-3} \text{ (particules / cm}^3\text{)} \quad (19)$$

(où n_e est la densité électronique, n_i la densité ionique, n la densité indifférenciée)

Les plasmas peuvent être naturels (aurores boréales, étoiles, éclairs...) ou artificiels créés par un champ électrique (plasma basse pression, réacteur à fusion nucléaire...). Les plasmas basse pression, utilisés en laboratoire dans la synthèse des matériaux, sont luminescents et entretenus par les collisions inélastiques (e^- /lourds) qui assurent le remplacement des espèces perdues aux parois ou en volume par l'excitation et l'ionisation de nouvelles espèces. Or, à basse pression, les densités des gaz sont faibles et les collisions sont peu nombreuses ; ce qui ne permet pas un bon transfert énergétique entre les électrons et les lourds : l'énergie des électrons est donc largement supérieure à celle des lourds. Les particules, dans ce type de plasmas, ne sont pas en équilibre thermodynamique à l'échelle locale. Les décharges sont globalement à température ambiante (on parle de plasma « froid ») et se caractérisent par :

$$n \approx 10^8 - 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad (20)$$

$$T_e \approx 1 - 10 \text{ eV} \quad (21)$$

$$T_i \ll T_e \quad (22)$$

$$P \approx 10^{-3} - 760 \text{ Torr} \quad (23)$$

(où T_e est la température électronique, T_i la température ionique et P la pression de gaz dans la décharge)

Si un plasma, à basse pression, est soumis à une brève perturbation électrique, une séparation momentanée des charges apparaît créant au sein du plasma des forces de rappel qui tendent à le ramener à sa position d'équilibre. Ce phénomène provoque l'oscillation des espèces chargées et en particulier des électrons qui, étant plus légers, sont les premiers à répondre à la perturbation : dans un plasma, les électrons et les ions oscillent à des fréquences caractéristiques appelées respectivement fréquences plasma électronique et ionique. Compte tenu de la différence de masse entre les ions et les électrons, la fréquence plasma électronique (f_{pe}), pour une densité moyenne n_e de 10^{10} cm^{-3} , est de l'ordre du GigaHertz tandis que la fréquence plasma ionique (f_{pi}) est de l'ordre du MégaHertz (Figure 16).



Figure 16 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma.

Le positionnement de la fréquence d'excitation (f_{ex}) par rapport aux fréquences caractéristiques du plasma (f_{pe} , f_{pi}) permet de différencier les techniques de dépôt. On en distingue trois catégories : les plasmas DC (Direct Current), radiofréquence (RF) ou micro-onde. Chacune d'elles est encore subdivisée en plusieurs sous catégories. Parmi les plasmas RF, on trouve 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.

Dans la phase plasma, de nombreux processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation ont lieu, principalement dus à des collisions électrons-molécules [Segui, 1985]. Parmi ces processus, on fait la distinction entre réactions primaires, (entre électrons et particules neutres stables), réactions secondaires (qui font intervenir des espèces instables) et enfin réactions entre particules lourdes. Les interactions entre les différents composés du plasma donnent lieu à des réactions nombreuses et variées (dissociation, ionisation, recombinaison, transfert, attachement, ...). Le Tableau 4 présente les principales réactions chimiques identifiées dans un plasma froid.

Tableau 4 : Principales réactions chimiques identifiées dans un plasma froid [Lecacheux, 1999].

Réactions primaires générées par impact électronique :	
Ionisation :	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
Ionisation dissociative :	$e^- + AB \rightarrow A^+ + 2e^- + B$
Attachement dissociatif :	$e^- + AB \rightarrow A^+ + B^- + e^-$
Attachement radiatif :	$e^- + A \rightarrow A^- + h\nu$
Excitation :	$e^- + AB \rightarrow AB^* + e^-$
Désexcitation des espèces excitées :	
Emission :	$AB^* \rightarrow AB + h\nu$
Dissociation :	$AB^* \rightarrow A^* + B^*$
Emission dissociative :	$AB^* \rightarrow A + B^* \rightarrow A + B + h\nu$
Réactions secondaires faisant intervenir des électrons :	
Recombinaison électron-ion :	
Dissociative :	$e^- + AB^+ \rightarrow A^* + B$
Radiative :	$e^- + A^+ \rightarrow A^* + h\nu$
A trois corps :	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$
Diélectrique :	$e^- + A^+ \rightarrow A^{**} \rightarrow A^* + h\nu$
Réactions molécule excitée-ion :	
Attachement dissociatif :	$AB^* + e^-_{\text{lent}} \rightarrow A^- + B$
Désexcitation :	$A^* + e^- \rightarrow A + e^-$
Réactions secondaires entre deux particules lourdes :	
Réactions molécules neutres-ions :	
Recombinaison :	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$
Formation de cluster :	$A^+ + B + M \rightarrow AB^+ + M$
Transfert de charge :	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
Détachement collisionnel :	$AB^- + C \rightarrow AB + C + e^-$
Détachement associatif :	$A^- + B \rightarrow AB + e^-$
Réactions molécules neutres-molécules excitées :	
Ionisation de Penning :	$A + B^* \rightarrow A^+ + B + e^-$
Dissociation de Penning :	$AB + C^* \rightarrow A + B + C$
Réactions entre deux ions :	
Neutralisation :	$A^+ + B^- \rightarrow A^* + B^*$
Neutralisation à trois corps :	$B^- + A^+ + M \rightarrow AB + M$
Neutralisation radiative :	$A^+ + B^- \rightarrow AB + h\nu$

II.2. Procédé de dépôt par polymérisation plasma

II.2.1. Principe de la polymérisation plasma

Lorsqu'un substrat est en contact avec un plasma froid contenant une ou plusieurs espèces condensables, un film se forme à sa surface. Par l'intermédiaire de réactions (processus de fragmentation, recombinaison, etc.) entre les espèces présentes dans le plasma et à la surface, les molécules de la phase gazeuse forment un film qui recouvre le substrat. Par analogie avec la polymérisation par voie chimique, on nomme monomère (ou précurseur) les molécules présentes dans la phase gazeuse et à l'origine de la formation du film. Les films obtenus par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), ou plus précisément par polymérisation plasma quand il s'agit de précurseurs organiques, ne sont pas à proprement parler des polymères contenant de longues chaînes dans lesquelles une unité de base se répète. Ils sont plutôt constitués de chaînes courtes et enchevêtrées, dans lesquelles une structure reproduit de manière plus ou moins fidèle le gaz injecté. C'est ce qu'on appelle des « polymères plasma ». Il y a une différence significative dans les mécanismes de polymérisation entre les méthodes conventionnelles de polymérisation et la polymérisation plasma. Les réactions chimiques qui se produisent dans les polymérisations classiques comme celles par voie radicalaire ou ionique sont connues et sont dans la majorité des cas prévisibles. Dans la polymérisation plasma, les réactions chimiques sont très complexes, et impliquent de multiples voies réactionnelles mettant en jeu une large gamme d'espèces. Yasuda [Yasuda, 1990] a proposé un processus « global » de dépôt régi par le mécanisme de polymérisation appelé RSGP (Rapid Step Growth Polymerization). Ce mécanisme est illustré Figure 17.

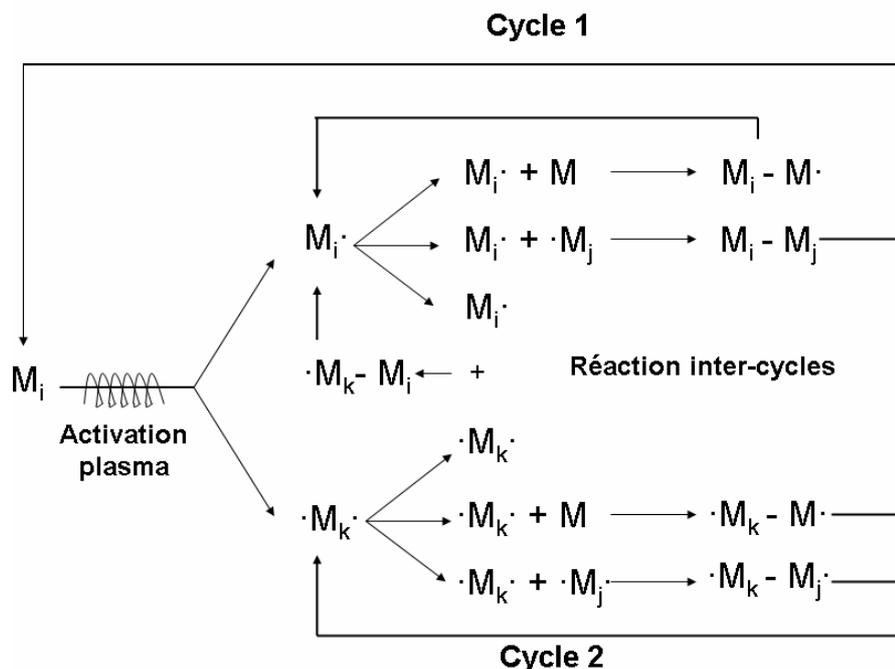


Figure 17 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel RSGP en polymérisation plasma.

Ici M se réfère aux espèces neutres qui peuvent être le monomère original ou l'un des produits issus de sa dissociation. Les espèces activées capables de participer à la réaction chimique pour créer une ou deux liaisons covalentes sont représentées par $M\cdot$ ou $\cdot M$ respectivement. Les indices i, j et k indiquent la différence de tailles croissantes des espèces concernées. Parmi les espèces neutres activées qui peuvent participer au mécanisme RSGP, les radicaux libres sont les plus probables. Cela peut être étayé par le fait que la plupart des plasmas froids contiennent une concentration élevée de radicaux libres (10^{17} à 10^{20} cm^{-3}). Comme le montre la Figure 17, le mécanisme de polymérisation indique deux voies possibles pour les étapes de croissance. Le cycle 1 est réalisé via une activation répétée des produits de réactions provenant de $M\cdot$ et le cycle 2 via ceux à partir de $\cdot M$. Aucun des deux cycles n'est prédominant, leurs parts dans la croissance du film sont égales. Dans les deux cas, le mécanisme de croissance de polymérisation est régi par une étape de croissance rapide qui peut être résumée à travers l'équation globale suivante :



où N représente le nombre de répétitions des réactions similaires.

Les caractéristiques des matériaux synthétisés par plasma sont très spécifiques [D'agostino, 1990]. En effet :

- les films plasma peuvent être préparés avec des épaisseurs allant de quelques nm jusqu'à plusieurs μm ;
- les couches déposées sont amorphes, très homogènes et adhérentes sur la plupart des substrats ;
- les films déposés sont exempts de trous et sont très réticulés ;
- il est possible de préparer des multicouches, ou des films avec un gradient de composition.

En outre, la polymérisation plasma a l'avantage non négligeable de permettre d'utiliser des composés qui ne sont pas polymérisables par les méthodes conventionnelles.

II.2.2. Les paramètres importants pour le procédé de polymérisation plasma

Les paramètres intrinsèques du plasma qui déterminent la vitesse de dépôt, la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts plasma sont : la densité électronique (n_e), la distribution énergétique des électrons ($f(E)$), la densité du gaz (n_g) et le temps de résidence (τ) des molécules de gaz dans le plasma. Ces paramètres internes peuvent être indirectement contrôlés par les paramètres externes du procédé, à la portée de l'expérimentateur. Plusieurs paramètres peuvent être ajustés : le volume et la forme de

l'enceinte, la puissance du champ électrique, sa fréquence, la nature et la quantité du ou des précurseurs injectés, la pression dans l'enceinte, la nature du substrat, sa température et sa position par rapport au plasma. La puissance, la fréquence, la pression et le débit du ou des monomères sont les paramètres dont les effets sont prépondérants sur la formation du polymère plasma en décharge continue :

- la puissance. La polymérisation est un processus dépendant des mécanismes de fragmentation des précurseurs dans la phase gazeuse. Une augmentation de la puissance revient à accentuer le phénomène de dissociation et donc à augmenter la quantité d'espèces réactives à l'origine de la formation du dépôt. Au-delà d'un seuil de puissance, la dissociation est telle que la taille des fragments formés devient le facteur limitant de la croissance des dépôts ; les fragments étant d'autant plus petits que la puissance augmente.
- la fréquence d'excitation. À basse fréquence (< 100 Hz), il est possible de favoriser le bombardement ionique sur le substrat [Wrobel, 1980]. On modifie ainsi la densité du film, sa structure, sa vitesse de formation. La nature et la quantité des espèces activées sont également influencées par la fréquence excitatrice.
- la pression. Une hausse de pression conduit à une augmentation de la densité du gaz et du temps de résidence τ , mais provoque aussi une diminution de la vitesse de dépôt. Une pression trop importante est propice à la formation de poudre par nucléation en phase gazeuse.
- débit de monomères. À débits élevés de monomère, la vitesse de dépôt tend à diminuer avec une augmentation du débit. À faible débit, l'effet opposé se produit.

Pour la polymérisation, les monomères utilisés sont généralement organiques et sont constitués de liaisons de faible énergie. Ils sont donc facilement dissociés en plus petites fragments qui vont former le film. Au niveau du substrat, le bombardement ionique et le rayonnement UV peuvent également entraîner la gravure du dépôt. Aussi, le film est le résultat de la compétition entre les réactions de dépôt et de gravure. Cet effet, appelé CAP (Competitive Ablation and Polymerization) a été mis en évidence et expliqué par Yasuda ([Yasuda, 1985], [Yasuda, 1990]). Il montre que les réactions au sein du plasma sont contrôlées par l'énergie injectée et la quantité de molécules se partageant cette énergie pour la fragmentation. Le degré de fragmentation dépend de la puissance injectée, du débit des monomères et de leurs masses moléculaires. Pour quantifier le degré de fragmentation, Yasuda and Hirotsu [Yasuda, 1978] ont mis en avant le paramètre composite (dit de Yasuda) $W/(F.M)$ où W est la puissance injectée (watt), F le débit molaire (mol.s^{-1}) et M la masse moléculaire du précurseur (g.mol^{-1}) qui représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur. Les propriétés chimiques et physiques d'un polymère plasma restent similaires si ce paramètre est maintenu constant (sachant que tous les autres

paramètres sont fixés). Les dépôts plasma sont fortement dépendants du facteur $W/(F.M)$ et l'on distingue trois types de régimes selon la valeur de ce facteur :

- si le facteur est faible, le plasma est caractérisé par un déficit d'énergie ou un excédent de monomères. Les molécules, aux temps de résidence courts, sont électroniquement peu bombardées et donc peu fragmentées. Dans ce cas, la structure du précurseur est peu endommagée. Il se peut même que des molécules non fragmentées s'insèrent dans le matériau formé.
- pour des valeurs intermédiaires de ce facteur, tout ou presque de la puissance fournie est vouée à la fragmentation du précurseur. Cet équilibre permet d'obtenir des matériaux aux propriétés relativement stables.
- si le facteur est élevé, la durée des interactions du précurseur avec le plasma est plus élevée. Dans ces conditions, les films obtenus sont particulièrement réticulés issus de la recombinaison de petits fragments.

Une autre façon d'appréhender la polymérisation plasma est de prendre en considération la cinétique de croissance des polymères plasma, directement liée au degré de fragmentation [Yasuda, 1985]. Celui-ci, dépend certes de la structure chimique du monomère (énergie des liaisons qui le constituent) mais surtout, comme nous l'avons vu précédemment, des conditions de décharge du plasma. En théorie, il est très compliqué de déterminer le rendement (ou taux de conversion) d'une « réaction » de fragmentation d'un monomère en espèces réactives ou celui des espèces réactives formées pour la formation du film ou d'un oligomère intermédiaire.

Cette situation, illustrée Figure 18, considère le cas d'une fragmentation en deux étapes : du monomère en espèces réactives et ensuite des espèces réactives en polymère synthétisé, les deux présentant respectivement un rendement Y_1 et Y_2 . Le rendement global Y étant le produit $Y_1 \times Y_2$.

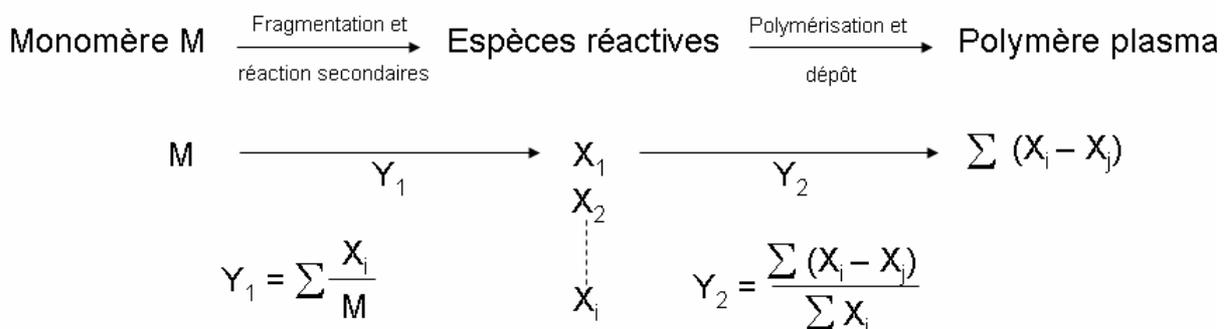


Figure 18 : Représentation schématique du taux de conversion du monomère en polymère plasma.

En outre, Yasuda montre par cette approche, pour un état de polymérisation à l'équilibre dans un système de dépôt sous vide, que la masse de polymère déposée est proportionnelle au flux de monomère injecté F . Cette masse vaut $Y \times F$ et est maximale pour $Y_1 = Y_2 = 1$.

Les films polymère plasma trouvent des applications dans un large éventail de secteurs. Malgré les difficultés dans la compréhension des mécanismes complexes de formation des polymères plasma, la littérature indique que ces films trouvent des applications dans le domaine des biomatériaux [Limb, 1997], des revêtements super-hydrophobes [Favia, 2003], adhésifs [Sciarratta, 2003] et bien d'autres. Le paragraphe suivant présente brièvement la plupart des travaux publiés sur la synthèse par polymérisation plasma de membranes conductrices protoniques.

II.2.3. Potentialités de la polymérisation plasma pour la synthèse de matériaux conducteurs ioniques

Pour la synthèse des matériaux conducteurs ioniques, le choix des monomères et des conditions de synthèse est capital. Les stratégies adoptées par les équipes de recherche pour la préparation des membranes plasma à caractère ionique s'appuient sur l'utilisation d'un mélange de deux ou plusieurs précurseurs en vue de combiner les propriétés spécifiques de chacun d'eux. A l'ambiante, les précurseurs peuvent être gazeux ou liquide, dans ce cas précis, ils sont injectés sous forme de vapeurs dans le système sous vide. Généralement, l'un des précurseurs est un monomère polymérisable (espèces fluorocarbonées, vinylbenzène, ...) permettant la constitution d'une matrice carbonée, charpente de la membrane. L'autre précurseur, dit fonctionnel (acide trifluorométhane sulfonique, acide vinylphosphonique, eau, dioxyde de soufre...) a le rôle d'intégrer les groupements conducteurs ioniques au sein de la matrice de polymère. Par ailleurs, la sélection des conditions expérimentales de dépôt est préférentiellement orientée vers des conditions dites « douces » c'est-à-dire vers des régimes où le paramètre de Yasuda $W/(F.M)$ prend des valeurs faibles ou intermédiaires. Cela permet d'une part de préserver les fonctions responsables de la conduction ionique et d'autre part de limiter la réticulation du réseau tridimensionnel de la matrice carbonée, pour favoriser le transport ionique.

Les premiers travaux de la littérature relatifs à l'élaboration de membranes plasma pour piles à combustible basse température (PEMFC et DMFC) proviennent du Japon et datent de la fin des années 80 – début des années 90. Inagaki ([Inagaki, 1989], [Inagaki*, 1989]) a élaboré des membranes plasma avec des groupements échangeurs $-SO_3H$ à partir d'un mélange de perfluorobenzène et de dioxyde de soufre. Les membranes présentent des CEI moyennes de $0,87 \text{ meq.g}^{-1}$ et des conductivités protoniques comprises entre $8,3.10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$

et $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Uchimito [Uchimito, 1991] a réalisé des dépôts à partir de 1,3-butadiène et méthyl benzensulfonate. Les membranes sont très sélectives avec un nombre de transport³ de 0,99. Leur conductivité est de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ dans de l'acide sulfurique dilué à 0,5 moles par litre. Yasuda ([Yasuda, 1994], [Yasuda*, 1994]) a focalisé également ses travaux sur les monomères contenant des fonctions sulfoniques comme échangeurs de protons. Il a synthétisé des membranes à partir d'une décharge plasma dilué à l'argon et à l'eau contenant deux précurseurs : l'octafluorocyclobutane (ou l'hexafluoropropylène) et l'acide trifluorométhanesulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, communément appelé acide triflique), porteur des fonctions échangeuses $-\text{SO}_3\text{H}$. Il rapporte des nombres de transport élevés pour le cation potassium.

Aux Etats-Unis, Brumlik [Brumlik, 1994] base ses études sur l'acide trifluorométhanesulfonique au sein d'un plasma amorcé en radiofréquence. L'acide est transporté par un gaz réactif, le trifluorochloroéthylène, qui participe à la polymérisation. Danilich [Danilich, 1995] oriente ses recherches sur les monomères possédant des groupements phosphonates. Pour obtenir ses membranes, il injecte dans une décharge plasma RF l'acide perfluoroalkylphosphonique et le chlorotrifluoroéthylène. Il obtient des films minces (entre 10 et 600 nm d'épaisseur) très adhérents sur l'or en milieux aqueux.

Finsterwalder [Finsterwalder, 2001] a mené une étude très intéressante par un procédé de polymérisation plasma assistée par un faisceau ionique. Celui-ci pulvérise une cible de téflon par un plasma d'argon dans une phase gazeuse contenant différents monomères sources de groupements sulfonate : SO_2 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, ClSO_3H . Il montre que les membranes obtenues avec l'acide chlorosulfonique présentent les conductivités protoniques les plus élevées.

L'équipe allemande de Mex ([Mex, 1999], [Mex, 2001], [Mex, 2003]) s'est fortement penchée sur l'utilisation du plasma pour la synthèse de membrane en vue de leur l'application en micropile. Il a développé une membrane protonique plasma en utilisant le tétrafluoroéthylène comme précurseur de la matrice polymère, et l'acide vinylphosphonique comme apport en fonctions acide phosphonique conductrices protoniques. Le choix de l'acide vinylphosphonique est conforté par l'intérêt récent porté sur les composés phosphoniques ; ceux-ci présentent en effet, un caractère amphotère leur conférant une bonne conductivité à haute température (100 - 150°C) et faible taux d'humidité relative (< 50%). Selon les paramètres du procédé, les films obtenus présentent à 80°C des conductivités protoniques

³ La sélectivité de la membrane à transporter un proton i peut être décrite par le nombre de transport t_+ , qui est la fraction de la charge totale transportée à travers la membrane par les ions i . Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons totalement sélective qui transporte seulement le proton de l'anode vers la cathode, le nombre de transport est : $t = t_+ + t_- = 1$ avec $t_+ = 1$ (aucun anion traverse la membrane).

dans la gamme 1.10^{-3} - 2.10^{-3} S.cm⁻¹. Prakash [Prakash, 2008] a préparé par PECVD en décharge radiofréquence, des membranes phosphorées (-PO₃H₂) à partir de trois réactifs gazeux que sont SiH₄, PH₃ et N₂O. Il a en outre étudié l'influence des conditions opératoires sur la conductivité protonique dont la valeur maximale obtenue est de $2,5.10^{-4}$ S.cm⁻¹.

A l'Institut Européen des Membranes, S. Roualdes ([Roualdes, 2006], [Mahdjoub, 2005]) a développé des matériaux conducteurs ioniques pour PEMFC. Les premières membranes ont été synthétisées dans un réacteur « maison » (fonctionnant en mode post-décharge spatiale) à couplage capacitif basse-fréquence (40 kHz) à partir d'un mélange styrène/acide triflique. Ces travaux ont mis en évidence le fort potentiel des membranes plasma de type polystyrène sulfoné qui présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes. C'est dans la continuité de ce travail que j'ai rejoint l'équipe Sol-Gel et Plasma de l'I.E.M en vue de l'optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices pour piles à combustible. Dans le même temps, le deuxième volet du projet a été mené en parallèle au GREMI pour l'élaboration des électrodes par le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique dont le principe et les potentialités sont décrits dans le paragraphe suivant.

II.3. Procédé de dépôt par pulvérisation cathodique

II.3.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique peut être décrite comme étant la pulvérisation des atomes d'une cible (cathode) par des ions qui érodent cette dernière, ces atomes venant se condenser sur un substrat (anode), permettant ainsi la formation d'un film mince sur celui-ci. Dans une enceinte sous vide (pression généralement comprise entre 0,1 Pa et 10² Pa), on injecte un gaz (argon en général) au niveau de la cathode en présence d'un champ électrique pour former un plasma, le champ entraînant les ions Ar⁺ vers la cible qui est ainsi pulvérisée par bombardement ionique. L'éjection d'atomes de la cible est un effet purement mécanique dû au choc des ions Ar⁺ sur le matériau que l'on veut déposer. On transfère aux atomes du matériau une énergie cinétique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible. Dans le schéma suivant (Figure 19) est présenté le principe de la pulvérisation cathodique et les différentes interactions dans le matériau cible.

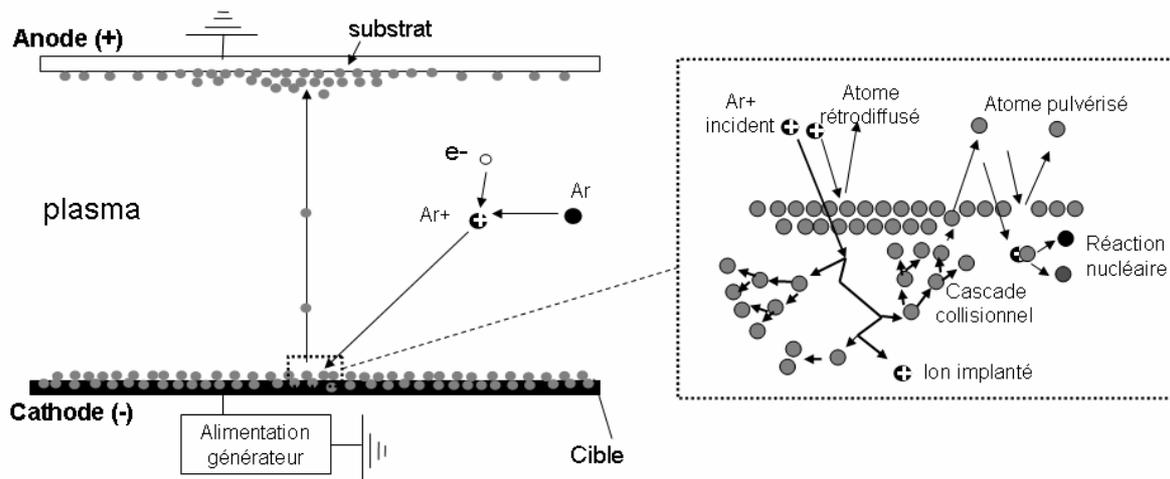


Figure 19 : Schéma du principe général de la pulvérisation cathodique et principaux mécanismes issus de l'interaction de l'ion incident à la surface de la cible.

Par ce mécanisme, on peut ainsi déposer toutes sortes de matériaux conducteurs ou isolants (par polarisation RF) sur n'importe quel type de substrat. Autour de ce procédé de base, dit diode, peuvent se greffer d'autres dispositifs qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. Le procédé magnétron constitue le dispositif le plus utilisé.

II.3.2. Procédé magnétron

Pour ce procédé, des aimants permanents de polarités inverses sont disposés à l'arrière de la cible. Les lignes de champ magnétiques créées vont avoir pour effet de piéger les électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales à proximité de la cible. Le rendement d'ionisation s'en trouve accru, le plasma généré est plus dense, ce qui conduit à augmenter considérablement le courant de décharge et donc la vitesse de dépôt [Billard, 2005].

Pour optimiser encore plus le taux d'ionisation, on peut inclure au procédé une source auxiliaire d'électrons placée à l'intérieur du réacteur comme par exemple un filament thermo émissif, ou bien réaliser une assistance d'ionisation située à l'extérieur du réacteur. Cette dernière peut être réalisée à l'aide d'une antenne externe alimentée en radiofréquence qui permet de créer un plasma de type ICP (Inductively Coupled Plasma pour plasma à couplage inductif) ou de type TCP (Transformer Coupled Plasma pour plasma à couplage transformateur) ; le gros avantage de ces configurations est d'homogénéiser et de densifier le plasma et de réduire considérablement les risques de contamination métallique comme c'est le cas pour les dispositifs internes au réacteur.

II.3.3. Potentialités de la pulvérisation cathodique pour l'élaboration d'électrodes

La pulvérisation magnétron constitue le moyen idéal pour élaborer les électrodes des piles à combustible. Elle répond favorablement aux attentes liées à une utilisation industrielle [Wee, 2007] et offre la possibilité de déposer tout types de matériaux. Pour l'application pile, elle est très économique car elle permet de réaliser des revêtements de catalyseurs (Pt, Ru, alliage...etc.) à faible charge sur la GDL ou la membrane. L'utilisation d'une configuration en multi-cibles (emploi de plusieurs cibles) ou cible alliage rend envisageable l'élaboration de dépôts variées (codépôt C/Pt, Pt/Ru, dépôt alterné C-Pt, ...) pour fabriquer, par exemple, une couche de diffusion tout plasma en bénéficiant d'une meilleure répartition du catalyseur et d'une plus grande surface spécifique par le carbone déposé.

Hirano [Hirano, 1997] fut le premier à démontrer l'intérêt du développement de cette technologie pour les piles à combustible. Avec une charge en platine équivalente à $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ sur une GDL, il obtient des résultats similaires en terme de performances à une pile H_2/O_2 contenant une électrode commerciale 4 fois plus chargée. Plus tard, O'Hayre [O'Hayre, 2002] pulvérise par plasma une couche de platine de 15 nm ($0,04 \text{ mg.cm}^{-2}$) d'épaisseur directement sur chacune des faces d'une membrane commerciale Nafion® 115. Son AME produit, à température et pression ambiante, une densité de puissance de 33 mW.cm^{-2} à peine plus faible qu'un assemblage commercial constitué de la même membrane mais 10 fois plus chargé en platine (50 mW.cm^{-2}). Gruber [Gruber, 2005] étudie l'influence de la charge en platine sur les performances de la pile en utilisant plusieurs types de GDL commerciales. Il démontre que les piles contenant le platine déposé par pulvérisation plasma (radiofréquence à couplage capacitif, pression de travail à 2 Pa, puissance de 50 W) à faible dose ($0,005 \text{ mg.cm}^{-2}$) sont de deux ordres de grandeur plus efficaces dans l'utilisation du platine que les électrodes commerciales beaucoup plus chargées (1 mg.cm^{-2}). Malgré le faible dosage, la pile préparée par pressage à chaud (140°C , 290 kPa) avec du Nafion® 115 délivre une puissance de 124 mW.cm^{-2} .

En France, P. Brault [Brault, 2004] est le pionnier de la méthode de pulvérisation par plasma des électrodes pour les PEMFC et les DMFC. Il a ainsi pu en 2006 diminuer la charge en platine à $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour des piles à hydrogène en conservant les mêmes performances qu'un assemblage chimique commercial avec $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$ de platine [Caillard*, 2006]. On verra plus loin que des charges en platine bien inférieures ont été obtenues dans le cadre de cette étude. Les nombreuses études de recherche menées dans ce domaine, en grande partie à travers le travail de thèse d'Amaël Caillard, ont aboutit aux conclusions suivantes concernant la pulvérisation :

- ❖ la quantité et l'épaisseur de platine déposé sont très précises bien que très faibles,
- ❖ la taille des particules, très petites, accroît la surface active, l'activité catalytique et la proportion de platine actif,
- ❖ la GDL ou la membrane peuvent être utilisées comme substrat,
- ❖ la mise en œuvre du procédé est simple et peu coûteuse comparativement aux autres méthodes de dépôt.

Conclusion

La réalisation des micropiles en couches minces passe par l'exploitation des procédés de polymérisation plasma et pulvérisation cathodique présentés dans ce chapitre. Ces techniques de dépôts plasma sont industrialisables. Pour notre part, ce potentiel a pu être exploité dans le cadre du projet PCP (Piles à Combustible par Procédés Plasma) initié en 2006, dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, et dont l'objectif final est la pré-industrialisation des procédés plasma d'élaboration de cœurs de piles basses températures. En amont de la phase de pré-industrialisation doit être démontrée la faisabilité de confection des électrodes et membrane à l'échelle pilote. Les tests de faisabilité préliminaires font l'objet de la partie suivante.

Confection des membranes et des électrodes à l'échelle pilote

I. Développement de la membrane électrolyte par polymérisation plasma en réacteur pilote PEPS

Ce chapitre contient une description du dispositif expérimental utilisé pour la confection des membranes polymère plasma à l'échelle pilote. Avant d'en arriver à une configuration définitive, le dispositif a évolué en passant par différents stades de développement. Certains aménagements et apports, entièrement menés au laboratoire, ont progressivement contribué, dans un souci d'optimisation, à un meilleur fonctionnement du procédé. Une étude paramétrique conduisant à l'établissement de corrélations entre les paramètres du procédé de synthèse des membranes, leur structure et leurs propriétés, a pu être conduite. Les résultats de cette étude sont également présentés dans ce chapitre.

I.1. Réacteur pilote de polymérisation plasma

I.1.1. Enceinte et système de vide

Le réacteur de dépôt nommé PEPS est de type couplage capacitif (Figure 20). Fabriqué par la société MHS Equipment, il est constitué de deux parties distinctes dont la contenance totale représente environ 75 litres. Le bâti central cylindrique en acier inoxydable de 400 mm de diamètre et de 600 mm de hauteur est séparé d'une chambre d'introduction permettant le chargement/déchargement des échantillons par une vanne tiroir. Une canne de transfert de longueur maximale 600 mm permet l'introduction des échantillons à traiter. Les deux électrodes planes et parallèles sont disposées verticalement et distantes de 6 cm. L'électrode radiofréquence (RF) est un disque de diamètre 150 mm. L'anode, au potentiel flottant, a la forme d'un carré de 150 mm de côté et dispose d'un moteur à rotation continue (vitesse fixée à 6 tours/min) alimenté par un potentiomètre (FI 3030A-FI 3030D, réglé 30V / 3A). La rotation assure l'homogénéité du dépôt à la surface du substrat. Une alimentation en tension (MIDEC alimentation stabilisée Type SK 500-1,3) peut éventuellement (non utilisée pour nos travaux) polariser le porte-substrat.

Les quantités de gaz à pomper étant relativement importantes, le groupe de pompage utilisé est assez puissant. Il est constitué de deux pompes primaires à palettes D.V.P Technology DC.8D (débit $8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et DC.16D (débit $16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). La pompe de plus bas débit (DC.8D) est couplée à une pompe turbomoléculaire à paliers magnétiques Alcatel ATH 400. Celle-ci permet d'atteindre un vide résiduel de $5 \cdot 10^{-7}$ mbar dans l'enceinte préalablement au démarrage d'un protocole de dépôt. La pompe primaire de plus haut débit assure le maintien sous basse pression de l'enceinte pendant le dépôt. En cours de polymérisation plasma, les vapeurs de précurseurs ne participant pas à la formation de la membrane, sont emprisonnées dans un piège à azote liquide ($T \sim 77\text{K}$) pour éviter toute pollution de la pompe

qui pourrait conduire à sa détérioration. La pression à l'intérieur du réacteur est mesurée à l'aide de deux jauges :

- une jauge capacitive Baratron MKS (626A – gamme 0-10 mbar) associée à un contrôleur MKS 651C qui régule la valve papillon (type 253B) pendant la durée du procédé de dépôt à une pression de travail donnée ;
- une jauge cathode froide/Pirani Alcatel ACC 1009 avec une gamme de pression plus large mais moins précise : $1000 - 10^{-9}$ mbar ; essentiellement utilisée pour le contrôle (Alcatel ACM 1000) de la remise à pression atmosphérique et la mesure du vide secondaire. Après la polymérisation plasma, le réacteur est soumis à une procédure de pompage et de purge à l'argon pendant 10 minutes avant d'être ouvert à la pression atmosphérique.

I.1.2. Système d'alimentation électrique

La source d'énergie est un générateur radiofréquence (Dressler CESAR 136) de 13,56 MHz conçu pour pouvoir délivrer une puissance de 0 à 600 W de manière continue ou pulsée. En mode continu, la puissance désirée est appliquée en permanence. En mode de pulsation interne, la puissance appliquée suit un signal rectangulaire, défini par sa fréquence et son rapport cyclique. La fréquence utilisée peut être choisie de 1 Hz à 30 kHz et le rapport cyclique peut varier de 0,01 à 0,99. Pour éviter qu'une grande partie de l'énergie RF ne soit réfléchiée, une boîte d'accord d'impédance (VM 1000A – Advanced Energy®) (Figure 20) est placée entre le générateur et le réacteur. Des moteurs d'asservissement règlent automatiquement les valeurs des deux condensateurs C_1 et C_2 sous vide sur les gammes de capacités comprises entre 5 et 500 pF. Avant les mesures en plasma pulsé, les capacités sont réglées en plasma continu afin d'assurer l'adaptation de l'impédance pour différentes conditions plasma. L'originalité dans le contrôle des paramètres électriques vient de l'utilisation de la sonde Z'scan. Ce dispositif (Figure 21), développé par Advanced Energy®, permet de collecter, un peu comme un oscilloscope, la tension, le courant et la phase en un point localisé sur la ligne électrique entre le générateur et le plasma. Petit (6 cm x 4 cm x 4) et léger (110 g), le système est conçu pour épauler les ingénieurs dans la détection rapide de problèmes liés à un procédé industriel de dépôt par plasma (fuites, instabilité des flux de précurseurs, etc..).

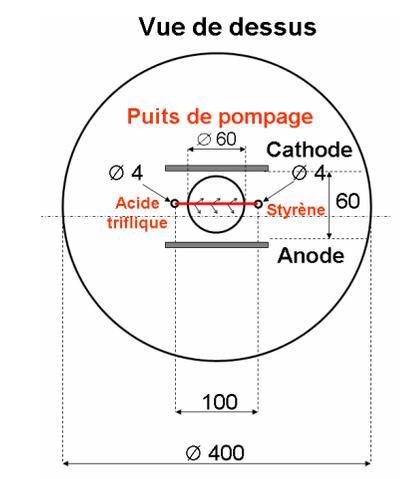
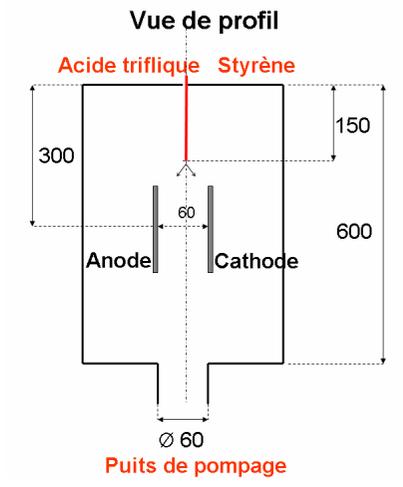
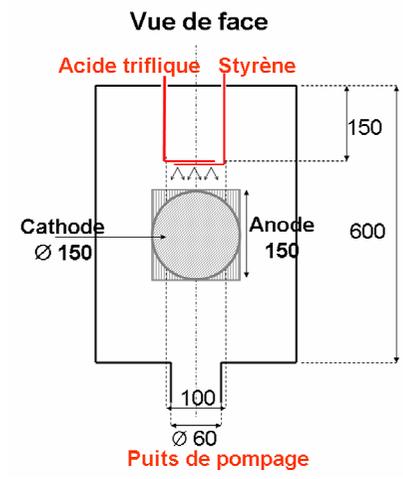
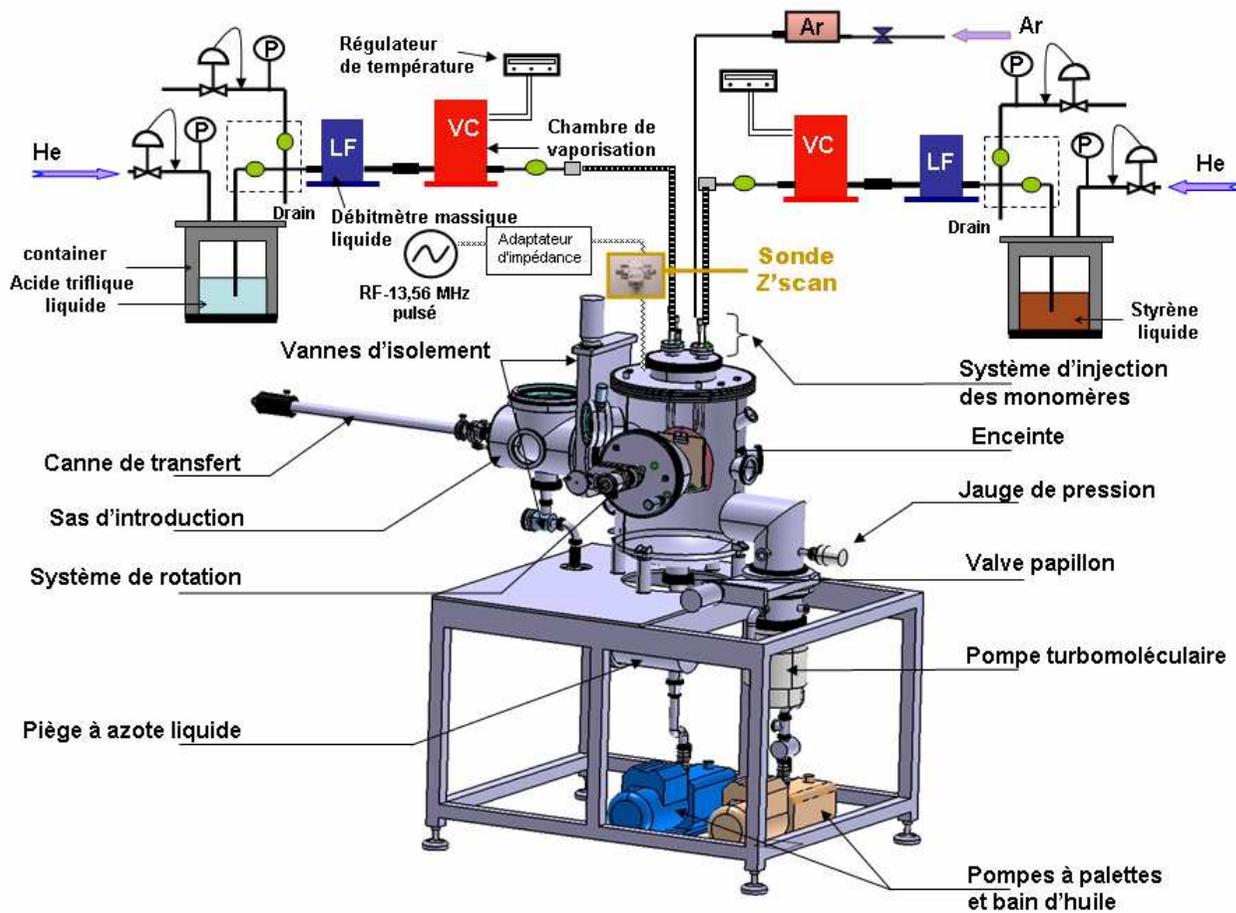


Figure 20 : A gauche, schéma du dispositif expérimental PEPS. A droite, 3 vues de l'enceinte sous trois angles différents (les côtes sont en mm) et photo d'un plasma d'azote à travers l'un des hublots du réacteur.

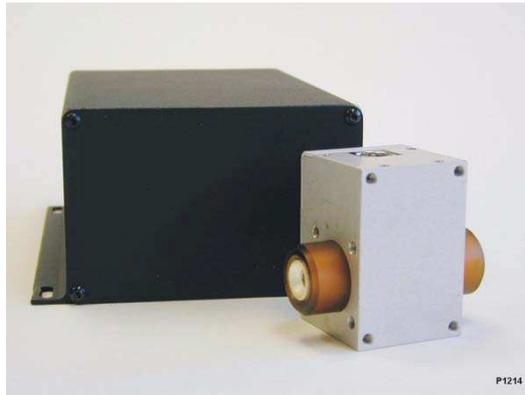
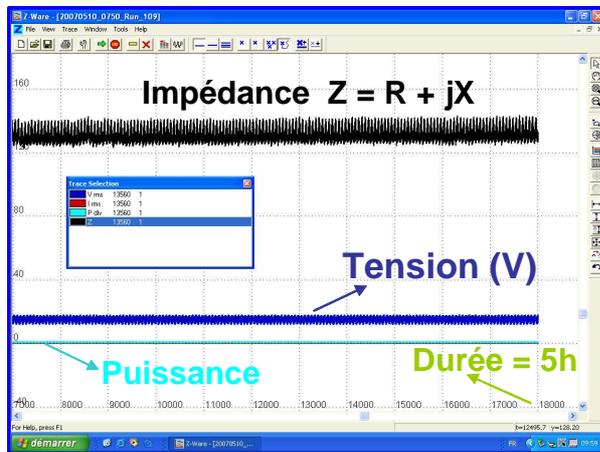
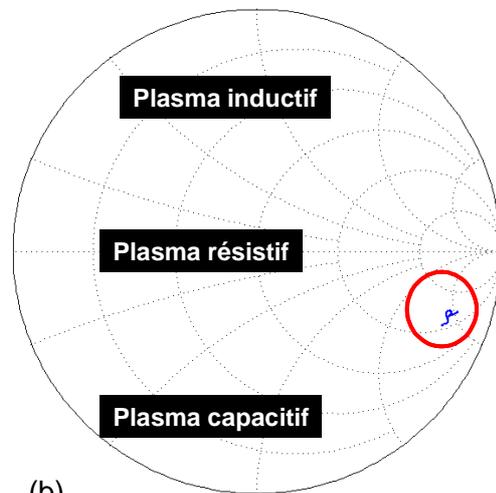


Figure 21 : Le dispositif Z'scan constitué du boîtier électronique en noir et de la sonde en gris.

Sur notre montage expérimental, la sonde est disposée à la sortie de la boîte d'accord en amont du réacteur, permettant ainsi la mesure de l'impédance du plasma, caractéristique fondamentale du réacteur. La cadence d'acquisition du Z'scan est invariable, fixée à une mesure toutes les 500 ms. Grâce à un boîtier électronique, les données recueillies sont numérisées, traitées et émises vers un logiciel associé Z'ware. Celui-ci propose un tracé des valeurs électriques en fonction du temps, et la visualisation à travers le diagramme de Smith de l'accord d'impédance et la déduction de la nature capacitive, résistive ou inductive du plasma (Figure 22).



(a)



(b)

Figure 22 : (a) Exemple d'acquisition sur un dépôt plasma longue durée. (b) Diagramme de Smith typique d'un plasma de polymérisation (caractère capacitif) pour la synthèse de nos membranes.

A notre niveau, cet outil non intrusif, nous permet surtout, pour des temps de dépôt assez longs (quelques heures), de pouvoir contrôler la reproductibilité et la stabilité du plasma.

I.1.3. Système d'injection et distribution des précurseurs

Le module d'injection employé pour les précurseurs est celui proposé par la société Horiba®. Il associe deux dispositifs : le débitmètre massique liquide LF en bleu (styrène : LF-F20MA, débit maximal de $0,5 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ /acide triflique : LF-F30MA, débit maximal de $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$) et la chambre de vaporisation VC en rouge (styrène/acide triflique : VC-1310) que l'on retrouve de part et d'autre du réacteur (Figure 20). En amont du dispositif, l'hélium sous pression (2 bars suffisent) est introduit dans le pot en acier contenant le styrène ou l'acide triflique à l'état liquide. L'hélium pousse à travers la canalisation le précurseur pur jusqu'au débitmètre liquide LF. Piloté à distance, le LF injecte, selon le débit imposé, le monomère jusqu'à la chambre de vaporisation VC (chauffée à 40°C pour éviter la condensation des précurseurs et la polymérisation du styrène) dans laquelle le précurseur passe de l'état liquide à l'état gazeux (par combinaison de la détente grâce au mouvement mécanique d'une valve piézoélectrique et du chauffage in situ) avant d'être introduit sous forme de vapeurs dans le réacteur.

Les containers de styrène et acide triflique sont remplis sous atmosphère neutre en boîte à gant. Après une campagne de dépôts (une dizaine environ), une purge de l'ensemble styrène [LF + VC] à l'argon puis à l'acétone est effectuée pendant une durée de une heure pour éliminer le styrène résiduel et empêcher sa polymérisation dans le système et les canalisations.

Cette technologie, contrairement au système de bullage employé pour véhiculer des précurseurs jusqu'au réacteur plasma, est avantageuse à plusieurs égards :

- On s'affranchit du gaz porteur et de son influence sur les mécanismes réactionnels dans le plasma.
- On a une très bonne stabilité de la pression partielle réelle des précurseurs pour un débit donné.
- On peut estimer plus facilement la consommation de styrène et d'acide triflique.

Compte tenu de la forte dépendance des propriétés des membranes plasma aux paramètres externes du réacteur (puissance, débit,...), cet équipement est d'autant plus performant qu'il permet, via le contrôleur de pression, de quantifier avec exactitude (précision de l'ordre de 5%) la pression partielle des précurseurs dans notre enceinte. Aussi, dans la perspective d'un transfert industriel du procédé vers le prototype à Dreux, ce système d'injection est tout à fait adapté.

En ce qui concerne la distribution des précurseurs dans le plasma ; il est apparu que la distribution par les anneaux (Figure 23(a)) n'était pas adaptée : mauvaise longueur des anneaux et nombre de trous insuffisant conduisant à des inhomogénéités d'épaisseur des membranes déposées.

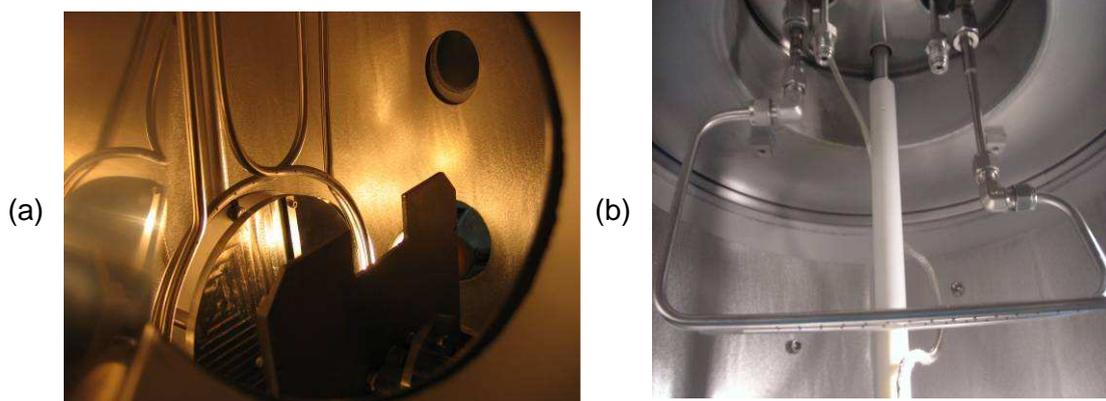


Figure 23 : Systèmes de distribution de précurseurs. (a) 1^{ère} configuration : Anneaux concentriques de diffusion autour de l'électrode RF. (b) 2^{ème} configuration : Tubes inox pour une distribution optimale des précurseurs.

Nous avons remplacé les anneaux par deux tubes inox (\varnothing interne = 4 mm). D'une longueur totale de 30 cm et fermés à leurs extrémités, les tubes inox ont été percés de trous (\varnothing = 1 mm) répartis à intervalles réguliers de 1 cm sur une distance de 10 cm. Ensuite, ils ont été installés horizontalement et accolés selon l'axe de pompage du réacteur (Figure 23(b)). La décharge plasma est activée par un faible débit de 10 sccm d'argon (Air liquide, pureté > 99,999%). Le débit d'argon est contrôlé par un débitmètre gaz (Horiba® SEC-E40).

I.1.4. Les précurseurs : le styrène et l'acide triflique

Le choix des précurseurs n'est pas anodin. Il est certes guidé par la structure chimique finale que l'on souhaite obtenir mais il doit aussi remplir certaines conditions en termes de propriétés physico-chimiques (tension de vapeur des précurseurs, point d'ébullition,...), de coût, ...etc.

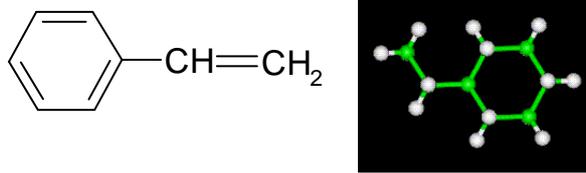
Depuis 2002, au laboratoire, la sélection des précurseurs s'est portée sur l'acide triflique (acide trifluorométhanesulfonique) et le styrène conduisant à la préparation de polymères plasma de type polystyrène sulfoné. L'expérience acquise par l'équipe ainsi que les résultats encourageants obtenus avec le réacteur « maison » sur la période 2002-2006 nous ont incité à poursuivre sur cette voie. Nous avons donc approfondi l'étude d'élaboration et de caractérisation avec les mêmes précurseurs dans un contexte de développement pré-industriel grâce à l'utilisation du réacteur pilote PEPS. Celui-ci offre une plus grande surface de dépôt et un plus grand nombre de degrés de liberté sur la modulation des paramètres externes du procédé.

I.1.4.1. Styrène

Le styrène constitue le précurseur carboné de la membrane plasma. Sa fonction première est de former l'élément de charpente de la matrice polymère carbonée. Les cycles aromatiques du styrène jouent le rôle de groupements espaceurs de chaînes pour favoriser le transport protonique à travers le réseau tridimensionnel constituant le polymère plasma.

Le styrène est, à température et pression ambiantes, un liquide incolore, visqueux à l'odeur très désagréable. Le Tableau 5 ci-dessous en résume ses principales caractéristiques physiques :

Tableau 5 : Propriétés et structures de la molécule de styrène.

Formule moléculaire	C ₈ H ₈
Masse molaire	104,1 g.mol ⁻¹
Point d'ébullition	145°C
Densité à 20°C	0,906
Densité de vapeur (air = 1)	3,6
Tension de vapeur à 20°C	0,667 kPa
	

Il est peu soluble dans l'eau mais reste miscible à de nombreux solvants comme l'acétone et l'éthanol. C'est un composé réactif qui se polymérise assez facilement par action de la lumière en conditions ambiantes. En chimie organique, il est principalement utilisé au cours de réactions de type substitution ou addition radicalaire [Passaglia, 2007]. Il peut subir des polymérisations de type radicalaire, tout comme des polymérisations anioniques ou cationiques initiés par des catalyseurs.

Le styrène qu'on utilise est fourni à l'état liquide par Sigma Aldrich® avec une pureté supérieure à 99%. Avant d'être injecté, il est confiné à l'abri de la lumière dans un container en acier inoxydable sous pression d'hélium dans lequel on ajoute systématiquement 15 ppm de 4-tertbutylcatechol sous forme de granulés pour le stabiliser et réduire son oxydation à l'oxygène. Enfin, en sortie de la chambre de vaporisation, un cordon chauffant à 40°C entoure la canalisation d'accès au réacteur, pour limiter la polymérisation du styrène. Cette

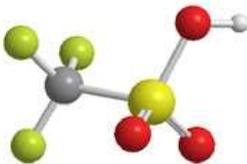
dernière pourrait en effet entraîner le ralentissement voire le blocage du flux pendant le procédé de dépôt.

I.1.4.2. Acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique)

Le choix de l'acide triflique est essentiellement justifié par l'apport des fonctions sulfoniques -SO₃H nécessaires pour garantir la conduction protonique de la membrane. La contribution des atomes de fluor a son importance pour ses propriétés de résistance à la chaleur et à la corrosion. Le fluor peut également, par le caractère hydrophobe qu'il confère à la membrane, participer à l'évacuation de l'eau produite lors du fonctionnement en pile.

Tableau 6 : Propriétés et structures de la molécule d'acide triflique.

Formule moléculaire	CF ₃ SO ₃ H
Masse molaire	150,1 g.mol ⁻¹
Point d'ébullition	162°C
Densité à 20°C	1,70
Densité de vapeur (air = 1)	5,2
Tension de vapeur à 55°C	1 kPa

	
---	--

L'acide triflique est un type d'acide sulfonique appartenant à la catégorie des superacides généralement définis comme plus de mille fois plus puissants que l'acide sulfurique pur [Simonato, 2005].

C'est un liquide incolore, extrêmement stable chimiquement (il ne s'oxyde pas) et thermiquement. Le Tableau 6 présente quelques-unes de ses propriétés. Il est miscible en toutes proportions avec l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques. Très corrosif, il exige quelques précautions pour son conditionnement (inox ou verre) et sa manipulation (gants et lunettes de rigueur). Egalement très hygroscopique, il ne s'enflamme pas, mais libère au contact de l'air humide, par adsorption, de la fumée accompagnée de chaleur. Dénaturé, il se stabilise en formant un monohydrate liquide de couleur jaune orangé [Simonato, 2005].

Dans la synthèse organique, l'acide triflique est reconnu pour son potentiel comme catalyseur acide. De nombreuses études ont mis en évidence ses avantages dans le domaine des polymérisations cationiques. Il est par exemple particulièrement efficace dans la polymérisation du styrène [Cardona, 1978] ; une des raisons de son utilisation.

Au laboratoire, l'acide nous est approvisionné par la société Sigma Aldrich®. Il est contenu dans des ampoules (quantité 30 mL) en verre sous vide et enveloppées dans des sachets opaques. Il est sous forme liquide avec une pureté supérieure à 99%. Pour éviter de l'altérer, sa manipulation est réalisée sous flux d'azote sec dans une boîte à gants après un balayage préalable de 24h. L'acide est transvasé dans un container étanche avant d'être connecté au réseau de distribution du réacteur. De la même manière que le styrène, son tube d'alimentation est chauffé à 40°C pour assurer un débit gazeux (sans condensation) jusqu'à la sortie des barrettes de distribution au sein du plasma.

I.2. Préparation des premières membranes et choix des conditions opératoires pertinentes

L'intégration de la membrane polymère plasma dans le cœur de pile passe dans un premier temps par le dépôt de la membrane sur une électrode constituée du support E-Tek® commercial recouvert d'une couche de catalyseur déposée par pulvérisation plasma au GREMI. La Figure 24 montre la morphologie en surface (à deux grossissements différents) de l'électrode platinée devant supporter la membrane plasma.

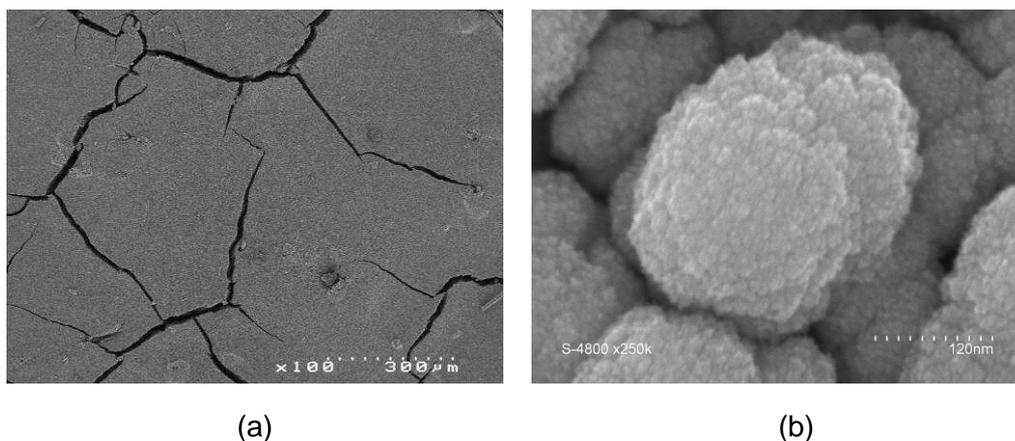


Figure 24 : Support E-Tek® platiné en surface (a) Grandissement $\times 100$, (b) Grandissement $\times 250000$.

On remarque que la morphologie externe de la surface (vue de dessus) révèle des fractures reliées entre elles et formant ainsi un réseau, conséquence du traitement de séchage à la fin du processus de fabrication de la GDL. Il est en outre fort probable que l'instabilité et la flexibilité des fibres de carbone, situées au-dessous, soient à l'origine de leur apparition

(voire même de leur amplification lors de la manipulation du support par l'expérimentateur). On note également que ces fissures présentent des largeurs en surface allant de quelques microns à 100 μm environ pour les plus larges. Une estimation de la profondeur des fissures est impossible compte tenu de la porosité d'un tel support.

Il s'agit pour la membrane plasma d'être exempte de défauts et de correctement recouvrir le support E-Tek[®] c'est-à-dire de répondre aux différentes exigences que sont : une adhérence parfaite sur l'E-Tek[®] platiné, un remplissage de la porosité et des fractures de ce support, une nature physico-chimique lui conférant des propriétés mécaniques compatibles avec le support afin d'éviter le décollement de la membrane.

A partir de ces considérations et pour pouvoir répondre favorablement à ces exigences, nous avons dans un premier temps opté pour des décharges pulsées, puis nous avons finalement utilisé des plasmas continus. Les deux types de décharges appréhendées et les propriétés des matériaux obtenus sont présentés ci-après.

I.2.1. Etude du plasma pulsé

I.2.1.1. Intérêts du plasma pulsé

Introduit par Tiller [Tiller, 1971] en 1971, Yasuda [Yasuda, 1977] en 1977 et Vinzant [Vinzant, 1978] en 1978, les avantages de l'utilisation de la RF pulsée par rapport aux décharges continues ont été discutés à travers plusieurs études ([Van Os, 1999], [Mackie, 1997], [Voronin, 2007], [Hynes, 1996]).

En plasma pulsé, la puissance électrique est fournie au plasma de manière cyclique. Le plasma est donc constitué de deux phases : la décharge de durée T_{on} , pendant laquelle il est allumé et la post-décharge, de durée T_{off} , pendant laquelle il est éteint. On définit l'évolution de la puissance à partir de la fréquence de pulse F (très inférieure à la fréquence d'excitation 13,56 MHz) et de son rapport cyclique $\text{DC} = T_{\text{on}} / (T_{\text{on}} + T_{\text{off}})$. A partir de là, on peut définir une puissance moyenne $P_{\text{moy}} = P_{\text{crête}} \times \text{DC}$.

Les électrons, les ions, les espèces chargées et le rayonnement d'un plasma sont autant d'acteurs de la formation du dépôt et de la modification de sa composition (Figure 25). Pendant la période T_{off} , les espèces actives produites réagissent sur les sites actifs pour former, par propagation de chaînes, (il peut parfois s'agir d'une propagation de type radicalaire) le polymère. Cette phase est obligatoirement plus longue que la période T_{on} puisque les espèces actives peuvent avoir des durées de vie de plusieurs dizaines de ms. Typiquement, les fréquences employées sont comprises entre 1 et 500 Hz tandis que le DC est compris entre 0,2 et 0,001. La différence de comportement cinétique des espèces en plasma pulsé, est à l'origine de nombreux avantages. En effet, en réduisant la durée de

décharge, les molécules injectées sont plus faiblement dissociées et l'activation ou la détérioration du film sont limitées. Les groupements fonctionnels des précurseurs sont ainsi relativement préservés dans la structure des matériaux élaborés, et ce d'autant plus que le rapport cyclique DC est faible.

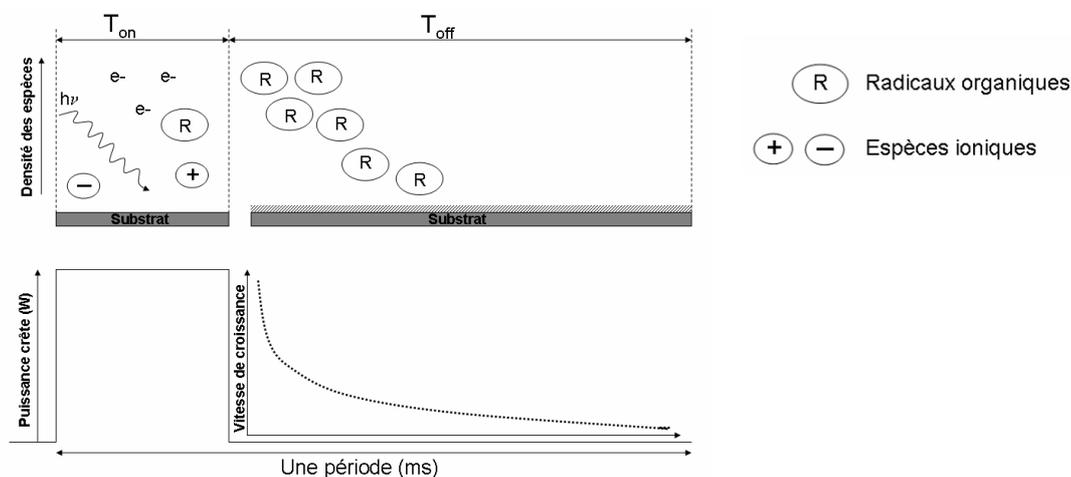


Figure 25 : Schémas des espèces présentes pendant la décharge et la post-décharge d'un plasma pulsé adapté de [Bousquet, 2005].

C'est précisément dans un souci d'obtention de membranes de structure proche de celles des précurseurs que nous avons été amené à privilégier, dans un premier temps, la méthode des plasmas pulsés pour la synthèse des membranes de type polystyrène sulfoné [Ennajdaoui, 2008].

I.2.1.2. Caractéristiques des membranes préparées - Problèmes des fractures

Il ne s'agit pas ici de fournir une étude complète en terme de caractérisations physico-chimiques sur les membranes déposées en plasma pulsé. Il s'agit plutôt de démontrer la difficulté de remplir les fractures du support platiné avec un plasma pulsé dans la configuration électrique actuelle de PEPS. Sur la base des indications relevées dans la littérature, nous avons défini les conditions opératoires les plus propices à la synthèse de membranes performantes. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Conditions opératoires du procédé de polymérisation en plasma pulsé.

Fréquence du pulse	100-1000 Hz
Duty cycle	0,1
T _{on}	0,1-1 ms
T _{off}	0,9-10 ms
Puissance crête	100-300 W
Distance inter-électrodes	6 cm
Pression partielle Styrène	0,023 mbar
Pression partielle Acide triflique	0,003-0,1 mbar
Pression partielle Argon	0,1 mbar
Pression de travail	0,25 mbar
Durée des dépôts	30 min-5 h

L'apport du plasma pulsé est intéressant au niveau microstructural. On a pu en effet remarquer, que la structure des membranes déposées était riche en groupements sulfoniques $-SO_3H$. Les vitesses de croissance sont supérieures à $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Toutefois, la présence de fractures systématiquement observée dans les conditions de plasma pulsé est un problème rédhibitoire. En effet ces fractures anéantissent l'imperméabilité des membranes vis-à-vis du combustible, hypothéquant les chances de bon fonctionnement de la pile. En témoigne la Figure 26 montrant les membranes fissurées supportées par l'E-Tek[®]. L'observation des photos permet de distinguer 2 catégories de fissures :

- les fissures les plus larges aux bords arrondis sont inhérentes à la présence de fractures dans le support E-Tek[®] avant le dépôt. Le dépôt n'est pas assez épais pour combler les fractures de E-Tek[®].
- les fissures les plus étroites apparaissent après le dépôt. Ce réseau de fissures se développe à partir des fractures les plus larges non fermées. Les arêtes et les flancs de ces fissures sont nets et il n'y a pas d'apparition de nucléation sur les parois. Ce réseau de fissures est d'autant plus important que les conditions de dépôt sont dures (forte puissance, faible débit des précurseurs) conduisant à un matériau très réticulé (à caractère vitreux) et soumis à des contraintes en tension importantes.

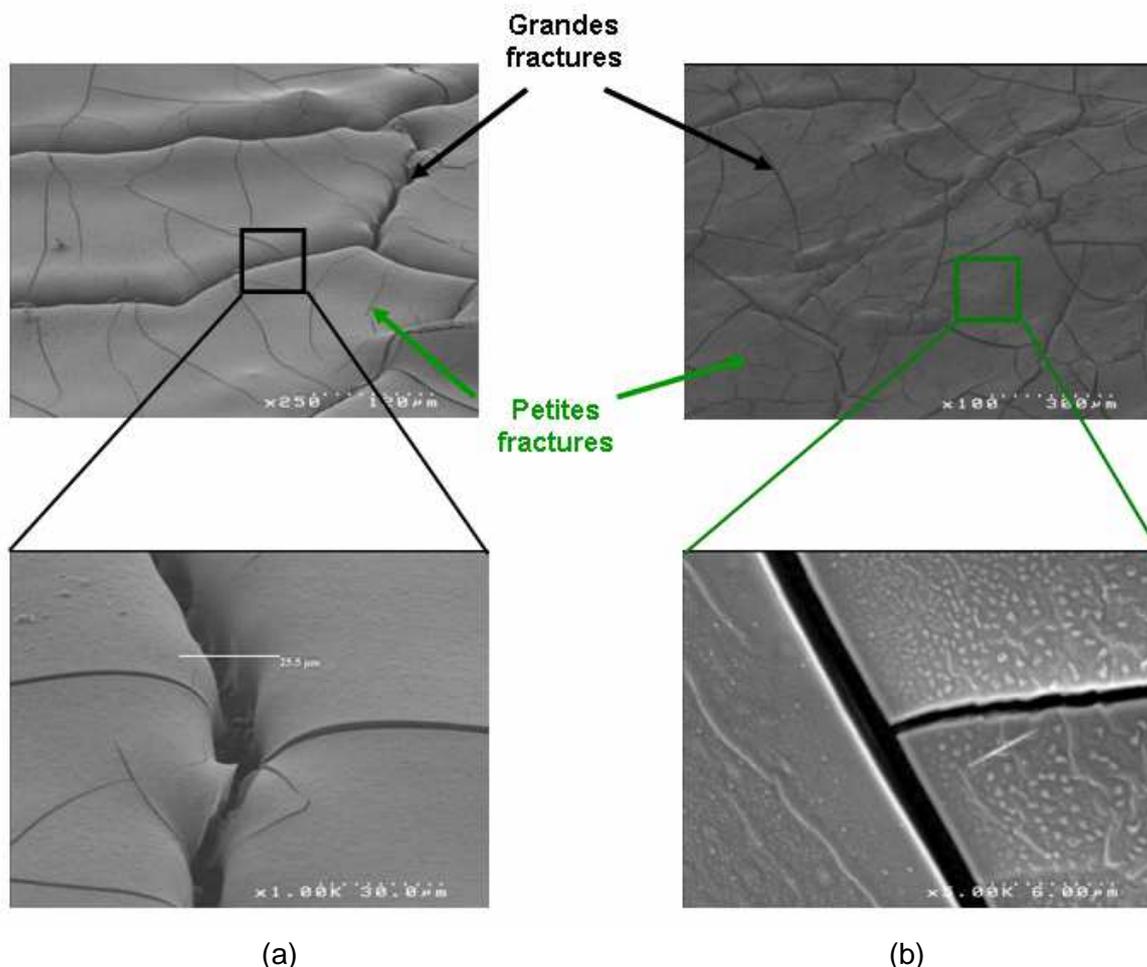


Figure 26 : En haut, photos MEB révélant la présence de petites et grandes fractures membranaires sur 2 couches différentes. En bas à gauche (a) l'agrandissement d'une grande fracture (carré noir) et sur la partie droite (b) l'agrandissement d'une petite (carré vert).

Pour remédier au problème du premier type de fissures, il faudrait opter pour des dépôts de plus de 10 heures, ce qui est incompatible avec une éventuelle industrialisation (consommation excessive de temps et de précurseurs).

Pour les fissures du deuxième type, il faut chercher à réduire les contraintes en tension du dépôt par élaboration d'un matériau à caractère plus élastomère, autrement dit plus souple. Ceci passe par une diminution de l'énergie fournie par unité de masse du précurseur, permettant une fragmentation plus faible, et vraisemblablement une réactivité des espèces produites moindre conduisant à une mobilité de surface plus importante. En effet, bien que les puissances pulsées utilisées correspondent à des puissances moyennes modérées (10 – 30 W), une forte fragmentation se produit pendant le T_{on} . Pendant ce créneau, certes très court (quelques ms), mais de forte puissance (puissance de crête 100 - 300 W), la dissociation et l'activation des monomères par des électrons très énergétiques peut être très importante. En outre, il semble que la durée de vie des espèces activées dépasse la durée de la post-décharge T_{off} . Les espèces activées contribuent à la croissance d'une membrane rigide de faible cohésion, très réactive et très adhérente (chimisorption) à la surface de l'E-

Tek[®], ce qui limite l'efficacité de sa pénétration et son pouvoir de diffusion dans les fractures de l'E-Tek[®]. Etant donné qu'il est de surcroît inenvisageable de travailler à des puissances de crêtes plus faibles (instabilité de la décharge), il semble préférable de finalement recourir à des décharges continues (de puissances inférieures ou égales aux puissances moyennes utilisées en mode pulsé).

I.3. Etude du plasma continu

Les clichés suivants (Figure 27) montrent la surface d'une membrane déposée sur E-Tek[®] en plasma continu.

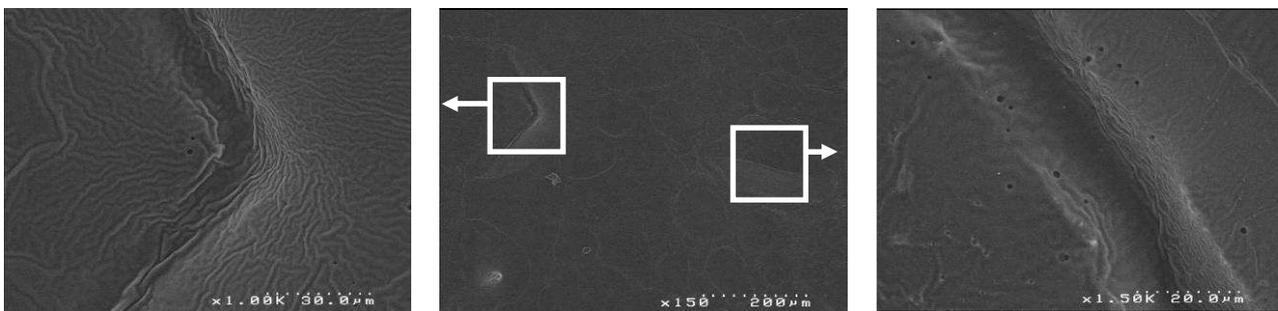


Figure 27 : Micrographie d'une membrane sur une grande surface. Agrandissement focalisé sur des fractures complètement colmatées.

Le dépôt de la membrane pénètre dans les fractures de l'E-Tek[®] et les remplit. La surface est plane et on note l'apparition de « vaguelettes » caractéristiques de contraintes en compression. La modulation de nos paramètres de dépôt sur toute la gamme opératoire envisagée, s'est révélée être profitable à la production de films sans fissures. Pour la suite, c'est logiquement dans cette fenêtre expérimentale que se déroulera l'étude. Sera présenté l'intérêt de la sonde Z'scan dans la caractérisation électrique du plasma de polymérisation et dans le cadre particulier du démarrage d'un dépôt de membrane plasma. Puis seront décrits les effets de la variation des paramètres du procédé sur la microstructure et les propriétés de transport des membranes plasma. L'impact de l'immersion dans l'eau des membranes plasma sur leurs propriétés physico-chimiques sera également traité. Parfois, les résultats seront comparés aux performances du Nafion[®] 117. La détermination des propriétés physico-chimiques et de transport des membranes plasma a été réalisée grâce à l'utilisation de différentes techniques expérimentales disponibles au laboratoire :

- la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la structure chimique des membranes plasma ;

- la microscopie électronique à balayage (MEB) pour estimer la morphologie et l'épaisseur des membranes déposées ;
- l'EDX couplée à la microscopie MEB pour l'analyse semi-quantitative élémentaire des membranes plasma sur silicium ;
- l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour évaluer le comportement de la dégradation thermique des membranes ;
- la perméabilité au méthanol a été caractérisée dans une cellule de diffusion Hittorf couplée à l'IRTF ;
- la conductivité protonique a été mesurée grâce à une cellule de mercure couplée à la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les membranes plasma ont été déposées sur du tissu carboné E-Tek[®] platiné et des échantillons de silicium. Ces derniers sont successivement rincés à l'acétone, éthanol avant d'être séchés par un flux d'azote. Les films plasma sur silicium ont servi à la caractérisation microstructurale (IRTF), tandis que ceux supportés par l'E-Tek[®] ont été utilisés pour les mesures de diffusion au méthanol et de conductivité protonique. Les analyses thermiques par ATG, ont été effectuées sur de la poudre obtenue par grattage des films déposés sur silicium.

I.3.1. Conditions opératoires de synthèse des membranes

Le paramètre de Yasuda $W/(F.M)$ tel qu'il est défini n'est pas applicable à l'utilisation de deux monomères en polymérisation plasma. En effet, au dénominateur, le flux et la masse molaire ne peuvent être attribués qu'à un seul précurseur (le styrène ou bien l'acide triflique). Nous avons donc introduit un nouveau paramètre apparent pour rendre compte du caractère énergétique de la polymérisation plasma. Il est exprimé par le paramètre X , défini par :

$$X = W/(\%F) \quad (25)$$

où W est la puissance délivrée (W) et $\%F$ est le pourcentage d'ouverture des débitmètres liquide des deux monomères (%) (100% d'ouverture équivaut à un débit de 0,5 g.min⁻¹ de styrène et à un débit de 0,3 g.min⁻¹ pour l'acide triflique). X s'exprime en W.%⁻¹. La validité de ce paramètre implique une égalité des pourcentages d'ouverture des débitmètres liquides du styrène et de l'acide triflique (une équivalence entre les pourcentages d'ouverture et les pressions partielles des précurseurs est donnée en Annexe A.1).

Pour tous les dépôts de membrane, la pression de travail pendant le procédé est maintenue constante à 0,25 mbar. Dans un premier temps, la puissance a été modulée de 2 à 20 W et le pourcentage d'ouverture pour chacun des débitmètres liquides est fixé à 10% : X varie donc de 0,2 à 2 $W.\%^{-1}$. Dans un deuxième temps, à la valeur $X = 0,5 W.\%^{-1}$, trois membranes ont été synthétisées par multiplications simultanées de la puissance et du pourcentage d'ouverture des débitmètres liquides par le même facteur 2, 3 ou 4. Ce choix est justifié par les exigences industrielles en terme de productivité. Ces conditions devraient en effet permettre d'accroître au maximum la vitesse de croissance des membranes sans pour autant nuire à leurs propriétés physico-chimiques. Les conditions plasma pour la préparation des membranes sont réunies dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions opératoires pour la synthèse des membranes plasma.

Mode continu									
W (puissance en Watt)	2	5	10	15	20	7	10	15	20
% F (pourcentage d'ouverture des débitmètres liquides en %)	10	10	20	30	40	10	10	10	10
Paramètre X ($W.\%^{-1}$)	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0
Pression de travail	0,25 mbar								
Distance inter-électrodes	6 cm								
Débit argon	10 sccm								
Durée des dépôts	2 – 4 h								

I.3.2. Apport de la sonde Z'scan

Les moyens généralement employés pour l'analyse du plasma sont les sondes électrostatiques (ou Langmuir) placées à l'intérieur du réacteur et/ou la spectroscopie optique d'émission avec la fibre optique plaquée sur un hublot en quartz à l'extérieur. Pourtant, au bout de quelques minutes, du fait du recouvrement des hublots et de la sonde au cours de la polymérisation plasma, ces techniques deviennent inexploitable. La sonde Z'scan, capteur électrique situé après la boîte d'accord, permet de contourner ce problème.

I.3.2.1. Caractéristiques du plasma de polymérisation

L'un des objectifs de cette partie est de donner un aperçu de la nature électrique du plasma de polymérisation du réacteur PEPS et de mesurer l'impact de la variation du paramètre X

sur les valeurs électriques déterminées par la sonde Z'scan placée après la boîte d'accord. On précise que tous les plasmas de polymérisation sont accordés, autrement dit, toute la puissance transmise par le générateur est délivrée au plasma (la puissance réfléchie est donc nulle).

L'impédance \bar{Z} , caractéristique fondamentale du plasma est un nombre complexe dont l'expression générale est donnée par :

$$\bar{Z} = R + jQ = Ze^{j\theta} \quad (26)$$

Avec :

R : résistance du plasma, partie réelle de l'impédance ($R = (V / I) \cos \theta$)

Q : réactance du plasma, partie imaginaire de l'impédance ($Q = (V / I) \sin \theta$)

θ : déphasage entre la tension efficace V et l'intensité efficace I

Z : module de \bar{Z}

Le module Z est déterminé par la relation :

$$Z = \sqrt{R^2 + Q^2} = V / I \quad (27)$$

On définit également l'impédance normalisée ou relative par le rapport mathématique Z/Z_0 avec Z_0 impédance de sortie nominale de 50 Ω pour laquelle le générateur est calibré.

La Figure 28 représente l'intensité et la tension efficaces données par le Z'scan en fonction de X pour différents couples de valeurs (%F; W).

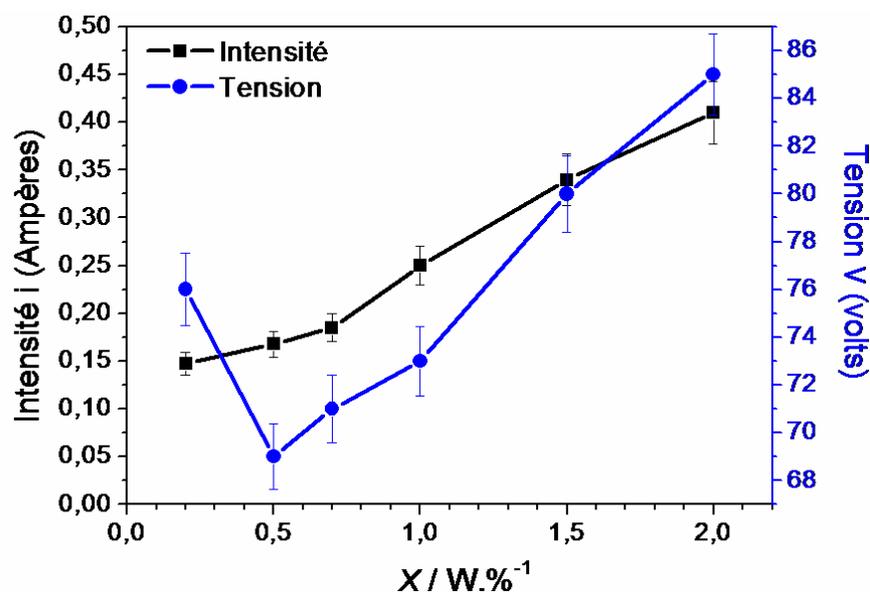


Figure 28 : Tension et intensité mesurées par la sonde Z'scan en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F; W).

On observe que la tension varie dans un domaine assez restreint entre 69 et 85 volts. Par contre, les valeurs en intensité sont plus dispersées avec un facteur 3 d'écart entre $X = 0,2 \text{ W.\%}^{-1}$ ($i = 0,150 \text{ A}$) et $X = 2,0 \text{ W.\%}^{-1}$ ($i = 0,410 \text{ A}$). Dans les deux cas, la tension V et l'intensité I augmentent linéairement avec la puissance délivrée par le générateur au plasma, ce qui n'est étrangement pas le cas pour la tension à $X = 0,2 \text{ W.\%}^{-1}$. En ce point, la tension est entachée d'une plus grande imprécision compte tenu de la faible puissance injectée (2 W).

La Figure 29 montre la variation de l'impédance relative Z/Z_0 et de l'angle de déphasage θ en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F; W).

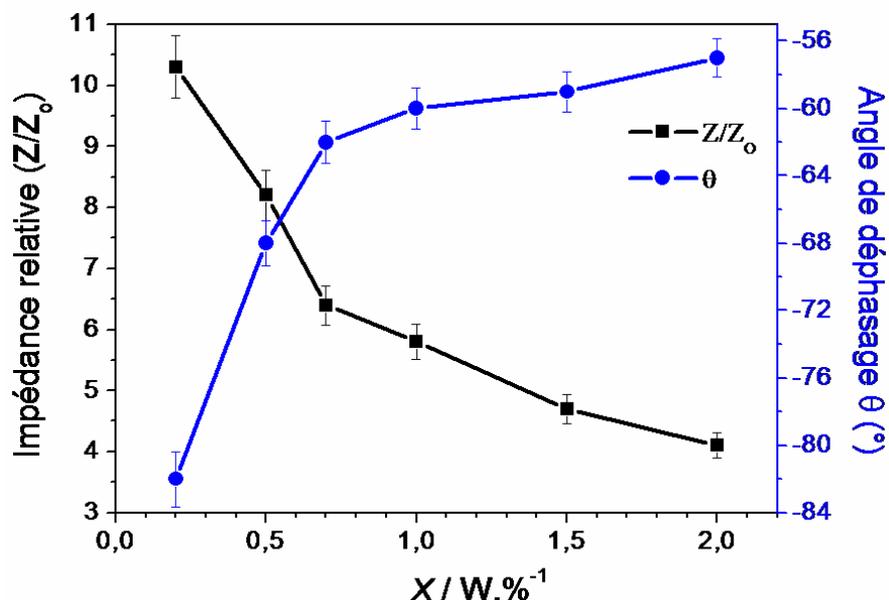


Figure 29 : Impédance relative et angle de déphasage mesurés par la sonde Z'scan en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F; W).

Le déphase négatif compris entre -82 et -58° indique que le plasma de polymérisation est dans tous les cas de nature capacitive. Il perd graduellement ce caractère avec l'augmentation en puissance injectée. L'impédance relative Z/Z_0 met en avant des impédances plasma Z jusqu'à 10,5 fois plus élevées ($Z = 525 \Omega$ à $X = 0,2 \text{ W.\%}^{-1}$) que l'impédance nominale Z_0 ; elle diminue de plus de moitié ($Z/Z_0 = 4$) à $X = 2,0 \text{ W.\%}^{-1}$.

Mis à part à $X = 0,2 \text{ W.\%}^{-1}$, on constate que l'impédance Z présente une résistance R (déduite de la relation $R = (V/I) \cos\theta$) qui diminue nettement de 157 à 110 Ω avec la puissance appliquée. En plus d'être moins capacitif, le plasma est aussi moins résistif à plus forte puissance. A $X = 0,2 \text{ W.\%}^{-1}$, comparativement aux autres puissances, le plasma est étrangement deux fois moins résistif ($R = 71 \Omega$) mais jusqu'à trois fois plus capacitif ($Q = -507$). Cette observation qui rejoint celle mentionnée précédemment pour ce point, rend

compte de la limite inférieure atteinte en puissance (2 W) pour déclencher l'amorce d'un plasma. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle, nous n'avons pu allumer de plasma pulsé avec des puissances crête injectées inférieures ou égales à 30 W (accord en puissance non trouvé) ; solution envisagée au départ pour s'affranchir de la formation de fractures de la membrane plasma.

La Figure 30 donne les variations sous formes d'histogrammes de l'impédance relative Z/Z_0 et du déphasage (valeur absolue) θ à $X = 0,5 \text{ W}\cdot\%^{-1}$ pour différentes valeurs du facteur multiplicatif en puissance W et en flux %.

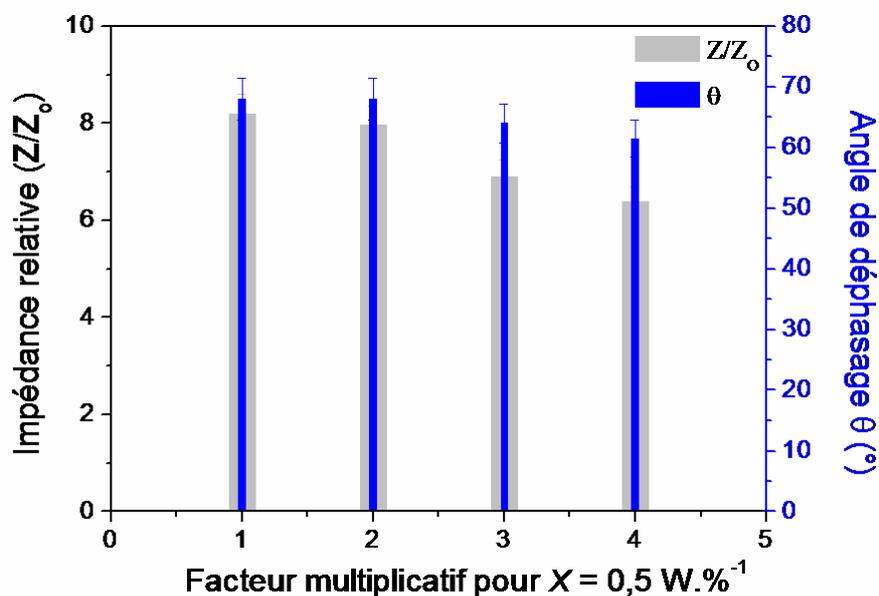


Figure 30 : Impédance relative et angle de déphasage mesurés par la sonde Z'scan en fonction du facteur multiplicatif pour $X = 0,5 \text{ W}\cdot\%^{-1}$.

On observe que la multiplication simultanée du flux et de la puissance n'induit qu'une faible variation de la nature du plasma. Quel que soit le facteur multiplicatif, les plasmas de polymérisation sont similaires. Quand on passe d'un facteur multiplicatif de 1 à 4, le déphasage θ passe de 69 à seulement 64° tandis que l'impédance relative diminue légèrement de 8 à 6,5. Ce résultat intéressant montre que les caractéristiques électriques du plasma sont très peu modifiées par la multiplication simultanée des flux de précurseurs et de puissance et par conséquent, confirme, pour le même cas de figure, la constance du rapport $W/(F.M)$ (paramètre de Yasuda) qui qualifie le caractère énergétique du plasma.

I.3.2.2. Contrôle de l'impédance par le Z'scan

Bien souvent, l'expérimentateur contrôle la stabilité d'une expérience de dépôt sur la base de valeurs recueillies par des capteurs de puissance, pression, température, débits,...etc. Si les données fournies par ces appareils sont stables du début à la fin d'un procédé plasma alors l'expérimentateur extrapole en admettant que le plasma a été stable pendant tout ce temps. Or, en réalité, cette supposition n'est pas toujours vraie.

En effet, une surveillance continue du procédé de mise en route par le contrôleur de pression ou bien visuelle est délicate, et ne permet pas l'optimisation de la durée de chaque séquence régissant la procédure de dépôt. Prenons le cas de l'injection du styrène. Son introduction dans le réacteur induit d'une part une variation imperceptible du pourcentage d'ouverture de la vanne papillon et, d'autre part, un changement d'état (couleur) du plasma, difficilement appréciable par l'œil. Les sondes, électriquement très sensibles, peuvent constituer une solution technique de choix lorsque les outils traditionnels ne rendent pas compte de ce qui se passe réellement dans le plasma.

Dans notre configuration, positionnée en sortie de boîte d'accord, la sonde relève la tension, l'intensité et leur déphasage mutuel. A partir de ces trois valeurs, sont déterminés tous les autres paramètres électriques tels que la puissance délivrée ou l'impédance. Le contrôle en temps réel de la procédure de dépôt plasma par la mesure de l'impédance du plasma est très performant. En effet, chaque séquence de la procédure (comme l'injection de précurseurs) qui conduit à une variation d'un paramètre plasma (comme la pression totale ou le débit des monomères), se traduit par une variation notable de l'impédance du plasma. Ainsi, le Z'scan est un outil judicieux pour minorer le temps des séquences lors d'une procédure de dépôt et s'assurer du bon déroulement de celle-ci.

La Figure 31 montre l'évolution de l'impédance du plasma en fonction du temps pour deux séquences plasma A et B.

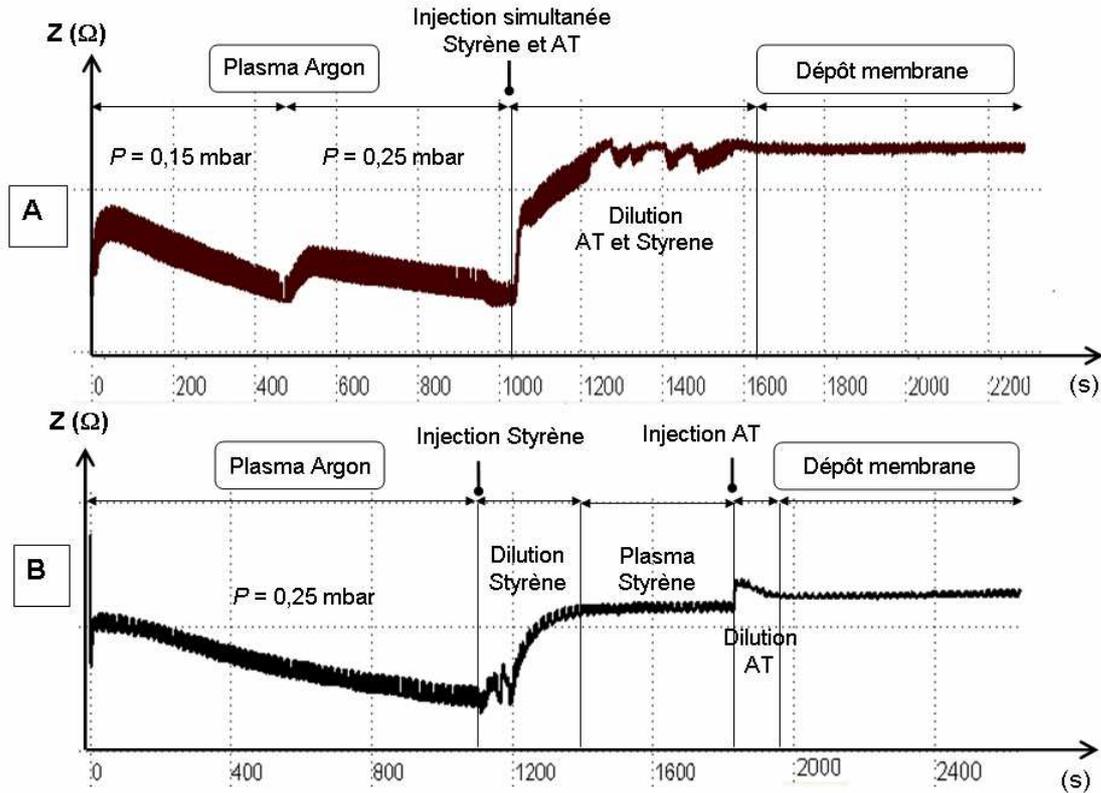


Figure 31: Mesure de l'impédance du plasma (Z) pour deux séquences plasma différentes au démarrage du dépôt d'une membrane (AT : Acide triflique, P : pression totale). Séquence A : injection simultanée des 2 précurseurs. Séquence B : injection différée.

Pour les deux séquences, l'acquisition de l'impédance du plasma est enclenchée ($t = 0$) au démarrage du plasma d'argon (1^{ère} étape de la procédure). Les études préliminaires avaient montré que la tendance à la baisse de l'impédance sur les 1000 premières secondes correspondait au nettoyage des parois du réacteur (décapage du film des dépôts précédents). Dans la séquence A, les deux précurseurs sont injectés simultanément à $t = 1000$ s, une fois que les parois sont considérées comme propres. Dans la séquence B, celle-là même utilisée pour la préparation de nos membranes, le styrène est le premier injecté à $t = 1100$ s et ensuite l'acide triflique à $t = 1850$ s. Pour la séquence A, les variations de l'impédance montrent que le temps pour stabiliser la dilution des deux monomères au sein du plasma d'argon est d'environ 600 s après l'injection. Pour la séquence B, le temps pour équilibrer la dilution du styrène est d'environ 300 s après son injection ; tandis que seulement 150 s sont nécessaires à la dilution de l'acide triflique, beaucoup plus fluide. Une fois l'impédance du plasma stabilisée, le dépôt de la membrane peut réellement commencer. Le contrôle par la sonde Z'scan est surtout bénéfique dans le cas de la séquence de type B (protocole retenu dans notre étude) où l'on peut discerner les deux injections et anticiper (avec le gain de temps que cela entraîne) l'injection de l'acide triflique dès lors que le plasma de styrène est stabilisé.

I.3.3. Etude paramétrique des propriétés des membranes

I.3.3.1. Propriétés structurales des membranes

- **Morphologie des membranes sur E-Tek®**

Pour observer la morphologie des membranes et des interfaces membrane/Pt/E-Tek®, nous avons respectivement employé les microscopes à balayage Hitachi® S-4500 et S-4800. La Figure 32 présente une micrographie typique de la section d'une membrane plasma polystyrène sulfoné.

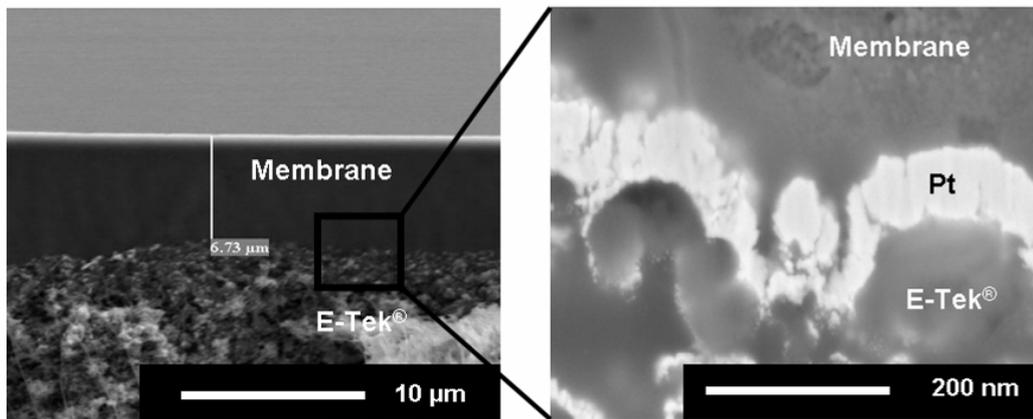


Figure 32 : Photo MEB en coupe d'une membrane plasma déposée à $X = 0,5 \text{ W.\%}^{-1}$ ($W=5W$, $\%F=10\%$) sur tissu E-Tek® ; à droite agrandissement de l'interface membrane/Pt/E-Tek® (échantillon préparé par ablation ionique).

L'observation des dépôts obtenus révèle pour des valeurs de X comprises entre 0,2 et 1,5 des membranes denses, lisses, sans défauts et parfaitement adhérentes sur le support carboné. L'agrandissement de l'interface permet de bien voir la diffusion de la membrane à travers le support de carbone platiné. Cette observation présage d'un point triple de qualité entre le combustible, le platine et la membrane, nécessaire à l'obtention de bonnes performances en piles.

Après immersion dans l'eau MilliQ® pendant deux heures, il a été observé par MEB une diminution de l'épaisseur des membranes. Selon les conditions opératoires du procédé de dépôt, cette diminution représente entre 10 et 20% de l'épaisseur totale. Cette observation peut s'expliquer par la condensation de molécules d'acide triflique (encore présentes dans le réacteur) à la surface de la membrane, instantanément après l'arrêt du procédé de dépôt [Mahdjoub, 2005]. Cette fine couche superficielle de condensation est éliminée après l'immersion dans l'eau.

- **Vitesse de croissance**

L'épaisseur des membranes a été évaluée par mesure directe (erreur de 10% environ) des coupes par microscopie électronique à balayage (S-4500 Hitachi®). Selon la durée de dépôt

et la valeur des paramètres plasma, les films polymères déposés présentent des épaisseurs dans la gamme 5 – 30 μm ce qui semble suffisant pour combler les fractures de E-Tek®. La Figure 33 donne les cinétiques de croissance des membranes plasma en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F ; W).

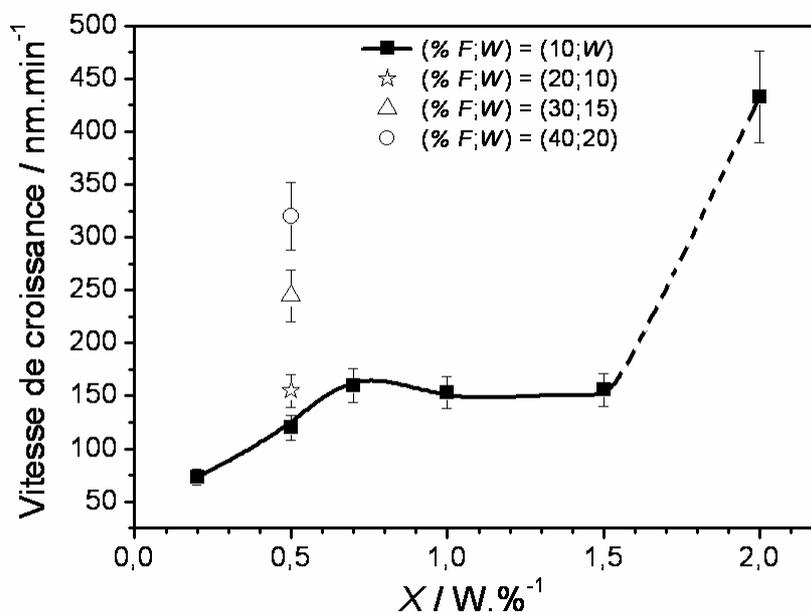


Figure 33 : Vitesse de croissance en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F; W).

Pour un %F constant égal à 10 et une valeur de W variable (■), la vitesse de dépôt R augmente avec le paramètre X dans la gamme $0,2 - 0,7 \text{ W.}\%^{-1}$ et reste quasiment constante pour des valeurs plus élevées de X . Il n'est pas pertinent de prendre en compte le cas particulier de R à $2,0 \text{ W.}\%^{-1}$ en raison de la formation de poudre dans ces conditions plasma. L'évolution bimodale de R en fonction de X a été décrite par Yasuda comme le principe de compétition entre l'ablation et la polymérisation (CAP) : les plasmas peu énergétiques (relatifs aux valeurs de X inférieures à $0,7 \text{ W.}\%^{-1}$) se réfèrent à la région déficitaire en énergie dans laquelle une augmentation de la puissance induit une augmentation du nombre de fragments des monomères et par voie de conséquence, un accroissement de R ; alors que les plasmas très énergétiques (relatifs aux valeurs de X supérieures à $0,7 \text{ W.}\%^{-1}$) correspondent à une région déficitaire en monomères dans laquelle une élévation de la puissance ne permet pas l'activation de fragments supplémentaires pouvant concourir à la croissance, de sorte que, dans ce cas là, R reste constant.

R est optimal ($155 \text{ nm.}\text{min}^{-1}$) à la frontière entre les deux régions ($X = 0,7 \text{ W.}\%^{-1}$). A $0,5 \text{ W.}\%^{-1}$, en multipliant W et %F par un facteur identique 2, 3 ou 4, R augmente respectivement de 120 à 160, 240 ou 320 $\text{nm.}\text{min}^{-1}$, sous l'effet d'une plus grande quantité de monomères dissociés qui contribuent à la croissance de la membrane. L'apport en vitesse de dépôt

d'une plus forte puissance associée à un plus grand débit de précurseurs est donc très avantageux.

I.3.3.2. Caractérisations physico-chimiques des dépôts

▪ Analyse infrarouge et taux de sulfonation TS

Le spectromètre à transformée de Fourier utilisé est un Nicolet Impact 400D calé en mode transmission. Chaque spectre enregistré est la moyenne de 64 balayages à une résolution de 4 cm^{-1} dans la zone $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. La Figure 34 et le Tableau 9 montrent respectivement un exemple de spectre IRTF d'une membrane plasma de type polystyrène sulfoné et les bandes d'absorption correspondantes. Les bandes d'absorption mises en évidence sur l'ensemble des spectres sont révélatrices de la présence de deux types de groupements chimiques :

- des groupements carbonés aliphatiques (K, P, Q, R) et aromatiques (C, D, E, L, M, N, S, T) issus de la fragmentation du styrène et constituant le réseau de la matrice polymère en partie formée de cycles benzéniques,
- et des groupements fluorés $-\text{CF}_x$ (I, J) et sulfonés $-\text{SO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (région entre 900 et 1300 cm^{-1} , A, B, F, G et H) issus de la fragmentation de l'acide triflique.

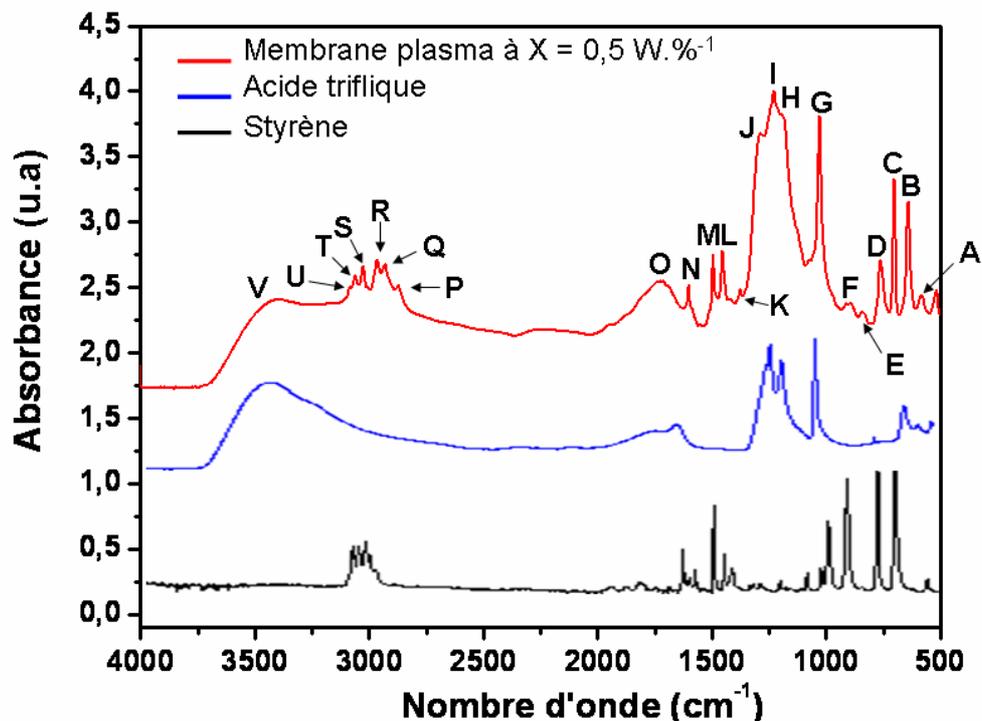


Figure 34 : En rouge, spectre infrarouge d'une membrane plasma synthétisée à $X = 0,5\text{ W.}\%^{-1}$ ($\%F = 10\%$). En bleu et en noir, les spectres respectifs du styrène et de l'acide triflique.

Tableau 9 : Attributions des pics d'une membrane plasma de type polystyrène sulfoné.

Bandes	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration - [Références]
A	625	Déformation -SO ₃ H [0]
B	640	Déformation O-S-O [7,8]
C	700	Déformation C-H hors du plan du cycle benzénique [1, 2, 3]
D	759	Déformation C-H hors du plan du cycle benzénique [1, 2, 3]
E	835	Déformation C-H hors du plan du cycle benzénique disubstitué [2]
F	907	Elongation S-O [4]
G	1030	Elongation (SO ₃ ⁻) et/ou déformation C-H dans le plan du cycle benzénique [3, 5, 6]
H	1180	Elongation symétrique de S=O dans -SO ₃ H [3, 5, 9]
I	1230	Elongation asymétrique de CF ₂ [8]
J	1270	Vibrations C-F [8]
K	1375	Déformation C-H du méthyle [1, 2]
L	1450	Déformation du cycle benzénique [1, 2, 3]
M	1492	Elongation C-C du cycle benzénique [1]
N	1600	Elongation de C=C du cycle benzénique [1, 2, 3]
O	1750	Elongation de C=O [10]
P	2870	Elongation symétrique du CH ₂ aliphatique [1, 2]
Q	2930	Elongation asymétrique du CH ₂ aliphatique [1, 2, 3]
R	2960	Elongation CH ₃ (uniquement pour les polymères plasma) [1]
S	3025	Elongation CH aromatique (symétrique et asymétrique) [1, 2, 3]
T	3060	Elongation CH aromatique (symétrique et asymétrique) [1, 2, 3]
U	3080	Elongation CH aromatique (symétrique et asymétrique) [1, 2, 3]
V	3450	Elongation symétrique et asymétrique O-H [11]

Les spectres infrarouges des membranes plasma préparées sous différentes conditions présentent le même ensemble de bandes, mais en proportion différentes. La présence de la bande R à 2960 cm⁻¹, typique des films plasma polystyrène, révèle que les membranes plasma élaborées sont très réticulées [Retzko, 2001]. Le rapport des aires des bandes d'absorption S (3025 cm⁻¹) et Q (2930 cm⁻¹) peut être utilisé pour évaluer l'aromaticité des membranes déposées [Chen, 1998]. Pour notre part, parmi l'ensemble des bandes mises en évidence, nous nous sommes principalement intéressés à la bande G à 1030 cm⁻¹ intégrant la contribution des fonctions acide sulfonique -SO₃⁻ et à la bande C à 700 cm⁻¹ caractéristique des fonctions -CH dans les cycles benzéniques. A partir de ces bandes, nous avons calculé le rapport TS que nous estimons représentatif du taux (ou degré) de sulfonation des membranes :

$$TS (\%) = 100 \times A_{1030} / [A_{1030} + A_{700}] \quad (28)$$

où A₁₀₃₀ est l'aire du pic G à 1030 cm⁻¹ et A₇₀₀ celle du pic C à 700 cm⁻¹.

Ce paramètre est un indicateur intéressant dans la mesure où il est représentatif de la concentration en groupements acide sulfonique -SO₃H. En d'autres termes, il reflète la

richesse des membranes en sites conducteurs protoniques. Ce TS (erreur de 5%) a été déterminé pour chacune des membranes plasma après la synthèse ou après une post-immersion dans l'eau. La Figure 35 représente l'évolution du taux de sulfonation des membranes avant immersion dans l'eau en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F;W).

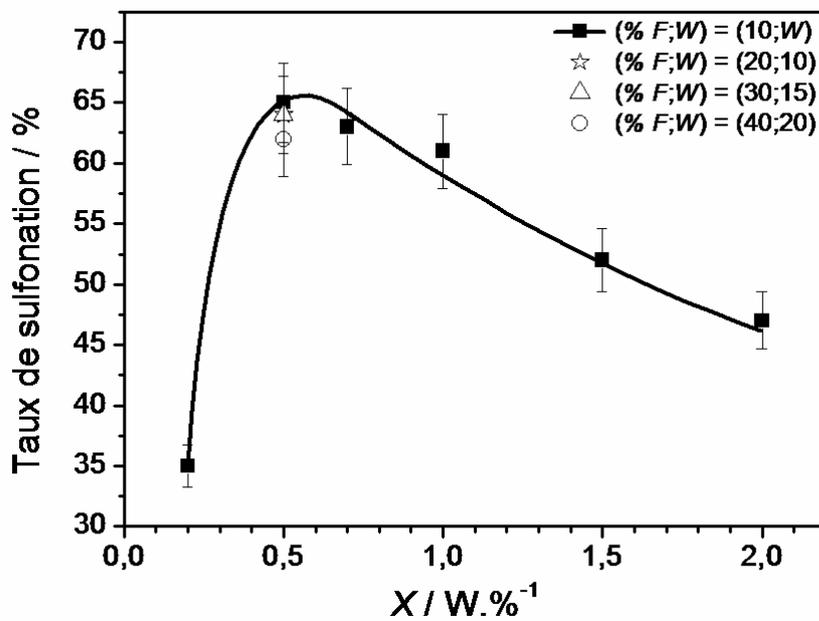


Figure 35 : Taux de sulfonation TS en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F;W).

Deux régions peuvent être distinguées. Pour des valeurs de X au-dessous de $0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ (%F = 10%), TS augmente de 35 à 65% avec X. Au-delà de $0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ (optimum), TS diminue de 65 à 52%. Cela peut être expliqué par l'accroissement, dans la région déficitaire en énergie, du nombre de fragments $-\text{SO}_3\text{H}$ incorporés dans les membranes et par la décomposition des fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ en fragments plus petits dans la région déficitaire en monomères. En outre, TS ne diminue que légèrement (de 65 à 62%) par la multiplication de W et de %F à $0,5 \text{ W.}\%^{-1}$. Cette faible variation, comprise dans l'erreur de mesure (5%), prouve ici que la structure chimique des membranes est directement liée au taux de fragmentation donné par le paramètre X. En effet, dans le cas où l'on triple W par exemple, la densité d'électrons énergétiques est approximativement triplée. Si dans le même temps, on triple %F, le temps de résidence des monomères est réduit de deux tiers. De cette manière, la probabilité pour le monomère de subir une collision avec un électron reste inchangée. Ainsi, bien que la vitesse de dépôt ait triplé, la nature chimique de la membrane reste similaire. Ce raisonnement reste évidemment identique quel que soit le facteur multiplicatif de W et %F.

L'élimination de la fine couche sulfonée à la surface de la membrane, après immersion dans l'eau (précédemment observée par MEB), est confirmée par une diminution de 50% des valeurs du TS sous l'effet d'une immersion similaire.

▪ Composition atomique par EDX

L'examen de nos membranes par EDX s'est focalisé sur les concentrations atomiques des éléments constitutifs des précurseurs employés à savoir : le carbone (présent dans l'acide triflique et le styrène), le fluor (acide triflique), le soufre (acide triflique) et enfin l'oxygène (acide triflique). Par contre, l'hydrogène ne peut être dosé car les photons émis par celui-ci sont absorbés par la fenêtre qui protège le détecteur. La Figure 36 donne les résultats concernant les membranes synthétisées pour différentes valeurs de X (sous forme d'histogrammes) et les trois membranes synthétisées à $X = 0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ pour lesquelles la puissance et le flux des précurseurs ont été multipliés par le même facteur 2, 3 ou 4 (sous forme de points symbolisés).

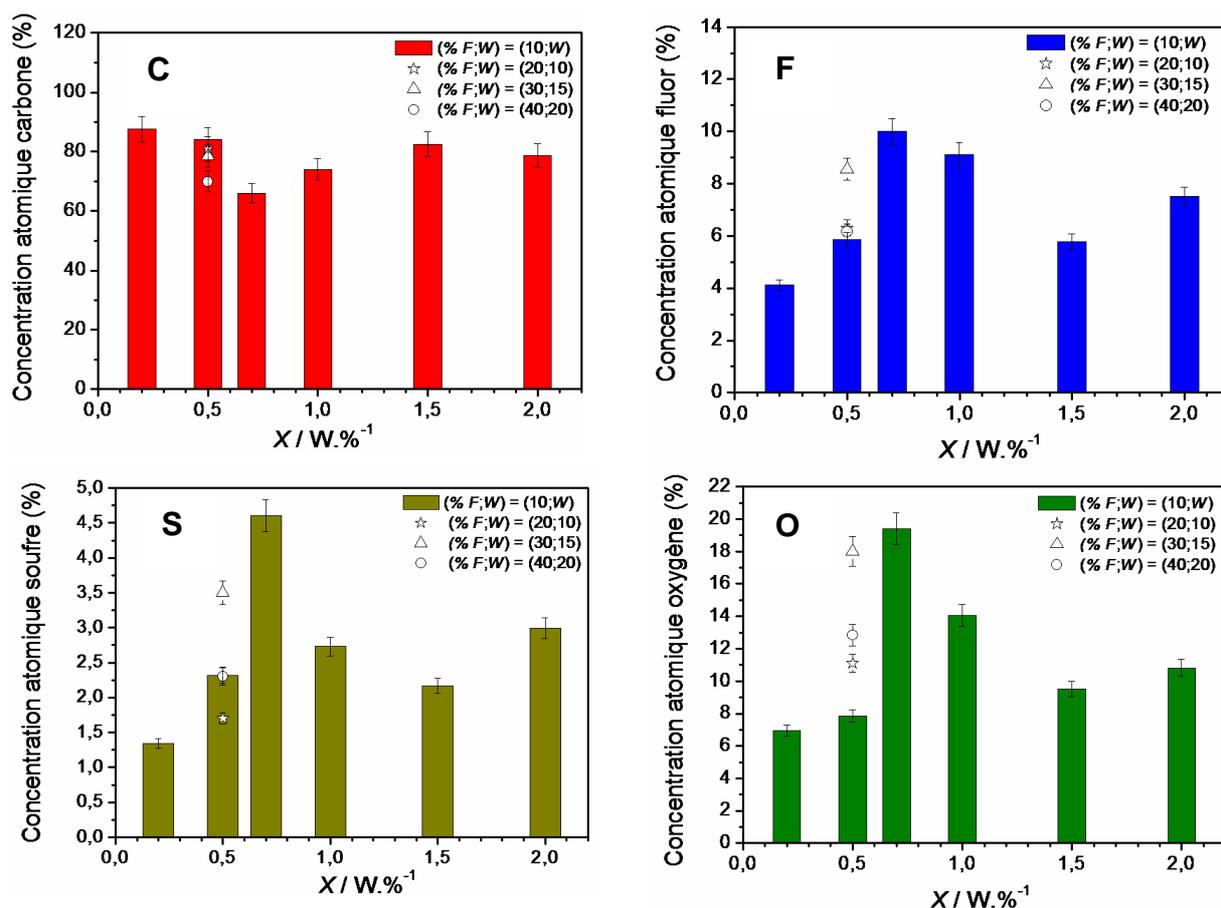


Figure 36 : Composition atomique des membranes plasma en carbone C, fluor F, soufre S et oxygène O en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs (%F;W).

On note que la membrane synthétisée à $X = 0,7 \text{ W.}\%^{-1}$ possède les plus fortes teneurs en soufre (4,5%), fluor (10%) et oxygène (19,5%) mais elle détient aussi la plus faible

concentration en carbone (69 %) ; ces résultats semblent en bon accord avec un *TS* voisin de 63 %. A l'opposé, le dépôt à $X = 0,2 \text{ W.}\%^{-1}$, dispose des plus faibles valeurs en soufre (1,3%), oxygène (7%) et fluor (4%) qui expliquent en partie le *TS* le plus bas (35%). A $X = 0,5 \text{ W.}\%^{-1}$, le film (dont le *TS* est le plus élevé = 65%) est peu oxygéné (7,8%) ; en outre, il manifeste des taux moyens en fluor (5,8%) et en soufre (2,3%) inférieurs aux taux affichés par la membrane confectionnée à $X = 1,0 \text{ W.}\%^{-1}$. Enfin, les dépôts obtenus à $X = 1,5 \text{ W.}\%^{-1}$ et $X = 2,0 \text{ W.}\%^{-1}$ sont légèrement moins carbonés par rapport à ceux élaborés à $X = 0,2 \text{ W.}\%^{-1}$ et $X = 0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ mais contiennent des proportions un peu plus élevées en soufre (respectivement 2,3 et 3%), fluor (respectivement 5,9 et 7,5%) et surtout oxygène (respectivement 10 et 11%).

Il est inapproprié de relier les valeurs du *TS* aux seules concentrations atomiques d'autant que l'analyse apportée par l'EDX n'est que semi-quantitative. Le *TS* basé sur l'expression par IRTF des liaisons $-\text{SO}_3\text{H}$ caractérise la concentration des membranes en groupements acide sulfonique $-\text{SO}_3\text{H}$. C'est pourquoi, une forte (ou faible) proportion atomique en soufre et en oxygène des membranes peut pressentir (relativement vrai dans la zone déficitaire en énergie où la probabilité d'avoir des liaisons $-\text{SO}_3\text{H}$ est la plus élevée) mais ne peut justifier à elle seule d'un fort (ou faible) *TS*. Cela est vérifié pour les trois membranes réalisées à $X = 0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ pour différents couples de valeurs ($\%F$; W). Elles présentent pratiquement le même *TS* à plus ou moins 5% (erreur sur la mesure) mais ont des concentrations atomiques en soufre et oxygène complètement différentes. Prenons en exemple le cas de la membrane dont la valeur du couple ($\%F$; W) est (30 ; 15). Malgré des teneurs en soufre (3,5%) et oxygène (18%) respectivement 1,5 et 2,2 fois plus élevées que la membrane élaborée aux conditions nominales (avec respectivement 2,3 et 7,8%), leur *TS* est identique à 64%.

Hormis le carbone, l'évolution de chaque élément en fonction de la puissance est rigoureusement similaire à celui décrit pour l'évolution de la vitesse de croissance. Ainsi, cette évolution atomique est susceptible d'être reliée aux comportements des précurseurs dans les deux zones définies précédemment (régions déficitaire et excédentaire en énergie). Il est intéressant de noter que la membrane élaborée dans les conditions de synthèse à $X = 0,7 \text{ W.}\%^{-1}$ a une concentration en soufre de 4,5 %, largement supérieure à celle du Nafion® 117 (1% en moyenne mesurée dans les mêmes conditions par EDX). Si l'on suppose que la totalité du soufre est présent sous la forme de fonctions sulfoniques, ce résultat corrobore les résultats issus de la caractérisation par XPS du même type de membrane plasma polystyrène sulfoné réalisée dans le réacteur maison de l'équipe à l'IEM. Cette étude avait en effet estimé à 5% la teneur globale en groupements acides sulfoniques des membranes plasma.

I.3.3.3. Stabilité thermique des membranes

Les recherches actuelles sur les piles à combustible tendent à obtenir des systèmes, et donc en particulier des membranes, qui puissent fonctionner à des températures supérieures à 100°C. Cet objectif vise à accélérer la cinétique des réactions électrochimiques, le rendement et donc la puissance disponible.

La dégradation thermique des membranes polystyrène sulfoné non post-immérgées dans l'eau (environ 10 à 20 mg de poudre sont nécessaires) a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous air jusqu'à 1000°C. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé l'analyseur thermogravimétrique Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments series) calibré sur une rampe en température de 10°C.min⁻¹. Pour mieux comprendre les mécanismes associés à la perte de masse des membranes plasma, nous avons approfondi l'étude par la mesure ex-situ du *TS* en plusieurs points de température ciblés sur 90, 145, 220, 300, 400 et 515°C. Après retour immédiat à la température ambiante, les résidus poudreux sont analysés par IRTF en mode ATR (Attenuated Total Reflection).

La Figure 37 montre les courbes thermogravimétriques pour des membranes synthétisées à différentes valeurs de X : 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 2,0 W.%⁻¹ ($\%F = 10\%$), et sur la plage de températures 25 - 1000°C. A gauche, l'axe des ordonnées représente la perte de masse en % et à droite, le taux de sulfonation de la membrane déposée à $X = 0.5 \text{ W.\%}^{-1}$ ($\%F = 10\%$; $W = 5W$) après chauffage aux différentes températures. On définit par $T_{d5\%}$ la température de début de dégradation à 5% en perte de masse.

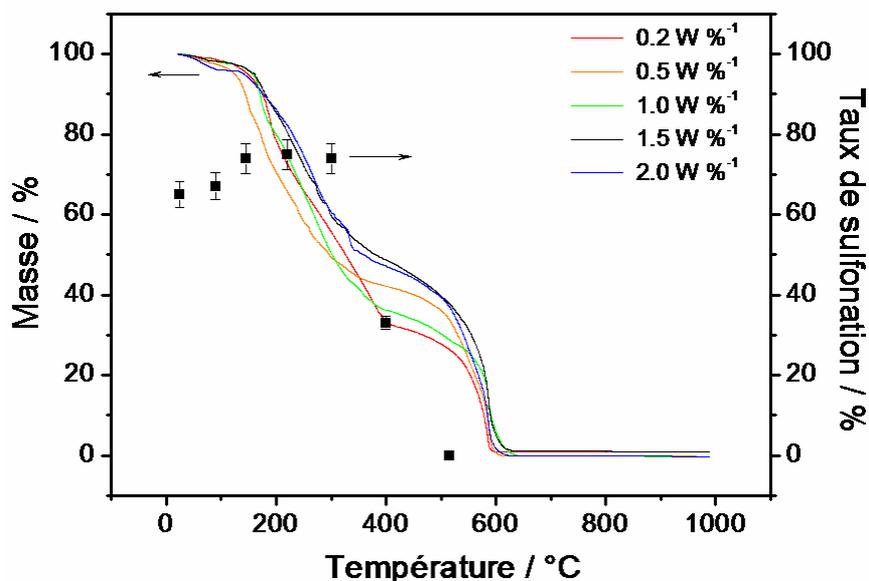


Figure 37 : Courbes thermogravimétriques pour des membranes synthétisées à différentes valeurs de X : 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 et 2,0 W.%⁻¹ ; taux de sulfonation *TS* de la membrane élaborée à $X=0,5 \text{ W.\%}^{-1}$ à température ambiante (25°C) et après chauffage à 90, 145, 220, 300, 400 et 515 °C.

La première perte de masses, située entre la température ambiante et 50°C, correspond à la déshydratation des membranes. Ensuite, on observe deux stades distincts de décomposition : le premier stade se produit à environ 150°C suivi d'un second autour de 400°C. S'agissant de la première étape de dégradation, on observe pour toutes les membranes plasma une perte de masse de près de 60%. La membrane déposée à $X = 0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ et dont le *TS* est le plus élevé (65%) est celle qui possède la plus faible $T_{d5\%}$ à 143°C. En revanche, la membrane synthétisée à $X = 0,2 \text{ W.}\%^{-1}$ et la moins chargée en fonctions acide sulfonique (*TS* = 35%) commence à se dégrader à une température de 189°C. En d'autres termes, plus la membrane est riche en terminaisons $-\text{SO}_3\text{H}$, plus la température de début de dégradation est faible. On peut donc supposer que les fonctions acide sulfonique fragilisent et rendent vulnérable la structure membranaire [Yang, 2002].

Au-delà de 400°C, la deuxième perte de masse peut être attribuée à une décomposition de la matrice polymère carbonée avec la perte de CO et CO₂ [Perrot, 2006].

Quoiqu'il en soit, les températures à partir desquelles les membranes débutent leur dégradation (au moins 143°C) restent suffisamment élevées pour leur permettre de supporter sans aucune difficulté les températures de fonctionnement de la PEMFC ou DMFC.

Concernant l'évolution du taux de sulfonation *TS* de la membrane plasma ($X = 0,5 \text{ W.}\%^{-1}$) en fonction de la température de traitement thermique, on observe que jusqu'à 300°C et malgré une grande vitesse de décomposition, le *TS* augmente de 65% à 75%. Ce résultat peut être expliqué par la conjugaison de deux phénomènes : la volatilisation des bouts de chaînes carbonés et l'oxydation des sites $-\text{SO}_2$ en $-\text{SO}_3$. Après 300°C, la désulfonation de la membrane, caractérisée par la perte des groupes $-\text{SO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, s'initie avec une réduction de plus de la moitié du *TS* à 400°C (*TS* = 33%) ; ensuite, à 515°C, la perte des groupes sulfonés devient totale (*TS* = 0%).

Pour avoir une vision plus juste du comportement thermique de la membrane dans des conditions proches du fonctionnement en pile, nous avons complété l'étude thermique en éprouvant la membrane plasma par un traitement thermique constant sous air à 80°C pendant plusieurs heures (le mode opératoire et l'appareil d'analyse utilisés sont identiques à l'étude précédente).

L'évolution du *TS* post-traitement en fonction de la durée du traitement thermique isotherme (80°C) sous air est illustrée sur la Figure 38 pour la membrane synthétisée à $X = 0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ ($\%F = 10\%$).

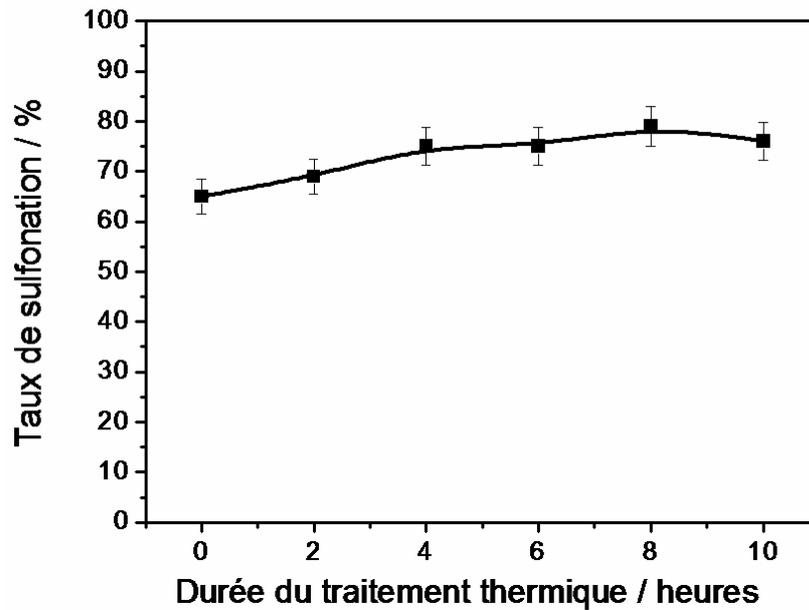


Figure 38 : Taux de sulfonation TS de la membrane élaborée à $X=0,5 \text{ W.}\%^{-1}$ ($\%F = 10\%$) en fonction de la durée du traitement thermique.

On note que le TS de la membrane augmente significativement avec la durée du traitement. De 65% (TS en sortie du réacteur après synthèse de la membrane), le TS atteint pratiquement 80% après 8 heures de chauffage à 80°C. Cette observation rejoint l'étude précédente qui avait montré dans des conditions de traitement thermique différentes (montée en température avec une rampe de 10°C/min) une évolution similaire du TS jusqu'à 300°C. Aussi, l'explication avancée des phénomènes de volatilisation des bouts de chaînes carbonés et d'oxydation des sites sulfonés $-\text{SO}_2$ en $-\text{SO}_3$ peut être reporté dans le cas précis de cette étude. Par cette étude, on voit bien que pour des durées de traitement de quelques heures à 80°C, la teneur en groupements acide sulfonique donné par le TS n'est pas réduite ; ce qui, a priori, préserve et garantit les propriétés de conduction ionique de la membrane. Encore faut-il être certain que ces groupements, aussi nombreux soient-ils dans les membranes plasma, soient répartis de façon suffisamment homogène pour assurer une bonne conductivité protonique.

I.3.3.4. Propriétés de transport des membranes

La conductivité et donc la résistance transversale des membranes sont des paramètres importants dont dépendent les performances d'une pile en fonctionnement. La conductivité protonique de la membrane dépend de la température, de la concentration en groupements acide sulfonique et de l'hydratation de la membrane. Un élément également important concerne la perméabilité du méthanol (pour les DMFC) à travers la membrane vers la cathode et son oxydation avec l'oxygène en dioxyde de carbone et eau (sans pour autant fournir de courant). Ce phénomène de cross-over peut conduire à une perte de combustible

(jusqu'à 10%). Une solution pourrait venir de membranes plus étanches au méthanol tout en ayant une conductivité ionique acceptable. Si des progrès importants ont été faits permettant de réduire considérablement la perméabilité au méthanol, ils ont pour conséquence une augmentation de la résistance des membranes et une hausse des coûts. Dans ce chapitre, nous allons justement évaluer l'aptitude, dans les conditions que nous avons définies, des membranes plasmas à la conductivité protonique et à la rétention au méthanol.

▪ Conduction protonique

Paddison [Paddison, 2003] a beaucoup travaillé sur les mécanismes de conduction protonique à travers les matériaux polymères. Les deux mécanismes de conduction généralement mis en avant sont liés à la nature des liaisons hydrogène entre les protons et leur environnement. Lorsque les liaisons hydrogène sont fortes, le transfert des protons s'effectue par un mécanisme dit de Grotthus. Un second mécanisme, véhiculaire, correspond à des interactions plus faibles du type coulombien. Ces deux mécanismes impliquent le déplacement du proton entouré de sa sphère d'hydratation.

Dans le mécanisme de Grotthus, le proton saute de molécules d'eau en molécules d'eau par rotation et transfert (Figure 39). Pour y parvenir, le proton peut prendre différentes formes $H_{2n+1}O^+_n$, $n \in [0,3]$ ([Jak, 2001], [Kreuer, 1996], [Kreuer, 2000]).

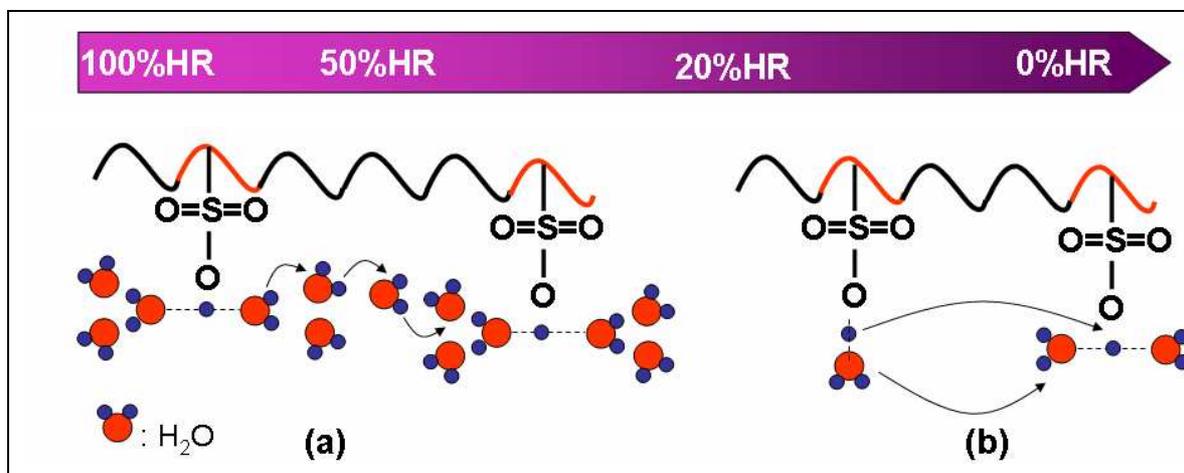


Figure 39 : Schéma simplifié de principe du mécanisme de Grotthus à fort (a) et faible (b) taux d'humidité.

Dans le cas du mécanisme véhiculaire, le proton s'associe à une molécule d'eau pour former des ions H_3O^+ qui diffusent à travers le polymère par interaction coulombienne avec les sites fixes chargés négativement [Zawodzinski, 1993].

Le plus souvent, les polymères bien hydratés conduisent préférentiellement par le mécanisme de Grotthus qui nécessite un grand nombre de molécules d'eau proches les unes des autres, alors que les polymères peu hydratés conduisent majoritairement par le

mécanisme véhiculaire [Clearfield, 1988]. Dans le Nafion[®], les deux mécanismes co-existent avec une prédominance du mécanisme de Grotthus. Il semblerait que ce soit également le cas dans les polymères plasma dont le fort degré de réticulation est certainement défavorable au mécanisme de transport par interactions coulombiennes [HDR Roualdes, 2006].

▪ **Mesure et résultats**

Avant d'évaluer la conductivité protonique des membranes plasma, des mesures de nombres de transport ont été réalisées à 25°C dans une cellule de Hittorf contenant une solution d'acide sulfurique 1N. Celles-ci ont permis de prouver l'origine protonique de la conduction de la membrane plasma polystyrène sulfoné ; en effet les membranes se caractérisent par d'excellentes sélectivités au proton comprises entre 0,8 et 0,95.

La première phase de notre étude expérimentale de conductivité a été de tester la répétabilité des mesures de 3 cellules de conductivité différentes sur une membrane commerciale de référence : le Nafion[®] 117. Les 3 cellules de conductivité étudiées ont été : la cellule à mercure, la cellule liquide à électrodes d'acier (référence 1296 4A) et la cellule chauffante à électrodes de platine (référence 2005-16-CMOS-ICG). Cette étude préliminaire nous a permis de mettre très nettement en évidence les meilleures efficacités et fiabilités de la cellule au mercure et de définir un protocole précis d'utilisation de cette cellule. Celle-ci, illustrée Figure 40, est constituée de deux compartiments en PTFE, séparés par l'échantillon à analyser (surface active : 0,785 cm²), chacun rempli de mercure et muni d'une électrode de platine. Avant la mesure, la membrane plasma supportée sur E-Tek[®] platiné est dans un premier temps immergée dans une solution d'acide sulfurique 1 N pendant 24h pour charger la membrane en protons, puis rincée dans l'eau MilliQ[®] pendant 24h afin d'éliminer le H₂SO₄ libre. Une fois le conditionnement terminé, les faces de l'échantillon sont rapidement séchées sur du papier absorbant pour enlever toute trace d'eau en surface, et donc éviter de rajouter une interface entre le mercure et le dépôt au cours de la mesure. Puis, l'échantillon est inséré dans la cellule de mesure. Les compartiments de part et d'autre de l'échantillon sont alors remplis de mercure et fermés au moyen de bouchons PTFE traversés par les fils de platine qui assurent le contact électrique. Enfin, les câbles de l'analyseur électrochimique sont connectés aux fils en platine au moyen de pinces crocodiles et l'acquisition est lancée.

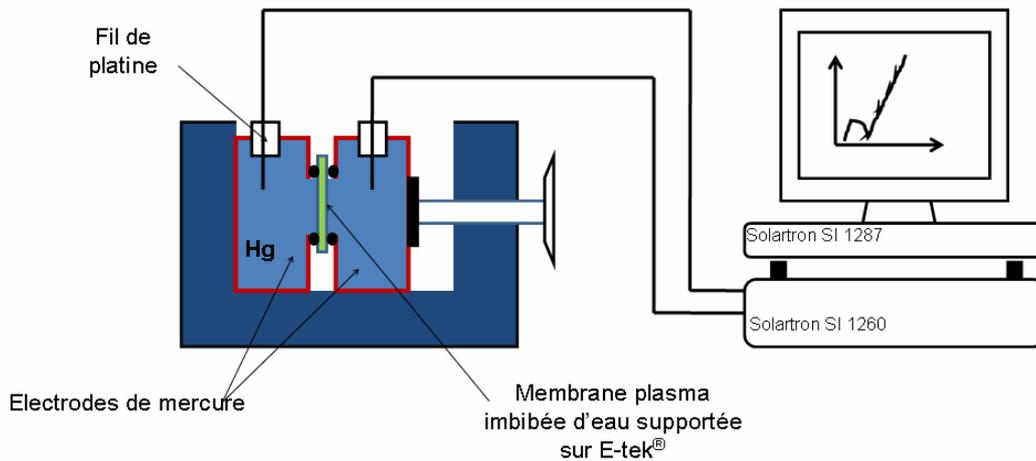


Figure 40 : Schéma de la cellule à électrodes de mercure pour la mesure de la conductivité transversale des membranes.

Ces étapes doivent se dérouler sur un laps de temps très court (de l'ordre de 5 minutes) pour éviter au maximum l'assèchement de la membrane au cours de la mesure.

Les mesures de conductivité sont effectuées à 25°C et humidité relative de 100% par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les spectres d'impédance Z sont enregistrés avec un analyseur de réponse en fréquence Solartron® 1260 couplé à un potentiostat Solartron® 1287 (le principe de la mesure est donnée en Annexe A.4). Les paramètres de fonctionnement de l'analyseur ont été fixés au préalable : l'amplitude de perturbation est choisie égale à 10 mV, la fréquence de balayage est généralement comprise entre 100 Hz et 1 MHz. La représentation de l'impédance $Z(f)$ dans un diagramme de Nyquist (représentant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle) constitue le spectre d'impédance du système (Figure 41).

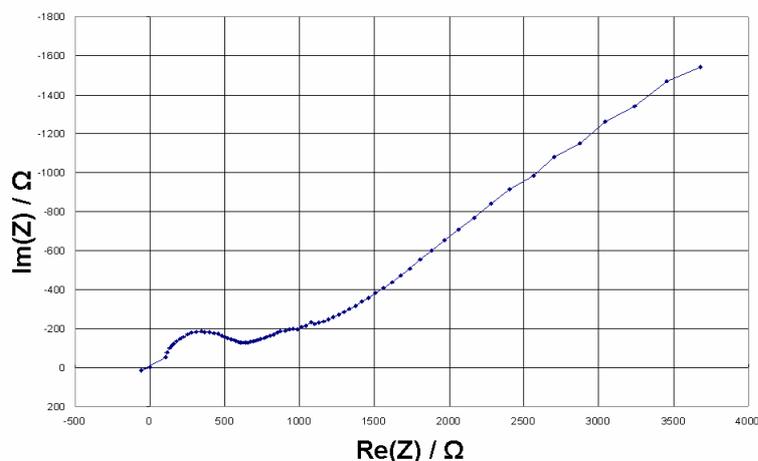


Figure 41 : Spectre d'impédance d'une membrane polystyrène sulfoné plasma sur E-Tek® platiné.

La résistance intrinsèque de l'ensemble « E-Tek[®] + membrane » Re_{ens} (en Ohm) est déterminée par l'intersection de la partie haute fréquence du spectre avec l'axe des abscisses (impédances réelles). La résistance de l'E-Tek[®] platiné ayant suivi les mêmes conditionnement et protocole de mesure, est soustraite de la résistance de l'ensemble Re_{ens} pour obtenir la résistance du dépôt R_{pp} . La conductivité transversale du dépôt σ_{pp} est calculée à partir de sa résistance par :

$$\sigma_{pp} = d_{pp} / (R_{pp} \times S) \quad (29)$$

où d_{pp} est l'épaisseur de la membrane plasma et S la surface active de la membrane ($0,785 \text{ cm}^2$). L'incertitude sur la mesure a été évaluée à 12%.

La Figure 42 montre l'évolution de la conductivité protonique des membranes déposées en fonction de X pour différents couples de valeurs $(\%F;W)$.

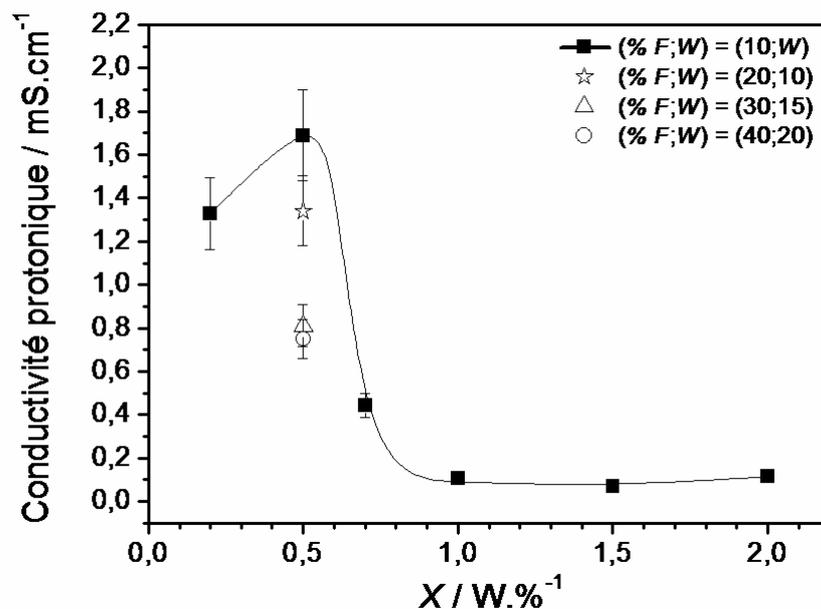


Figure 42 : Conductivité protonique en fonction du paramètre X pour différents couples de valeurs $(\%F;W)$.

Les membranes synthétisées à $0,2$ et $0,5 \text{ W.}^{-1}$ ($\%F = 10\%$) possèdent les conductivités les plus élevées et égales à $1,33$ et $1,66 \text{ mS.cm}^{-1}$ respectivement. A $0,5 \text{ W.}^{-1}$, bien que TS ne varie pas d'une manière significative après multiplication des flux W et puissance $\%F$, la conductivité protonique est, en revanche, clairement affectée (chute de $1,69$ à $0,75 \text{ mS.cm}^{-1}$ lorsque le facteur de multiplication augmente jusqu'à 4). Au-delà de $0,5 \text{ W.}^{-1}$, valeur de X pour laquelle la conductivité protonique atteint un maximum, une augmentation

supplémentaire de X produit une baisse de la conductivité du fait de la chute du TS précédemment observée.

Néanmoins, nous pouvons noter que les conductivités des membranes plasma ne dépendent pas uniquement de leur TS . En effet, les TS des films obtenus à 0,5 et 1,0 $W.\%^{-1}$ sont sensiblement égaux, et pourtant, on observe une différence d'un facteur 10 dans leur aptitude à conduire le proton. Ces résultats montrent que les groupements sulfoniques – SO_3H contenus dans les membranes plasma ne sont pas à eux seuls, l'unique paramètre structural ayant une influence sur leur conductivité protonique. Sur ce point, il a déjà été clairement établi que la densité des membranes plasma de type polystyrène sulfoné joue un rôle important sur leurs propriétés de transport [Roualdes, 2006]. La densité des membranes plasma augmente avec la dureté des conditions de dépôt. Au-dessus de 0,5 $W.\%^{-1}$, on peut supposer que les membranes polymérisées sont trop denses, empêchant un gonflement suffisant pour permettre une mobilité satisfaisante des protons.

C'est précisément à cause de leur structure très réticulée que les conductivités protoniques affichées par les membranes plasma sont plus faibles que celle du Nafion[®] 117 (70 $mS.cm^{-1}$ dans les mêmes conditions expérimentales). Dans le Nafion[®], les fonctions $-SO_3H$ sont arrangées sous la forme de canaux favorables à de bonnes performances de conduction ionique. Dans les membranes plasma, les fonctions sulfoniques sont aléatoirement réparties dans une structure polymère désorganisée qui réduit la mobilité du proton. Néanmoins, un niveau de conduction équivalent (donnée par la résistance spécifique) au Nafion[®] peut être obtenu pour des membranes plasma pour lesquelles l'épaisseur est ajustable par le temps de dépôt, à quelques microns. Concrètement, une membrane plasma synthétisée à $X = 0,5$ $W.\%^{-1}$ (1,69 $mS.cm^{-1}$) et d'épaisseur 4,5 μm a la même résistance spécifique (0,26 $\Omega.cm^2$) que le Nafion[®] 117.

Dans l'état actuel d'avancement de nos travaux, nous nous sommes principalement focalisés sur des mesures de conductivités transversales sur les membranes plasma. Toutefois, une étude menée en collaboration avec le CEA a permis d'évaluer la conductivité longitudinale de quelques membranes plasma synthétisées sur PEPS. Les premiers tests sont encourageants puisqu'il en ressort des conductivités protoniques trois à quatre fois plus élevées, proche de 6 $mS.cm^{-1}$. Ces résultats positifs soulignent l'intérêt et le potentiel des membranes plasma pour leur intégration dans des micro-piles de configuration planaire (Figure 43) où la conductivité y est longitudinale.

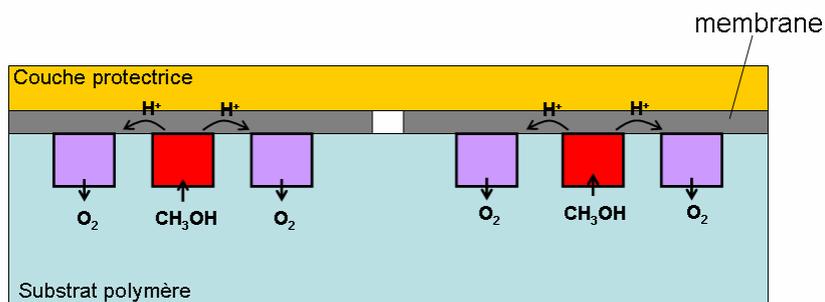


Figure 43 : Profil d'une micropile DMFC de structure planeaire qui exploite la conductivité longitudinale adapté de [Specchia, 2008].

▪ Perméabilité au méthanol

Une qualité importante pour la membrane d'une pile DMFC est d'être imperméable au méthanol qui l'alimente.

En ce qui nous concerne, les tests de perméabilité au méthanol des membranes plasma sur support E-Tek[®] platiné ont été réalisés à 25°C à l'aide d'une cellule de Hittorf. Celle-ci est composée de deux compartiments asymétriques en PTFE : le compartiment donneur ($v = 200$ mL) contient une solution de méthanol diluée à 5 % et le compartiment receveur ($v = 20$ mL) contient uniquement de l'eau MilliQ[®]. La membrane plasma est intercalée en « sandwich » entre les compartiments et l'étanchéité est assurée à l'aide de joints Viton[®] laissant apparaître une surface active de $3,14$ cm² (Figure 44(a)). Un couvercle en métal jointé sur les bords est placé au-dessus des deux compartiments pour éviter l'évaporation de l'eau et surtout celle du méthanol plus volatil.

Du fait du gradient de concentration entre les deux compartiments, le méthanol va diffuser à travers la membrane, du compartiment donneur vers le compartiment receveur jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (Figure 44(b)). Un prélèvement de 100 μ L à intervalles réguliers dans le compartiment receveur est analysé par infrarouge avec l'accessoire ATR.

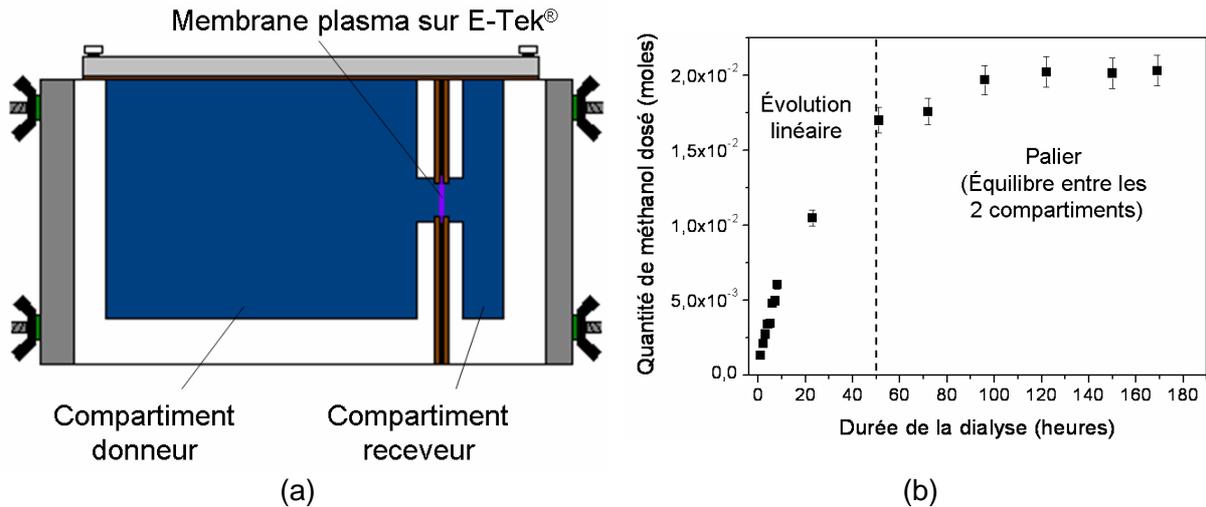


Figure 44 : (a) Schéma de la cellule de perméabilité et (b) représentation graphique de l'évolution de la quantité de méthanol dosée dans le compartiment receveur après avoir diffusé à travers une membrane plasma.

La lecture de l'aire du pic d'absorbance du méthanol à 1015 cm⁻¹ (vibration d'élongation de la liaison C-O) permet, par conversion à l'aide d'une droite d'étalonnage, de déterminer la quantité de méthanol dans le compartiment receveur.

En négligeant le coefficient d'entraînement électroosmotique de la membrane plasma, après une trentaine d'heures de dialyse, le flux de méthanol traversant la couche est calculé selon l'expression suivante :

$$J = \frac{F \cdot V_r \cdot \rho_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \Delta t \cdot S} \quad (30)$$

Avec :

F : fraction volumique de méthanol dans le compartiment aval / 5% vol.

V_r : volume du compartiment receveur (m³) / 20 mL

ρ_{CH₃OH} : masse volumique du méthanol (g.m⁻³) / 0,79 g.cm⁻³

M_{CH₃OH} : masse molaire du méthanol (g.mol⁻¹) / 32 g.mol⁻¹

Δt : durée de la manipulation (s)

S : surface active de perméabilité (m²) / 3,14 cm²

Une analyse similaire réalisée uniquement avec le support carboné E-Tek® platiné a permis de montrer que sa contribution dans l'évaluation des perméabilités des membranes est négligeable (du fait de sa porosité, l'E-Tek® présente en effet un coefficient de diffusion environ mille fois supérieur à celui des membranes plasma).

Le coefficient de diffusion des membranes plasma est déterminé à partir de la première loi de Fick selon l'équation :

$$D_{PP} = - \frac{J \cdot d_{PP}}{\Delta C_{PP}} \quad (31)$$

où ΔC_{PP} est le gradient de concentration à travers la membrane (5% en volume soit 1 mole.L⁻¹) et d_{PP} son épaisseur.

Le Tableau 10 reporte les coefficients de diffusion et les flux en méthanol déterminés pour des membranes plasma synthétisées pour différentes valeurs de X (à %F = 10%). A titre de comparaison, les mêmes paramètres, déterminés dans les mêmes conditions expérimentales, sont donnés pour le Nafion® 117.

Tableau 10 : Perméabilités au méthanol (dilution à 5 % vol.) des membranes plasma déposées à différentes valeurs du paramètre X (comparaison au Nafion® 117).

X (W. % ⁻¹)	Coefficient de diffusion D_{PP} ($\times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Flux J ($\times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
0,2	8,4	4,1
0,5	6,6	2,3
1,0	15,9	4,3
1,5	5,1	1,3
2,0	117	1,6
Nafion®117	1370	91

Les membranes plasma sont caractérisées par des coefficients de diffusion compris entre $5,1 \cdot 10^{-13}$ et $15,9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (excepté à $X = 2 \text{ W. \%}^{-1}$ pour lequel le fort coefficient de diffusion égal à $117 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est lié à la nature poudreuse de la membrane). Les membranes plasma sont intrinsèquement 85 à 270 fois moins imperméables au méthanol que la membrane Nafion®117.

Ces faibles perméabilités sont directement liées au réseau tridimensionnel très réticulé propre aux polymères plasma. En terme de flux de méthanol (propriété extrinsèque), les écarts entre les membranes plasma et le Nafion®117 sont moins marquées du fait de l'importante différence d'épaisseur entre ces deux types de membranes (185 μm pour le Nafion®117 et au maximum 30 μm pour les membranes plasma) ; néanmoins le flux de méthanol caractéristique des membranes plasma reste bien inférieur à celui du Nafion®. Ce résultat est intéressant dans la mesure où l'utilisation d'une membrane plasma de quelques microns dans une micropile DMFC permet de réduire le cross-over du méthanol d'un facteur 22 à 70 par rapport au Nafion®117. En outre, au cours de tests réalisés dans des conditions plus proches de celles que l'on retrouve en pile (présence d'acide et/ou de courant), nous n'avons constaté aucune influence marquée sur la perméabilité des membranes plasma. Notons enfin le caractère apparemment aléatoire de l'évolution de la perméabilité au

méthanol en fonction du paramètre X ; celui-ci est certainement lié aux effets conjugués de la composition chimique et de la densité des membranes, mais s'avère difficile à interpréter précisément.

Conclusion

Nous avons optimisé le réacteur pilote PEPS de manière à pouvoir synthétiser des membranes conductrices protoniques à partir d'un mélange de précurseurs styrène/acide triflique soumis à une décharge radiofréquence. En cela, nous avons démontré la faisabilité du réacteur pour l'élaboration de membranes plasma de type polystyrène sulfoné. Sous peine de former des fissures membranaires, nous avons écarté les conditions de dépôt par plasma pulsé au profit de conditions en mode continue à faible puissance (< 20 W). Ainsi les membranes obtenues se présentent sous la forme de films lisses (les fractures de l'E-Tek[®] platiné sont comblées), homogènes et très réticulés de quelques microns d'épaisseur.

La sonde Z'scan a montré tout son intérêt à travers un exemple d'optimisation d'une procédure de lancement de dépôt ; ce qui met en évidence l'importance de la sonde, dans un contexte industriel, pour le suivi de la stabilité et de la reproductibilité de la procédure de polymérisation plasma.

La modulation du flux des précurseurs et des puissances délivrées a permis de distinguer les deux régimes de dépôts (déficitaire en monomères ou en énergie) en accord avec le principe CAP proposé par Yasuda. La caractérisation des membranes par IRTF met en évidence une structure chimique hybride formée d'une matrice carbonée à base de cycles benzéniques et contenant des terminaisons sulfoniques. Logiquement, la membrane la plus riche en fonctions sulfoniques (TS = 65%) est la plus conductrice ($\sigma = 1,69$ mS.cm⁻¹). La multiplication simultanée des flux de précurseurs et puissance est intéressante. Elle réduit la durée de synthèse des membranes (la vitesse de dépôt peut atteindre jusqu'à 320 nm.min⁻¹) permettant un gain de productivité sans pour autant affecter les propriétés microstructurales des membranes. L'analyse de la stabilité thermique par ATG des membranes plasma montre que celles-ci peuvent supporter les températures de fonctionnement des PEMFC et DMFC; les membranes les moins chargées en groupements -SO₃H sont les plus résistantes mais au détriment de la conductivité protonique. Les membranes plasma sont bien moins conductrices intrinsèquement que la membrane Nafion[®] 117 du fait de leur structure désordonnée et très réticulée. Néanmoins, les membranes plasma compensent leurs faibles conductivités par des épaisseurs très faibles, qui leur confèrent un pouvoir conducteur compétitif face au Nafion[®]. Enfin, la quasi-imperméabilité des membranes plasma au méthanol en fait de bonnes candidates pour une utilisation en micropiles DMFC.

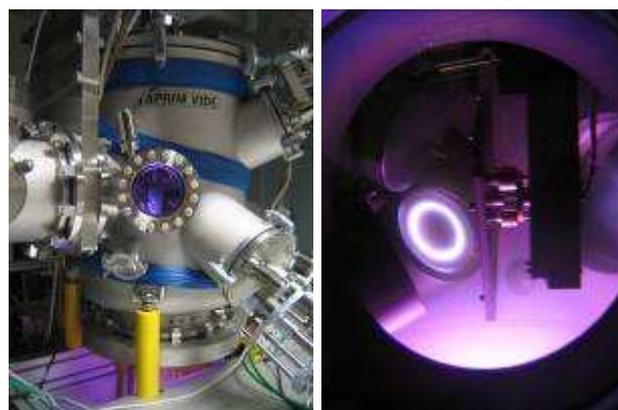
Nous aurions voulu caractériser la rétention des membranes plasma à l'hydrogène (cas des PEMFC) mais cela n'a pas été possible faute de temps.

II. Bilan sur les électrodes préparées par pulvérisation cathodique en réacteur pilote PULP

Bien que n'ayant pas contribué à l'élaboration des électrodes, il m'a semblé nécessaire, pour bien cerner la globalité du projet PCP, de faire le bilan des études concernant le volet électrode plasma qui s'est déroulé au GREMI à Orléans. Aussi, le chapitre qui suit, se veut être un rendu synthétique des travaux réalisés sur le réacteur PULP menés conjointement par les post-doctorants Hervé Rabat et Marjorie Cavarroc, pour la synthèse des électrodes par pulvérisation plasma ([Rapport Rabat, 2006], [Rapport Cavarroc, 2008]).

II.1. Réacteur et objectifs

PULP est un démonstrateur, proche des procédés industriels, qui a été mis en place afin de réaliser les électrodes de piles à combustible de type PEMFC. Il permet de réaliser par pulvérisation des couches minces de matériaux dont les caractéristiques physico-chimiques et morphologiques peuvent être strictement contrôlées. Le réacteur PULP (Figure 45), fabriqué par MHS Equipement et d'envergure similaire à PEPS, possède trois cibles magnétrons circulaires de 4 pouces: une de carbone, une de platine et une de PTFE ; éléments constitutifs de la couche active des électrodes.



(a)

(b)

Figure 45 : (a) Photo du réacteur PULP et (b) d'un dépôt par pulvérisation à partir de l'une des trois cibles circulaires.

Ces matériaux peuvent être déposés par la technique de pulvérisation magnétron « simple » ou aidé par un plasma inductif. PULP dispose, en effet, d'une antenne RF externe permettant la création d'un plasma de type TCP (Transformer Coupled Plasma) augmentant le taux d'ionisation dans l'enceinte, et ainsi, le taux de pulvérisation.

Les études réalisées sur les dépôts ont essentiellement porté sur le carbone et le platine en configuration magnétron simple. L'objectif, en prévision de la mise route du prototype industriel P3, était de définir les paramètres idéaux (puissance appliquée, pression de travail ou encore vitesse de rotation du porte-substrat) pour chacun des matériaux de manière à produire les électrodes les plus à même de fournir les meilleures performances en piles. Pour atteindre ce but, la caractérisation physico-chimique (épaisseur, vitesse et modes de croissance, composition atomique, morphologie, porosité,...etc.) des couches est primordiale.

La configuration de PULP offre une multitude de possibilités (Figure 46) d'élaborer les électrodes sur tissu E-Tek[®], dont les principales sont :

- le dépôt de platine seul (Pt) par seule utilisation de la cible de platine ;
- le dépôt alterné carbone/platine (C/Pt) par utilisation alternée des cibles carbone/Pt ;
- le codépôt carbone-platine (C-Pt) par utilisation simultanée des cibles carbone et platine.

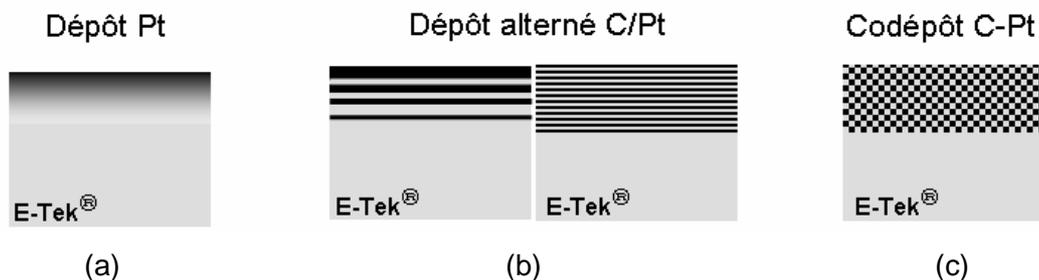


Figure 46 : Illustration simplifiée des différentes possibilités de fabriquer une électrode sur tissu E-Tek[®] ; en (a) dépôt simple de platine, (b) exemples de couches alternées carbone-platine avec et sans gradient d'épaisseurs, (c) dépôt simultané C-Pt.

Chacune de ces possibilités (en termes de technologie de dépôt et de propriétés des matériaux obtenus) est développée dans le paragraphe suivant.

II.2. Technologie et physico-chimie des dépôts d'électrodes

II.2.1. Dépôt de platine seul

La Figure 47 donne un aperçu d'un dépôt de platine directement déposé sur une couche de diffusion E-Tek[®].

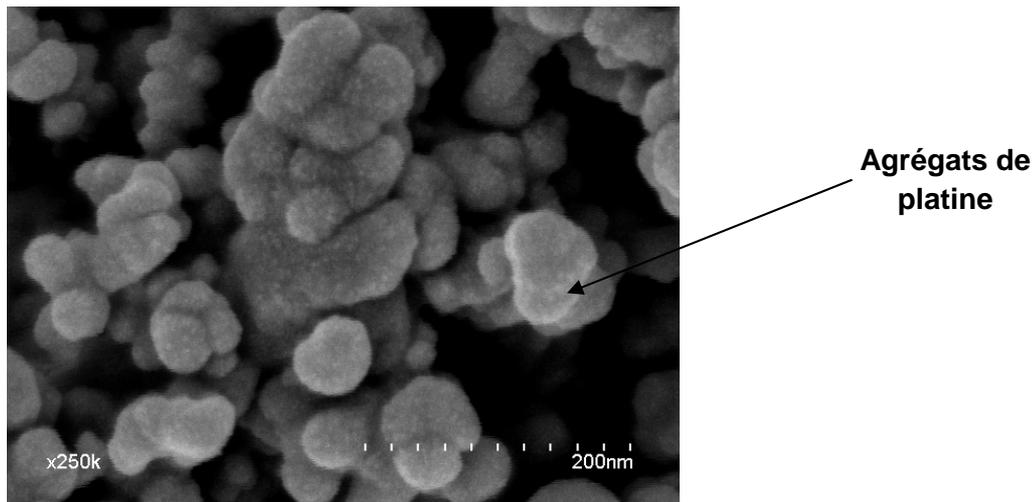


Figure 47 : Observation MEB d'un dépôt platine pur constitué d'agrégats (charge de $140 \mu\text{g.cm}^{-2}$) réalisé par PULP sur la couche de diffusion carbonée.

Les dépôts peuvent avoir différentes morphologies suivant les conditions de dépôt et la quantité d'atomes déposés.

Pendant le bombardement ionique, les atomes de platine sont éjectés avec une énergie moyenne (selon une distribution de Thompson) d'une dizaine d'électronvolts. Lors de leur trajet entre la cible et le substrat, les atomes de platine pulvérisés subissent des collisions avec les atomes d'argon, au cours desquelles ils sont susceptibles de transférer une partie de leur énergie cinétique. Après le transport dans le plasma, ces atomes se déposent sur le substrat avec une énergie cinétique qui dépend de la distance entre la cible et le substrat, et de la pression. Tous ces paramètres vont donc influencer la croissance et la structure du dépôt de platine sur et dans la couche de diffusion E-Tek[®]. Contrairement à la vitesse de dépôt, la qualité des couches déposées est particulièrement sensible à la pression de travail. L'étude a montré l'existence de deux modes de croissance. A basse pression ($< 10 \mu\text{bar}$), le libre parcours moyen des atomes de platine est assez élevé pour leur permettre de percuter et de s'étaler sur la surface de la couche de diffusion (ou de platine) avec beaucoup d'énergie. Les particules de platine initialement formées présentent des diamètres de l'ordre de 3 nm et vont ensuite très vite s'agglomérer pour former un film fin et dense. A plus haute pression ($> 40 \mu\text{bar}$; au-delà de la pression critique de transition compact-colonnaire défini par Thornton [Thornton, 1986]), la majeure partie des atomes de platine pulvérisés perdent l'essentiel de leur énergie cinétique au cours des nombreuses collisions. Les atomes de platine, faiblement énergétiques, se collent sur les nanoparticules de surface sans les perturber. Les atomes de platine suivent un processus de coalescence pour atteindre des tailles de 10 nm et former un film poreux et épais avec un aspect granuleux. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les analyses RBS (Principe en Annexe A.2) ont permis de mettre en évidence la pénétration des atomes de platine dans le substrat poreux. La

diffusion du platine à l'intérieur de la GDL (jusqu'à environ 1 μm de profondeur), traduit par un profil de densité sur l'épaisseur du support, conduit à catalyser la couche de diffusion à la fois en surface et en volume. Aussi, contrairement aux techniques d'imprégnation classiques qui ne permettent pas un contrôle de la répartition en profondeur, la majeure partie du platine déposé se trouve en surface ($< 1 \mu\text{m}$) où il est réellement actif avec un taux d'utilisation du platine extrêmement élevé en fonctionnement pile.

II.2.2. Dépôt alterné carbone/platine (C/Pt)

Dans le cas d'un dépôt alterné C/Pt, le rôle de la couche de carbone est d'accroître la surface active du support afin d'augmenter l'activité catalytique du platine. La couche de carbone doit donc remplir les conditions de porosité et de conductivité électrique suffisantes avec des vitesses de dépôt intéressantes pour être transposables en procédé industriel. Par ce procédé, on peut ainsi réaliser une succession de couches alternées carbone/platine pour lesquelles il est également possible de générer des gradients d'épaisseurs. Sur PULP, des vitesses de croissance de $26 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été atteintes à une pression de 20 μbars et une tension de 600 V. Dans ces conditions optimales, la couche de carbone présente une structure colonnaire avec une porosité d'environ 50%. La Figure 48(b) présente la morphologie d'un dépôt successif carbone/platine. La comparaison des figures (a) (couche de carbone seul) et (b) montre que la structure du carbone n'est pas modifiée par le dépôt de platine.

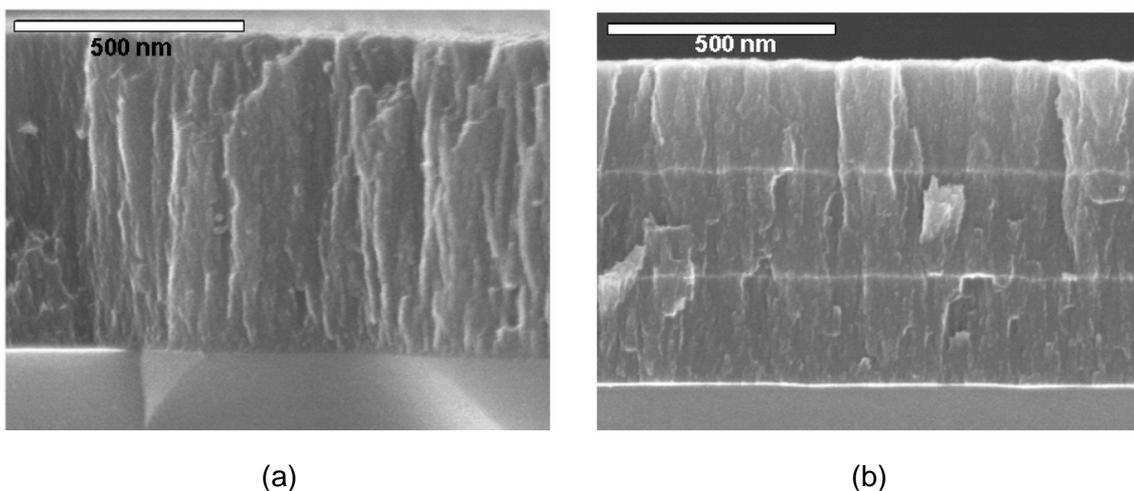


Figure 48 : (a) : Dépôt carbone de 704 nm sur substrat silicium (Conditions plasma : Tension = 580 V, Pression = 20 μbar , durée = 30 min) ; (b) : Dépôt Pt/C alterné (4 Pt + 3 C) sur substrat silicium (Conditions plasma pour chaque double couche : Régulation en Puissance = 20 W pour le platine ; 500 W pour le carbone, Pression = 14 μbar , durée = 30 secondes pour le platine ; 30 min pour le carbone), épaisseur totale = 760 nm.

Techniquement parlant, ce type de dépôt n'est pas le plus intéressant. Les procédures de dépôt sont quelque peu compliquées car il faut prendre en compte les séquences supplémentaires d'arrêts et d'amorces du plasma à chaque changement de cible C/Pt qui ont de surcroît l'inconvénient d'allonger la durée de dépôt. D'autre part, la maîtrise de la qualité des couches est compromise par la pollution d'une cible à l'autre bien que celle-ci ne soit pas rédhibitoire dans le cas de l'application pile visée par notre étude.

II.2.3. Codépôt carbone-platine (C-Pt)

Le codépôt C-Pt est avantageux car l'électrode est réalisée en un seul et unique dépôt par pulvérisation simultanée du carbone et du platine à partir des deux cibles. Dans tous les cas, la couche présente une structure colonnaire. L'image MEB d'une vue en coupe d'une telle structure (Figure 49) montre un évasement des colonnes vers le haut qui tendent à masquer la porosité du dépôt. La vitesse de dépôt ($20 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) des couches C-Pt décroît rapidement lorsque l'on augmente la pression au-delà de $20 \mu\text{bar}$.

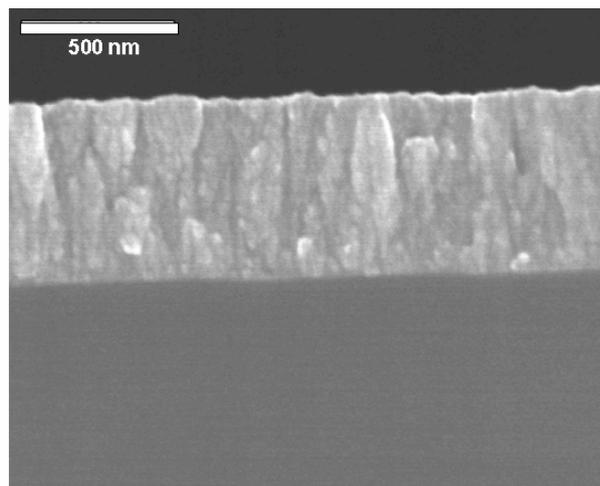


Figure 49 : Codépôt C-Pt simultané sur substrat silicium (Conditions plasma : Pression = $14 \mu\text{bar}$, Durée = 20 min, Régulation en puissance = 20 W pour le platine Pt ; Tension = 560 V pour le carbone), épaisseur = 560 nm.

Cette technique de dépôt est intéressante et est prometteuse pour l'obtention d'une couche active possédant une répartition uniforme de platine en son sein.

II.2.4. Dépôt sur la membrane

Un autre moyen d'élaboration des électrodes développées au GREMI, est la réalisation des dépôts non pas sur la couche de diffusion mais directement sur la membrane. Les premiers

tests effectués sur les membranes Nafion[®] ont mis en évidence la faible tenue thermique de celles-ci face à la pulvérisation du platine et du carbone. Deux membranes ont totalement fondu dans le réacteur, et plusieurs autres ont fortement adhéré au masque métallique pendant le dépôt. Il est de plus connu que l'élévation en température du Nafion[®] affecte ses qualités de conduction protonique. Afin de pallier aux élévations de température inhérentes au procédé de pulvérisation en continu, des tests de dépôts pulsés (magnétrons allumés par tranches de 30 s : $T_{on} = 30$ s, $T_{off} = 30$ s) ont été réalisés sur Nafion[®]112. En fin de procédé, la membrane a beaucoup mieux résisté : elle n'a ni fondu, ni collé au masque métallique. Les dépôts pulsés permettent en effet d'intercaler des phases de refroidissement et donc d'éviter la montée en température de la membrane. De plus, des études menées auparavant sur silicium ont montré que les dépôts pulsés présentaient la même structure que les dépôts réalisés en continu. Toutefois, cette méthode de dépôt directe sur membrane n'a pas fait l'objet de travaux plus approfondis en raison de moins bonnes performances en piles par rapport aux dépôts sur couche de diffusion E-Tek[®].

Conclusion

Cette étude valide la faisabilité du réacteur PULP pour l'élaboration des électrodes tout plasma. Plusieurs configurations de dépôts ont été expérimentées pour s'efforcer d'atteindre les meilleures conditions de procédé compatibles avec les exigences industrielles notamment en termes de vitesse et de qualité de dépôt. Les dépôts alternés C/Pt sont techniquement peu intéressants tandis que ceux réalisés directement sur la membrane ne sont pas encore au point.

A travers cette étude, on a montré que les configurations de dépôt de platine seul et de co-dépôt C-Pt sont les plus avantageuses. Il s'agit maintenant d'évaluer leurs performances électriques en piles après assemblages avec la membrane plasma mais aussi avec la membrane Nafion[®]. Ce sera l'objet du premier chapitre de la partie suivante.

En tout état de cause, cette phase 1 du projet a vu le développement et la validation des réacteurs pilotes PULP et PEPS. Celle-ci a permis d'activer la pré-étude destinée à définir un prototype de dépôt plasma d'un cœur de pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Aussi, la phase 2 du projet concerne une étude de faisabilité de l'industrialisation du procédé qui a nécessité la construction d'un prototype dénommé P3, présenté dans le deuxième chapitre de la partie suivante.

Intégration en piles et scale-up

I. Stratégie préliminaire d'intégration des matériaux en pile

Cette dernière partie est divisée en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous allons voir la stratégie adoptée en vue de l'intégration en pile « tout plasma » de la membrane et de l'électrode fabriquées dans les réacteurs pilotes PEPS et PULP. Nous verrons que la détermination des performances en banc de pile de l'assemblage « tout plasma » pose un certain nombre de problèmes liés à plusieurs facteurs : la conception de l'assemblage, l'architecture des cellules tests, le caractère non autosupporté des membranes plasma, les conditions de tests,...etc. Pour y pallier, de nombreux moyens ont été mis en œuvre avec en particulier l'assemblage asymétrique, la mise en place de joints types polymères plasma, l'intercalation d'un feuillet mince de PET ; néanmoins les efforts entrepris n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Le deuxième chapitre fera un descriptif complet du prototype industriel P3, associant les chambres de dépôt des différentes couches actives de la pile. Suivront enfin deux autres chapitres, le premier dédié aux premiers résultats relatifs à l'électrode et le second à la membrane. Seront principalement présentés :

- Pour la partie membrane : les caractéristiques électriques du plasma dans la chambre de polymérisation du prototype industriel, l'apport du RGA et l'affinité au méthanol des membranes plasma.
- Pour la partie électrode : les excellentes performances en pile des électrodes plasma provisoirement assemblées avec des membranes Nafion[®],

I.1. Approche du collage

Lors de sa synthèse, la membrane plasma est fatalement supportée par un substrat, en l'occurrence la couche de diffusion E-Tek[®]. Aussi, deux solutions s'offrent à nous pour élaborer l'assemblage membrane électrodes (AME) ; elles sont illustrées à travers la Figure 50.

La première solution (protocole A puis A₂), la plus simple et la plus rapide, consiste, après dépôt du catalyseur (ou codépôt C-Pt, ou dépôt alterné C/Pt) sur une couche de diffusion E-Tek[®] dans PULP, de déposer, sur l'électrode ainsi constituée, la membrane dans PEPS pour ainsi former un demi-AME. On fabrique un autre demi-AME équivalent, de même symétrie, et enfin on plaque manuellement les deux demi-AME l'un contre l'autre (⊕+⊕) ; l'épaisseur de la membrane est ainsi doublée. Le collage se fait de lui-même à température ambiante et ne nécessite aucun pressage ni traitement thermique. La qualité d'adhésion de l'AME n'est en rien affectée par la présence de la couche superficielle d'acide triflique. Une autre possibilité, selon la voie A₁, est d'accoler au premier demi-AME un simple E-Tek[®] platiné (⊕+⊕). Toutefois, cette configuration n'a pu être validée du fait d'une moins bonne

compatibilité entre les deux surfaces en contact lors du collage qui oblige à prendre des risques de pressage non contrôlés.

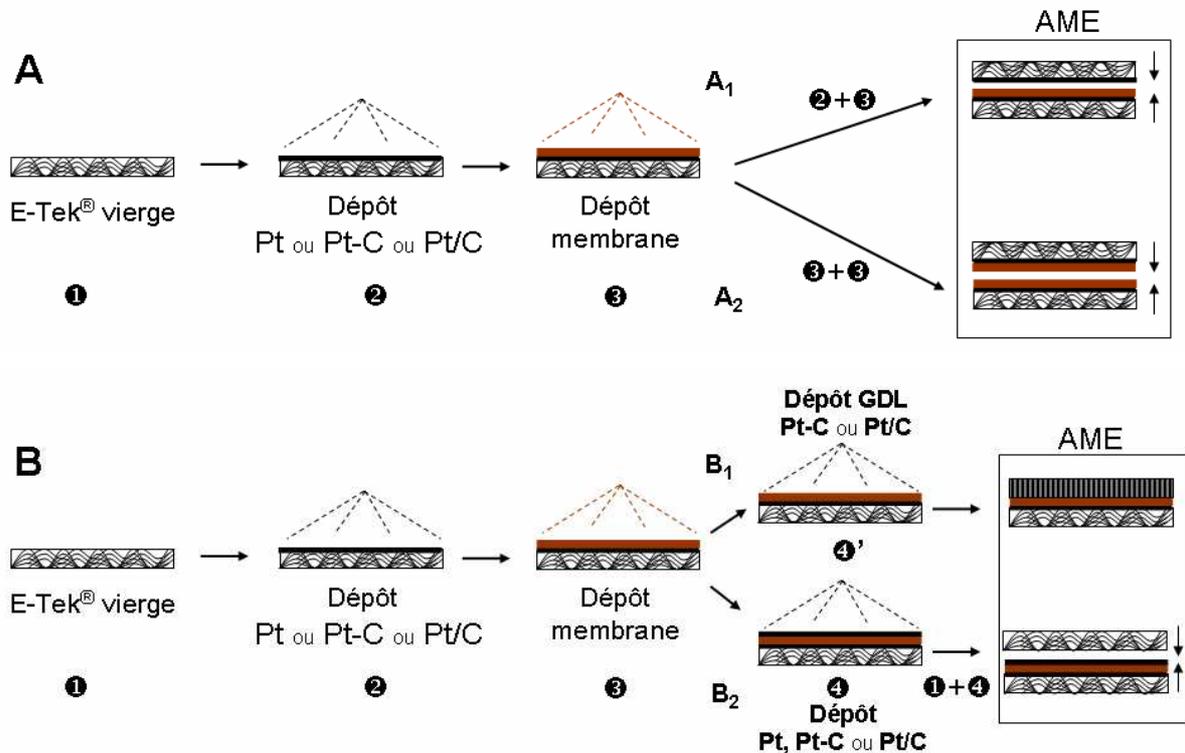


Figure 50 : Schématisation des différentes voies possibles pour élaborer un assemblage membrane électrodes. La voie A, plus simple, nécessite un découpage pour faire l'AME ; la voie B, plus compliquée, nécessite un traitement plasma supplémentaire.

La deuxième solution (protocole B puis B₂) requiert, après constitution du premier demi-AME, le dépôt du catalyseur sur la surface de la membrane dans PULP avant d'intégrer l'E-Tek® vierge pour compléter l'assemblage (1+4). Cette solution peut être déclinée (B₁) en s'affranchissant de l'E-Tek® par le dépôt d'une électrode tout plasma (C/Pt ou C-Pt) réalisée dans PULP (4'). Bien que les tests entrepris dans ce sens aient été positifs (aucune détérioration de la membrane plasma n'a été observée malgré le bombardement et la montée en température associée pendant le dépôt par pulvérisation cathodique), cette voie n'a pu être menée à son terme.

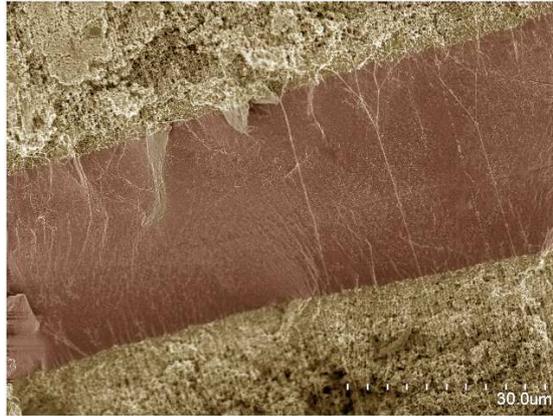


Figure 51 : AME construit par assemblage de deux demi-AMEs selon le protocole A puis A₂. Au centre, la membrane plasma et de part et d'autre les électrodes plasma. On devine l'interface de collage de l'assemblage au centre de la membrane.

La voie A puis A₂ est celle qui a été retenue pour la suite du projet. La Figure 51 illustre un exemple d'assemblage réalisé selon cette voie.

I.2. Performances de la membrane plasma en banc de tests en pile

I.2.1. Banc de tests « PACO »

Les AMEs réalisés selon la voie A puis A₂ ont été testés sur le banc de tests « PACO » de marque ElectroChem[®], Inc. installé au GREMI (Orléans). Celui-ci représenté Figure 52 est constitué de trois modules distincts:

- le module ECL-150™ gère la partie électrique du courant débité par la pile avec une charge électronique variable jusqu'à 20 Ampère et 20 Volts maximum ;
- le module HSA™ contrôle l'humidification et le chauffage des flux en oxygène et hydrogène. Les flux sont humidifiés par bullage à travers un réservoir d'eau distillée, on considère donc que l'humidité relative au sein de la pile au moment des tests est de 100%. Le chauffage, régit par un contrôleur de température, est réalisé directement sur les deux réservoirs d'eau ;
- le module MTS-A-150™ permet d'une part la régulation des flux et des pressions dans la cellule avec respectivement des débitmètres et des jauges, et d'autre part le contrôle en température de la cellule.

Dans la cellule pile, on dispose un joint isolant en silicone fibre de verre (découpé au centre sur une surface de 5 cm², carré de 2,2 cm de côté), une plaque bipolaire graphite en serpentín et un collecteur de courant en cuivre placés de part et d'autre de l'AME. A l'aide d'une clé dynamométrique, la pile est serrée en étoile avec un couple de serrage de 2 N.m (minimum requis) sur les huit écrous. Le Tableau 11 rassemble la gamme des conditions de tests utilisées pour les AME plasma.

Tableau 11 : Conditions de tests en piles PEMFC. (*standard litre par minute)

Electrodes	Paramètres	
Anode (H ₂)	Température (°C)	80
	Température humidificateur (°C)	40-80
	Pression (bars)	4-5
	Flux (slm*)	0,35-0,5
Cathode (O ₂)	Température (°C)	80
	Température humidificateur (°C)	40-80
	Pression (bars)	4-5
	Flux (slm*)	0,35-0,5

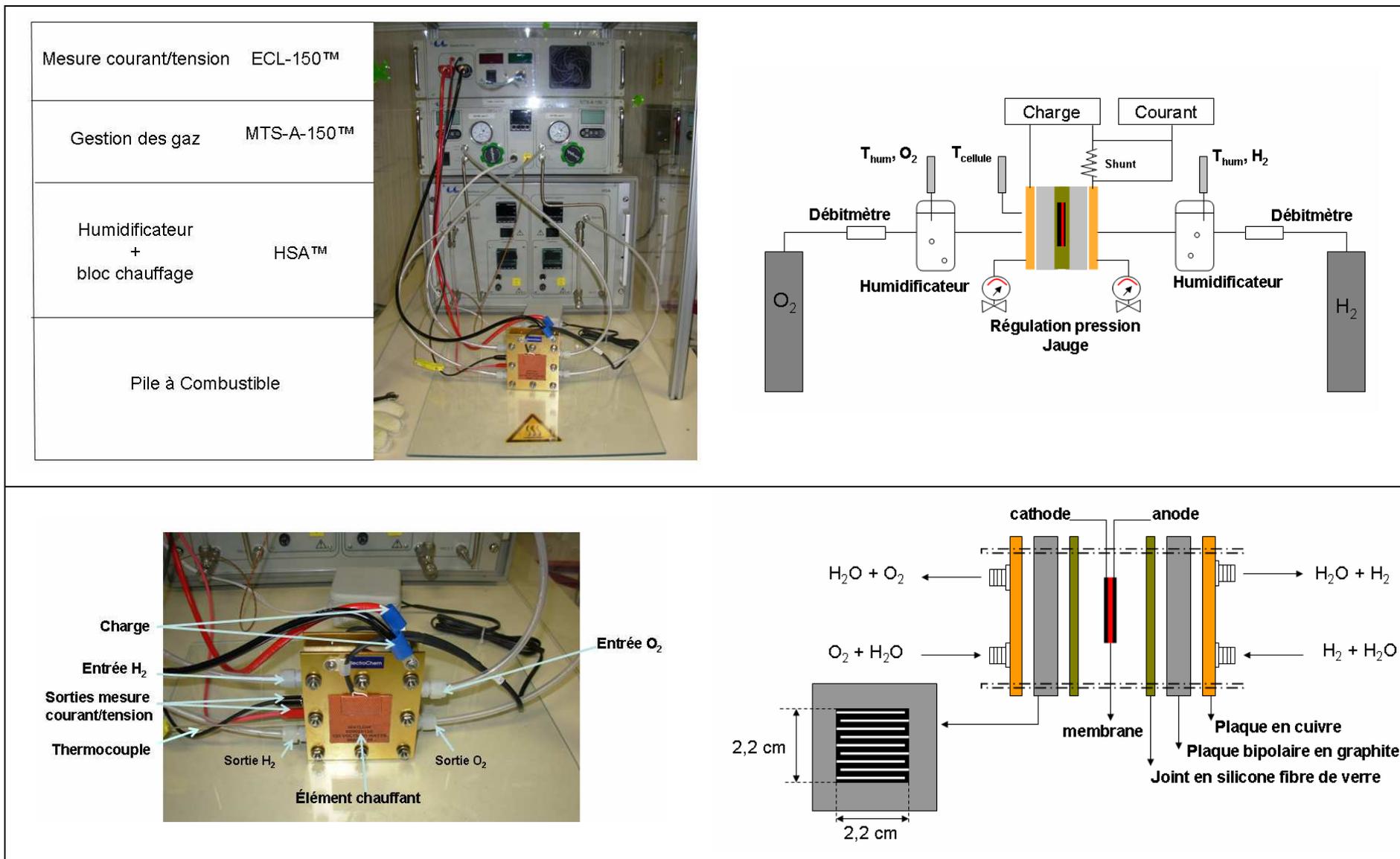


Figure 52 : Photos et schémas du dispositif complet du banc de tests « PACO » et de la cellule pile au GREMI.

I.2.2. Problème du design des piles lié au caractère non autosupporté des membranes plasma

Contrairement aux membranes classiques qui se supportent d'elles-mêmes, les membranes plasma ne sont pas auto-supportées. Nous verrons par la suite que cela a son importance car c'est la source de tous nos problèmes de caractérisations des membranes plasma en terme de performances en piles.

Après dépôt de la membrane sur E-Tek[®] catalysé, un AME de 2,2 × 2,2 cm est constitué selon le protocole A puis A₂ avant d'être placé dans la cellule du banc de test. Toutefois, après réglages des paramètres du banc, aucune tension n'a pu être mesurée en circuit ouvert. Plusieurs hypothèses ont été avancées eu égard aux problèmes constatés sur le banc de tests et plusieurs solutions ont été envisagées pour s'efforcer de résoudre ce problème.

I.2.2.1. Asymétrie de l'assemblage

Un AME réalisé avec une membrane commerciale type Nafion[®] est, de par la nature autosupportée et solide de la membrane, tout à fait adapté à l'architecture de la cellule pile du banc test ; ce qui n'est pas le cas de la membrane plasma. Selon le protocole que nous avons choisi, l'assemblage de demi-AMEs de tailles identiques, met à découvert les parois poreuses de l'E-Tek[®]. Au moment du test, l'oxygène et l'hydrogène fuient par les côtés sans atteindre efficacement l'interface, lieu des réactions électrochimiques. Pour stopper ces fuites, l'étanchéité et l'équilibre de l'assemblage avec le joint silicone fibre de verre ont été optimisés par l'utilisation d'un demi-AME de plus grande taille (2,6 cm de côté) que l'autre (2,2 cm de côté) de sorte que l'assemblage final est asymétrique (Figure 53).

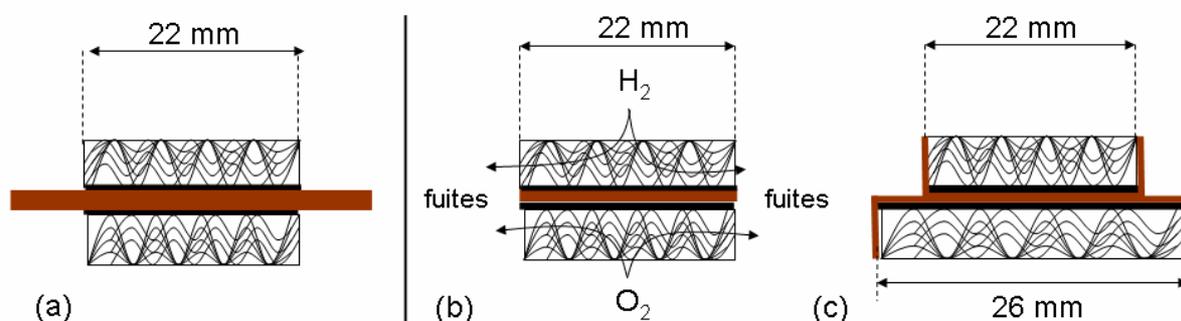


Figure 53 : Configurations des AMEs placés dans la cellule test. (a) AME avec l'utilisation d'une membrane commerciale autosupportée suffisamment large pour bien jouer son rôle de barrière vis-à-vis des gaz entrants, (b) AME symétrique avec membrane plasma (on note la présence des fuites de l'oxygène et de l'hydrogène par les parois de l'E-Tek[®]), (c) AME asymétrique avec membrane plasma.

Pourtant, ces modifications, bien que nécessaires, se sont avérées insuffisantes ; aucun courant n'ayant été mesuré en circuit fermé.

I.2.2.2. Propriétés mécaniques de la membrane plasma

Du fait des conditions d'élaboration douces pour la synthèse de la membrane plasma, la rigidité mécanique de la membrane n'est pas suffisamment élevée pour supporter le pressage de l'ensemble de la cellule pile. En effet, le couple de serrage à 2 N.m des deux plaques bipolaires entraîne l'écrasement de la membrane qui flue à l'intérieur de l'E-Tek[®] mettant ainsi en contact les deux surfaces de l'électrode (Figure 54).

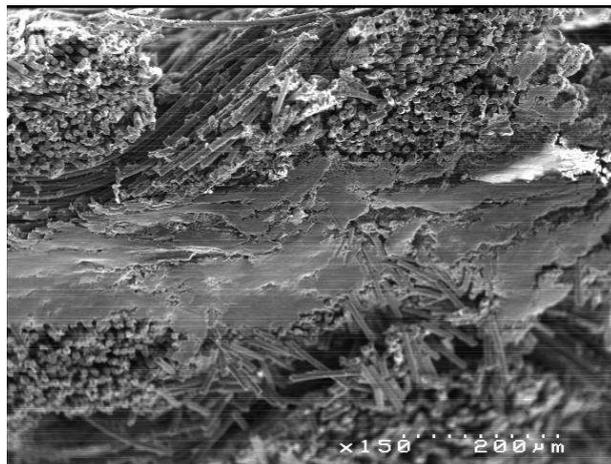


Figure 54 : Photo MEB en coupe d'un assemblage après les tests en banc de piles ; les deux électrodes sont pratiquement collées l'une contre l'autre puisque la membrane a été écrasée.

L'écrasement est d'autant plus facilité que la température de la cellule est élevée. On le voit très bien sur la Figure 55 qui montre clairement après pressage, les traces de membrane plasma chassées de l'assemblage à l'extrémité de la surface active sur le joint siliconé. Le pressage induit en outre la diffusion de la membrane à travers l'E-Tek[®] et l'enrobage des particules de platine.

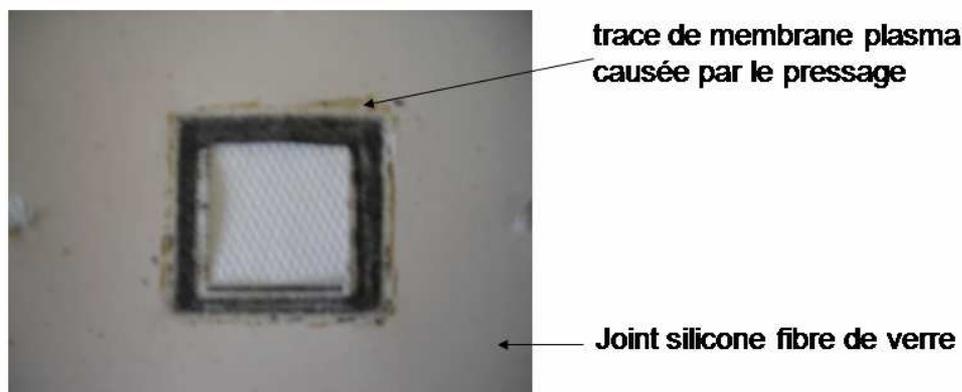


Figure 55 : Photo après les tests en banc de piles montrant les traces de membrane plasma sur le contour de la surface active, preuves de son écrasement.

Les deux électrodes étant en contact, l'AME est en court-circuit. Cet état est confirmé par des valeurs de résistances de l'ensemble de la pile après pressage à 2 N.m de seulement quelques ohms alors qu'elle atteint plus d'une dizaine de mégaohms quand il s'agit de la membrane Nafion®.

- **Conditions de dépôt plus dures**

Une des solutions est de synthétiser des membranes plasma présentant une bien meilleure rigidité mécanique. L'élaboration de telles membranes est envisageable dans une fenêtre expérimentale où les conditions de dépôt sont plus dures (puissance injectée plus forte et/ou débits des précurseurs plus faibles). Toutefois, le renforcement mécanique de la membrane se fait au détriment d'autres propriétés physico-chimiques essentielles comme la conduction protonique ou encore l'absence de fractures.

Pour améliorer les propriétés mécaniques de la membrane, une autre solution est la mise en œuvre d'un plasma d'argon après la synthèse de la membrane pour densifier sa structure.

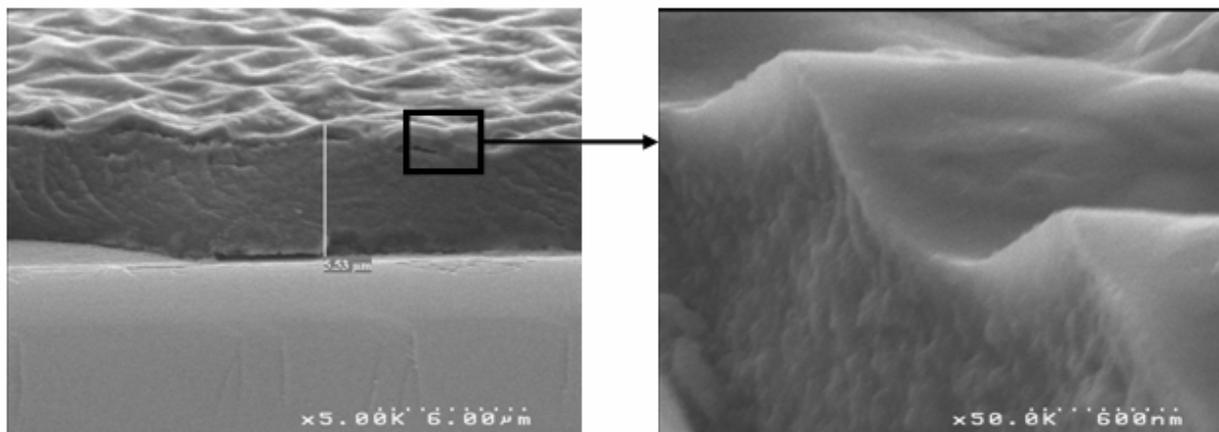


Figure 56 : Photo MEB d'une membrane plasma plissée en surface par action d'un plasma d'argon. A droite, agrandissement de la couche superficielle densifiée.

Comme on le voit sur la Figure 56, le champ d'action du plasma d'argon reste limité à la surface de la membrane ; seuls les 400 nm supérieurs sont densifiés. L'effet du plasma d'argon post-dépôt n'est donc pas suffisant.

A défaut de pouvoir améliorer la rigidité de la membrane, c'est sur l'assemblage et sur la superposition des différents éléments constituant la pile que nous avons, avant tout, cherché à intervenir pour augmenter la tenue mécanique du système. Chacune de ces interventions, bien qu'improductive, est détaillée ci-dessous.

▪ Modifications de l'assemblage

La première modification de l'assemblage a consisté à soulager la membrane des forces exercées par le serrage. Pour cela, nous avons inséré plusieurs plaquettes de silicone fibre de verre de part et d'autre de l'AME (au nombre de deux dans la configuration test initiale). Toutefois, la membrane plasma n'a pas résisté malgré une pression plus faible. Au-delà de quatre joints, l'AME n'est plus fixée et le risque de fuite en oxygène et en hydrogène est beaucoup trop important.

La deuxième modification de l'assemblage a consisté à contenir la membrane afin d'éviter son expulsion vers l'extérieur lors du serrage. Nous avons opté dans un premier temps pour un dépôt par plasma d'une couronne de joints polysiloxane (élaboré à partir d'héxaméthylsiloxane HDMSO), connu pour ses qualités d'étanchéité, directement sur la membrane plasma (Figure 57). Cette solution n'a pas abouti à des résultats probants.

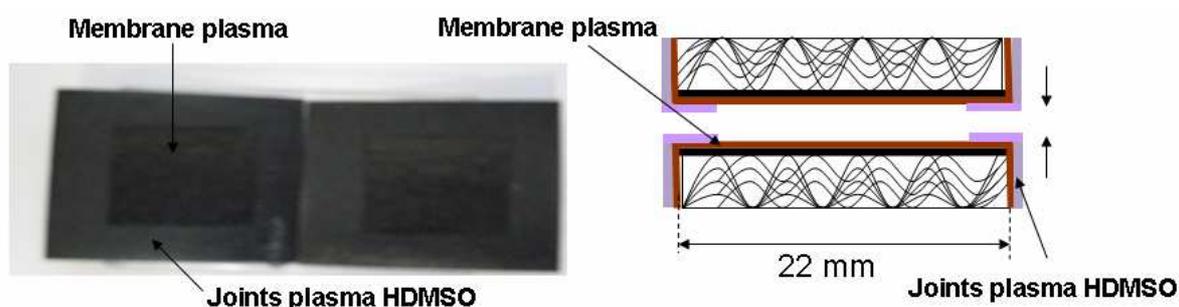


Figure 57 : Photo de deux 2 demi-piles sur la pourtour desquelles un film de HDMSO (quelques microns d'épaisseur) a été déposé par PECVD. A droite, schématisation de l'assemblage testé en banc de pile.

Dans un second temps, nous avons cherché à intercaler entre les 2 demi-AMEs sur leurs bords, un feuillet de polyéthylène de téréphtalate (PET) de très faible épaisseur (900 nm) capable de résister à de très fortes pressions. Le rôle du feuillet est double. D'une part, il permet d'avoir une configuration équivalente à un assemblage obtenu avec une membrane commerciale avec une étanchéité totale à l'oxygène et à l'hydrogène ; d'autre part, il permet de limiter les débordements de la membrane au moment du serrage (Figure 58).

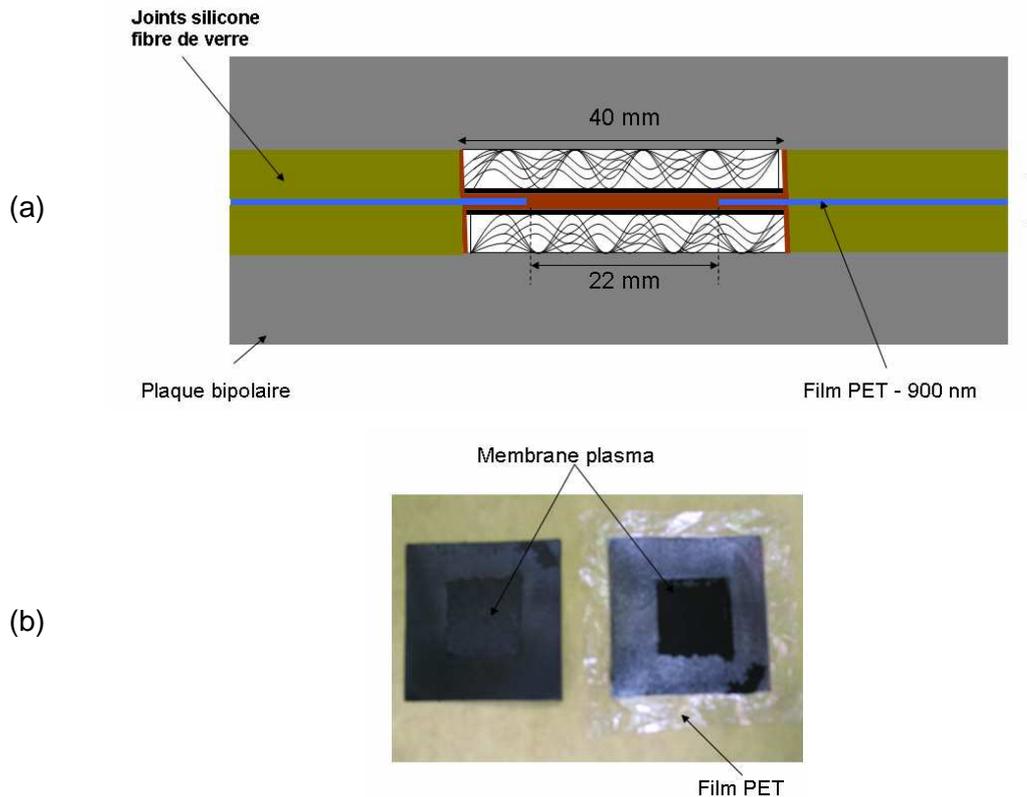


Figure 58 : (a) Schéma du profil de la cellule de tests avec l'intercalation d'un film de PET très mince au centre de l'assemblage, (b) photo des deux demi-piles désassemblées après le test ; sur l'une d'elles, le film PET accolé.

De nouveau les tests en banc de pile n'ont rien apporté d'encourageant, l'écrasement de la membrane étant inévitable malgré les précautions prises. En revanche, l'expulsion de la membrane sur les extrémités est beaucoup moins significative. Au serrage, la membrane ayant plutôt tendance à passer transversalement à travers le platine et la couche de diffusion, rendant les sites catalytiques à la fois inaccessibles et inactifs.

Il est clair que l'architecture de la cellule telle qu'elle est conçue ne permet pas une évaluation correcte de la membrane plasma surtout dans des conditions de serrage qui imposent une rigidité mécanique trop importante pour une membrane plasma de ce type. Idéalement, il faut pouvoir endiguer la membrane avec un couple de serrage d'une précision extrême. Celui-ci doit être suffisamment élevé pour pouvoir éviter les fuites d'oxygène et d'hydrogène, mais aussi suffisamment bas pour épargner l'intégrité de la membrane.

De plus, il reste que le support E-Tek[®] trop souple et trop poreux est peu ou pas adapté à la membrane plasma qui, au serrage, noie les clusters de platine et se propage à l'intérieur de la porosité de la GDL. A ce titre, des études sont en cours pour développer d'autres types de couches de diffusion plus fermes et moins poreuses (mélanges composites papier Toray[®] et aérogels de carbone) susceptibles de mieux supporter la membrane plasma que l'E-Tek[®].

▪ Résultats des tests en banc de piles avec la membrane Nafion®

L'écrasante majorité des travaux, s'intéressant directement à la finalité de leurs assemblages, ne présentent que des tests de pile, qui se traduisent le plus souvent par le tracé de courbes de polarisation. Ces résultats fournis par la littérature restent difficiles à interpréter et à comparer du fait des différences de procédés de mise en forme de l'assemblage (pressage à froid ou à chaud, utilisation ou non de liant, etc.) et des conditions opératoires (flux des combustibles, pressions, températures, etc.) propres au banc de tests utilisé. En outre, la stabilité des points de fonctionnement au cours des tests, est rarement reportée. C'est pourquoi nous avons fait le choix de présenter principalement la puissance surfacique délivrée par la pile avec des précisions sur la nature des constituants de l'assemblage (membrane, charge en platine) et les paramètres de fonctionnement du banc de tests.

Les piles obtenues par dépôt direct des électrodes plasma carbone-platine sur membranes commerciales Nafion® délivrent une puissance relativement faible de $0,1 \text{ W.cm}^{-2}$. Ces piles ne supportent pas des densités de courant supérieures à 300 mA.cm^{-2} . Par contre, ces mêmes AMEs ont un comportement très intéressant dans la zone cinétique à faibles densités de courant.

Plusieurs problèmes ont été identifiés lors des tests en piles de ces assemblages :

- plusieurs membranes ont fondu dans le réacteur lors des dépôts d'électrodes. Il semble probable que les membranes aient été détériorées par la température, au moins en surface, induisant une perte des propriétés conductrices, et donc une perte de la conductivité ionique au niveau de l'assemblage ;
- les électrodes plasma sont trop denses (pas assez poreuses) ce qui conduit à une accessibilité réduite pour l'oxygène et le hydrogène ;
- le carbone des couches actives n'est pas assez conducteur, ce qui induit un défaut de conductivité électrique des électrodes.

Les études de tests en pile à partir des assemblages des électrodes plasma (C-Pt en co-dépôt ou dépôt alterné sur E-Tek®) élaborées dans le réacteur PULP et de la membrane Nafion®, ont conduits à l'obtention de performances de $0,1$ à $0,6 \text{ W.cm}^{-2}$ pour des charges en platine comprises entre 100 et $300 \mu\text{g.cm}^{-2}$.

Le dépôt direct de platine sur E-Tek® puis assemblage avec une membrane Nafion® (112 et 115) permet de réaliser une pile dont la puissance délivrée est de $0,2 \text{ W.cm}^{-2}$ à température ambiante et pression atmosphérique et de $0,6 \text{ W.cm}^{-2}$ à 80°C et 3 bars d'hydrogène et oxygène. Ces bons résultats sont d'autant plus probants qu'ils ont été obtenus sans pressage à chaud de l'assemblage, ni ajout de Nafion® liquide au niveau de l'interface membrane/électrode.

Ainsi, la faisabilité du réacteur pilote PULP est démontrée. La confection des électrodes à faible taux de platine est vérifiée et les performances sont très compétitives, à la hauteur des demandes du marché des piles à combustible. En ce qui concerne la membrane plasma, le bilan est plus mitigé. En effet, comme nous l'avons vu, les performances intrinsèques de conductivité protonique des membranes plasma élaborées dans PEPS sont bonnes mais leurs propriétés mécaniques sont insuffisantes pour pouvoir les évaluer en pile en l'état actuel du design des cellules de mesures. Cela n'a néanmoins pas remis en cause la transférabilité du procédé à l'échelle supérieure.

II. Présentation du prototype industriel

L'étape de pré-industrialisation est ambitieuse : elle consiste à réunir en un seul bloc la pulvérisation cathodique et la polymérisation plasma pour l'élaboration de cœurs de piles à combustible tout plasma dans un seul dispositif intégré. Pour y parvenir, le réacteur prototype dénommé P3 a été livré officiellement par MHS Equipment fin décembre 2008. Il fait suite à une pré-étude très approfondie permettant de concevoir un réacteur compatible avec les exigences préindustrielles. Ce chapitre rendra compte brièvement de l'étude de design du système afin de déterminer quelle configuration répond au mieux à la production de dépôts sur des grandes surfaces en intégrant une approche de productivité et de maîtrise de la qualité des dépôts. Après le choix du design, nous ferons une description des différents éléments qui constituent le réacteur prototype.

II.1. Choix du design du prototype

Quel que soit le design, le prototype doit être composé au minimum des quatre éléments distincts suivants : un sas de chargement, une chambre de pulvérisation, une chambre de polymérisation plasma et une chambre de transfert ou tampon. L'agencement de ces différents éléments doit pouvoir présenter une ergonomie et une capacité de production suffisante tout en ayant le coût de fabrication le plus faible possible. C'est d'ailleurs pour cette raison que toutes les configurations proposées, sont basées sur un revêtement des couches sur support en position verticale, permettant une économie en surface (réduction de matière première acier inox 316 L) et en volume (réduction de la capacité de pompage) non négligeable. En outre, en configuration verticale, l'accessibilité de tous les organes (magnétrons, système d'injection, pompes,...) greffés aux chambres est grandement facilitée, favorable en particulier à toutes opérations de maintenance.

Sur cette base, trois systèmes d'architectures différentes se sont dégagés, chacun présentant ses avantages et ses inconvénients.

Le système dit « cluster tool » se définit comme une chambre centrale (sas transfert) à partir de laquelle l'accès aux autres chambres (distribuées autour) est réalisé par un robot à bras articulé (Figure 59). Ce concept, déjà employé dans le secteur des semi-conducteurs, est surtout adapté à des substrats de dimensions restreintes qui n'autorisent pas une grande capacité de production.

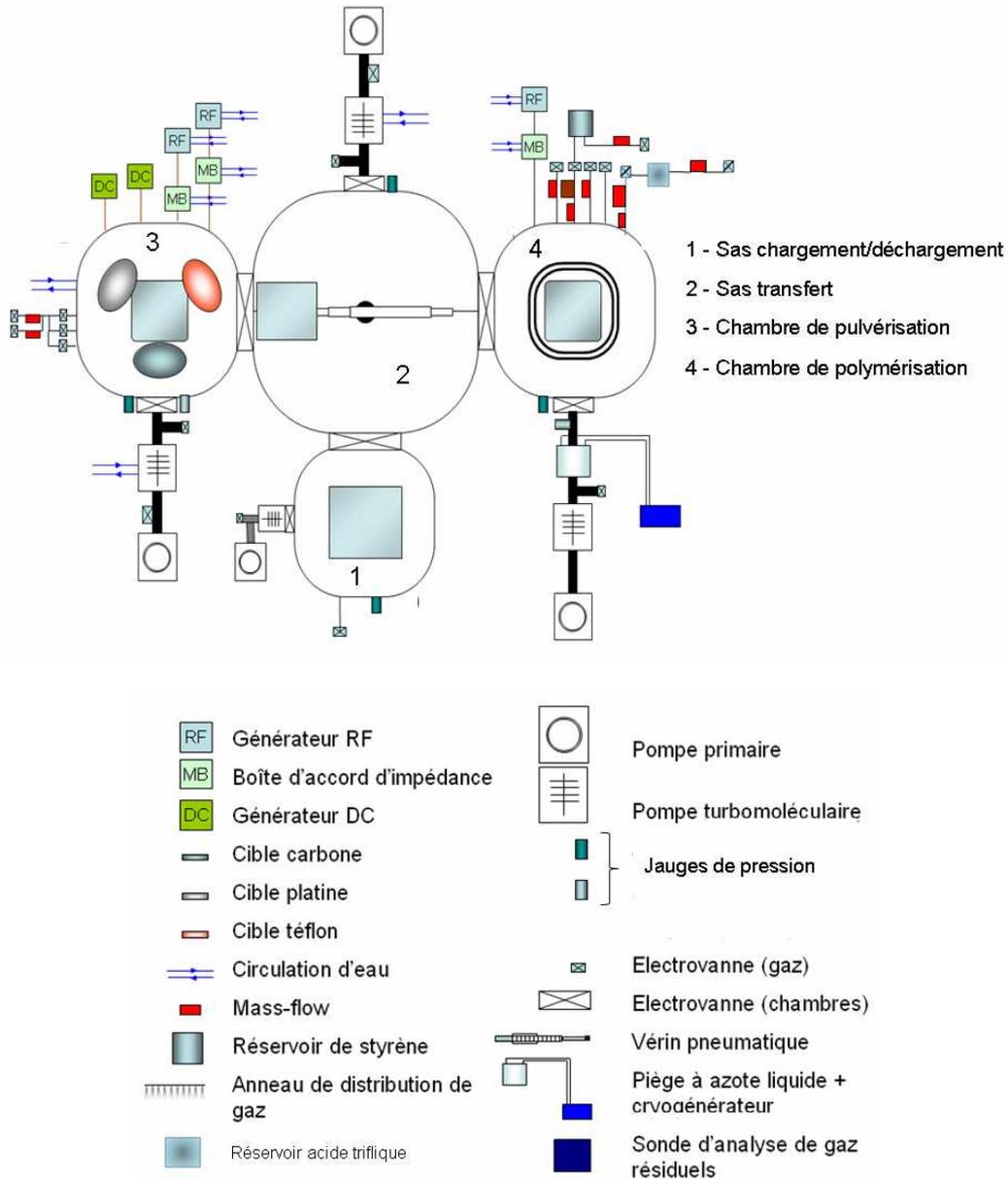


Figure 59 : Système de dépôt « cluster tool ».

Le système torique consiste en une chambre en forme d'anneau dans laquelle l'ensemble des procédés sont accolés sans véritable isolation des chambres de dépôts entre elles ;

aussi le risque de pollution d'une chambre à une autre est plus élevé. Par ailleurs, la dimension du porte-substrat en longueur est subordonnée au rayon de courbure de l'anneau. De ce fait, le mécanisme de déplacement du support est beaucoup plus complexe. Un des inconvénients majeur de cette configuration réside également dans l'encombrement, en son centre, de tous les éléments périphériques nécessaires à son fonctionnement (Figure 60). Cela a pour conséquence de rajouter une difficulté supplémentaire dans la maintenance des pompes, la mise en place et la gestion de tous les réseaux qu'ils soient électriques, gazeux ou liquides.

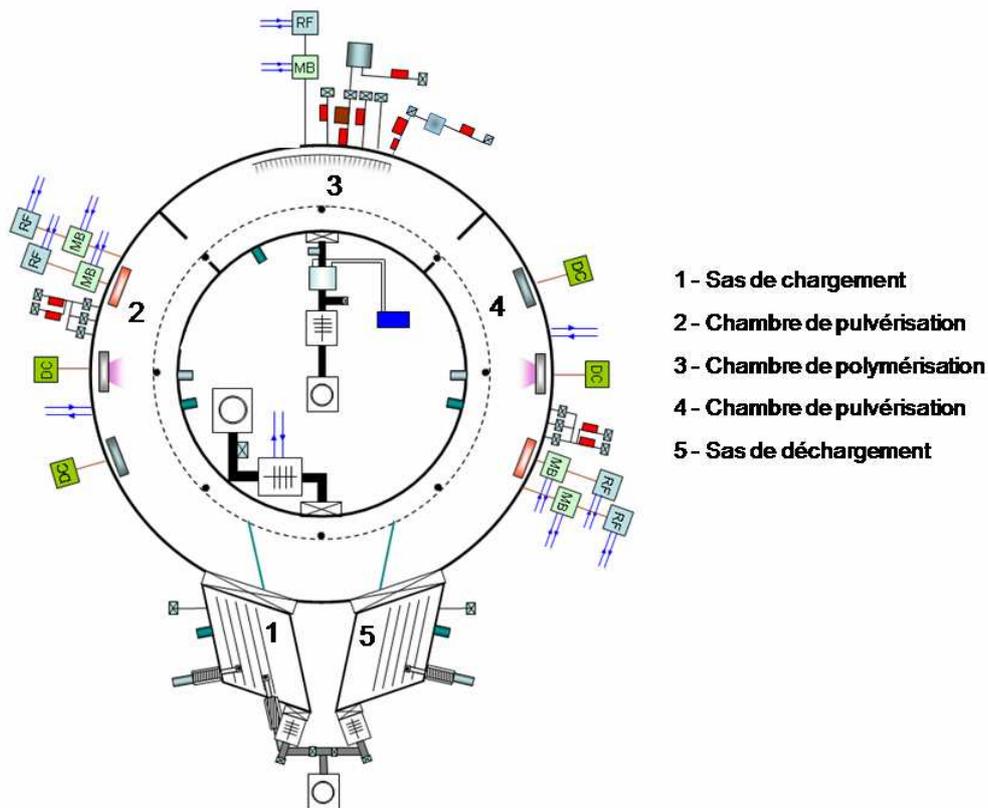
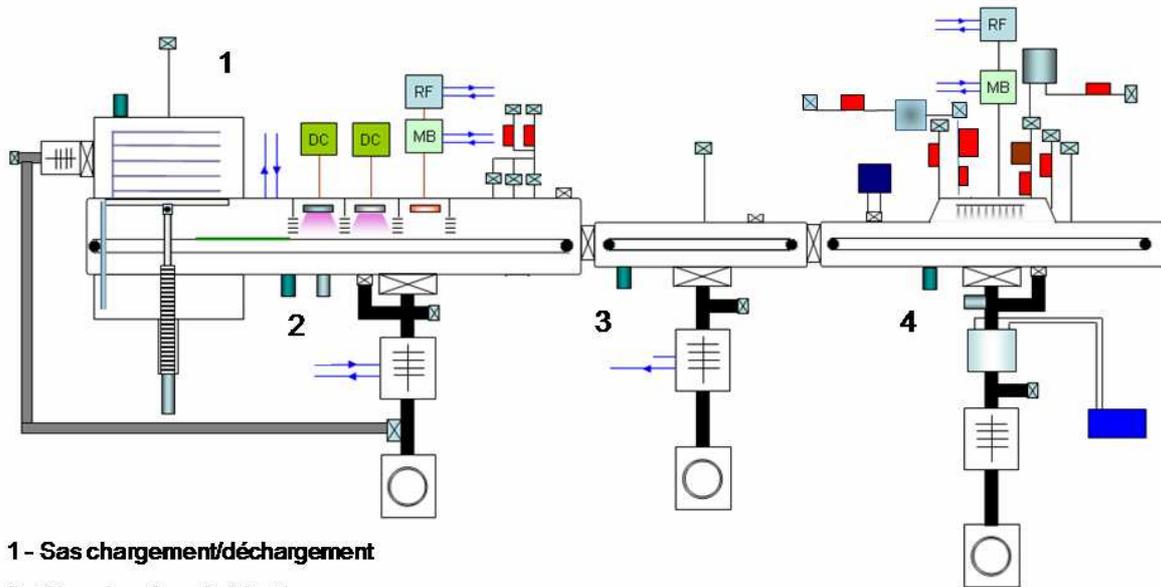


Figure 60 : Système de dépôt « torique ».

Le système linéaire est un système multi-chambre permettant un passage du porte-substrat par séquence au niveau de chacune des chambres. Son gros avantage est de pouvoir traiter de grandes surfaces par défilement des substrats en vis-à-vis des sources de dépôts (Figure 61). Les chambres sont totalement isolées les unes des autres par des vannes tiroirs. La structure de l'ensemble de la machine occupe certes une surface plus importante, mais permet de par son ouverture, un accès facilité.



- 1 - Sas chargement/déchargement**
- 2 - Chambre de pulvérisation**
- 3 - Sas transfert**
- 4 - Chambre de polymérisation**

Figure 61 : Système de dépôt « linéaire ».

C'est ce système à chaîne linéaire qui a été adopté pour la fabrication des piles à combustible. Classique et à priori le plus simple à fabriquer, il répond beaucoup mieux, contrairement aux autres systèmes, aux attentes en termes de surface de dépôt et de capacité de production.

La fabrication d'une telle machine dépasse largement l'idée de vouloir simplement faire la synthèse des deux réacteurs pilotes que sont PULP et PEPS. Au-delà de l'envergure du système, le caractère industriel de P3 implique l'intégration de l'automatisme qui sera en mesure de piloter et contrôler de manière complète, du début à la fin, et sans aucune intervention quelconque d'un opérateur, la fabrication du cœur de la pile. Pour ce faire, tous les paramètres physiques sont captés afin d'assurer la supervision de toutes les séquences de fabrication. Ces paramètres sont multiples : les pressions dans les chambres, l'ouverture/fermeture des vannes, la vitesse de défilement du plateau, les débits gazeux, l'allumage des plasmas, l'application des recettes de dépôt, la commandes des électrovannes, débit d'eau de refroidissement, pression d'air,...etc.

Dans les chapitres qui suivent nous allons faire la description des spécificités techniques de P3 (basé sur le cahier des spécifications techniques rédigé par le fabricant MHS Equipment) en portant une plus grande attention aux chambres de pulvérisation et de polymérisation plasma où doivent respectivement se dérouler le dépôt des électrodes et de la membrane.

II.2. Spécificités techniques de P3

Installé sur le site de Dreux, le prototype industriel P3 occupe une surface d'environ 20 m². Le bloc des quatre chambres rectangulaires présente une longueur de 6 m, pour une hauteur de 1,7 m et une largeur de 1,3 m (Figure 62). La masse totale de la machine est estimée à 3 tonnes ; 6 mois ont été nécessaires à sa construction. Concernant le vide et le dépôt, certaines prédispositions ont été prises : les groupes de pompage et les joints d'étanchéités au niveau des ouvertures frontales ont été adaptés de telles sortes que la descente en pression soit assez rapide (15 min environ) et que le vide limite atteint soit de l'ordre de 10⁻⁷ mbar ; par ailleurs, la hauteur des cibles (pulvérisation) et de l'électrode RF (polymérisation), a été adoptée légèrement supérieure à la hauteur du plateau support garantissant ainsi l'homogénéité verticale des dépôts. L'homogénéité horizontale étant de toute manière assurée par le défilement latéral (va-et-vient) du plateau durant les phases de dépôt.

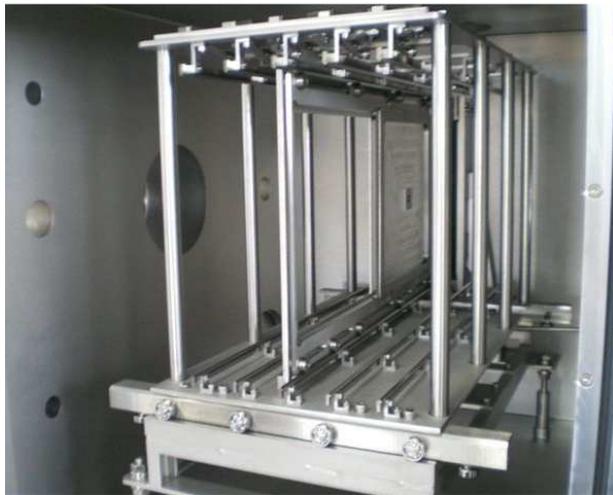
Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, chacune des 4 chambres détient une fonction particulière. La dernière partie est consacrée à l'automatisation du système.

II.2.1. Le sas d'introduction

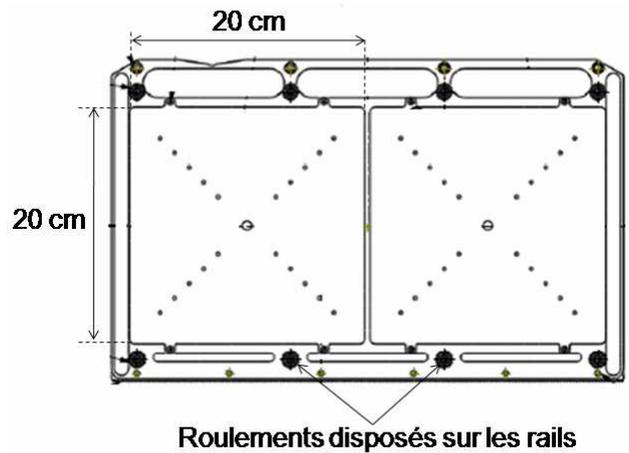
Le sas d'introduction permet le chargement et le déchargement de 5 plateaux porte-substrats sur une cassette amovible sur galets (Figure 63). Chaque plateau peut contenir deux substrats plans E-Tek[®] de 200×200 mm², soit, pour un chargement, un potentiel de 0,4 m² de cœur de pile. Un plateau possède deux séries de 8 roulements à billes (sur la partie haute et la partie basse) qui lui permettent de passer d'une chambre à l'autre tout en restant stable pendant l'opération de transfert. Les plateaux sont disposés verticalement et maintenus sur une rampe qui traverse toutes les chambres.



Figure 62 : (a) Façade avant et (b) façade arrière de P3.



(a)



(b)

Figure 63 : (a) Vue de l'intérieur du sas d'introduction avec la cassette supportée par des galets permettant un déplacement latéral pour la sélection du plateau ; à l'intérieur, sur le rail du milieu, un plateau disposé avec un seul porte-substrat ; (b) schéma du plateau avec ses deux porte-substrats (20x20 cm).

Ils sont entraînés horizontalement, par pignon sur une crémaillère (Figure 64(a)), grâce à une chaîne de traction alimentée par un moteur électrique pas à pas (Sanyo Denki®) associé à un codeur (Baumer®, CH-8501) pour repérer leur position (Figure 64(b)).

De cette façon, on réalise les mouvements de transfert ou bien de va-et-vient devant les sources de dépôt durant le procédé. Les vitesses de défilement du plateau peuvent théoriquement varier de $40 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ à $200 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Lors de l'introduction des plateaux, un système de vérin pneumatique permet à la fois leur fixation et leur référencement en position. Par sécurité, des capteurs optiques de faisceaux infrarouges (Baumer®, FPDK), placés à l'extérieur de la chambre (également présents dans les autres chambres), confirment la position du plateau pour assurer les séquences de défilement et éviter les problèmes de transfert surtout au niveau des zones à risques d'ouverture et de fermeture des vannes d'isolement (Figure 64(c)).



(a)



(b)



(c)

Figure 64 : (a) La chaîne fait tourner le pignon pour tracter le plateau le long du rail, (b) moteur couplé au codeur permettant de mouvoir la chaîne avec précision, (c) sources et capteurs infrarouge positionnés dans les zones critiques.

Dans cette chambre, le vide est atteint grâce au groupe de pompage constitué d'une pompe primaire sèche VARIAN® de 12 m³.h⁻¹ couplée à une pompe turbomoléculaire VARIAN® 550 litres.s⁻¹ (type TV-551 Navigator™) refroidie à l'eau.

II.2.2. La chambre de pulvérisation cathodique magnétron

La chambre de pulvérisation cathodique magnétron se situe juste après le sas d'introduction. Elle est constituée d'une chambre rectangulaire d'un volume de 260 litres munie de deux ouvertures rectangulaires pour le transfert des substrats. Elle possède également trois magnétrons (Gencoa®), sous forme rectangulaire, qui accueillent des cibles de dimensions 40 x 325 mm². Deux d'entre eux sont des magnétrons DC confocaux pour les cibles carbone (fournisseur MCSE) et carbone-platine (fournisseur Neyco). La troisième, en RF, sur la cible de PTFE, fait face au substrat à une distance de 65 mm. L'angle entre les cathodes de carbone et carbone-platine est de 90°, adapté à une situation de co-dépôt (Figure 65). Lorsque le plateau se présente centré entre les deux magnétrons DC, la distance entre le centre des cathodes et le substrat est de 104 mm tandis que l'angle entre les cibles et le substrat est de 45°.

Les ouvertures en 4 points pour le pompage process sont fixées sur la bride en façade arrière permettant un pompage homogène des gaz injectés.

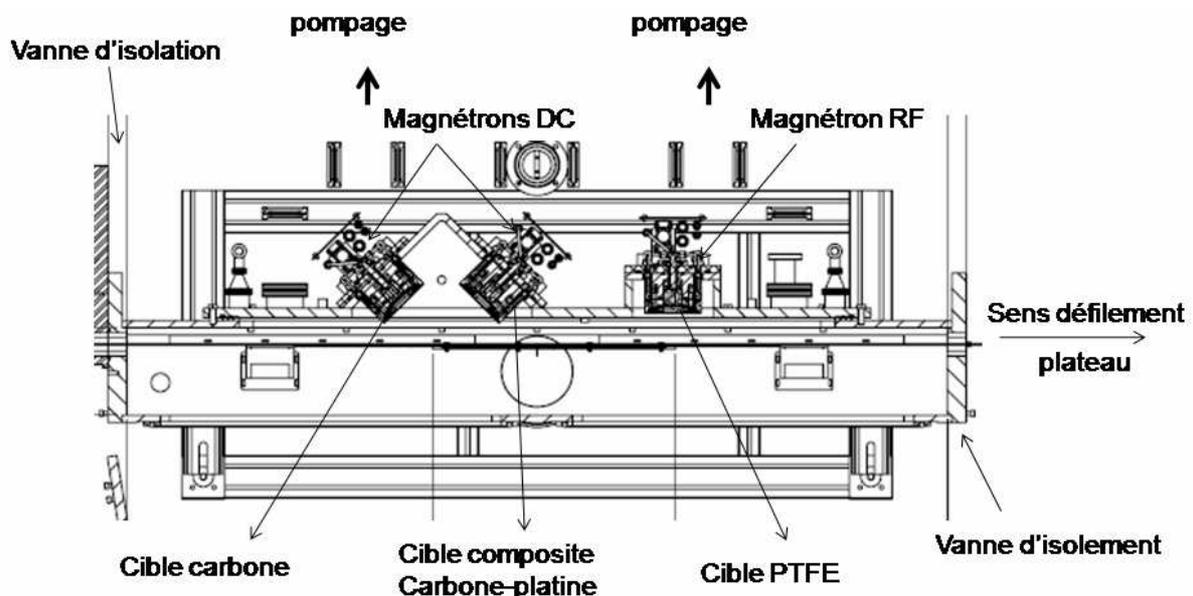


Figure 65 : Vue de dessus de la chambre de pulvérisation et de ses différents accessoires.

A défaut de pouvoir installer une antenne de type ICP du fait de la configuration géométrique de la chambre, des filaments thermoémissifs ont été établis de part et d'autre des magnétrons DC pour améliorer le taux d'ionisation.

Le Tableau 12 regroupe les caractéristiques techniques du groupe de pompage, des jauges de pression et des alimentations des magnétrons de ce compartiment. Y figurent également, la vanne papillon et le débitmètre massique qui permettent respectivement la régulation de la pression de travail et du flux d'argon, gaz plasmagène utilisé.

Tableau 12 : Caractéristiques techniques des composants pour la chambre de pulvérisation.

Caractéristiques techniques des périphériques				
Alimentations	Groupe de pompage	Jauges	Débitmètre massique	Vanne papillon
Magnétrons DC : Advanced Energy® Pinnacle™ 3kW	Pompe primaire sèche VARIAN® de 12 m ³ .h ⁻¹ couplée pompe turbomoléculaire VARIAN® 550 litres.s ⁻¹ (type TV-551 Navigator™) refroidie à l'eau	Adixen ACC 2009 : 10 ³ mbar- 5.10 ⁻⁹ mbar (Pirani/cathode froide)	Aera® FC-PB770C, 1000 sccm max	VAT® 61236 ouverture 100% max - Ø = 63 mm
Magnétron RF : Advanced Energy® Dressler Cesar™ 1312, 1,2 kW – boîte d'accord Advanced Energy® VM 1500AW		MKS baratron® : 10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹ mbar (capacitive)		

II.2.3. Le sas transfert

Après équilibre des pressions, le plateau est envoyé dans le sas de transfert dont le rôle est de faire tampon entre la chambre de pulvérisation et la chambre de polymérisation pour éviter des pollutions croisées. La chambre est constituée d'une chambre en inox rectangulaire munie de deux ouvertures rectangulaires pour le transfert des substrats. Une ouverture frontale permet un accès facile à l'intérieur de la chambre pour la maintenance. Le groupe de pompage et les jauges associés restent identiques à ceux utilisés pour le sas d'introduction.

II.2.4. La chambre de polymérisation

A ce stade, la chambre de polymérisation va permettre de déposer la membrane plasma à base de styrène et d'acide triflique pour constituer la demi-pile. D'un volume de 200 litres, la mise sous vide secondaire est assurée par une pompe primaire à huile (Alcatel Pascal 2033C1 de 33 m³.h⁻¹) couplée à une pompe turbomoléculaire à paliers magnétiques (Alcatel ATH 400 MT de 400 l.s⁻¹). Pour la phase de dépôt, une deuxième pompe (Alcatel Pascal 2033C1) prend le relais, séparée de l'enceinte par un piège à azote liquide froid qui de par sa conception ne nécessite aucun démontage pour l'évacuation des vapeurs condensées. La lecture des pressions est assurée par les jauges Adixen® ACC 2009 (10³ mbar- 5.10⁻⁹ mbar) et MKS Baratron® (1.10⁻³ à 10 mbar). En outre, une vanne papillon de type VAT 236 régule la pression de travail.

Pour faire face à l'exigence industrielle et à la configuration rectangulaire de P3, la chambre de polymérisation a fait l'objet d'une étude approfondie sur deux parties essentielles : l'électrode et le système d'injection des précurseurs.

II.2.4.1. L'électrode

Comme pour PEPS, l'électrode est alimentée en RF (Advanced Energy® Dressler Cesar™ 1312, 1,2 kW – boîte d'accord Advanced Energy® VM 1500AW). Elle est constituée de trois zones rectangulaires (dimensions 250 x 40 mm²) à travers lesquelles diffusent dans chacune d'elles l'argon, les vapeurs de styrène et d'acide triflique à une distance moyenne de 5 cm du porte-substrat (Figure 66(a) et (b)).

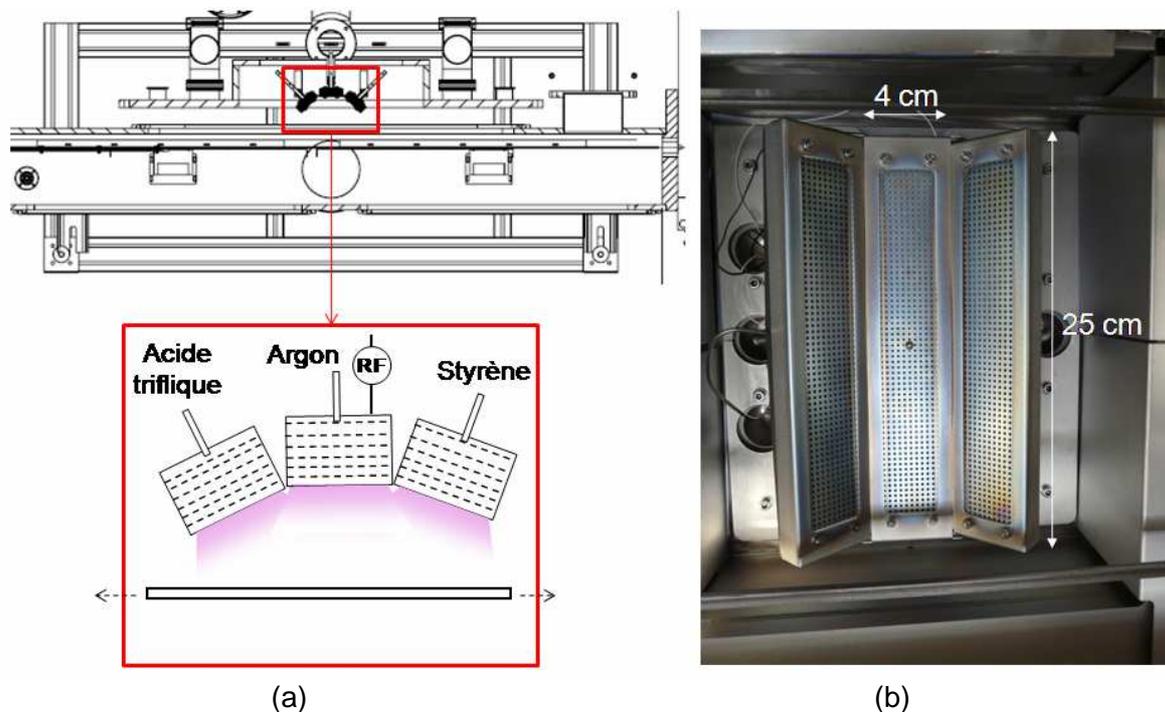


Figure 66 : Vue de dessus de la chambre de polymérisation et agrandissement de l'électrode RF ; (b) photo de face de l'électrode RF.

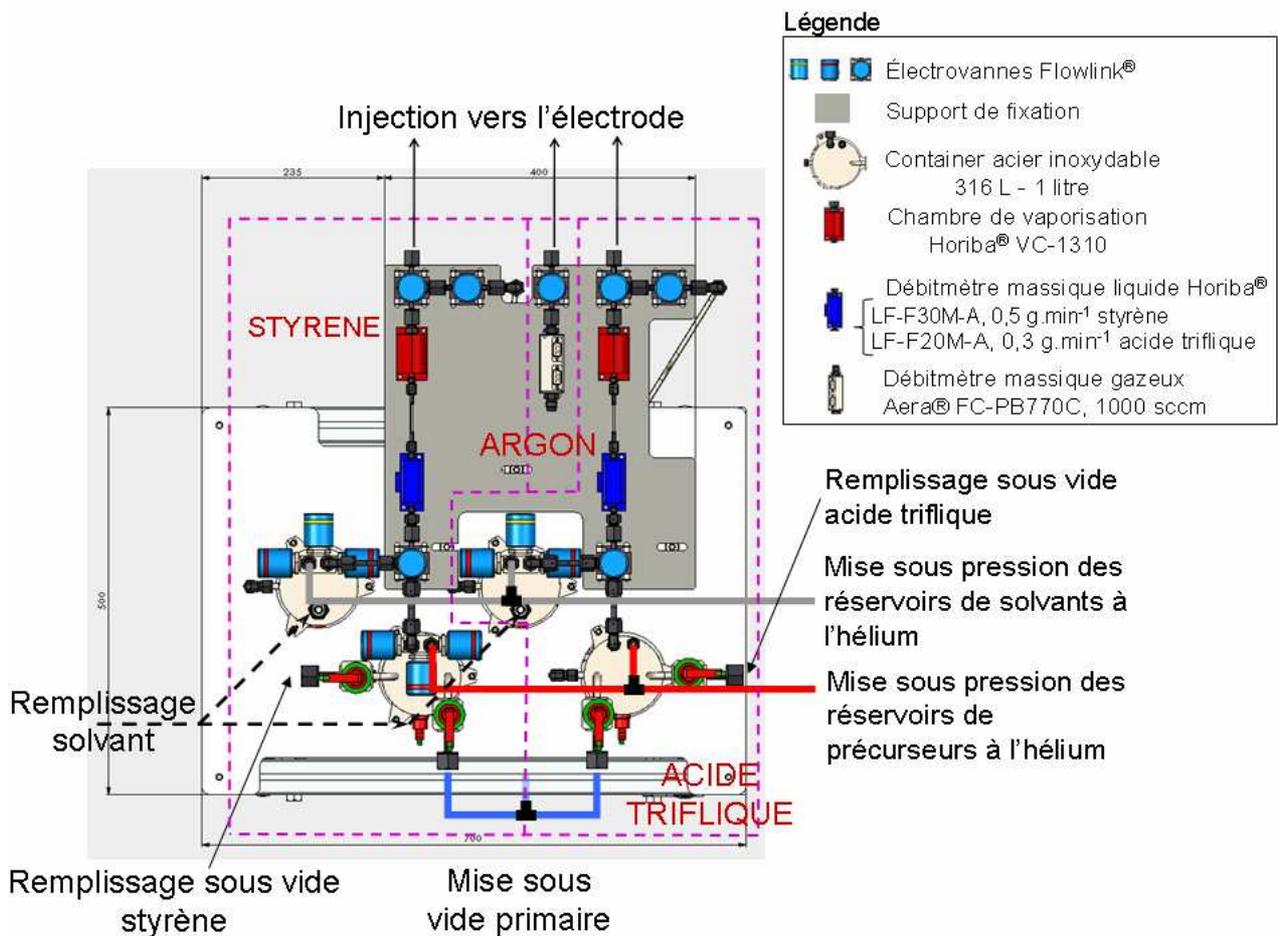
A l'intérieur de l'électrode, sont empilées 6 grilles percées, permettant une répartition homogène des fluides dans le plasma. Elles sont orientées de telle manière que la distribution des fluides soit confocale par rapport au substrat. La partie dédiée au styrène est chauffée pour éviter la polymérisation du styrène. Après allumage du plasma, la surface développée par celui-ci est de l'ordre de 200 cm².

II.2.4.2. Le système d'injection

Le système d'injection a été adapté à l'échelle industrielle. On retrouve les modules d'injection de même calibre que ceux présents sur PEPS, composés du débitmètre liquide et de la chambre de vaporisation. En revanche, les containers, sous pression d'hélium, sont plus volumineux (1 litre) et plus nombreux (quatre). En effet, en plus des deux containers dédiés aux deux précurseurs, deux autres ont été ajoutés pour optimiser le nettoyage des canalisations et la purge (avant de longues périodes d'arrêt) des modules empruntés par le styrène et l'acide triflique. Leur remplissage est réalisé par différence de pression sous vide, limitant ainsi tout contact avec l'environnement.

La vidange des containers est conduite vers un réservoir de rejet situé au-dessous du système. Le débit d'argon est régulé par un débitmètre gazeux.

Le circuit d'injection est directement contrôlé par des électrovannes pneumatiques alimentées en pression d'air. La Figure 67 illustre l'ensemble du système.



(a)



(b)

Figure 67 : (a) Vue schématique de dessus du système d'injection sur la façade arrière de la chambre de polymérisation ; (b) photo de face du système d'injection.

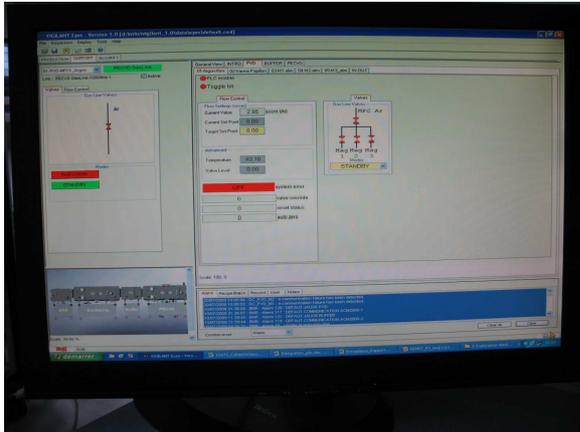
Une porte frontale permet un accès facile à l'intérieur de la chambre pour les opérations de nettoyage après plus d'une dizaine de cycles de dépôts de membrane. A ce titre, un extracteur à bras articulé est placé à proximité pour éviter tout risque de pollution sanitaire. Enfin, cette chambre dispose d'un suivi électrique du plasma par Z'scan et d'un contrôle de la phase gaz par un analyseur de gaz résiduel RGA (MKS, e-Vision+).

L'ensemble des pompes turbos et magnétrons sont refroidis à l'eau (avec ajout d'un anticorrosif), alimenté par un circulateur/réfrigérateur d'eau (Thermo Scientific®, CFT-300). Son débit d'eau est par ailleurs contrôlé dans le circuit par des capteurs de flux sous forme d'hélices rotatives (Gemtes Sensors® - Rotor Flow type RFS). Les commandes pneumatiques sont alimentées par un compresseur air (Worthington Creyssensac, 5,5 kW) sous une pression de 4 à 6 bars. Un local gaz contient les bouteilles type B50 d'argon et d'azote qui permettent entre autres la remise à l'air des chambres.

Afin de permettre l'exploitation automatique du système, un pilotage par ordinateur et automate à écran tactile a été mis en place. Ce sera l'objet du paragraphe suivant.

II.2.5. Pilotage : supervision et automatisme

Le pilotage s'appuie sur deux supports : un ordinateur avec son logiciel de supervision « Vigilant » comme interface principale, et un automate à écran tactile pour l'initialisation, les réglages et la maintenance du système (Figure 68).



(a)



(b)

Figure 68 : (a) Photo de l'écran de la supervision avec l'application « Eyes » ouverte sur le support pulvérisation/gestion du flux d'argon ; (b) Automate à écran tactile sur le synoptique général de P3.

II.2.5.1. L'ordinateur et son logiciel de supervision Vigilant

Le logiciel « Vigilant » a été conçu spécialement pour P3 mais il peut être évolutif en fonction des modifications apportées au système. Ce logiciel propose plusieurs fonctionnalités ou outils qui permettent la prise en compte de tous les paramètres de la machine, de son installation et configuration, jusqu'au lancement et enregistrement d'une séquence de dépôt.

Les outils que le logiciel propose sont les suivants :

- l'outil d'installation « Setup » du logiciel qui accompagne le montage des machines de dépôt,
- les outils de configuration « Preferences » et « Toolbox » avec lesquels on personnalise et choisit les équipements (parmi une liste prédéfinie mais évolutive) à piloter lors de l'exécution des séquences de dépôts,
- les outils de création des recettes d'exploitation « Batch » et « Schedule ». L'un définit la trame des séquences de transfert à l'unité ou en lot de plateaux, et l'autre définit les recettes relatives à chacune des chambres du système (Figure 69),

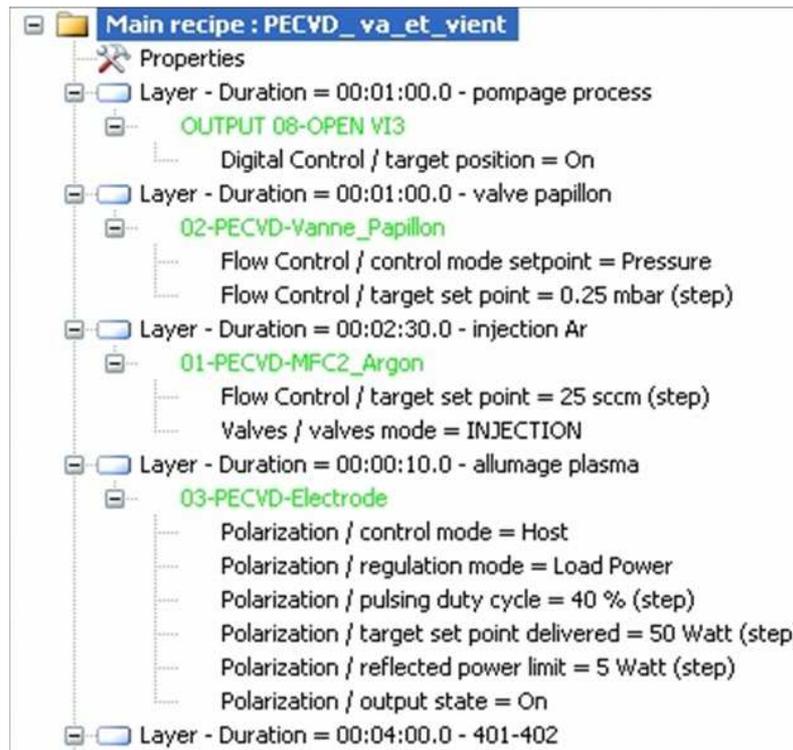


Figure 69 : Exemple d'une recette partielle rédigée dans l'application « Schedule », concernant le procédé de dépôt d'une membrane dans la chambre de polymérisation.

- l'outil d'exploitation du système « Eyes » permet d'avoir une vue globale sur le déroulement des séquences (production). Il permet en outre d'intervenir sur tous les équipements des chambres, et d'accéder aux paramètres de sécurité,

- l'outil d'analyse « Analyser » est la boîte noire de P3. Il permet de conserver une trace de toutes les informations relatives à la fabrication du cœur de pile sur une ou plusieurs séries. C'est un enregistreur, par tranche horaire, des évènements et données physiques (température, puissance, % ouverture vanne, pression de travail,...) relatifs à la machine permettant ainsi le suivi des exécutions de recettes durant la phase d'exploitation.

Le Tableau 13 résume les applications et leurs fonctions pour la supervision du prototype.

Tableau 13 : Définition des différents modules du logiciel Vigilant.

Fonctions	Module	Description
Installation	Setup	Assiste l'opérateur à l'installation du logiciel Vigilant à partir d'un support de distribution
Configuration	Préférences	Fournit les outils de personnalisation du logiciel Vigilant
	ToolBox	Fournit les outils de description de la configuration : - de la machine de dépôt (chambres, type de transfert) - des équipements installés (alimentations, jauges, ...etc.)
Création	Batch	Fournit les outils d'écriture des séquences de transfert
	Schedule	Fournit les outils d'écriture des recettes pour chacune des chambres
Exploitation	Eyes	C'est l'interface principale puisque c'est à travers ce module que l'on va pouvoir suivre les étapes du procédé lors de l'exécution des recettes (production, support et sécurité)
Analyse	Analyser	Fournit les données enregistrées pendant une session d'utilisation

II.2.5.2. L'automate à écran tactile

L'automate de transfert est nécessaire afin d'assurer la gestion des sécurités et d'alléger la supervision en la déchargeant du détail des opérations de transfert, de pompage et de mise à l'air des chambres. Il communique en continu avec la supervision afin que toutes les données échangées permettent la mise à jour des synoptiques. Deux actions principales sont gérées par l'automate. D'une part, les actions de sécurité avec les capteurs associés à savoir :

- le pilotage des vannes d'isolement pompes/chambres,
- le pilotage des vannes de transfert chambre/chambre,
- la lecture des contrôleurs de jauges de pression,
- le contrôle des équilibres de pression avant ouverture de vannes (transfert, isolement),
- le pilotage des séquences de pompage et de mise à l'air par azote,
- la lecture des capteurs de sécurité (porte chambre d'introduction, débitmètres).

D'autre part, les actionneurs avec les capteurs associés aux transferts c'est-à-dire :

- la lecture des capteurs de référencement et de position du plateau et du convoyeur,
- le pilotage des moteurs assurant les déplacements des plateaux.

L'automate fonctionne au travers de quatre modes de marche (regroupés dans le Tableau 14) et ne peut-être piloté par la supervision qu'en mode Automatique.

Tableau 14 : Différents modes de fonctionnement de l'automate.

Mode	Description
Réglage	Permet de shunter des sécurités machine quand la maintenance le nécessite et d'entrer des paramètres (valeurs de position des stations, vitesses etc.)
Manuel	Permet d'effectuer des commandes sécurisées: -équipement par équipement (motorisations et vannes de transfert) -assujetties à l'action continue de l'opérateur (non auto-maintenues)
Semi-automatique	Commandes de séquences sécurisées (pompage, transferts, mise à l'air)
Automatique	Mise à disposition de la supervision pour exécuter ses requêtes

Le détail des actions de transfert est géré par l'automate qui reçoit des consignes globales de la supervision. Celle-ci envoie les requêtes et l'automate les exécute puis rend compte du résultat.

A notre connaissance, aucune machine de cette envergure, pour la fabrication par plasma de cœurs de piles à combustible, n'existe à l'heure actuelle en Europe. Compte-tenu de l'ampleur du projet, se sont présentées des difficultés de construction inhérentes à la complexité du système (vide résiduel, communication supervision/automate, mécanique d'alignement du rail, amorce du plasma en chambre de polymérisation, ...etc.) mais également liées à sa prise en main qui ont différé son démarrage. Toutefois, un travail méticuleux consacré aux nombreuses actions d'ajustement a permis de rendre opérationnel la machine pour le transfert des paramètres de dépôt (issus des réacteurs pilotes PEPS et PULP) et la fabrication des premiers AMEs.

Compte-tenu de la configuration de P3, il existe deux manières de confectionner un AME. La première est de faire faire un passage à l'E-Tek® en pulvérisation et en polymérisation pour constituer le demi-AME. Ensuite, on fait faire au demi-AME, un passage retour jusqu'au sas de déchargement sans dépôt. Pour une cassette chargée de cinq plateaux, deux séries de dépôt permettent d'obtenir dix demi-AMEs soit 5 piles (équivalentes à 4 m² après un assemblage par collage).

La deuxième solution consiste à faire une pile complète de manière complètement intégrée. A l'aller, l'E-Tek® subit le dépôt du catalyseur par pulvérisation et ensuite de la membrane par polymérisation. Au retour, a lieu le dépôt de la GDL catalysée en pulvérisation avant le déchargement dans le sas d'une pile complète. Ici un aller-retour suffit à confectionner le cœur de pile quand il en faut deux à partir de la disposition précédente. Ainsi, une seule série de dépôt à cassette pleine suffit à obtenir le même résultat. Toutefois, cette solution n'a pas encore fait l'objet d'études en particulier sur la partie dépôt de la GDL catalysée au

passage retour du demi-AME. A plus long terme et sous réserve de résultats concluants, cette procédure de fabrication devrait être privilégiée.

Avec la première solution, la perte de temps liée au déplacement retour du plateau, sans dépôt, est un inconvénient certain. Celui-ci aurait pu être écarté par la présence d'un sas de déchargement situé en aval du système après la chambre de polymérisation. Jusqu'à présent, c'est dans cette disposition que nous avons confectionné nos premiers cœurs de piles à combustible.

II.3. Préparation des cœurs de pile dans P3

Cette partie rend compte des résultats relatifs aux premières membranes et électrodes réalisées respectivement dans la chambre de polymérisation et de pulvérisation de P3. Dans un premier temps, on mettra en évidence les apports à la fois de la sonde Z'scan sur la nature électrique du plasma de polymérisation (comparativement à ce que l'on connaît déjà du plasma sur PEPS) ; et du RGA (Residual Gas Analyser), très utile à l'identification des espèces chimiques présentes dans le réacteur pré et post-dépôt, permettant en outre de définir un niveau de « propreté » du réacteur. Très importantes, les propriétés physico-chimiques (*TS*, vitesse de croissance, conductivité protonique, sorption au méthanol,...) de l'une des toutes premières membranes déposées dans P3 seront présentées.

Dans un deuxième temps, un aperçu des avancées sur les co-dépôts carbone-platine par pulvérisation sera donné. Les performances de ces co-dépôts (associés à la membrane Nafion® 115) en piles seront présentées.

II.3.1. Chambre de polymérisation : dépôt des premières membranes

II.3.1.1. Caractérisation électrique du plasma dans la chambre de polymérisation

Nous allons dans ce chapitre apporter les tous premiers résultats concernant l'analyse électrique par le Z'scan du plasma de polymérisation pour la synthèse d'une membrane. Nous avons cherché à transférer sur P3 les conditions douces pour lesquelles nous avons obtenues les meilleures membranes (les plus conductrices et sans présence de fracture) sur le réacteur pilote PEPS à savoir à basse puissance (entre 5 et 10 W) et en continu. Pour cela, nous avons pris en compte la puissance volumique développée dans ces conditions et l'avons extrapolée à P3. En première approximation, si l'on considère que le plasma est confiné dans l'espace inter-électrode, le volume du plasma PEPS (calculé à partir des dimensions des électrodes données dans la description technique de PEPS) est de l'ordre

de 1500 cm³, qui représente, dans le cas d'une puissance injectée entre 5 et 10 W, une puissance volumique comprise entre 3 et 7×10⁻³ W.cm⁻³. Transposée au volume moyen du plasma de P3 de 2500 cm³ (qui dépend de l'angle d'inclinaison des électrodes), la puissance à fournir pour la polymérisation est donc plus élevée comprise entre 8 et 18 W. Les autres paramètres, moins influents, à savoir le flux des précurseurs et la pression de travail, sont maintenus, similaires à ceux utilisés dans PEPS. Les paramètres expérimentaux de dépôt choisis sur P3 sont regroupés dans le Tableau 15 ci-dessous :

Tableau 15 : Conditions opératoires du procédé de polymérisation dans P3.

Puissance délivrée (W)	15 W
% ouverture débitmètre massique Styène	30
% ouverture débitmètre massique Acide triflique	35
Flux Argon (sccm)	20
Pression de travail (mbar)	0,30
Durée du dépôt (h)	1

En outre, la synthèse de la membrane est réalisée en mode statique c'est-à-dire sans va-et-vient latéral du plateau devant l'électrode.

Le Tableau 16 donne les grandeurs électriques du plasma de polymérisation dans P3 comparées à celles de PEPS pour une puissance volumique équivalente.

Tableau 16 : Comparaison des grandeurs électriques entre un plasma dans P3 et PEPS.

Grandeurs électriques plasma	P3	PEPS
Impédance Z (Ω)	1,7	350
Résistance R (Ω)	1,5	157
Réactance X (Ω)	-0,67	-317
Intensité I (A)	2,8	0,19
Tension V (v)	4,7	70
Déphasage Ø (°)	-23,5	-61
P _{ui} délivrée (W)	12,3	7,5
P _{ui} volumique estimée (× 10 ⁻³ W.cm ⁻³)	4,9	5

Le Tableau 16 montre que les grandeurs électriques du plasma de polymérisation dans P3 sont complètement différentes de celles présentées par le plasma dans PEPS.

En effet, alors que le plasma PEPS est très capacitif avec des valeurs élevées de ses composantes résistives ($R = 157 \Omega$) et capacitives ($X = - 317 \Omega$), le plasma P3 est au contraire peu résistif avec des valeurs affichées de ces composantes très basses ($R = 1,5 \Omega$ et $X = - 0,67 \Omega$). On remarque surtout que l'impédance du plasma PEPS est 200 fois plus élevée que celle du plasma dans P3. C'est d'ailleurs l'une des raisons qui pourrait expliquer l'enregistrement par le Z'scan d'une très forte intensité (2,8 A) et d'une faible tension (4,7 volts) dans le cas d'un plasma amorcé dans P3.

Ce résultat n'est en soi pas étonnant. En effet, la configuration des deux réacteurs est complètement différente dans sa structure que ce soit au niveau de la géométrie, de la symétrie des électrodes, du volume, des distributions des précurseurs,...etc., mais nous pouvons supposer que cette différence marquée du plasma entre P3 et PEPS peut avoir une incidence notable sur les propriétés physico-chimiques des membranes déposées par P3.

II.3.1.2. Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse

L'un des avantages de P3 est qu'il dispose d'un analyseur de gaz résiduel (RGA) qui peut être connecté dans l'un ou l'autre des compartiments de dépôt. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/q). Basé sur le fonctionnement de la spectrométrie de masse, cet outil va nous permettre d'analyser, de détecter, d'identifier et de caractériser la structure chimique des molécules qui nous intéressent par mesure de leurs masses (échelle comprise entre 0 et 200 m/q).

En pratique, l'utilisation du RGA est limitée à une pression de $1,3 \times 10^{-4}$ mbar qui nécessite un vide secondaire par pompage turbo. Aussi, il va principalement nous aider à déterminer la nature et la quantité (pression partielle) des espèces chimiques pour mener des opérations de contrôle de qualité du vide en pré et post-dépôt.

1 heure après le dépôt d'une membrane polystyrène sulfoné réalisée dans les conditions définies précédemment (voir Tableau 15), l'analyse de la phase gaz, illustrée Figure 70, permet de distinguer plusieurs espèces qui peuvent atteindre jusqu'à $4,6 \times 10^{-12}$ mbar en pressions partielles.

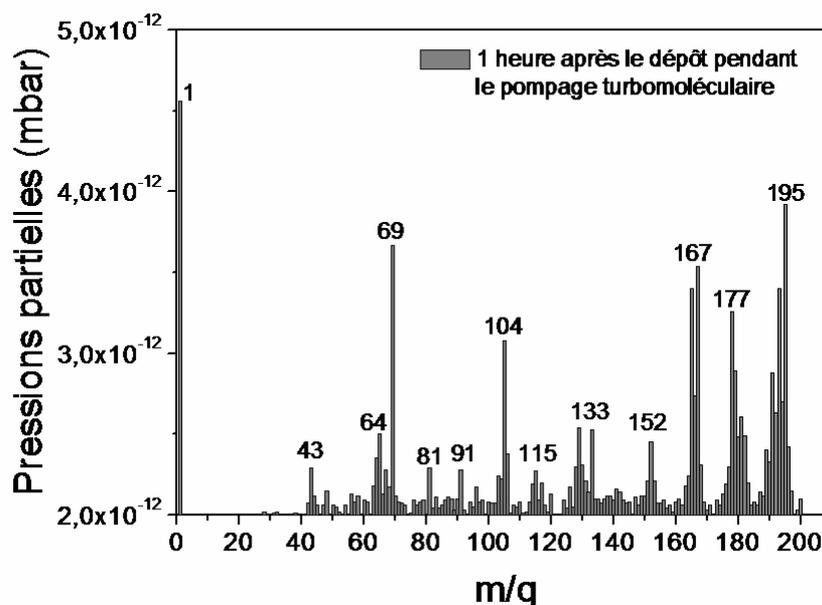


Figure 70 : Spectre de masse enregistré 1 heure après le dépôt de la membrane plasma.

Sur le spectre RGA, se dégagent trois massifs imposants à $m/q = 167$, 177 et 195 qui sont attribués à des oligomères contenant essentiellement des noyaux aromatiques polymérisés provenant du styrène ; plus délicat à affirmer, on peut également assigner ces massifs à des combinaisons de groupements issus du styrène et de l'acide triflique. Par ailleurs, on note une forte proportion de styrène isolé ($m/q = 104$) mais aussi d'espèces fluorées CF_3 ($m/q = 69$) issues de la fragmentation de l'acide triflique ou bien comme l'a suggéré Finsterwalder [Finsterwalder, 2001] provenant de sa dégradation dans le temps. Ensuite, on trouve d'autres composés tels que l'acide triflique épargné ($m/q = 152$), ses dérivés fluorocarbonés ($m/q = 133$ et 115) et sulfonés ($m/q = 64$ et 81) produits après bombardement ionique et/ou électronique. Enfin, présents en plus petites quantités, les groupements carbonés ($m/q = 91$) résultent de la décomposition du styrène pendant le plasma [Alison, 1998]. Le Tableau 17 donne le détail de l'ensemble des espèces identifiées du spectre de masse typique d'une synthèse de membrane plasma.

Tableau 17 : Liste des espèces chimiques détectées par le RGA après un dépôt d'une membrane plasma polystyrène sulfoné [Topola, 2004].

m/q	Espèces chimiques	m/q	Espèces chimiques
2	H ₂	65	C ₅ H ₅
18	H ₂ O	69	CF ₃
27	C ₂ H ₃	73	C ₂ SOH
28	CO	77	HCSO ₂
36	FOH	78	C ₆ H ₆
38	F ₂	79	C ₆ H ₇
39	C ₃ H ₃	81	SO ₃ H
41	C ₂ OH	85	CF ₃ O
42	C ₂ OH ₂	88	C ₂ S ₂ / CF ₄
43	C ₂ F	89	C ₆ H ₅ -C
44	CS	91	C ₆ H ₅ -CH ₂
45	CSH	102	C ₆ H ₅ -C ₂ H
47	CFO / SCH ₃	103	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₂
49	SOH	104	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₃
50	C ₄ H ₂	105	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₄
51	C ₄ H ₃	106	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅
52	C ₄ H ₄	115	SOCF ₃
53	C ₄ H ₅	133	CF ₃ SO ₂
55	H ₄ SF	152	CF ₃ SO ₃ H
57	C ₂ SH	167	
60	CSO	177	Dimères, oligomères
64	SO ₂ / C ₅ H ₄	195	

Comme le montre la Figure 71, l'analyse de référence de la phase gaz représentative d'un réacteur propre (après un nettoyage manuel à l'éthanol et un pompage de plusieurs heures après le dépôt de la membrane plasma) donne des pressions partielles en espèces chimiques présentes très faibles au-dessous de 2×10^{-13} mbar. Malgré le pompage, on note la présence de vapeurs d'eau (m/q = 18) encore fixées dans le réacteur. Des observations similaires ont été rapportées par Chen [Chen, 1999] et Lee [Lee, 2003].

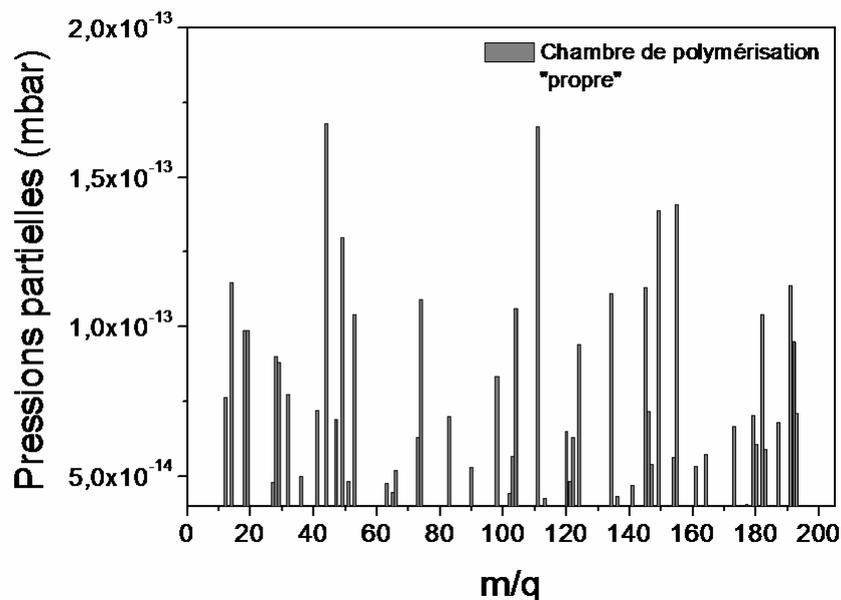


Figure 71 : Spectre de masse enregistré suffisamment longtemps après un dépôt de membrane plasma pour pouvoir considérer la chambre de polymérisation comme propre.

A notre niveau le RGA est un apport, à la fois comme diagnostic qualitatif et quantitatif intégré à P3, pour déterminer le temps nécessaire à l'évacuation de la grande majorité des espèces chimiques afin de définir un seuil de propreté de la chambre de polymérisation à partir duquel on pourra estimer qu'il est possible de relancer la synthèse d'une nouvelle membrane dans d'autres conditions de dépôt.

II.3.1.3. Caractérisations physico-chimiques des membranes

Ici sont exposés les résultats d'une membrane plasma représentative des nombreuses synthèses, ayant fait l'objet d'une étude complète en termes de préparation, de suivi de synthèse et de caractérisations physico-chimiques. Les conditions opératoires de ce dépôt, données par le Tableau 15, sont exactement celles qui ont servies à l'étude du plasma par le Z'scan et la RGA.

- **Vitesse de croissance et Morphologie**

Les clichés MEB d'un échantillon de la membrane sur E-Tek[®] donne une épaisseur de 52 μm pour une heure de dépôt (Figure 72 (a)). Autrement dit, la vitesse de croissance de la membrane est extrêmement élevée égale à 867 nm/min. Ce résultat jamais obtenu avec le réacteur pilote (pour lequel la plus grande vitesse atteinte était de 320 nm.min⁻¹), est très important pour le gain de temps dans la synthèse future en production des membranes dans P3. Par ailleurs, les photos prises sur E-Tek[®] montrent clairement un bon recouvrement des fractures du support par la membrane (Figure 72 (b)).

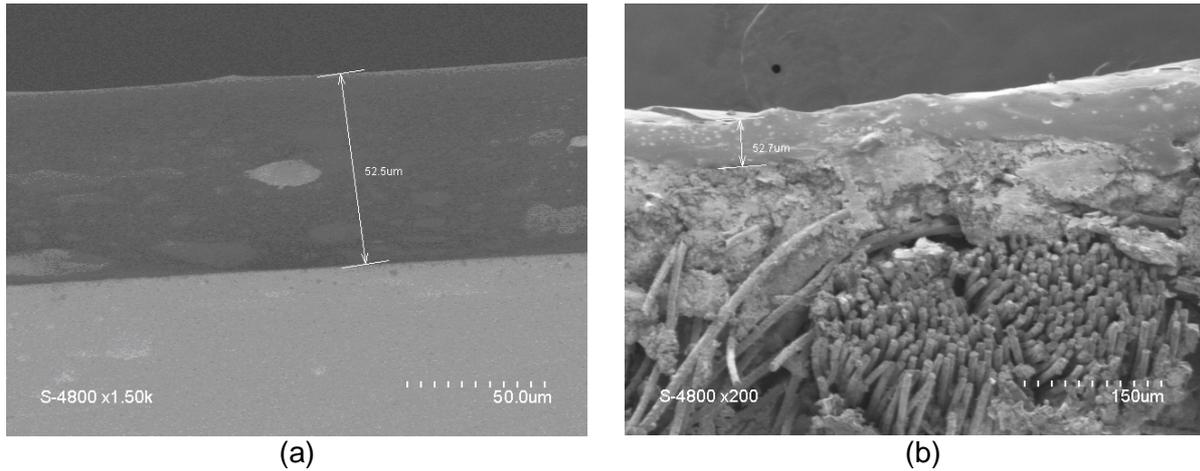


Figure 72 : Photo MEB d'une membrane plasma élaborée dans P3 en coupe sur silicium (a) et sur E-Tek® non platiné (b).

L'analyse de la surface de la membrane par profilométrie (KLA Tencor, Alphastep-iQ®) fait état d'une rugosité de 350 nm sur support silicium.

- **Analyse microstructurale**

L'analyse microstructurale de la membrane par IRTF a permis de tracer un spectre (Figure 73) dont les bandes de vibrations sont identiques à celles déjà obtenues pour des membranes polystyrène sulfoné synthétisées dans PEPS (Figure 24).

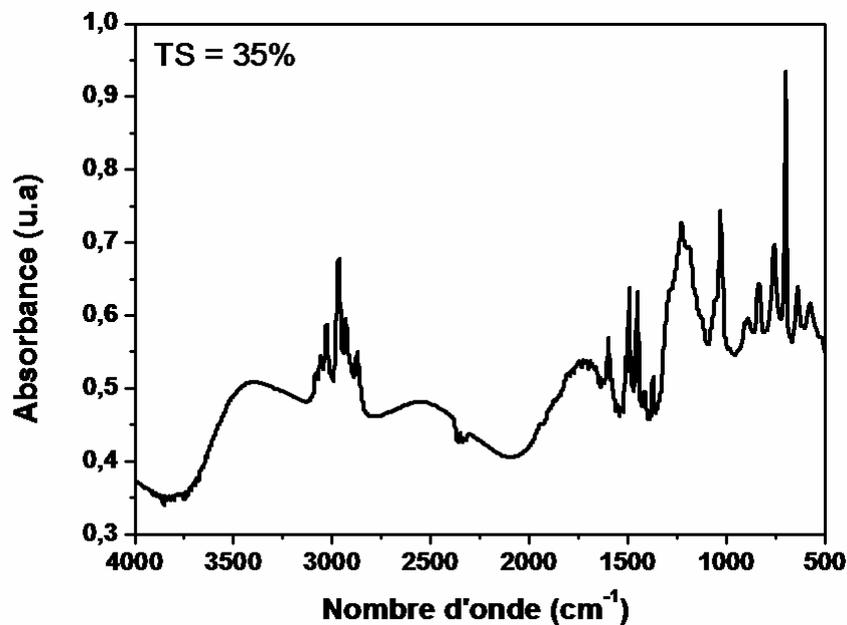


Figure 73 : Spectre infrarouge d'une membrane plasma élaborée dans P3.

À partir du spectre on calcule un *TS* (taux de sulfonation) de 35% pour la membrane en sortie de réacteur. Après immersion dans l'eau MilliQ® pendant 3h, la membrane présente un

TS post-traitement similaire (l'erreur sur le calcul est de 5%) de 31%. Cette perte négligeable de fonctions sulfoniques prouve que les membranes préparées dans P3 ne présentent pas (contrairement à celles issues de PEPS) de couche superficielle de condensat sulfonique significative en sortie de réacteur.

- **Conductivité protonique**

Une conductivité protonique de $1,26 \text{ mS.cm}^{-1}$ a pu être mesurée pour une membrane élaborée dans P3. Cette première valeur est dans la gamme haute des conductivités présentées par les membranes issues de PEPS. A l'avenir, la recherche du point de fonctionnement optimal de dépôt devrait permettre d'améliorer ce résultat.

II.3.1.4. Caractérisations des phénomènes de sorption par microbalance à quartz

Nous avons évalué l'affinité au méthanol de deux membranes plasma élaborées dans P3 par des mesures de sorption réalisées grâce à une microbalance à quartz MAXTEK TM-400 (Principe, dispositif expérimental et protocole de mesure en Annexe A.3). Pour cela, on utilise des lames de quartz, de diamètre 14 mm, d'épaisseur $300 \mu\text{m}$ et recouvertes d'une fine couche d'or. Sans dépôt, les lames qui servent de support à la membrane plasma, ont une fréquence de résonance de 6 MHz. Après le dépôt, le cristal recouvert par la membrane plasma est introduit dans l'enceinte de la micro-balance ; celle-ci est mise sous vide pendant au moins deux heures avant le début des mesures. La différence de fréquence entre les mesures avant et après dépôt donne directement accès à la variation de masse de la membrane plasma, directement liée à la quantité de méthanol sorbée à l'intérieur.

A partir de la quantité de vapeur sorbée dans la membrane, on calcule le coefficient de solubilité S qui s'exprime en $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$:

$$S = \Delta n / v.p \quad (32)$$

Où Δn est le nombre total de moles de vapeur sorbées, p la pression et v le volume total du dépôt plasma. Le volume est déterminé par le produit de la surface recouverte et de l'épaisseur de la membrane donnée par la microscopie à balayage.

Le Tableau 18 donne les conditions de dépôt dans lesquelles les membranes ont été synthétisées dans la chambre de polymérisation et les résultats des coefficients de solubilité.

Tableau 18 : Conditions opératoires des deux membranes A et B testées en sorption au méthanol.

Membranes plasma	A	B
Puissance délivrée (W)	15	25
% ouverture débitmètre massique Styène	30	20
% ouverture débitmètre massique Acide triflique	20	15
Flux Argon (sccm)	20	20
Pression de travail (mbar)	0,30	0,25
Durée du dépôt (min)	1	3
Coefficient de solubilité S (mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)	13,4	6,8

Il apparaît que les coefficients de solubilité au méthanol sont d'autant plus élevés que la proportion des fonctions sulfoniques présentes dans les membranes est élevée. En effet, la membrane 'A' (TS = 60%) possède un coefficient S de 13,4 mol.m⁻³.Pa⁻¹ alors qu'il n'est que de 6,8 mol.m⁻³.Pa⁻¹ pour la membrane 'B' (TS = 35%) synthétisée dans des conditions plus dures (25 W). Ceci explique l'affinité du méthanol (polaire) pour les groupements polaires – SO₃-H présents dans les membranes plasma. Ainsi, la membrane la plus chargée en groupements acide sulfonique est en contrepartie la moins apte à servir de barrière vis-à-vis du méthanol. Par ailleurs, la réalisation de mesures à différentes pressions, sur le même type de membranes plasma polystyrène sulfoné, a permis de révéler le mode de dissolution du méthanol dans ces membranes. Il s'agit d'une dissolution de type « pseudo-Henry » où la concentration en gaz dissous dans le polymère C et la pression de gaz dans l'enceinte de sorption p sont reliées par la relation : $C = a.p + b$, a et b étant des constantes ; ce qui est généralement le cas pour les vapeurs polaires comme le méthanol [Roualdes, 2006].

II.3.2. Chambre de pulvérisation : dépôt des premières électrodes

II.3.2.1 Co-dépôt carbone-platine

Contrairement à la polymérisation, la réalisation des dépôts en pulvérisation a pu être entreprise plus rapidement. Dans cette partie, est présenté le cas d'un co-dépôt de carbone platine réalisé sur E-Tek[®]. Les performances de l'assemblage des électrodes avec le Nafion[®] 212 et 115 seront données.

Plutôt que d'utiliser une cible monophasée mélange atomique de carbone et de platine (dans ce cas-là, la pulvérisation présente l'inconvénient de conduire à l'appauvrissement de la

surface en l'élément qui possède le taux de pulvérisation le plus élevé à savoir ici le platine et donc réduit l'homogénéité du dépôt en épaisseur), nous avons opté pour une cible composite. Celle-ci est constituée d'un bloc rectangulaire de carbone graphite pur à 99,999% (325 mm x 40 mm x 6,35 mm) dans lequel sont insérés, sur la périphérie, 16 lopins cylindriques de platine pur à 99,95 % ($\varnothing = 3$ mm, épaisseur 6 mm). La Figure 74(a) illustre la cible employée pour la réalisation de l'électrode sur l'E-Tek®.

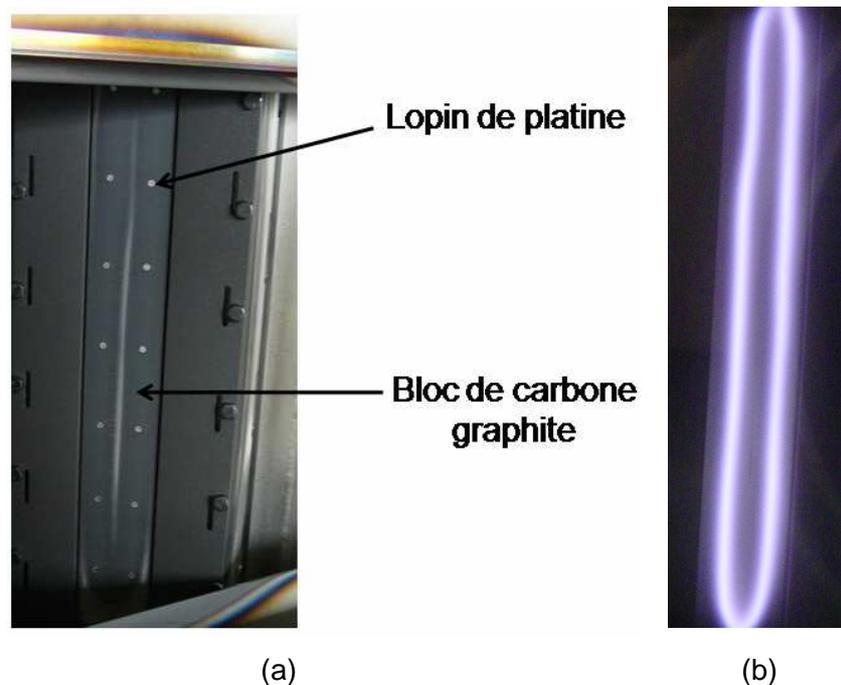


Figure 74 : (a) Photo de la cible carbone-platine telle qu'elle est installée dans la chambre de pulvérisation. On distingue très bien les inserts de platine en blanc sur le fond noir en carbone graphite. (b) Visualisation d'une décharge par pulvérisation où l'on voit une plus forte luminescence du plasma, preuve d'une érosion ciblée sur le contour de la cible où sont volontairement placés les inserts de platine.

Avant d'être pulvérisée, la cible possède donc un pourcentage atomique en carbone de 99 % et de 1% en platine. Les plots de platine ont été disposés dans l'entrefer des magnétrons de sorte que le confinement électronique permettant d'augmenter le taux de pulvérisation se situe à leur niveau (Figure 74 (b)).

L'électrode, constituée d'un codépôt C-Pt, est réalisée sur E-Tek® dans les conditions opératoires suivantes :

Tableau 19 : Conditions opératoires du procédé de pulvérisation pour le dépôt de l'électrode dans P3.

Puissance (W)	530
Tension (V)	700
Intensité (A)	0,78
Flux Argon (sccm)	75
Pression de travail (μ bar)	75
Durée du dépôt (min)	20
Distance cible-plateau (cm)	10
Nombre Aller/Retour	5

Le dépôt est en outre effectué en mode dynamique avec le déplacement en va-et-vient du plateau devant la cible, à une vitesse de $40 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, entre deux positions extrêmes prédéfinies pour avoir une homogénéité complète sur toute la largeur du plateau et donc du substrat carboné. On rappelle également, qu'au cours du dépôt, la GDL n'est pas polarisée.

Par microscopie électronique à balayage (Hitachi[®] S-4800), on a évalué une épaisseur de 40 nm du codépôt C-Pt soit une vitesse de croissance de $2 \text{ nm}/\text{min}$, un peu faible du fait du défilement du plateau. Sachant qu'un aller ou bien un retour dure 2 minutes, on dépose donc une couche de 4 nm après chaque passage du plateau devant la cible.

L'E-Tek[®] imprégné a été analysé par RBS [Mayer, 1997] au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation (CERI, CNRS, Orléans). On a déterminé une charge (concentration massique par unité de surface) en platine très faible de $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le rapport massique [C]/[Pt] est de 2,8% tandis que le rapport atomique est lui de 47 % en moyenne. Autrement dit, l'électrode contient autant de platine que de carbone déposés.

La couche de diffusion a été analysée au MEB. La Figure 75 montre les particules de carbone enrobées de platine présent sous la forme de clusters dont le diamètre moyen est de 2 nm.

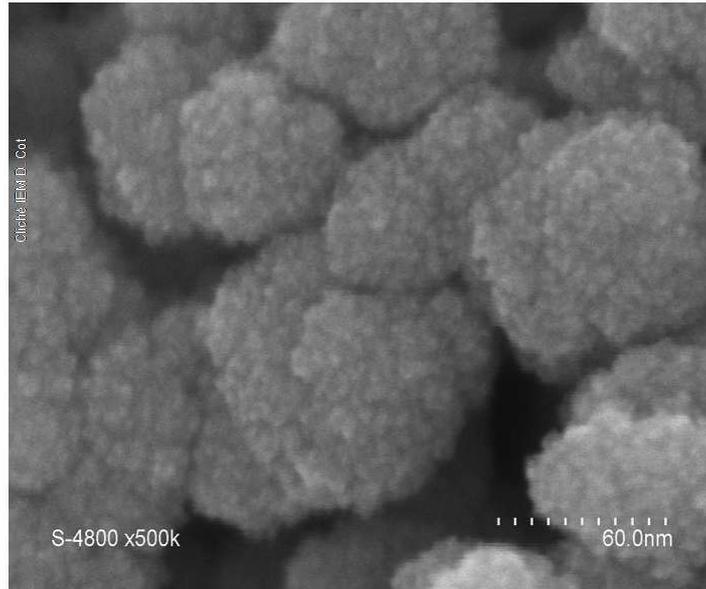


Figure 75 : Photo MEB de la surface de l'électrode chargée à $10 \mu\text{g.cm}^{-2}$.

Puisque l'E-Tek[®] est poreux, les atomes de platine diffusent à l'intérieur avant de se fixer, et ainsi d'imprégner la couche de diffusion [Andreazza, 2002]. Le gradient de densité du platine et sa longueur de diffusion au sein de l'E-Tek[®] ont été calculés à partir du spectre RBS de la Figure 76. Après calcul, la Figure 77 donne le profil de densité et la profondeur de diffusion du platine dans la couche de diffusion.

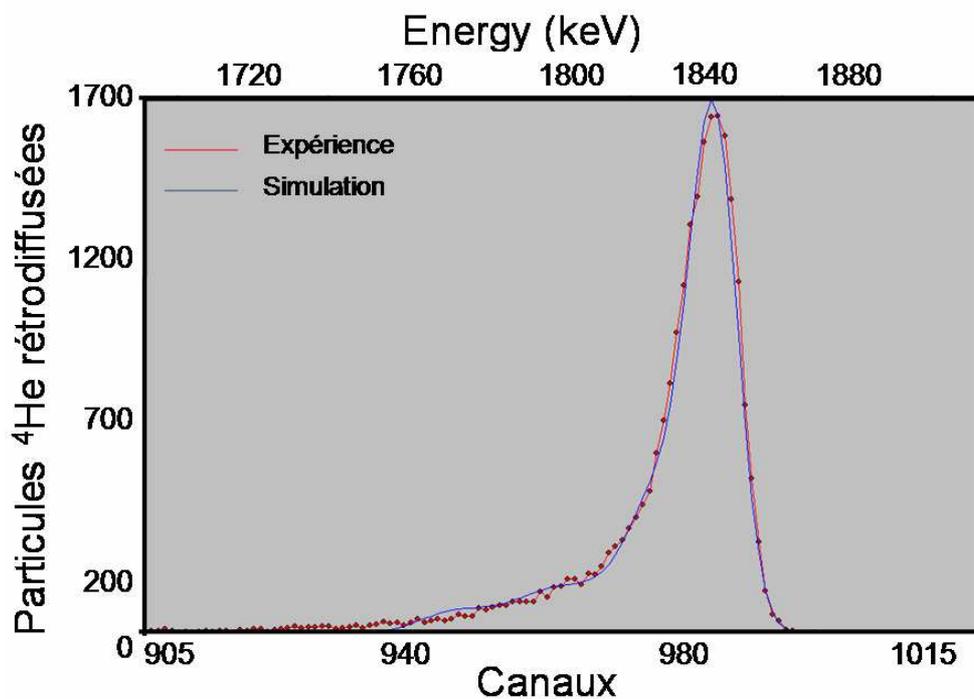


Figure 76 : Pic RBS du platine déposé sur l'E-Tek[®] à partir duquel nous avons calculé le profil du platine en épaisseur.

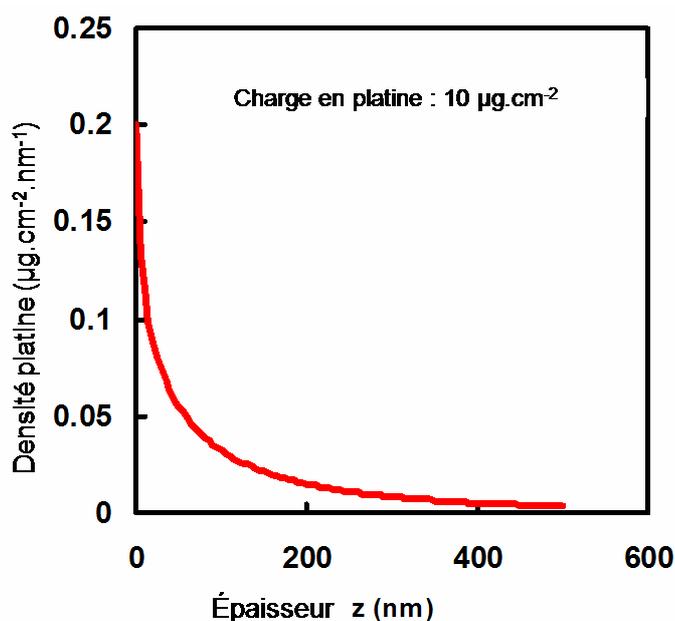


Figure 77 : Profil en épaisseur de la densité de platine déposé sur l'E-Tek[®] pour une charge de 10 µg.cm⁻².

La Figure 77 montre que le platine a atteint la profondeur de 500 nm dans la couche de diffusion. La majeure partie du platine se trouve dans les 100 premiers nanomètres. On remarque également que la densité de platine décroît très rapidement dans la couche de diffusion. Cette pénétration, relativement importante, est propre à la méthode de dépôt par pulvérisation qui confère de fortes énergies cinétiques aux atomes déposés [Brault, 2004]. Le processus de dépôt se déroule selon quatre étapes pendant le procédé : le transport à travers la porosité de la couche de diffusion, l'adsorption à la surface d'une particule carbonée, la diffusion du platine sur les particules de carbone et enfin la croissance de clusters de platine. Caillard [Caillard, 2006] a mené une étude statistique poussée sur le transport du platine dans la couche de diffusion carbonée. Il a réussi à démontrer, sur la base d'analyse de profil de densité du platine déposé selon plusieurs conditions de dépôt, que la diffusion des atomes de platine dans la GDL est de type anormale, plus précisément linéaire et superdiffusive (diffusion accélérée).

II.3.2.2. Performances électrochimiques des couches actives

La couche catalytique carbone-platine préparée par pulvérisation plasma sur E-Tek[®], chargée à 10 µg.cm⁻², a été testée électriquement dans les piles alimentées en hydrogène et oxygène du banc « PACO » présenté précédemment. Les Figures 78 et 79 donnent les courbes de polarisation dans les mêmes conditions de test pour deux AMEs de 5 cm², chacun d'eux serrés à un couple de 2 N.m, réalisés respectivement à partir du Nafion[®] 212 et Nafion[®] 115. Les membranes commerciales sont assemblées sans pressage à chaud, ni

conditionnement chimique préliminaire. Aucune solution liante à l'interface censée améliorer le point triple n'a été ajoutée.

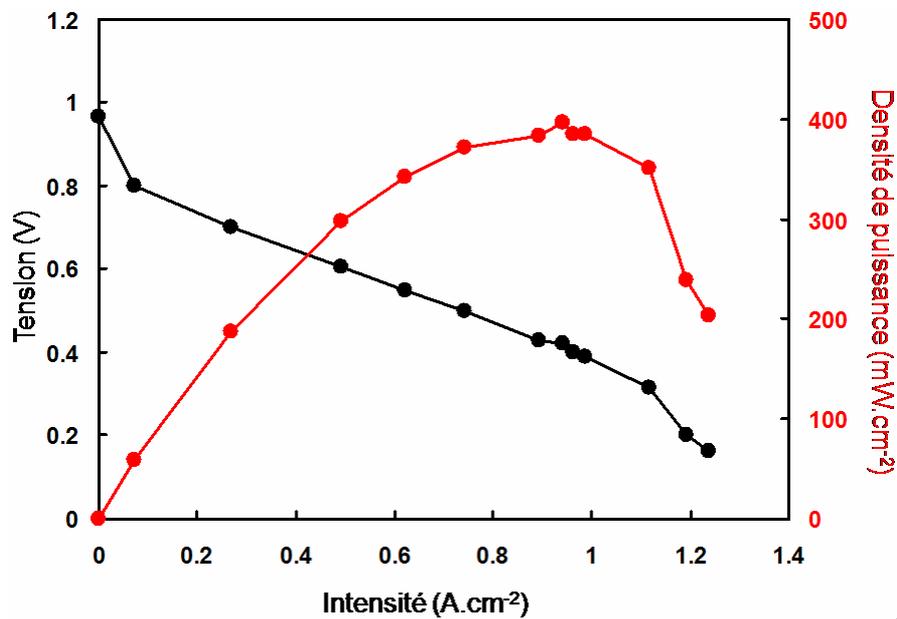


Figure 78 : Courbe de polarisation de la pile testée avec le codépôt chargé à $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le Nafion[®] 212 ; conditions de mesure : couple de serrage 2 Nm, $T^{\circ}\text{C}$ cellule = 80°C , Débit H_2 humidifié = $0,5 \text{ slm}$ – $T^{\circ}\text{C}$ = 80°C , $P=3,1 \text{ bars}$; Débit O_2 humidifié = $0,35 \text{ slm}$ – $T^{\circ}\text{C}$ = 40°C , $P = 3,8 \text{ bars}$.

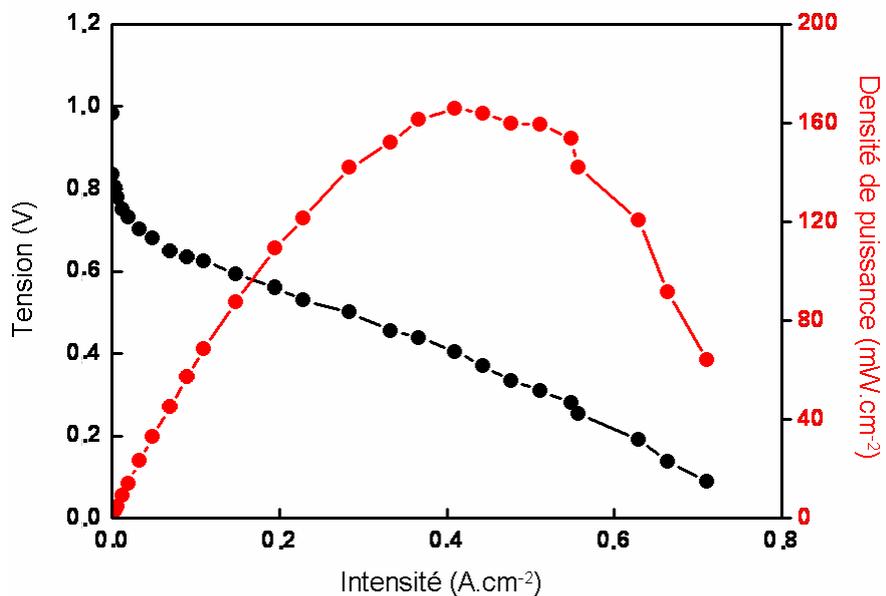


Figure 79 : Courbe de polarisation de la pile testée avec le codépôt chargé à $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le Nafion[®] 115 ; conditions de mesure : couple de serrage 2 Nm, $T^{\circ}\text{C}$ cellule = 80°C , Débit H_2 humidifié = $0,5 \text{ slm}$ – $T^{\circ}\text{C}$ = 80°C , $P=3,1 \text{ bars}$; Débit O_2 humidifié = $0,35 \text{ slm}$ – $T^{\circ}\text{C}$ = 40°C , $P = 3,8 \text{ bars}$.

Pour les deux assemblages, la puissance maximale est atteinte pour une tension de 0,4 V. Elle est de $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $170 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec respectivement le Nafion[®] 212 et le Nafion[®] 115 comme membrane. Avec le Nafion[®] 115, les performances en termes de

densités de puissances et de courant débité sont réduites de plus de la moitié par rapport au Nafion[®] 212. Du fait d'une épaisseur deux fois et demi plus élevée que le Nafion[®] 212 (51 μm), le Nafion[®] 115 (127 μm) voit augmenter la polarisation de résistance en pile qui fait logiquement chuter du même ordre de grandeur ses performances.

L'efficacité du platine peut être estimée en divisant la puissance débitée par la charge en platine à l'anode et à la cathode. Cette efficacité ou puissance massique spécifique s'exprime en $\text{kW.g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Pour les AMEs réalisés, elle atteint 20 $\text{kW.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ et 8,5 $\text{kW.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ avec respectivement le Nafion[®] 212 et le Nafion[®] 115. Ces puissances massiques affichées sont exceptionnelles puisque jusqu'à 18 fois supérieures aux objectifs à atteindre posés par le Département de l'Énergie des États-Unis (DOE, Department of Energy) pour rendre viable l'émergence des piles à combustible de type PEMFC [DOE, 2008]. Jusqu'à présent, à notre connaissance, c'est le meilleur résultat présenté dans la littérature [Cavarroc, 2009].

Ce résultat peut être expliqué par plusieurs points. La technique de dépôt par pulvérisation et la faible charge en platine à 10 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ permet d'avoir une très bonne répartition du platine dans la couche de diffusion sans la formation d'un film à la surface de la GDL. En effet, au-delà d'un seuil critique de charge, le platine déposé en plus grande quantité, forme un film dense à la surface de l'électrode. Toutefois, une plus faible proportion du potentiel catalytique du film de platine est exploitée en raison d'une plus faible surface spécifique déployée par celui-ci : la puissance massique spécifique $\text{kW.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ diminue. En contrepartie, du fait d'un plus grand nombre de sites catalytiques, la pile délivre de meilleures performances électriques (en mW.cm^{-2}).

Par ailleurs, en plus de la faible charge en platine, la taille des particules (2 nm) et la pulvérisation simultanée du carbone sont favorables à une meilleure répartition du platine et donc à une meilleure efficacité des réactions électrochimiques au niveau des deux électrodes. Ce résultat est particulièrement intéressant pour la cathode, où les réactions de réduction de l'oxygène sont très lentes. Contrairement à la pulvérisation du platine seul, la copulvérisation C-Pt, permet, en plus du carbone déjà présent dans la structure de l'E-Tek[®], d'apporter du carbone pulvérisé qui offre une surface spécifique supplémentaire aux particules de platine codéposées, augmentant ainsi son efficacité et son utilisation. Les études menées par Caillard [Caillard, 2009] avec dépôt par pulvérisation du platine seul sur E-Tek[®] avait permis d'atteindre une puissance massique de 1,7 $\text{kW.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ en tenant compte de la cathode et de l'anode. D'autres dépôts de platine seul sur d'autres types de couches de diffusion (nanotubes de carbone [Caillard, 2007], nanofibres de carbone [Kim, 2008]) ont donné des densités de puissance massique légèrement supérieures dans la gamme 2-5 $\text{kW.g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Aussi, la performance des électrodes réalisées en copulvérisation est bien plus élevée que celles obtenue en pulvérisation du platine seule.

Enfin, le profil de densité du platine montre bien que la plus grande proportion du platine se situe en surface de l'électrode (< 100 nm). Cette faible pénétration du platine dans l'E-Tek[®] ne nécessite pas l'emploi d'une solution de Nafion[®], généralement utilisée pour améliorer le contact de l'assemblage. Ceci est dû au fait que le serrage des électrodes avec la membrane humidifiée est largement suffisant pour réaliser le point triple avec le maximum de clusters de platine très proches de la surface de la membrane.

Conclusion

Malgré les difficultés de construction et de réalisation du prototype P3 du fait de son volume, et avant même d'avoir affiné les conditions de dépôt pour l'élaboration des électrodes et membranes, le challenge de pouvoir produire d'une manière pré-industrielle le cœur de pile à combustible par la technologie tout plasma est sur le point d'être réussi. Nous avons démontré la faisabilité de l'utilisation de la chambre de polymérisation pour la synthèse de la membrane ; par ailleurs le suivi par la sonde Z'scan des synthèses et le contrôle par RGA de l'état de propreté du réacteur sont satisfaisants. Les vitesses de croissances obtenues, élevées, sont adaptées à la configuration industrielle envisagée. En ce qui concerne l'élaboration des électrodes, le procédé est tout à fait viable industriellement. Les résultats en terme de performances en piles utilisant la membrane Nafion[®] 212 sont remarquables et encore jamais atteint à ce jour pour une aussi faible quantité de platine. A titre de simulation, si l'on suppose une cadence continue (24h/24) de co-dépôt C-Pt dans les conditions de synthèse définis précédemment (Tableau 19), environ 60 h de procédé de dépôt serait nécessaire pour réaliser une surface de 10 m² d'électrode pour seulement 1 gramme de platine déposé avec un potentiel en puissance massique de 20 kW.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était de fabriquer par procédé tout plasma des coeurs de piles à combustible, constitués de la membrane à conduction protonique et des électrodes, qui pourraient dans un avenir proche être intégrés et commercialisés pour des applications portables. Ces travaux réalisés dans le cadre du projet « PCP », principalement financé par le Fonds Structurel Européen (FSE) et Dreux Agglomération, est le fruit d'une collaboration de plusieurs années avec l'implication de nombreux partenaires : l'Université d'Orléans et le GREMI pour ses connaissances dans l'élaboration par plasma des électrodes, l'Université de Montpellier II et l'IEM pour son expérience dans la synthèse par polymérisation plasma des membranes et enfin MHS Equipment pour son savoir faire dans la fabrication des bâtis sous vide. L'originalité de ce projet vient de son cheminement de la base et de son évolution à travers tous les stades de développement jusqu'à son aboutissement : recherche fondamentale, mise en application et validation des expériences pilotes, et enfin pré-industrialisation.

La première étude expérimentale réalisée à l'IEM consistait à synthétiser une membrane protonique de type polystyrène sulfoné par polymérisation plasma dans le réacteur pilote PEPS dédié à cette fonction. Pour cela, deux précurseurs ont été utilisés : le styrène et l'acide triflique. Le réacteur a été modifié pour améliorer la distribution des précurseurs et par voie de conséquence améliorer les vitesses de croissance. Nous l'avons également adapté à une configuration industrielle par l'emploi de la sonde Z'scan sur la ligne électrique de l'alimentation. Celle-ci s'est avérée indispensable au suivi du bon déroulement de la synthèse de la membrane plasma et à la caractérisation électrique du plasma. Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, l'usage de conditions de synthèse relativement douces en plasma pulsé a été nuisible à la formation de membranes sans fractures. Ce problème a été résolu par l'utilisation de conditions opératoires plus douces en plasma continu qui ont été favorables à l'obtention de membranes plasma sans craquelure. Les membranes plasma se présentent sous la forme de dépôts homogènes, très adhérents à l'E-Tek[®], très réticulés et de quelques microns d'épaisseur. Malgré leur taux élevé de fonctions échangeuses d'ions, les membranes plasma sont intrinsèquement bien moins conductrices que la membrane Nafion[®] du fait de leur densité et de leur structure désordonnée. Néanmoins elles offrent des résistances spécifiques satisfaisantes du fait de leur faible épaisseur. Par ailleurs, les membranes plasmas profitent de leur fort taux de réticulation pour développer une imperméabilité au méthanol jusqu'à 270 fois plus importante que celle du Nafion[®] 117. La stabilité thermique des membranes plasma a également été évaluée. Elle est suffisamment élevée (> 120°C) pour leur permettre de supporter les températures de fonctionnement des piles basses températures (80°C).

En ce qui concerne l'élaboration des électrodes dans le réacteur pilote PULP, nous avons montré la faisabilité et l'intérêt d'un tel procédé dans les configurations d'un dépôt de platine seul ou d'un co-dépôt C-Pt. Des efforts restent à fournir pour améliorer les dépôts directs sur membrane.

En deuxième partie, après avoir démontré la faisabilité des deux procédés de dépôt, nous avons mis en évidence la difficulté de tester en pile les assemblages tout plasma. Malgré les progrès réalisés sur les performances intrinsèques des membranes plasma et l'augmentation des vitesses de dépôt pour un process viable industriellement, les membranes plasma possèdent des propriétés mécaniques insuffisantes, incompatibles avec l'architecture et le protocole de mesure (nécessité d'un serrage qui conduit à l'écrasement de la membrane plasma) de la cellule test. En attendant de définir un design adapté, les tests en piles ont été réalisés avec la membrane Nafion®.

En dernière partie, le transfert des paramètres de dépôt vers le prototype préindustriel a donné des résultats préliminaires très encourageants qui valident la faisabilité de l'industrialisation. Avec un faible taux de platine à $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, le co-dépôt C-Pt réalisé à partir d'une cible monophasé sur E-Tek® donne, en assemblage avec le Nafion® 212, une puissance surfacique de $0,4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ soit une puissance spécifique massique de 20 kW par gramme de platine. Pour un prix d'achat de 35 euros le gramme de platine, le coût du kilowatt est de 1,75 euros ; soit environ six fois inférieur aux objectifs du DOE (Department of Energy) des Etats-Unis.

L'enjeu majeur est maintenant de fiabiliser industriellement les résultats obtenus en particulier avec la configuration co-dépôt.

A l'avenir, il est envisagé de développer de nouveaux types d'électrodes mais aussi de nouvelles membranes dans les réacteurs pilotes. Pour réduire les coûts de la pile, il est prévu de remplacer le platine par le palladium (dont le coût est quatre fois moindre) et ses alliages en utilisant la méthode de dépôt par pulvérisation magnétron dans le réacteur PULP.

Une étude sur de nouveaux monomères précurseurs de membranes a été entreprise et a porté essentiellement sur la recherche d'un monomère unique comportant à la fois la partie constitutive de la matrice et la partie fonctionnelle conductrice de protons. Parmi tous les précurseurs possédant ces deux caractéristiques, le composé méthyl-p-toluènesulfonate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{CH}_3$) peut être un candidat valable. Cette alternative permettra de simplifier et de mieux sécuriser le process industriel. D'ores et déjà, des dépôts de membranes plasma à partir de ce précurseur ont été réalisés sur le réacteur PEPS. Le matériau obtenu correspond à un matériau de type polystyrène sulfoné similaire à celui obtenu à partir du mélange styrène/acide trifique. En terme de conductivité protonique, la membrane présente une conductivité optimale de $2,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ qui en fait un candidat très prometteur à une utilisation à l'échelle semi-industrielle.

Références

- [A. N. Other, 1999] : A. N. Other, 1799–1999 Alessandro Volta's 'Electric Pile': Two hundred years, but it doesn't seem like it, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460, 1-2, (1999) 1-4
- [Adams, 2005] : W.A. Adams, J. Blair, K.R. Bullock, C.L. Gardner, Enhancement of the performance and reliability of CO poisoned PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 55–61
- [advent] : <http://www.adventech.gr/products.html>
- [Agnolucci, 2007] : P.Agnolucci, Economics and market prospects of portable fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4319-4328
- [Alison, 1998] : J.Alison, Beck, Frank R. Jones and Robert D. Short, Mass spectrometric study of the radiofrequency-induced plasma polymerisation of styrene and propenoic acid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 94(4) (1998) 559-565
- [Alleau, 2008] : Th. Alleau, AFH2, Les programmes dans les équipements portables, *Mémento de l'hydrogène*, fiche 9.4.1 (2008)
- [Alpha, 2008] : Alpha hydrogène, Piles à combustible pour applications portables, *Veille Thématique n°10*, *Bulletin mensuel de Veille Technique* (2008)
- [Alternatives, Parler autrement de l'énergie, 3^{ème} trimestre 2002] : Alternatives, Parler autrement de l'énergie, *Energies quel scénario pour 2050 ?*, N°1 (2002) 4-5
- [Alternatives, Parler autrement de l'énergie, 4^{ème} trimestre 2004] : Alternatives, Parler autrement de l'énergie, *Bientôt l'ère hydrogène ?*, N°7(2004) 2-3
- [Amador, 2004] : C. Amador, A. Gavriilidis, P. Angeli, Flow distribution in different microreactor scale-out geometries and the effect of manufacturing tolerances and channel blocking, *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 379–390
- [André, 2007] : D. André Taylor, Y. Edward Kim, P. Virgil Humes, J. Kizuka, T. Levi Thompson, Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 101–106
- [Andreazza, 2002] : P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, J.P. Rozenbaum, A.-L. Thomann, P. Brault, Nucleation and initial growth of platinum islands by plasma sputter deposition, *Surf. Coat. Technol.* 151-152 (2002) 122–127
- [Aricca, 2001] : A.S. Aricco, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, *Fuel Cells* 1 (2001) 133–161
- [Ashok K. Shukla, 2008]: K. Ashok Shukla and T. Prem Kumar, Pillars of modern electrochemistry: a brief history, source: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-p05-pillars-of-ec.htm>, (2008)
- [Bahar, 1996] : B. Bahar, A.R. Hobson, J. Kolde, Ultra-thin film integral composite membrane, *US Patent* 5547551 (1996)
- [Balaji Krishnamurthy, 2009] : Balaji Krishnamurthy and S. Deepalochani, Performance of Platinum Black and Supported Platinum Catalysts in a Direct Methanol Fuel Cell, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 386 – 395
- [basf, 2009] : <http://www.basf-fuelcell.com/en/projects/celtec-mea/celtec-p-1000-mea.html>, (2009)
- [Billard, 2005] : A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, *Les techniques de l'ingénieur M* 1654 (2005)
- [Bousquet, 2005] : Angélique Bousquet, Dépôt de couches minces par plasma pulsé radiofréquence et basse pression en mélange hexaméthylsiloxane / oxygène, *Thèse Université de Nantes* (2005)
- [Brault, 2004] : P. Brault, A. Caillard, A. Thomann J. Mathias, C. Charles, R.W. Boswell, S. Escibano, J. Durand, T. Sauvage, Plasma sputtering deposition of platinum into porous fuel cell electrodes, *J. Phys D*, 37, (2004) 3419-3423
- [Brault, 2006] : P. Brault, S. Roualdès, A. Caillard, A.L. Thomann, J. Mathias, J. Durand, Ch. Coutanceau, J.M. Léger, C. Charles, Rod Boswell, Solid Polymer Fuel Cell synthesis by low pressure plasmas: A short review, *Eur. Phys. J. Applied Phys.* 34 (2006) 151-156

- [Brumlik, 1994] : Brumlik, C. J., Parthasarathy, A.; Chen, W.-J.; Martin, C. R., Polymerization of Sulfonated Fluorochlorocarbon Ionomer Films, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (9) (1994), 2273-2279
- [Caillard*, 2006] : A. Caillard, C. Coutanceau, P. Brault, J. Mathias, J.-M. Léger, Structure of Pt/C and PtRu /C catalytic layers prepared by plasma and electric performance in Direct Methanol Fuel Cells (DMFC), *Journal of Power Sources*, 162, (1), (2006), 66-73
- [Caillard, 2005] : A. Caillard, P. Brault, J. Mathias, C. Charles, R.W. Boswell, T. Sauvage, Deposition and diffusion of platinum nanoparticles in porous carbon assisted by plasma sputtering, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 391–394
- [Caillard, 2006] : A. Caillard, Elaboration d'électrodes de piles à combustible par plasma, Thèse Université d'Orléans (2006)
- [Caillard, 2007] : A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault, C. Coutanceau, Plasma based platinum nano-aggregates deposited on carbon nano-fibres improve fuel cell efficiency *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 119-223
- [Caillard, 2009] : A. Caillard, C. Charles, D. Ramdutt, R. Boswell, P. Brault, Effect of Nafion and platinum content in a catalyst layer processed in a radiofrequency helicon plasma system, *J. Phys. D* 42 (2009)
- [Carbone, 2006] : A. Carbone, R. Pedicini, G. Portale, A. Longo, L. D'Ilario, E. Passalacqua, Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application : Thermal and structural characterisation, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 18–26
- [Cardona, 1978] : N. Cardona-Süderling, A contribution to the Kinetics of the polymerization of styrene with $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ as catalyst, *Polymer Bulletin* 1, (1978) 149
- [Cavarroc, 2009] : M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdès, T. Sauvage, C. Coutanceau, Performance of plasma sputtered Fuel Cell electrodes with ultra-low Pt loadings, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 859–861
- [Chan, 2005] : S.H. Chan, N.-T. Nguyen, Z. Xia, Z. Wu, Development of a polymeric micro fuel cell containing laser-micromachined flow channels, *J. Micromech. Microeng* 15 (2005) 231-236
- [Chen, 1998] : M. Chen, Tsin-Chi Yang, Zhen-Guo Ma, Plasma polymerization of styrene with controlled particle energy, 36 (1998) 1265 – 1270
- [Chen, 1999] : M. Chen, T. Yang, M. Chen, T. Yang, Diagnostic analysis of styrene plasma polymerization, *Journal of Polymer Science, Journal of Polymer Science* 37 (3) (1999) 325 – 330
- [Chen, 2009] : C. Chen-Chung , C. Chiun-Hsun, De-Zheng Weng, Development of an air bleeding technique and specific duration to improve the CO tolerance of proton-exchange membrane fuel cells, *Applied Thermal Engineering* 29 (2009) 2518–2526
- [Cindrella, 2008] : L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cells – a Review, *Journal of Power Sources* (2008), doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.005
- [Clearfield, 1988] : A. Clearfield, Role of ion exchange in solid-state chemistry, *Chem. Rev.* 88 (1988) 125-148
- [Costamagna, 2001] : P. Costamagna and S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects Engineering, technology development and application aspects, *Journal of Power Sources*, 102 (1) (2001) 253-269
- [Coutanceau, 2008] : C. Coutanceau, S. Brimaud, Lamy, J.-M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau and F. Vigier, Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds, *Electrochimica Acta*, 53(23), (2008) 6865-6880
- [Covey, 2004] : K. Covey, K.J. Green, G.O. Mepsted, R. Reeve, Portable and military fuel cells, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 367–371
- [D'agostino, 1990] : Plasma deposition, Treatment and Etching of Polymers. Academic Press, San diego, USA (1990)
- [Danilich, 1995] : M.J. Danilich, D. Gervasio, D.J. Burton and R.E. Marchent, Radio-frequency plasma polymers containing ionic phosphonate groups, *Macromolecules*, 28 (1995) 5567-5574
- [Darnell, 2003] : Darnell Group Inc. Revised Final Report (4) for Breakthrough Technologies & U.S. Fuel Cell Council (2003)

- [DOE, 2008] : http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress08/v_c_1_debe.pdf, (2008)
- [Eisenberg, 1990] : A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers, *Macromolecules*, 23 (18) (1990) 4098–4107
- [Ekström, 2007] : H. Ekström, B. Lafitte, J. Ihonen, H. Markusson, P. Jacobsson, A. Lundblad, P. Jannasch, G. Lindbergh, Evaluation of a sulfophenylated polysulfone membrane in a fuel cell at 60 to 110 °C, *Solid State Ionics* 178 (2007) 959–966
- [Ennajdaoui, 2008] : A. Ennajdaoui, J. Larrieu, S. Roualdès, J. Durand, Impedance probe measurements and material characterizations, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 42 (2008) 9-16
- [Favia, 2003] : P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini and R. d'Agostino, Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges, *Surface and Coatings Technology*, 169-170 (2003) 609-612
- [Feirreira, 2008] : P. Ferreira-Aparicio, M.A. Folgado, L. Daza, High surface area graphite as alternative support for proton exchange membrane fuel cell catalysts *Journal of Power Sources*, 192 (1) (2009) 57-62
- [Finsterwalder, 2001] : F. Finsterwalder and G. Hambitzer, Proton conductive thin films prepared by plasma polymerization, *J. Membr. Sci.*, 185 (2001) 105-124
- [FuMA-Tech] : <http://www.fumatech.com/Startseite/Produkte/fumapem/>
- [Furfari, 2008] : Samuele Furfari, *Le monde et l'énergie - Enjeux géopolitiques: Tome 2, Les cartes en mains*, Editions Ophrys (2008) 50-51
- [Gebel, 2005] : G. Gebel and O. Diat, Neutron and x-ray scattering: Suitable tools for studying ionomer membranes, *Fuel Cells*, 5 (2005) 261-276
- [Gierke, 1981] : Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C., The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (11) (1981) 1687–1704
- [Gondrand, 2006] : C. Gondrand, *Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2006)
- [Grove, 1839] : W.R. Grove, Voltaic action of phosphorous, sulphur and hydrocarbons, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14 (1839) 127-129
- [Grove, 1845] : W.R. Grove, On voltaic series and the combination of gases by platinum. Voltaic action of phosphorous, sulphur and hydrocarbons, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 135 (1845) 351-361
- [Grubb, 1959] : Grubb, W.T : Fuel cell. US Patent 2913511, (1959)
- [Gruber, 2005] : D. Gruber, N. Ponath, J. Müller, F. Lindstaedt, Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 150 (2005) 67–72
- [Gubler, 2001] : L. Gubler, Gu. nther G. Scherer and A. Wokaun, Effects of cell and electrode design on the CO tolerance of polymer electrolyte fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys* 3 (2001) 325-329
- [Guo, 2008] : J.W Guo, X.F Xie, J.H Wang, Y.M, Shang Effect of current collector corrosion made from printed circuit board (PCB) on the degradation of self-breathing direct methanol fuel cell stack, *Electrochimica Acta* 53(7) (2008) 3056-3064
- [HDR Roualdès, 2006] : HDR Roualdès Stéphanie, *Développement de membranes originales par polymérisation plasma* », Université de Montpellier II (2006)
- [Hebling, 2008] : Christopher Hebling, Lisbeth Rochlitz, and Thomas Aicher, *Micro-Fuel Cells*, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Germany, (2008)
- [Hirano, 1997] : S. Hirano, J. Kim, S. Srinivasan, High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1587-1593
- [Howells, 1977] : Howells, R. D., McCown, J. D. Trifluoromethanesulfonic Acid and Derivatives, *Chemical Reviews*, DOI: 10.1021/cr60305a005, 77 (1977) 69 - 92

- [Hsu, 1982]: W.Y. Hsu, T.D.Gierke, Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers, *Macromolecules* 15 (1982) 101
- [Hynes, 1996]: A. M. Hynes, M. J. Shenton, and J. P. S. Badyal, Pulsed plasma polymerization of perfluorocyclohexane, *Macromolecules* 29 (1996) 4220-4225
- [Inagaki*, 1989]: N. Inagaki, S. Tasaka, T. Kurita, Plasma polymerization of fluorobenzenes/SO₂ mixtures, *Polymer Bull.* 22 (1989) 15-20
- [Inagaki, 1989]: N. Inagaki, S. Tasaka, Y. Horikawa, Nafion-like thin film plasma-polymerized from perfluorobenzene/SO₂ mixture, *J. Polym. Sc.: Part A: Polym. Chem.* 27 (1989) 3495-3501
- [Ineva, 2002] : Rapport de synthèse sur les piles a combustible, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2002) 4
- [lojoiu, 2008] : C. lojoiu , M. Martinez , M. Hanna , Y. Molmeret , L. Cointeaux , J.C Leprêtre , N. El Kissi , J. Guindet , P. Judeinstein , J.Y. Sanchez, PILs-based Nafion membranes: a route to high-temperature PEFMCs dedicated to electric and hybrid vehicles, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 1406-1414
- [Jak, 2001] : M.J.G. Jak, S. Raz, L.N. van Rij, J. Schoonman and I. Riess, Voltage-concentration relations with enhanced slopes in electrochemical cells based on Nafion[®], *Solid State Ionics*, 143 (2001) 205-217
- [Jan Ros, 2009] : J. Ros , D. Nagelhout, J. Montfoort, New environmental policy for system innovation: Casus alternatives for fossil motor fuels , Special Issue of the Third International Green Energy Conference (IGEC-III), *Applied Energy*, 86 (2) (2009) 243-250
- [Jung, 2008]: G.B. Jung, F.B Weng, A. Su, J.S. Wang, T. Leon Yu, H.L. Lin, T.F. Yang, S.H. Chan, Nafion/PTFE/silicate membranes for High-Temperatureproton Exchange Membrane Fuel Cells, *International journal of hydrogen energy*, 33 (2008) 2413-2417
- [Kadjo, 2007] : A. Kadjo, P. Brault, A. Caillard, C. Coutanceau, J.-P. Garnier, S. Martemianov, Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 613–622
- [Kamavaram, 2009]: V. Kamavaram, V. Veedu and A.M. Kannan, Synthesis and characterization of platinum nanoparticles on in situ grown carbon nanotubes based carbon paper for proton exchange membrane fuel cell cathode, *Journal of Power Sources*, 188(1) (2009) 51-56
- [Kim, 2008] : H.-T. Kim, J.-K. Lee, J. Kim, Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources*, 180 (2008) 191
- [Kreuer, 1996] : K. D. Kreuer, Proton Conductivity : Materials and Applications, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 610-641
- [Kreuer, 2000] : K. D. Kreuer, On the complexity of proton conduction phenomena, *Solid State Ionics*, 136-137(2000) 149-160
- [Kundu, 2007] : Arunabha Kundu, J.H. Jang, J.H. Gil, C.R. Jung, H.R. Lee, S.-H. Kim, B. Ku, Y.S. Oh, Micro-fuel cells: Current development and applications, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 67–78
- [Lecacheux, 1999] : Lecacheux, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 1999
- [Lee, 2003] : Y Lee, S Han, Moon-Hee Kwon, Hyuneui Lim, Young-Su Kim, Hyejin Chun and Joon-Seop Kim, Structural characterization of various ionomers by time-of-flight secondary ion mass spectrometry, *Applied Surface Science*, 203-204 (2003) 875-87
- [Lee, 2006]: Je Seung, Lee, Nguyen Dinh Quan, Jung Min Hwang, Sang Deuk Lee, Honggon Kim, Hyunjoon Lee , and Hoon Sik Kim, Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *J. Ind. Eng. Chem*, 12 (2) (2006) 175-183
- [Li, 2003] : L. Li, J. Zhang, Y. Wang, Sulfonated polyether ether ketone membranes cured with different methods for direct methanol fuel cells, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 1595–1597
- [Lieberman, 1985] : Lieberman, M.A. and Lichtenberg, Principles of plasma Discharges and materials Processing A.J. Wiley-Interscience, New-York, 1985
- [Lightner, 2005] : V. Lightner, Small Fuel Cells 2005, Washington DC, USA, (2005)
- [Lim, 2006] : S.W. Lim, S.W. Kim, H.J. Kim, J.E. Ahn, H.S. Han, Y.G. Shul, Effect of operation parameters on performance of micro direct methanol fuel cell fabricated on printed circuit board, *J. Power Sources*, 161 (2006) 27–33

- [Limb, 1997]: Limb, Scott J.; Gleason, Karen K.; Edell, David J.; Gleason, Edward F., Flexible fluorocarbon wire coatings by pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 15(4) (1997) 1814-1818
- [Mackie, 1997]: Neil M. Mackie, N. F. Dalleska, David G. Castner, and Ellen R. Fisher, Deposition of Fluoropolymers from a Pulsed RF Plasma *Chem. Mater.* 9 (1997) 349-362
- [Mahdjoub, 2005]: H. Mahdjoub, S. Roualdès, P. Sistat, N. Pradeilles, J. Durand, G. Pourcelly, Plasma-polymerised proton conductive membranes for a miniaturised PEMFC, *Fuel Cells* 5 (2005) 277-286.
- [Mauritz, 1980] : Mauritz, K. A.; Hora, C. J.; Hopfinger, A. J. in: Ions in Polymers; ed. A. Eisenberg, ACS Advances in Chemistry Ser. 187 (1980) 124-154
- [Mayer, 1997] : M. Mayer, A Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA, in 045207 Technical Reports IPP9/113, Max-Planck-Institut für PlasmaPhysik, Garching (1997)
- [Mex, 1999] : L. Mex, J. Muller, Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells, *Membrane Technol.* 115 (1999) 5-9
- [Mex, 2001] : L. Mex, N. Ponnat, J. Muller, Miniaturized fuel cells based on microsystem technologies, *Fuel Cell Bull.*, 39 (2001) 9-12
- [Mex, 2003]: L. Mex, M. Sussiek, J. Muller, Plasma polymerized electrolyte membranes and electrodes for miniaturized fuel cells, *Chem. Eng. Com.* 9, 190 (2003) 1085-1095
- [Méziane Boudellal, 2007] : La pile à combustible, Structure, Fonctionnement, Applications, Editions Dunod, (2007)
- [Ministère de l'Économie, 2004]: Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, 08/06/2004, http://www.industrie.gouv.fr/energie/statisti/se_indemond.htm
- [Mohring, 2006] : Mohring R. Fuel Cells; Hydrogen battery technology for portable applications. 8th Annual International Symposium Small, Fuel Cells 2006; Small Fuel Cells for Portable Applications. The Knowledge Foundation: Washington, DC, Small Fuel Cells for Portable Applications (2006)
- [Moisan, 2006] : Moisan, M. and Pelletier, Physique des plasmas collisionnels : applications aux décharges hautes fréquences, *J. EDP sciences* (2006)
- [Mond, 1889] : Mond, L and Langer, C: A new form of gas battery. *Proceedings of the royal society of London*, 46 (1889) 296-304
- [Morse, 2007] : Jeffrey D. Morse, Micro-fuel cell power sources, *Int. J. Energy Res.* 31 (2007) 576–602
- [MTI]: <http://www.mtimicrofuelcells.com/>
- [Murphy, 1994] : O.J. Murphy, G.D. Hitchens, D.J. Manko, High power density proton-exchange membrane fuel cells. *J. of Power Sources*, 47 (1994), 353–368.
- [Neburchilov, 2007]: Vladimir Neburchilov, Jonathan Martin, Haijiang Wang, Jiujun Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 169 (2007) 221–238
- [O'Hayre, 2002] : R. O'Hayre, S.J. Lee, S.W. Cha, F.B. Prinz, A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading, *J. Power Sources*, 109 (2002) 483–493
- [Paddison, 2003] : Proton conduction mechanisms in Polymer Electrolyte Membranes at low degrees of hydration. S. J. Paddison, *Annual Review of Materials Research* 33, (2003) 289-319
- [Passaglia, 2007] : Elisa Passaglia, Francesco Donati, Functionalization of a styrene/butadiene random copolymer by radical addition of l-cysteine derivatives, *Polymer*, 48(1) (2007) 35-42
- [Pattekar, 2005]: Ashish V. Pattekar, Mayuresh V. Kothare, A radial microfluidic fuel processor, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 116–127
- [Pavela, 1954]: *Ann. Acad. Sci. Fennicae. A II*, 59 (1954)
- [Paxitech]: <http://www.paxitech.com/>

- [PEMEAS] : www.etek-inc.com, PEMEAS Fuel Cell Technologies
- [Perron, 2008] : Jennifer Peron, Elodie Ruiz, Deborah J. Jones, Jacques Rozière, Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole: A proton electrolyte for fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, 314 (2008) 247–256
- [Perrot, 2006] : C.Perrot, Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile a combustible, Université de Grenoble (2006)
- [Piccolino, 1997] : Marco Piccolino, Luigi Galvani, Animal electricity: two centuries after the foundation of electrophysiology, *Trends in Neurosciences*, 20 (1997) 443-448
- [Platinor, 2009] : <http://www.platinor.fr/cours-or-platine.php>
- [Prakash, 2008]: Shruti Prakash, William E. Mustain, Seong Ho Park and Paul A. Kohl, Phosphorus-doped glass proton exchange membranes for low temperature direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 175 (1) (2008) 91-97
- [Qingfeng, 2009] : Qingfeng Li, Jens O. Jensen, Robert F. Savinell, Niels J. Bjerrum, High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 449–477
- [Ralph, 1997] : T.R. Ralph, G.A. Hards, J.E. Keating, S.A. Campbell, D.P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, M.C. Johnson, Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 3845–3857.
- [Rapport, 2008] : Rapport Phase 2, Projet PCP, Septembre 2007/2008
- [Raschidia, 2009]: R. Rashidi, I. Dincer, G.F. Naterer, P. Berg, Performance evaluation of direct methanol fuel cells for portable applications *Journal of Power Sources* 187 (2009) 509–516
- [Retzko, 2001]: I. Retzko, J. F. Friedrich, A. Lippitz, W. E. S. Unger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, (2001) 121 111
- [Rikukawa, 2000]: M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydro-carbon polymers, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1463-1502
- [Roualdes, 2006] : S. Roualdes, I. Topala, H. Mahdjoub, V. Rouessac, P. Sizat, J. Durand. Sulfonated polystyrene-type plasma-polymerized membranes for miniature Direct Methanol fuel Cells, *J. Power Sources*, 158 (2006) 1270-1281
- [Sakintuna, 2007] : Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9) (2007) 1121-1140
- [Samms, 1996]: S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, Thermal stability of Nafion[®] in simulated fuel cell environments, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1498-1504
- [Sciarratta, 2003] : V. Sciarratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Müller, C. Oehr, Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 805-810
- [Segui, 1985] : Y.Segui, Polymerisation of thin films by the technique of low temperature plasmas, *Le vide et les couches minces* 40 (227) (1985) 367-80.
- [Shah, 2003]: K. Shah, W.C. Shin, R.S. Besser, Novel microfabrication approaches for directly patterning PEM fuel cell membranes, *J. Power Sources*, 123 (2003) 172–181
- [Shao, 2006]: Shao ZG, Xu HF, Li MQ, Hsing, Hybrid Nafion-inorganic oxides membrane doped with heteropolyacids for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell *Solid State Ionics* 177(7–8) (2006) 779–785.
- [Simonato, 2005] : Jean-Pierre Simonato, Fiche catalyse n°49, Acide triflique et dérivés : applications en catalyse, Rhodia Recherches, *l'actualité chimique* 292 – (2005)
- [Smitha, 2005] : B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review *Journal of Membrane Science* 259(1-2) (2005) 10-26
- [Specchia, 2008] : Specchia S., Icardi u.a; Spinella c.r; Baglio V; d'urco; Stassi A; Arico A.S; G Proceedings, Fuel Cell Seminar & Exposition (USA), 2008 Fuel Cell Seminar & Exposition Phoenix, Arizona (USA) (2008)
- [Steele, 2001] : Steele, B.C.H. and Heinzl, A.: Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414 (6861) (2001) 345-352
- [Sun, 2005]: Yi-Ming Sun, Tsang-Chi Wu, Ho-Chung Lee, Guo-Bin Jung, Michael D. Guiver, Yan Gao, Ying-Ling Liu, Juin-Yih Lai, Sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) for proton exchange membranes in direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 265 (2005) 108–114

- [Thornton, 1986] : Thornton. J.A, The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (6) (1986) 3059
- [Tian, 2008] : Tian Jian-hua, Gao Peng-fei, Zhang Zhi-yuan, Luo Wen-hui, Shan Zhong-qiang, Preparation and performance evaluation of a Nafion-TiO₂ composite membrane for PEMFCs, *International journal of hydrogen energy*, 33 (2008), 5686-5690
- [Tiller, 1971] : H.J. Tiller and J.Meisel, *Z. Chem.*, 7, 275 (1972)
- [Uchimito, 1991] : Uchimito, Y., Yasuda, K., Ogumi, Z. and Takehara, Z., Thin cation-exchanger films by plasma polymerization of 1,3-butadiene and methyl benzenesulfonate, *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (1991) 3190
- [Urbani, 2007] : F. Urbani, G. Squadrito, O. Barbera, G. Giacoppo, E. Passalacqua, O. Zerbinati, Polymer electrolyte fuel cell mini power unit for portable application, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 334–337
- [Vaivars, 2004]: G. Vaivars, N.W. Maxakato, T. Mokrani, L. Petrik, J. Klavins, G. Gericke, V. Linkov, Zirconium phosphate based inorganic direct methanol fuel cell, *Mater. Sci.*, 10 (2004) 162–165.
- [Van Os, 1999]: M. T. van Os, B. Menges, R. Foerch, G. J. Vancso, and W. Knoll, Characterization of plasma-polymerized allylamine using waveguide mode spectroscopy, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3252-3257
- [Vinzant, 1978] : J. W. Vinzant, M. Shen and A. T. Bell, *ACS Polymer Preprints*, 19 (1978) 453
- [Voronin, 2007] : Sergey A. Voronin, Mischa Zelzer, Catalin Fotea, Morgan R. Alexander, and James W. Bradley, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 3419-3429
- [Wand, 00]: George Wand, Fuel Cell History, Part 2 [archive], 7
- [Wee, 2006] : Jung-Ho Wee, Kwan-Young Lee, Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 128–135
- [Wee, 2007] : Jung-Ho Wee, Kwan-Young Lee, Sung Hyun Kim, Comment on "Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems", *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 667–677
- [Wilson, 1992] : M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes'*J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 1–7
- [Wrobel, 1980] : A.M. Wrobel, M.R. Wertheimer, J. Dib, H.P. Schreiber, *Journal of Macromolecular Science Chemistry*, 17 (11) (1980) 2304-2306
- [Xie, 2004] : Chenggang Xie, Joseph Bostaph, Jeanne Pavio, Development of a 2 W direct methanol fuel cell power source, *Journal of Power Sources* 136 (2004) 55–65
- [Yang, 2002] : M.-H. Yang, On the thermal degradation of poly(styrene sulfone)s. VIII. Effect of structure on thermal characteristics, *Polym. Degrad. Stab.*, 76 (2002), 69-77
- [Yao, 2006] : S.-C. Yao, X.Tang, C.-C. Hsieh, Y. Alyousef, M. Vladimer, G.K. Fedder, C.H. Amon, Micro-electro-mechanical systems (MEMS)-based micro-scale direct methanol fuel cell development, *Energy* 31 (2006) 636–649
- [Yasuda*, 1994] : K. Yasuda, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Z.-I. Takehara, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 98 (1994) 631
- [Yasuda, 1976] : H.Yasuda and T. Hsu, *J. Appl. Polym.Sci.*, 20, 1769 (1976); *J.Polym. Sci., Polym.Chem. Ed.*, 15 (1977) 81
- [Yasuda, 1978] : H. Yasuda, T. Hirotsu, Critical evaluation of conditions of plasma polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 16 (1978) 743-759.
- [Yasuda, 1985] : H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, FL, 1985.
- [Yasuda, 1990] : H. K.Yasuda, *Plasma Polymerization and Plasma Interactions with Polymeric Materials*, New York, John Wiley & Sons, 1990.
- [Yasuda, 1994] : K. Yasuda, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Z.-I. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 141, 2350 (1994)
- [Yeager, 1981] : H.L. Yeager and A. Steck, Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1880-1884,

[Zawodzinski, 1993] : Thomas A. Zawodzinski, Charles Derouin, Susan Radzinski, Ruth Sherman, Van Smith, Thomas E. Springer, and Shimshon Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (1993) 1041

Bandes d'absorptions infrarouges

[0] : A. Ennajaoui, J. Larrieu, S. Roualdès, J. Durand, PECVD process for the preparation of proton conducting membranes for micro fuel cells. Impedance probe measurements and material characterizations, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 42 (2008) 9-16

[1] : Meng Chen, Tsing-Chi Yang, Xiao Zhou, Zone-resolved mass spectroscopic study on RF plasma polymerization of styrene, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34 (1996) 113-120

[2] : Lin-Vien, N. Colthup, W. Fatley, J. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristics Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Inc. (1991)

[3] : Bhutto, A.A., Vesely, D. and Gabrys, B.J.: Miscibility and interactions in polystyrene and sodium sulfonated polystyrene with poly(vinyl methyl ether) PVME blends. Part II. FTIR *Polymer* 44 (21) (2003) 6627-6631

[4] : Kaneko Masashi ; Kumagai Satoshi ; Nakamura Tatsuo ; Sato, Hisaya, Study of Sulfonation mechanism of low-density polyethylene films with fuming sulfuric acid, *Journal of applied polymer science*, 91, (2004) 2435-2442.

[5] : Mokriani A.; Acosta J.L, Studies of sulfonated block copolymer and its blends, *Polymer*, 42, (7) (2001) 9-15

[6] : Li H-M.; Liu J-C.; Zhu F-M.; Lin S-A, Synthesis and physical properties of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomers, *Polymer International*, 50 (2001) 421-428,

[7] : Yutaka Katsuhara, Robert M. Hammaker, Darryl D. DesMarteau, Synthesis and properties of chlorine(I) and bromine(I) trifluoromethanesulfonates and Raman spectra of CF_3SO_2X ($X = \text{fluorine, hydroxyl, hypochlorite}$), *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 607-615

[8] : Shridhar P. Gejji, Kersti Hermansson, Jan Lindgren, Ab initio vibrational frequencies of the triflic acid molecule, *J. Phys. Chem.*, 97 (27) (1993) 6986-6989

[9] : Chamekh Ould M'Bareck, Q. T. Nguyen, M. Metayer, J. M. Saiter and M. R. Garda, Poly (acrylic acid) and poly (sodium styrenesulfonate) compatibility by Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry, *Polymer*, 40 (1999) 959-969

[10] : Bullen J.V., Ridd J.H, The rearrangement of substituted nitrophenols in trifluoromethanesulfonic acid.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 10 (1990) 1675-1679

Annexes

A.1

Equivalence débitmètres massiques liquides/Pressions partielles en précurseurs

Pour mener l'étude paramétrique, nous avons défini (I.3.1 page 85) le paramètre apparent X (quotient de la puissance injectée sur le pourcentage d'ouverture des débitmètres massiques liquides des deux précurseurs) qui permet de prendre en compte à la fois le flux en styrène et le flux en acide triflique. Pour mieux appréhender le pourcentage d'ouverture des deux débitmètres massiques liquides, nous avons déterminé leur équivalence en pressions partielles, beaucoup plus expressives.

La Figure 80 donne les courbes d'étalonnage de la pression de la chambre de polymérisation en fonction du pourcentage d'ouverture des débitmètres massiques relatifs au styrène et à l'acide triflique.

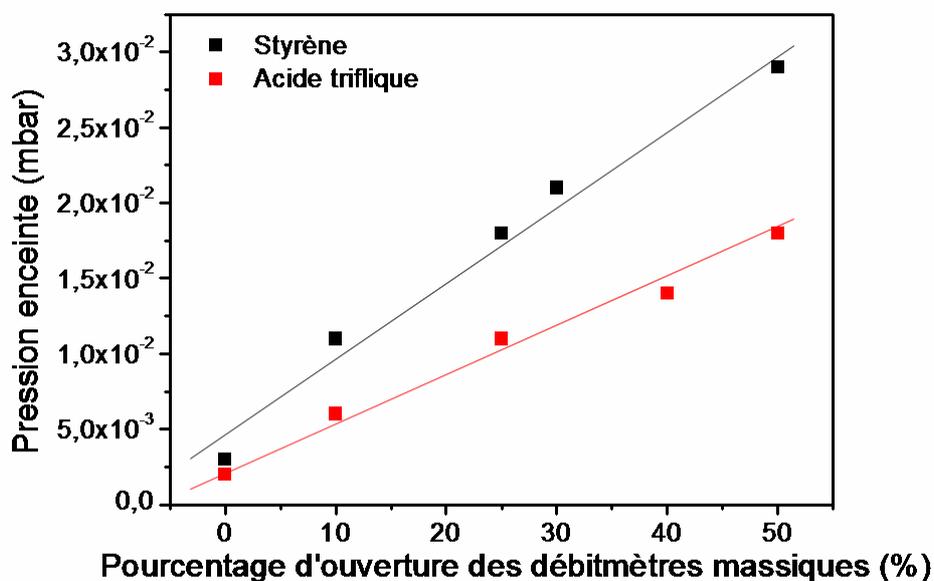


Figure 80 : Courbes d'étalonnages des pressions partielles du styrène et de l'acide triflique en fonction de l'ouverture de leurs débitmètres liquides respectifs pour le réacteur prototype P3.

En supposant la pression résiduelle négligeable, les équations issues de la régression linéaire donnent les pressions partielles des précurseurs :

- pour le styrène : $P_{\text{styrène}} = 0,05x_s + 0,005$

- pour l'acide triflique : $P_{\text{acide triflique}} = 0,03x_{\text{AT}} + 0,003$

Avec x_s et x_{AT} les pourcentages d'ouverture respectifs des débitmètres massiques liquides relatifs au styrène et à l'acide triflique, les pressions partielles $P_{\text{acide triflique}}$ et $P_{\text{styrène}}$ étant exprimées en mbar.

A.2

Aperçu de la RBS (Rutherford BackScattering - Rétrodiffusion de Rutherford)

Le principe du RBS repose sur la détection de particules chargées diffusées élastiquement par les noyaux constitutifs du matériau à analyser; cette méthode permet de séparer les éléments en fonction de leur masse atomique et de déterminer leur distribution en profondeur. Elle consiste à mesurer le nombre et l'énergie des ions d'un faisceau qui sont rétrodiffusés après interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Quand un échantillon est bombardé avec un faisceau de particules de haute énergie (faisceau d'hélium de 2 MeV), une petite fraction des particules incidentes entre en interaction coulombienne avec le noyau d'un atome des premiers micromètres de l'échantillon.

L'énergie des particules rétrodiffusées à un angle donné dépend principalement de deux phénomènes. Les particules incidentes perdent de l'énergie avant et après leur passage dans l'échantillon. La quantité d'énergie perdue dépend du pouvoir d'arrêt du matériau. La particule perdra également de l'énergie au moment de la collision. Cette perte dépendra essentiellement des masses de l'atome-cible et de la particule incidente. Le rapport entre l'énergie de la particule avant et après la collision est appelé facteur cinématique.

Le nombre de rétrodiffusions provoquées par un élément particulier dépend de deux facteurs: la concentration de cet élément dans l'échantillon et de sa section efficace de diffusion, qui dépend essentiellement de la taille et de son noyau.

Les paramètres importants pour décrire la collision entre un ion et le noyau d'un atome sont l'angle θ_s , qui est l'angle entre la direction du faisceau incident et le détecteur, la probabilité que les ions soient diffusés à cet angle, appelée section efficace de diffusion ($\sigma(\theta_s)$), et le facteur cinématique $K(\theta_s)$.

Le spectre en énergie des particules diffusées peut alors être converti en un profil de concentrations pour chaque élément présent dans l'échantillon en utilisant le taux de perte d'énergie des particules dans l'échantillon et les différents facteurs cinématiques. La composition élémentaire, la stoechiométrie et les profils de concentrations sont généralement déterminés par des simulations numériques du spectre expérimental à l'aide du logiciel SIMNRA en spécifiant, outre les conditions expérimentales (E_0 énergie de la particule incidente, θ_s , charge reçue, angle

d'incidence,...), le nombre de couches différentes dans l'échantillon ainsi que leur composition respective. Le logiciel calcule alors les densités $\rho(x)$ et surfaces traversées $S(E)$ des différentes couches et reconstituent ainsi le spectre des particules diffusées.

A.3

Microbalance à cristal de quartz (QCMB)

Les cristaux de quartz possèdent des propriétés piézo-électriques. Un champ électrique appliqué à une lame de quartz provoque une déformation élastique de cette lame. Si le champ électrique est alternatif, à une fréquence déterminée, caractéristique de la géométrie de la lame, cette dernière se met à vibrer dans un mode de résonance mécanique. On appelle fréquence de résonance f_0 de la lame, la fréquence du champ électrique pour laquelle on obtient une amplitude de vibration maximale.

Lorsque des molécules se déposent sur la surface d'un cristal de quartz qui oscille naturellement avec une fréquence f_0 , la fréquence d'oscillation sera atténuée proportionnellement à la masse déposée, selon l'équation de Sauerbrey ([Sauerbrey, 1959], [Tsionki, 1994]) :

$$\Delta f = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}} = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A\rho_q v_q} \quad (33)$$

Où A est l'aire du cristal, Δm est la masse recueillie par le cristal et Δf la diminution correspondante de sa fréquence d'oscillation. $\rho_q = 2648 \text{ kg.m}^{-3}$, $\mu_q = 2,95 \times 10^{10} \text{ Pa}$ et $v_q = 3340 \text{ m.s}^{-1}$ sont respectivement la masse volumique, le module de cisaillement et la vitesse d'onde de cisaillement du quartz. Un dispositif utilisant cette propriété pour évaluer des variations de masse constitue une Microbalance à cristal de quartz (QCMB pour l'anglais « Quartz Crystal MicroBalance »).

On utilise pour nos mesures des cristaux de quartz dorés sur les deux faces (Neyco AUDA6), de coupe AT, et fréquence de résonance proche de 6 MHz. La coupe AT détermine leur mode de vibration en cisaillement d'épaisseur, et une bonne stabilité thermique entre -20°C et 60°C .

Le dispositif expérimental utilisé (Figure 81) pour les études de sorption consiste en une enceinte thermostatée de 0,5 L, contenant une tête porte-quartz, ainsi que des canalisations d'entrée pour les vapeurs à étudier, dont le flux est réglée par un débitmètre massique, et une canalisation de sortie vers le système de vide. Le système de pompage turbomoléculaire (Alcatel Drytel 1015), permet d'atteindre des pressions inférieures à 10^{-2} Pa . La pression est évaluée à l'aide d'une jauge capacitive, et les variations de fréquence sont analysées automatiquement permettant l'acquisition d'une isotherme complète sans intervention de l'opérateur.

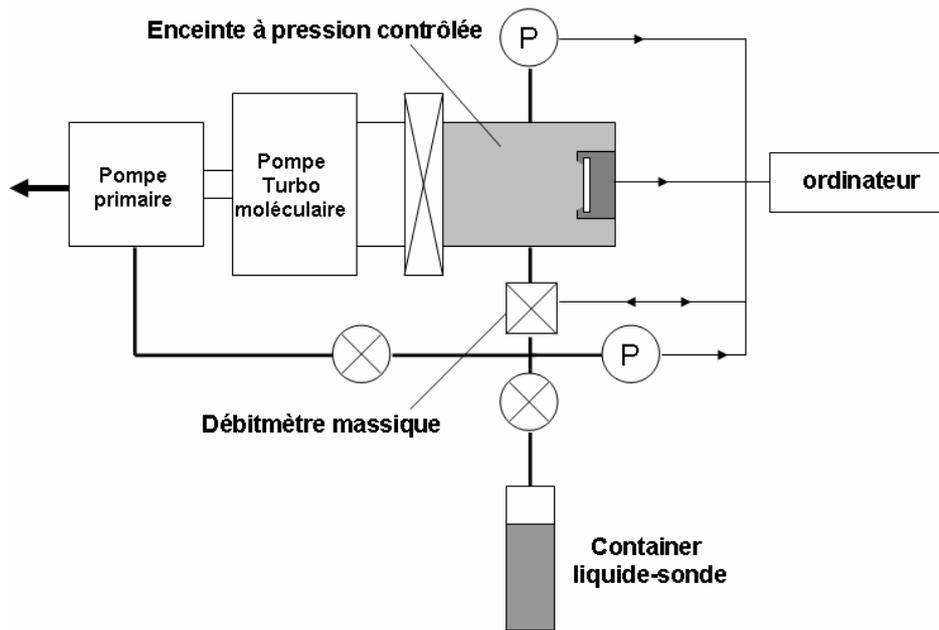


Figure 81: Schéma de la microbalance à quartz pour l'étude des phénomènes de sorption [Rouessac, 2007].

Le protocole suivi pour l'obtention des solubilités est le suivant :

- l'enceinte de la microbalance est évacuée jusqu'à ce que la fréquence d'oscillation demeure invariable, plus une demi-heure de pompage additionnel ;
- de la vapeur de méthanol est introduite jusqu'à une pression égale à la moitié de sa pression de vapeur saturante à 25°C ;
- les évolutions de la fréquence et de la pression sont enregistrées en fonction du temps pendant 30 minutes.

On vérifie pour les dépôts que le palier de sorption correspondant à la pression relative de l'expérience est atteint avant quinze minutes. Ce plateau indique la saturation de la membrane plasma en vapeur de méthanol à la pression relative considérée.

[Sauerbrey, 1959] : Sauerbrey, G. : Verwendung von scheinquarzen zur wagung dunner schichten und mikrowagung. Zeitschrift fur Physic, 155:206-222, 1959.

[Tсионki, 1994]: Tсионki, V. et Gileadi, E.: Use of quartz crystal microbalance for the study of adsorption from the gas phase. Langmuir, 10:2830-2835, 1994.

[Rouessac, 2007]: Rouessac, V., van der Lee, A., Bosc, F., Durand, J. et Ayrat A.: Three characterization techniques coupled with adsorption for studying the nanoporosity of supported films and membranes. Microporous and Mesoporous Materials, 2007.

A.4

Spectroscopie d'impédance

Cette technique se base sur l'application à travers une cellule électrochimique d'un potentiel AC et la mesure du courant développé. Les signaux d'excitation utilisés sont faibles, de façon à assurer une réponse pseudo-linéaire de la cellule. Dans un système linéaire, un signal d'excitation sinusoïdal génère un courant sinusoïdal. Si le signal d'excitation est :

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (34)$$

Où E_t est le potentiel au temps t , E_0 l'amplitude du signal et ω la fréquence radiale ($\omega = 2\pi f$, $[f] = \text{Hz}$, $[\omega] = \text{rad.s}^{-1}$), la réponse dans un système linéaire est :

$$i_t = i_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (35)$$

Où i_t est le courant à temps t , i_0 l'amplitude et ϕ le décalage de phase.

L'impédance du système est :

$$Z = \frac{E_t}{i_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{i_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (36)$$

exprimée en fonction de la magnitude Z_0 et du décalage de phase ϕ .

Puisque

$$e^{j\phi} = \cos \phi + j \sin \phi \quad (37)$$

On peut également exprimer l'impédance comme :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{i_t} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j(\omega t + \phi)}} = Z_0 e^{-j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (38)$$

Le diagramme de Nyquist, souvent utilisé pour visualiser les spectres d'impédance, consiste en la représentation de la partie imaginaire de $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle. Chaque point sur un diagramme de Nyquist correspond à l'impédance à une fréquence déterminée.

Aboubakr ENNAJDAOUI

Optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible

Résumé :

Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet PCP (Piles à Combustible par Procédés Plasma) est le fruit d'une collaboration de plusieurs années : Dreux Agglomération, les laboratoires GREMI et IEM, et l'industriel MHS Equipment. L'objectif de ce travail étant la fabrication par procédé plasma, d'un cœur de pile à combustible, dans un réacteur prototype préindustriel. Pour ce faire, deux études de faisabilités ont été menées en parallèle. La première étude, à l'IEM, porte sur la synthèse, par polymérisation plasma dans un réacteur pilote, de membranes polymères conductrices de protons. Deux précurseurs ont été utilisés : le styrène et l'acide trifluorométhanesulfonique. Les membranes polymères plasma se présentent sous la forme de dépôts denses, homogènes, et très adhérents à leur support en tissu carboné. Les membranes plasma sont intrinsèquement bien moins conductrices que la membrane commerciale Nafion[®], néanmoins, leur niveau de conduction reste satisfaisant du fait de leur faible épaisseur. Les membranes plasmas profitent de leur densité et de leur fort taux de réticulation pour disposer une imperméabilité au méthanol beaucoup plus importante que celle du Nafion[®]. La stabilité thermique des membranes plasma, également évaluée, leur permet de supporter les températures de fonctionnement des piles. La seconde étude concerne l'élaboration des électrodes par pulvérisation magnétron dans le réacteur pilote au GREMI. L'utilisation d'une configuration de dépôt à une cible de platine ou de la combinaison d'une cible de platine et d'une cible de carbone, a permis de réduire la quantité de platine déposé sur le support carboné et conduit à l'optimisation de la dispersion du platine pour une meilleure efficacité catalytique. En outre, dans un contexte industriel, l'intégration de l'assemblage membrane électrode a été transférée sur un prototype linéaire combinant en une seule fois la polymérisation plasma et la pulvérisation magnétron. Des cœurs de pile ont été fabriqués et testés en banc de pile.

Mots-clés : plasma, pile à combustible, polymérisation plasma, pulvérisation magnétron, membrane, électrode, prototype

Optimization of synthesis conditions by plasma CVD of proton conductive membranes for fuel cells

Summary :

This work is part of PCP (Piles à Combustible par Procédés Plasma) project with the involvement of many partners: Dreux Agglomeration Community, GREMI and IEM laboratories, and the private industrial MHS Equipment. The aim of this work is the development of pre-industrial reactor prototype in order to manufacture by plasma processes all active layers of fuel cells cores i.e. the electrodes and the membrane. Two studies were conducted at the same time. The first from IEM have focused on the preparation by plasma polymerization, in a pilot reactor, of proton conducting polymer membranes. Two precursors were used: styrene and trifluoromethanesulfonic acid. The plasma membranes obtained are dense, uniform, and very adherent on carbon cloth support. The intrinsic ionic conductivity of plasma polymerized membranes is lower than the one of Nafion[®] membranes but their conduction ability is observed to be competitive due to their low thickness. Due to their highly cross-linked structure and density, plasma-polymerized membranes show methanol permeability much lower than Nafion[®] membranes ones. The thermal stability measurements have shown that plasma membranes easily support the operating temperature of fuel cells. The second study from GREMI concerns the development of catalyst or integral catalytic electrodes by magnetron sputtering in the pilot reactor. The use of a single platinum target or the combination of both platinum and carbon targets allowed to reduce the platinum content and to control the platinum concentration profile in the electrode support leading to the optimization of the platinum dispersion for a high increase of catalyst efficiency. Furthermore, in an industrial context, MEA's integration was transferred using a linear industrial prototype which combines plasma polymerization for the membrane deposition and plasma sputtering for Pt deposition in a single device. Compact plasma MEA are produced and characterized in mono-cells.

Keywords : plasma, fuel cells, plasma polymerization, magnetron sputtering, membrane, electrode, prototype



**GREMI - Université d'Orléans - Polytech'Orleans - 14 rue
d'Issoudun B.P. 6744 45067 ORLEANS Cedex 2**

