



**HAL**  
open science

# Croissance confinée de nanofils/nanotubes métalliques : élaboration et intégration dans les cathodes des PEMFC

Olivier Marconot

## ► To cite this version:

Olivier Marconot. Croissance confinée de nanofils/nanotubes métalliques : élaboration et intégration dans les cathodes des PEMFC. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY095 . tel-01696376v2

**HAL Id: tel-01696376**

**<https://theses.hal.science/tel-01696376v2>**

Submitted on 1 Feb 2018

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE  
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique/Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Olivier MARCONOT**

Thèse dirigée par **Denis BUTTARD** et  
codirigée par **Arnaud MORIN, Nicolas PAUC**

préparée au sein du **Commissariat à l'Energie Atomique et aux  
Energies Alternatives**  
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

# **Croissance confinée de nanofils/nanotubes métalliques : élaboration et intégration dans les cathodes des PEMFC.**

Thèse soutenue publiquement le **13/12/2016**,  
devant le jury composé de :

**M. Arnaud ETCHEBERRY**

Directeur de Recherche, Institut Lavoisier de Versailles, rapporteur.

**M. Frédéric JAOUEN**

Chargé de recherche, Institut Charles Gerhardt Montpellier, rapporteur.

**M. Marian CHATENET**

Professeur, Grenoble INP, président du jury.

**M. Gino PAGANELLI**

Ingénieur docteur, Michelin Recherche et Technique, examinateur.

**M. Denis BUTTARD**

Professeur, Université Grenoble Alpes, directeur de thèse.

**M. Arnaud MORIN**

Ingénieur chercheur, CEA Grenoble, encadrant de thèse.

**M. Nicolas PAUC**

Ingénieur chercheur, CEA Grenoble, encadrant de thèse.







# Remerciements :

---

Ces trois années de thèse ont été très riches pour moi, tant sur le plan humain que scientifique, ceci est en partie grâce à toutes les personnes que j'ai côtoyées au CEA ou ailleurs.

En premier lieu, je tiens à remercier Denis, mon directeur de thèse. Merci de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ces travaux de doctorat sous ta direction, de m'avoir permis d'enseigner à l'IUT de Grenoble, d'avoir toujours voulu parfaire mon ouverture scientifique en soutenant les différentes orientations de mes travaux, de m'avoir fait découvrir le monde mystérieux du synchrotron. Ces travaux n'auraient sans doute pas eu la même saveur sans mes deux encadrants Arnaud et Nicolas. Merci Arnaud de m'avoir fourni toutes les clés pour la compréhension du fonctionnement des piles à combustible, systèmes ô combien complexes. Tu as su me transmettre ta rigueur scientifique ainsi que ton expertise afin que je puisse analyser au mieux mes résultats. Merci Nicolas de m'avoir soutenu au quotidien face à toutes les problématiques auxquelles j'ai dû faire face. J'ai passé trois belles années au contact de cette équipe encadrante de choc, et je vous souhaite le meilleur pour la poursuite de ces travaux !

Je tiens ensuite à remercier les membres du Jury qui ont analysé en détail mon manuscrit. Merci à Frédéric Jaouen et Arnaud Etcheberry pour avoir accepté de rapporter mon travail, à Marian Chatenet pour avoir présidé ainsi qu'à Gino Paganelli. La discussion lors de la soutenance a été très constructive et pertinente, j'ai été très honoré d'avoir débattu avec ces chercheurs durant deux heures.

Tous mes travaux n'auraient pas été possibles sans le soutien de Emmanuel Hadji et de Pierre-André Jacques, chefs des laboratoires SiNaPS et LCPem. Merci à vous de m'avoir intégré dans vos équipes respectives et de m'avoir donné accès à tous les moyens matériels et humains dont j'avais besoin. Merci aux membres permanents de l'équipe SiNaPS, Éric pour ton soutien technique et ta bonne humeur quelles que soient les circonstances, à Vincent pour nos débats animés sur la société (même si nous n'avons pas réussi à refaire le monde), à Pascal et JB pour les discussions côté sport, à Manu « Pic » et Marc pour leur esprit d'innovation sans frontières et pour m'avoir fait partagé leur passion du vélo (vive la Zap !). Merci à toute l'équipe du LCPem, Laure, Sylvie, Christine, Marie, Pascal, Bertrand, Marco, Denis, Inès qui savent faire régner la bonne humeur au laboratoire et qui ne sont jamais avides de conseils.

Mes années n'auraient pas été les mêmes sans mes collègues thésards, post-doc ou stagiaires. Ces personnes sont bien plus que des collègues pour moi, ce sont des amis. Les voyages, conférences, after-work, randos nous ont soudés... Alban, le « papa » de la bande, malgré ton âge grandissant tu restes jeune et ne dis jamais non pour de l'impro musicale, une petite bière, ou une rando avec ta petite famille ! Kévin, je n'oublierai pas le magnifique road-trip aux US avant une conf ! Dhruv mon indien

préféré, et n'oublie pas « at right » bon courage pour l'alumine ! Les deux filles du labo Manon et Lise, vous êtes des sacrées fêtardes et de bonnes montagnardes, restez comme vous êtes et bon courage pour la fin de votre parcours universitaire, j'espère bien qu'on retournera au Tord Boyaux plus tard ! J'ai également eu la chance d'avoir deux co-bureaux exceptionnels : CriCri tu es parti au Japon mais tu ne vas pas te débarrasser de moi comme ça, je vais venir te rendre visite pour boire du Saké à Sapporo, assister à de beaux concerts ou faire des 2000D+ dans les montagnes... et Dorian, mon compagnon de galère durant la rédaction, on s'est soutenu et conseillé comme on a pu, et ça a bien marché ! Je n'oublierais pas tes vidéos youtube de qualité et toutes les bonnes tranches de rire qu'on a pu avoir. Tu as été chic aussi de m'accueillir chez toi à la fin. Ce noyau dur s'est enrichi d'autres amis comme Mathilde, la pro de l'impro, et Virginie madame « plan-foireux ». Il y'a également Clément, mon colocataire durant trois ans, merci de m'avoir supporté à l'appart, on est amis depuis plus de 8 ans et je compte bien que ça continue !

Si je suis arrivé jusque-là aujourd'hui c'est grâce à ma famille, mes parents qui m'ont toujours fait confiance pour mes choix, pour m'avoir soutenu dans tous les moments depuis 25 ans maintenant. C'est grâce à leur immense générosité et leur amour que j'en suis là aujourd'hui. Les retours à la maison parmi les miens a pu me permettre de me rappeler d'où je viens, et je ne risque pas d'oublier ma Franche-Comté natale. Mon grand frère François et ma grande sœur Céline ont toujours été à mes côtés, malgré la distance géographique qui s'est intercalée entre nous. Mes petites nièces Juliette et Clémence vous êtes belles et me faites bien rire !

Finalement, Fanny, la femme qui partage ma vie depuis plus de sept ans. Tu as toujours été là pour moi comme je l'ai été pour toi, nous nous sommes construits ensemble, je ne pourrais jamais en écrire assez pour te remercier ! Il est désormais temps pour nous d'aller conquérir de nouveaux horizons. Nous sommes déjà partis à la conquête de l'Europe, des Etats-Unis, du Québec, des paysages magnifiques de Norvège. A nous maintenant de continuer tous ces beaux voyages sans relâche et de profiter l'un de l'autre...



# Résumé :

---

Le développement à grande échelle des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est limité par la quantité importante de platine nécessaire à leur fonctionnement (catalyseur présent dans les électrodes de ces dispositifs) ainsi que par la durabilité encore insuffisante de ces dispositifs. Les électrodes conventionnelles développées dans l'industrie sont composées de nanoparticules de platine supportées par des nanoparticules de carbone (Pt/C). Ces électrodes présentent l'avantage de pouvoir être produites à grande échelle et à un moindre coût.

L'objectif de cette thèse est de proposer, d'élaborer et de tester en PEMFC une nouvelle structure de catalyseur autosupportée pour diminuer le chargement en platine dans les électrodes tout en améliorant leur durabilité.

Pour atteindre cet objectif, des procédés de dépôts (électrochimiques ou physiques) de platine (pur ou alliages) utilisant un moule d'alumine nanoporeuse sont développés afin d'obtenir des nanotubes de catalyseur verticaux. Le moule utilisé est élaboré par oxydation électrochimique d'aluminium et permet une grande variété de géométries ainsi qu'une grande reproductibilité. Les électrodes ainsi élaborées présentent un chargement de  $130\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  (contre  $400\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  pour les cathodes standards). Afin d'analyser les performances en PEMFC de telles électrodes, il est tout d'abord nécessaire de comprendre le fonctionnement des électrodes standards Pt/C. Ainsi, une partie de ces travaux de thèse a été consacrée à la caractérisation de ces électrodes avec des chargements en catalyseur variables et au développement d'une méthode permettant de quantifier l'origine des différentes surtensions permettant d'expliquer les performances mesurées. La quantification de la résistance de déplacement des protons internes aux couches actives permet de calculer les pertes de transport de protons, les pertes de transport d'oxygène ainsi que les pertes cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène pour chaque condition opératoire et chaque type d'électrode. Nous avons ainsi montré que les performances des PEMFCs peuvent-être considérablement améliorées en réduisant les pertes de transport de réactifs (des protons et de l'oxygène). Les performances des électrodes à base de nanotubes de platine ont été mesurées en fonctionnement réel pour être analysées grâce à la méthode développée dans ces travaux. Ces analyses et les essais de durabilité en tests accélérés permettent de conclure sur l'intérêt et les limitations de ces nanostructures par rapport aux électrodes conventionnelles.



---

# Table des matières :

---

<b>Glossaire</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1 : Les PEMFCs : verrous technologiques et stratégies de recherche</b>	<b>8</b>
I.1 : Utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique	10
I.2 : Technologie actuelle des PEMFC	16
I.3 : Stratégies de recherches proposées par le DOE	25
I.4 : Synthèse et utilisation de nanoparticules de catalyseur de nanostructures et/ou de compositions chimiques variables	28
I.5 : Stratégies de nanostructuration du catalyseur sans utilisation du support carboné	33
I.6 : Objectifs de cette thèse de doctorat	38
I.7 : Bibliographie	40
<b>Chapitre 2 : Croissance confinée de nanostructures métalliques</b>	<b>44</b>
II.1 : Elaboration et caractérisation des matrices d'alumine nanoporeuse	46
II.2 : Croissance de nanotubes métalliques par évaporation sous vide	62
II.3 : Electrodeposition pulsée de métaux : réalisation de nanostructures	69
II.4 : Réalisation de nanotubes de platine par échange galvanique avec des nanofils de cuivre confinés dans l'alumine	77
II.5 : Conclusions sur l'élaboration des nanostructures de métaux	88
II.6 : Bibliographie	89
<b>Chapitre 3 : Quantification du fonctionnement d'AMEs Pt/C standards</b>	<b>92</b>
III.1 : Protocole expérimental pour le test d'électrodes Pt/C	94
III.2 : Quantification du fonctionnement d'un AME Solvicore®, influence de l'humidité relative et de la température de fonctionnement	101
III.3 : Comparaison pour différents chargements de catalyseur à 80°C et 100%HR	138
III.4 : Test de vieillissement accéléré sur une électrode Pt/C chargée à 230 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$	146
III.5 : Conclusion du chapitre III	152
III.6 : Bibliographie	154

<b>Chapitre 4 : Intégration et performances en AME d'électrodes constituées de nanotubes de platine</b>	<b>156</b>
IV.1 : Intégration et analyse du fonctionnement en AME de nanotubes composés de platine pur avec des géométries différentes :	158
IV.2 : tests réalisés afin d'améliorer les performances des électrodes composées de nanotubes de platine :	188
IV.3 : Conclusions sur les performances des électrodes et proposition d'une nouvelle architecture	199
IV.4 : Bibliographie	201
<b>Conclusion</b>	<b>202</b>
<b>Annexe : caractérisation en rayonnement synchrotron de films minces d'alumine nanoporeuse</b>	<b>206</b>

# Glossaire :

---

## Abréviations :

ALD: Atomic Layer Deposition  
AME: Assemblage Membrane Electrode  
AMFC: Anion Membrane Fuel Cell  
BEV: Battery Electric Vehicle  
CL: Catalyst Layer, couche active  
CVD: Chemical Vapor Deposition  
DOE: Department Of Energy des Etats-Unis  
FCEV: Fuel Cell Electric Vehicle  
GDL: Gas Diffusion Layer,  
HOR: Hydrogen Oxydation Reaction  
MEB : Microscope Electronique à Balayage  
Monocellule: PEMFC unique  
NSTF: NanoStructured Thin Films  
NTs: nanotubes de platine  
ORR: Oxygen Reduction Reaction  
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell  
PHEV: Plug-in Hybrid Electric Vehicle  
RDE: Rotating Disk Electrode  
SOFC: Solid Oxyde Fuel Cell  
Stack: Empilement de plusieurs monocellules  
XRD : Diffraction des Rayons-X

## Grandeurs électriques associées à un AME :

$i_x$ : Courant de crossover dû à la perméation de l'hydrogène à travers la membrane  
 $OCV$  : Open Circuit Voltage (potentiel en circuit ouvert) exprimée en V  
 $E$  vs  $CE$  : Potentiel de l'électrode de travail par rapport à la contre-électrode (V)  
 $U$  : Tension électrique aux bornes d'une monocellule exprimée en V  
 $i$  : densité de courant surfacique (mA/cm<sup>2</sup>)  
 $\eta_{tx}$  : Surtension associée aux pertes de transport des réactifs exprimée en V  
 $\eta_{ohmique}$  : Surtension associée aux pertes ohmiques de l'AME exprimée en V  
 $\eta_{ORR}$  : Surtension associée aux pertes d'activation de l'ORR exprimée en V  
 $\eta_{HOR}$  : Surtension associée aux pertes d'activation de l'HOR exprimée en V  
 $P_{elec}$  : Puissance électrique produite par la monocellule  
 $P_{max}$  : Puissance maximale théorique délivrée par l'AME

$P_{thermique}$  : Puissance thermique produite au sein de l'AME

$R_{membrane}$  : Résistance protonique de la membrane de Nafion® exprimée en ohm.cm<sup>2</sup>

$R_{elec}$  : Résistance électrique des contacts.

$R_0$  : Résistance ohmique totale de l'AME : somme de  $R_{membrane}$  et  $R_{elec}$

$R_{CL}$  : Résistance interne protonique de la couche active

$\sigma_{H^+}$  : Conductivité protonique du Nafion® exprimée en S.m

### **Grandeurs électrochimiques associées à un catalyseur :**

$b$  : pente de Tafel (V/décade)

$i_s^{0,9V}$  : Activité spécifique du catalyseur mesurée à  $U=0,9V$  en  $\mu A/cm^2_{Pt}$

$i_m^{0,9V}$  : Activité spécifique du catalyseur en mesurée à  $U=0,9V$  en  $A/mg_{Pt}$

$i^{\circ}(ORR)$  : courant d'échange associé à la réaction de l'ORR à la surface du catalyseur ( $A/cm^2_{Pt}$ )

$S_{Pt}$  : Surface spécifique de platine développée dans une couche active ( $cm^2_{Pt}/cm^2$ )

### **Grandeurs thermodynamiques :**

$a_{H_2O}$  : Activité de l'eau

$a_{H^+}$  : Activité des protons

$\Delta H(x)$  : Enthalpie de formation de la substance chimique x en J/mol

$\Delta G(x)$  : Enthalpie libre de formation de la substance chimique x en J/mol

$\Delta_r H$  : Enthalpie d'une réaction chimique

$\Delta_r G$  : Enthalpie libre d'une réaction chimique

$E_{th}$  : Potentiel thermique associée à une réaction avec création d'entropie V

$E_{rev}$  : Potentiel réversible associée à une réaction dans les conditions standards en V

$E_{eq}$  : Potentiel d'équilibre associée à une réaction pour des conditions opératoires données en V

$P(H_2)$  : Pression partielle en hydrogène (bar)

$P(O_2)$  : Pression partielle en oxygène (bar)

$P(H_2O)$  : Pression partielle en vapeur d'eau (bar)

$P_{sat}(H_2O)(T)$  : Pression de vapeur saturante de l'eau

$S$  : Entropie produite lors de la formation de la substance chimique x en J/mol/K

$T$  : Température en K

%HR : Pourcentage d'humidité relative

# Introduction:

---

Le dioxygène représente 20% des gaz présents dans l'atmosphère terrestre et est la source d'une part importante de l'énergie produite et utilisée par notre civilisation. En l'utilisant avec un combustible, une réaction exothermique se déroule et de l'énergie thermique est produite. Cette énergie peut être par la suite convertie en énergie mécanique afin d'assurer nos déplacements quotidiens ou bien en énergie électrique par l'intermédiaire de turbines. Cependant, cette production d'énergie par combustion de matière organique rejette en quantité importante des gaz à effets de serre comme le dioxyde de carbone. Ces gaz contribuent au réchauffement global de notre atmosphère, entraînant des changements climatiques majeurs. La ratification du protocole de Kyoto en 1995 par 84 pays membres de l'Organisation des Nations Unies marqua la première prise de conscience collective de l'impact de l'homme sur l'environnement. La 21<sup>ème</sup> Conférence Des Parties (COP21) de 2015 a défini un accord entre les 195 Parties afin de limiter le réchauffement de l'atmosphère terrestre à moins de 2°C d'ici 2100. Afin de respecter cet accord, il est nécessaire de repenser nos moyens de production d'énergie.

Dans ce contexte sociétal, le développement des énergies décarbonées comme l'énergie solaire et l'énergie éolienne est en plein essor. Ces moyens de production d'énergie restent fortement tributaires des conditions météorologiques et ne permettent pas d'assurer une distribution constante de l'énergie électrique. Le stockage et le transport de cette énergie ainsi produite fait partie des grands défis à relever par notre société. Une première voie est le stockage électrochimique de l'énergie électrique avec les accumulateurs lithium-ion. Les progrès réalisés ces dernières années sur ces technologies permettent désormais le déploiement de véhicules tout électriques sur nos routes. Une deuxième approche est de convertir l'énergie électrique en énergie chimique en produisant du dihydrogène par électrolyse de l'eau. Ce gaz peut ensuite être stocké et transporté afin d'être oxydé par du dioxygène pour produire de l'électricité grâce à une Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons (« *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* » PEMFC). Ces systèmes sont composés de deux électrodes : une anode où le dihydrogène est oxydé en protons libérant des électrons et d'une cathode lieu où le dioxygène est réduit par les protons et les électrons provenant de l'anode. La circulation des électrons par un circuit externe permet la production d'énergie électrique.

*Ces travaux de doctorat ont pour but d'améliorer la durabilité et les performances des PEMFC en nanostructurant les électrodes, lieux où se déroulent les processus électrochimiques.*

**Le chapitre I** de ce manuscrit s'intéresse à la « filière hydrogène » dans son ensemble en détaillant les verrous technologiques à relever afin que cette filière puisse être développée à grande échelle, par exemple l'intégration des PEMFC dans

les véhicules.. La technologie actuelle des PEMFC est par la suite explicitée et les objectifs du *Department Of Energy* (DOE) des Etats-Unis sont détaillés afin de rendre cette technologie viable industriellement. Une des principales limitations de ces dispositifs est l'utilisation excessive de platine, métal onéreux et rare, nécessaire à la catalyse des réactions électrochimiques. Des exemples de stratégies envisagées afin de diminuer le chargement en platine au sein des électrodes sont montrés, incluant la réalisation d'alliages bimétalliques de métaux et l'élaboration de nanostructures de platine. Ce chapitre nous permet d'expliciter la stratégie utilisée durant ces travaux de thèse pour nanostructurer les électrodes.

**Le chapitre II** montre les procédés de fabrication de nanostructures mis au point durant ces travaux de doctorat. Afin de contrôler avec précision les géométries des nanostructures, la réalisation électrochimique d'alumine nanoporeuse permet de réaliser des matrices de nanopores verticaux organisés en maille hexagonale avec une période variant de 50nm à 400nm selon les conditions opératoires utilisées. Ce matériau est utilisé comme moule de croissance pour la réalisation de nanotubes de platine verticalement alignés par évaporation de platine sous vide se déposant sur les parois des nanopores. Une autre utilisation des moules d'alumine nanoporeuse est la croissance de nanofils métalliques (cuivre et or) par un procédé d'électrodéposition. Des cations métalliques sont réduits au fond des nanopores de l'alumine, permettant la croissance confinée des métaux. Les nanofils de cuivre ainsi obtenus servent d'intermédiaires pour la réalisation de nanotubes de platine par déplacement galvanique confiné dans les pores de l'alumine nanoporeuse.

**Le chapitre III** de ce manuscrit s'attache à analyser de manière quantitative le fonctionnement en pile à combustible d'électrodes standards utilisées actuellement dans les PEMFC commerciales afin d'établir une référence de fonctionnement pour les électrodes nanostructurées. Le but de ce chapitre est d'identifier les phénomènes limitants les performances des électrodes standards. Elles sont constituées de nanoparticules de carbone supportant des nanoparticules de platine. Le transport des protons au sein de l'électrode est assuré par l'incorporation de l'électrolyte constitué de Nafion. Afin d'assurer un transport de gaz suffisant, l'électrode est poreuse. En utilisant un modèle de transport de protons au sein de la cathode, il est possible de quantifier l'origine des pertes de performances au sein des électrodes. Il est ainsi montré que les performances peuvent être considérablement améliorées en réduisant les pertes cinétiques liées à la réaction de réduction de l'oxygène et les pertes de transport de réactifs. L'influence du chargement en platine est également étudiée et un test accéléré de vieillissement est réalisé.

**Le chapitre IV** s'intéresse au fonctionnement d'électrodes constituées de nanotubes métalliques dont l'élaboration est montrée dans le chapitre II. L'intégration de ces électrodes en pile à combustible complète est détaillée et l'influence des dimensions des nanotubes est analysées. Des modèles de fonctionnement sont développés afin de calculer l'origine des différentes pertes des performances. Les voies d'amélioration principalement explorées au cours de cette thèse afin d'augmenter les performances

sont l'incorporation de ionomère conducteur de protons au sein des électrodes, l'augmentation du chargement en platine et l'utilisation de nanostructures bimétalliques. Les intérêts et les inconvénients de l'utilisation de la nanostructuration du platine au sein des électrodes est discutée et une architecture « idéale » d'électrode est proposée.

# Chapitre 1 : Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons : verrous technologiques et stratégies de recherche

---

*La première partie de ce chapitre s'intéresse au contexte sociétal dans lequel ces travaux de thèse de doctorat s'inscrivent. L'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est montré ainsi que les défis technologiques à relever afin que cette filière soit viable économiquement. La deuxième partie montre le fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons actuellement commercialisées. La troisième partie s'attachera à montrer quels sont les stratégies de recherche explorées afin de diminuer les coûts de ces systèmes. Elles sont détaillées dans les deux dernières parties de ce chapitre. Nous concluons ce chapitre en détaillant les objectifs de cette thèse de doctorat.*

---

## Sommaire :

I.1 : Utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique :	10
I.1.a : La molécule de dihydrogène et son pouvoir calorifique :	10
I.1.b : La filière hydrogène et les défis technologiques à relever :	11
I.1.c : la PEMFC au service de l'automobile :	14
I.2 : Technologie actuelle des PEMFC :	16
I.2.a : Principe de fonctionnement des PEMFC :	16
I.2.b : composants des PEMFC :	17
I.2.c : analyse des performances	23
I.3 : Stratégies de recherche proposées par le « Department Of Energy » américain (DOE) [15] :	25
I.4 : Synthèses et utilisations de nanoparticules de catalyseur de nanostructures et/ou compositions chimiques variables :	28

---

---

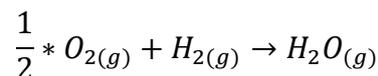
I.4.a : Schéma réactionnel de la réduction de l'oxygène sur une surface de catalyseur : justification de l'utilisation du platine comme catalyseur : _____	28
I.4.b : Pourquoi utiliser des alliages bimétalliques Pt <sub>3</sub> M ? _____	29
I.4.c : exemples de réalisations et de performances de nanoparticules composées d'alliages bimétalliques : _____	31
I.4.d : Conclusion sur les alliages bimétalliques : _____	32
I.5 : stratégies de nanostructuration du catalyseur sans utilisation de support carboné : _____	33
I.5.a : les films nanostructurés développés par la firme 3M : _____	33
I.5.b : méthodes chimiques de synthèse de nanostructure de platine : _____	34
I.5.c : les prototypes de nanostructures de platine au CEA Grenoble en 2013 : _____	35
I.6 : Objectifs de cette thèse de doctorat : _____	38
I.7 : Bibliographie : _____	40

## I.1 : Utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique :

Afin de cerner la pertinence du dihydrogène comme vecteur énergétique, cette partie introduit l'énergie chimique disponible dans le dihydrogène, puis détaille comment il peut être utilisé comme vecteur énergétique. Les verrous technologiques de son utilisation sont par la suite présentés. L'exemple de l'usage de dihydrogène dans la filière automobile est finalement montré afin d'illustrer notre propos.

### I.1.a : La molécule de dihydrogène et son pouvoir calorifique :

L'élément chimique hydrogène est l'élément chimique le plus simple, composé d'un proton et d'un électron. La molécule de dihydrogène est formée par liaison simple des deux électrons de deux atomes d'hydrogène. Alors que cette molécule est la plus représentée dans l'univers, elle existe très peu dans l'atmosphère terrestre. Effectivement, dû à la forte réactivité du dihydrogène avec le dioxygène, les atomes d'hydrogène sont essentiellement dans les molécules d'eau. La réaction chimique associée à la production d'eau gazeuse est la suivante :



L'enthalpie de réaction  $\Delta_r H^0$  standard associée à cette réaction est calculée par la loi de Hess et en utilisant les valeurs tabulées [1]:

$$\Delta_r H^0 = \Delta H^0(H_2O_{(g)}) - \Delta H^0(H_2) - \frac{1}{2} * \Delta H^0(O_2) = -242 \text{ kJ/mol} - 0 - 0$$

L'enthalpie de réaction étant négative, cette réaction chimique spontanée est exothermique et dégage de la chaleur. Ainsi, pour 1kg de dihydrogène oxydé par le dioxygène, la puissance thermique maximale récupérable est de 121MJ/kg. A titre de comparaison, la combustion d'un kg de gaz naturel ( $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2 * H_2O_{(g)}$ ) produit au maximum 40MJ/kg.

Le fort pouvoir calorifique du dihydrogène ainsi que la non-production de gaz à effet de serre associée à la production d'énergie rend son utilisation attractive. Dès lors, ce gaz peut devenir un vecteur d'énergie. Un exemple de filière hydrogène ainsi que les défis technologiques à relever sont décrits dans la partie suivante.

### I.1.b : La filière hydrogène et les défis technologiques à relever :

#### La place de l'hydrogène dans la chaîne de production/consommation de l'énergie électrique :

Dans un contexte mondial de réduction d'émissions de gaz à effets de serre, les énergies renouvelables (éolien, solaire) sont en plein essor. Les pics de production électrique de ces systèmes dépendent le plus souvent des conditions météorologiques et peuvent être déphasés avec les pics de consommation sur des échelles de temps courtes (nuit/jour) et longues (été/hiver). Dès lors, une problématique de stockage de l'énergie électrique se pose. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique (énergie produite en  $t_1$  au lieu A et consommée en  $t_2$  au lieu B) est une solution envisageable. Un schéma d'une chaîne de stockage et d'acheminement de l'énergie utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique est présenté en Figure 1 :

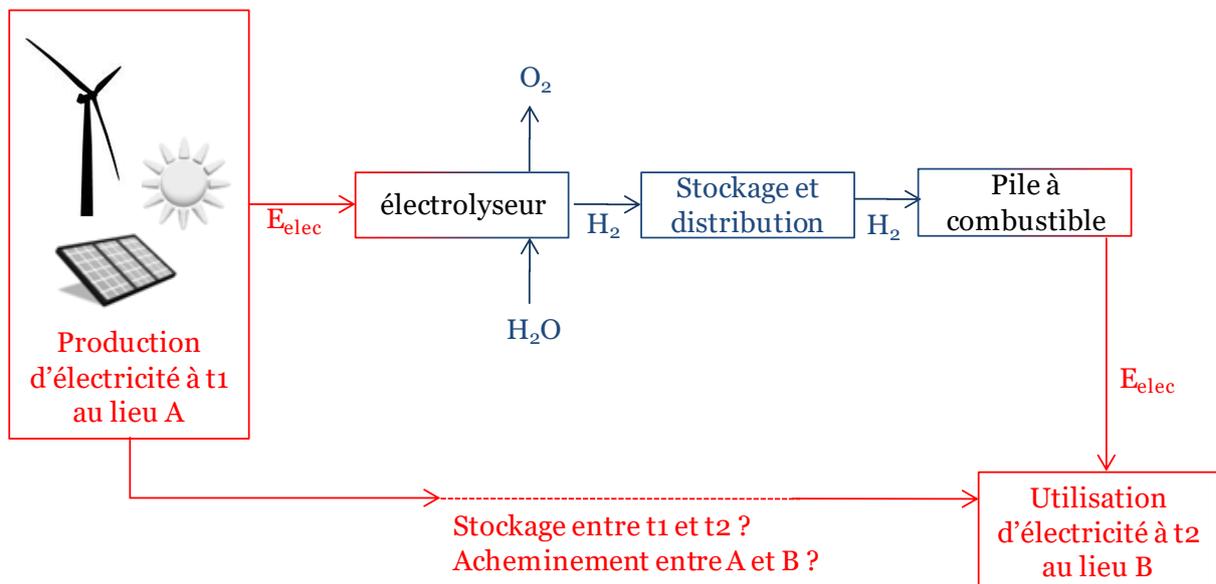


Figure 1 : schéma de la filière hydrogène produit à partir d'énergies renouvelables

Dans ce schéma de production, l'hydrogène est directement produit et stocké au lieu de production d'énergie par électrolyse de l'eau. Il est ensuite acheminé et stocké au lieu B, pour être distribué au demandeur d'énergie. Il est alors converti en énergie électrique par une pile à combustible. Ces trois briques élémentaires de la chaîne de l'utilisation de l'hydrogène présentent des verrous technologiques afin que cette filière soit viable. Ils sont présentés dans les prochaines sous parties.

## La production d'hydrogène :

Contrairement aux hydrocarbures, le dihydrogène n'est pas présent naturellement à la surface terrestre (de l'ordre de 0,5ppm dans l'atmosphère [2]). Historiquement, le dihydrogène a été formé par l'oxydation d'un métal par l'eau. Désormais, l'hydrogène est principalement utilisé comme sous-produit du craquage d'hydrocarbures (gaz naturel ou pétrole), réaction émettant du CO<sub>2</sub>. Dans un contexte de réduction d'émissions de gaz à effet de serre, ce moyen ne semble pas pertinent. Des méthodes alternatives sont en développement afin de produire de l'hydrogène sans émissions de gaz à effet de serre [3]:

- L'électrolyse de l'eau : elle consiste à « casser » les liaisons chimiques d'une molécule d'eau avec un apport d'énergie électrique produisant ainsi de l'hydrogène et de l'oxygène. Pour des électrolyseurs fonctionnant avec des échanges de protons H<sup>+</sup>, il est actuellement nécessaire d'utiliser de l'oxyde d'iridium IrO<sub>2</sub> comme catalyseur, métal onéreux, limitant de ce fait le développement de cette technologie. D'autres électrolyseurs fonctionnent en échangeant des anions OH<sup>-</sup>, les électrodes sont constituées de métaux moins onéreux (Ti, Co ou Zr), ces systèmes sont très sensibles à la pollution par le CO<sub>2</sub>, limitant leur durée de vie.
- Le craquage thermo-chimique de molécule d'eau par concentration de rayons solaires sur un sel métallique (par exemple du cadmium, du manganèse, du cuivre... [4]). L'utilisation de sels métalliques de haute dangerosité limite le développement de cette technologie. La recherche actuelle s'oriente essentiellement sur l'utilisation de nouveaux sels métalliques pour limiter les impacts de cette technologie sur l'environnement.
- La dismutation photovoltaïque des molécules d'eau : cette technologie est inspirée des panneaux photovoltaïques pour la production d'électricité à base de semi-conducteurs. Les électrodes sont immergées dans l'eau et fournissent un potentiel électrique suffisant pour craquer la molécule d'eau [5]. Le coût des dispositifs ainsi que leur faible durabilité sont les verrous limitants le développement de cette technologie.
- La synthèse biochimique d'hydrogène par des microorganismes.

## Le stockage de l'hydrogène :

Alors que 1kg de méthane occupe un volume de 6L à 200bar, 1kg d'hydrogène occupe un volume 10 fois plus important à la même pression. Stocker l'hydrogène dans des bouteilles de gaz de haute technologie (constituées de fibres de carbone) supportant des pressions de stockage de 600bar reste la solution la plus utilisée. D'autres options sont envisagées :

- Le stockage solide de l'hydrogène : l'hydrogène est absorbé dans un matériau, il se lie à sa surface. Un exemple de firme française réalisant cette technologie est

McPhy Energy. L'hydrogène est absorbé dans un hydrure à 10bar. Lorsque la pression chute (2bar), l'hydrogène est libéré du matériau.

- Le stockage souterrain de l'hydrogène [6].

Des pipelines pour transporter l'hydrogène sont d'ores et déjà opérationnels afin d'acheminer l'hydrogène de son lieu de production à son lieu de consommation. Actuellement, l'Europe possède un réseau de 1600 km de pipeline à hydrogène [7].

### La conversion de l'énergie chimique présente dans l'hydrogène en énergie électrique :

La conversion en énergie électrique de l'énergie chimique de l'hydrogène est assurée par les piles à combustible. L'hydrogène est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode. Le transport électrique entre les deux électrodes est assuré par un circuit électrique externe (permettant d'utiliser l'électricité produite) et les ions ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$  ou  $H^+$ ) sont échangés entre les deux électrodes par un électrolyte. Deux technologies principales de pile à combustible se distinguent par la nature de leur électrolyte et par leur température de fonctionnement [8] :

- Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC : « Proton Exchange Membrane Fuel Cell ») : ces systèmes fonctionnent à une température inférieure à  $120^{\circ}C$  et l'électrolyte utilisé est une membrane contenant de l'eau transportant les protons  $H^+$ . Dans cette gamme de température, l'électrolyte peut être remplacé par une membrane échangeuse d'anions  $OH^-$ , on parle alors d'AMFC (Alkaline Membrane Fuel Cell). La puissance produite varie du W à la centaine de kW offrant une grande diversité d'applications (transport, installation stationnaire à haute production électrique, énergie portable).
- Les piles à électrolyte solide (SOFC : « Solid Oxide Fuel Cell ») : l'électrolyte utilisé est de la zircone stabilisée à l'yttrium. Les ions échangés entre l'anode et la cathode sont des ions oxydes ( $O^{2-}$ ) se propageant dans les lacunes de la zircone. Ces systèmes fonctionnent à haute température (entre  $700^{\circ}C$  et  $1000^{\circ}C$ ) afin d'augmenter la mobilité des ions oxydes dans l'électrolyte. Les puissances générées atteignent 100MW, et sont dédiées à des systèmes de génération d'électricité stationnaires haute puissance (de 1kW à plusieurs MW). Afin d'atteindre les gammes de température souhaitées, elles sont souvent couplées avec des centrales thermiques.

Cette thèse de doctorat s'intéresse uniquement aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). La prochaine sous partie détaille l'utilisation actuelle de cette technologie pour les transports.

### I.1.c : La PEMFC au service de l'automobile :

L'Union Européenne s'est fixée comme objectif de réduire de 85% ses émissions totales de CO<sub>2</sub> à l'horizon 2050. Certains secteurs économiques (comme l'industrie) ne pouvant se permettre qu'une baisse modérée de ces émissions, l'objectif pour le secteur automobile est de réduire de 95% ces émissions [9]. Il est alors nécessaire de repenser l'automobile conventionnelle fonctionnant au gasoil ou à l'essence. Trois modèles de véhicules sont envisageables :

- Les véhicules hybrides rechargeables (PHEV : « Plug-in Hybrid Electric Vehicle ») : un moteur thermique est couplé avec un moteur électrique alimenté par des batteries rechargées lors du ralentissement du véhicule ou bien par branchement électrique extérieur.
- Les véhicules alimentés par des batteries : (BEV : Battery Electric Vehicle). Les batteries sont rechargées à l'arrêt par une source externe d'électricité et alimentent en fonctionnement un moteur électrique. Ces véhicules sont adaptés pour des faibles distances (autonomie entre 100 et 200 km). Effectivement, pour atteindre une autonomie de 500km, le prix de la batterie triple et atteint 16500€ [10].
- Les véhicules fonctionnant à l'hydrogène et muni d'une PEMFC (FCEV : « Fuel Cell Electric Vehicle »). L'hydrogène est stocké dans un réservoir et alimente une PEMFC. L'énergie électrique alimente ensuite un moteur électrique. De nombreux prototypes ont prouvé la faisabilité de ce type de véhicules. La firme Toyota commercialise désormais ce type de véhicule (Toyota Mirai) au grand public [11]. L'autonomie de cette voiture atteint 500km utilisant deux réservoirs d'hydrogène comprimé à 700bar. Le coût de ce véhicule s'élève à 58000\$. Des véhicules hybrides fonctionnant à l'hydrogène sont également développés, comme le fait la société grenobloise Symbio Fuel Cell.

Actuellement, l'hydrogène étant produit essentiellement à partir des raffineries d'hydrocarbures, cette filière produit du CO<sub>2</sub>. Sur une base de production de 100% d'hydrogène en 2050 par électrolyse de l'eau, aucun gaz à effet de serre ne serait émis par cette filière contrairement à des automobiles hybrides (à condition que l'électricité produite pour l'électrolyse n'émette pas de gaz à effet de serre lors de sa production). L'autonomie en fonction des émissions de CO<sub>2</sub> pour les différents types de véhicules (fonctionnant avec un moteur thermique, avec une **batterie**, avec de l'**hydrogène** et avec un système **hybride**) est tracée en

Figure 2 [9] :

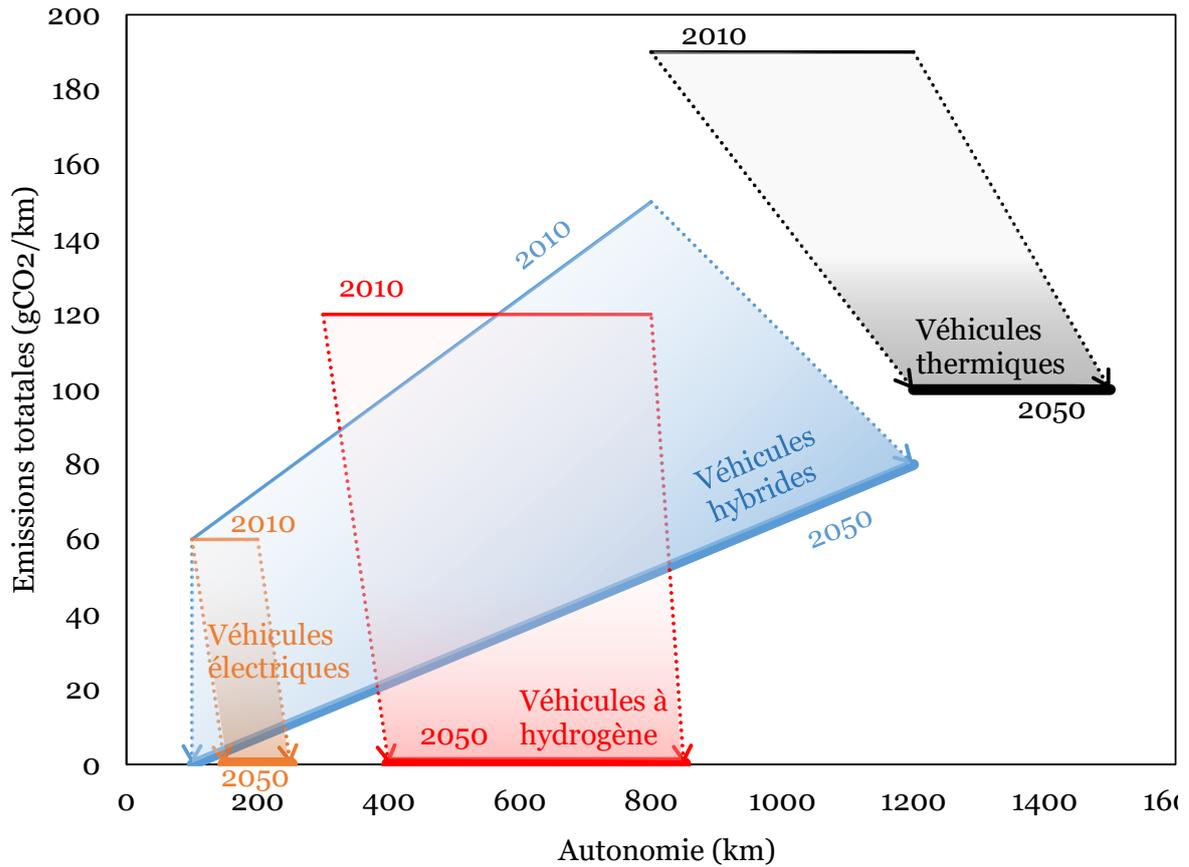


Figure 2 : émissions de CO2 en fonction de l'autonomie pour différentes technologies de véhicules particuliers en 2010 et les prévisions pour 2050

La barrière actuelle au développement des véhicules fonctionnant à l'hydrogène est le coût élevé, provenant essentiellement de la pile à combustible, dû en partie à la trop grande utilisation de platine (utilisation comme catalyseur, expliquée dans la partie I.4 de ce chapitre). De nombreux pays (Japon, Allemagne, Belgique) développent actuellement un réseau de distribution d'hydrogène pour l'accueil futur de FCEV. Par exemple, l'Allemagne a prévu le déploiement de 1000 stations-services d'ici 2030 [12].

## I.2 : Technologie actuelle des PEMFC :

Cette partie s'attache à présenter le principe de fonctionnement des PEMFC et leur conception technologique (principe général et composants) ainsi que la quantification de leurs performances.

### I.2.a : Principe de fonctionnement des PEMFC :

Comme dans toutes les piles électrochimiques, une PEMFC est composée de deux électrodes (anode et cathode), lieux de demi-réactions d'oxydo-réduction, séparées par un électrolyte. La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) avec production d'eau et l'anode celui de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Les protons et les électrons produits à l'anode sont respectivement acheminés à la cathode par une membrane échangeuse de protons et par un circuit électrique externe permettant d'alimenter des appareils électriques :

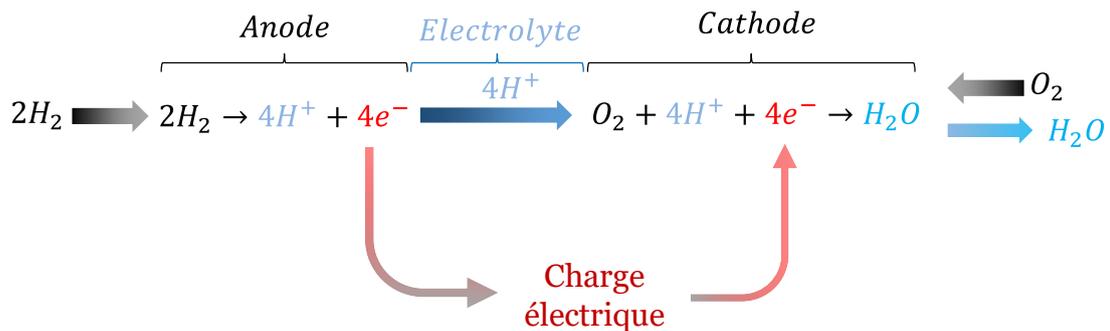


Figure 3 : schéma de principe du fonctionnement d'une cellule de PEMFC

A l'équilibre thermodynamique (pas de réaction chimique à l'anode et à la cathode), le potentiel  $E_{eq}$  en circuit ouvert est défini par l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta_r G$  (enthalpie définie en I.1.a soustrait du terme de production d'entropie) associée à la production d'eau et par la constante de Faraday  $F$ :

$$E_{eq} = \frac{\Delta_r G}{2 * F}$$

En imposant une différence de potentiel  $U < E_{eq}$ , le système n'est plus à l'équilibre, l'hydrogène et l'oxygène sont consommés de part et d'autre de la membrane délivrant ainsi du courant. La température faible de fonctionnement ( $< 120^\circ C$ ) ne fournit pas assez d'énergie thermique d'agitation ( $E_{th}(agitation) = R * T = 3,3 kJ/mol$ ) afin de pouvoir casser les liaisons chimiques des molécules d'hydrogène et d'oxygène ( $\Delta H^0(H_2O_{(g)}) = 242 kJ/mol$ ), il est nécessaire d'utiliser un catalyseur (le plus utilisé est le platine), permettant d'adsorber les intermédiaires de réaction sans être consommé.

Une monocellule (une pile unique) est composée :

1. D'une membrane échangeuse de protons.
2. De deux électrodes actives contenant du platine pour l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène.
3. De couches de diffusion de gaz pour distribuer les réactifs à la surface des électrodes et évacuer l'eau produite.
4. De plaques monopolaires permettant de faire circuler les gaz et de collecter le courant produit.

L'assemblage de chacun de ces composants formant une monocellule est représenté sur la Figure 4:

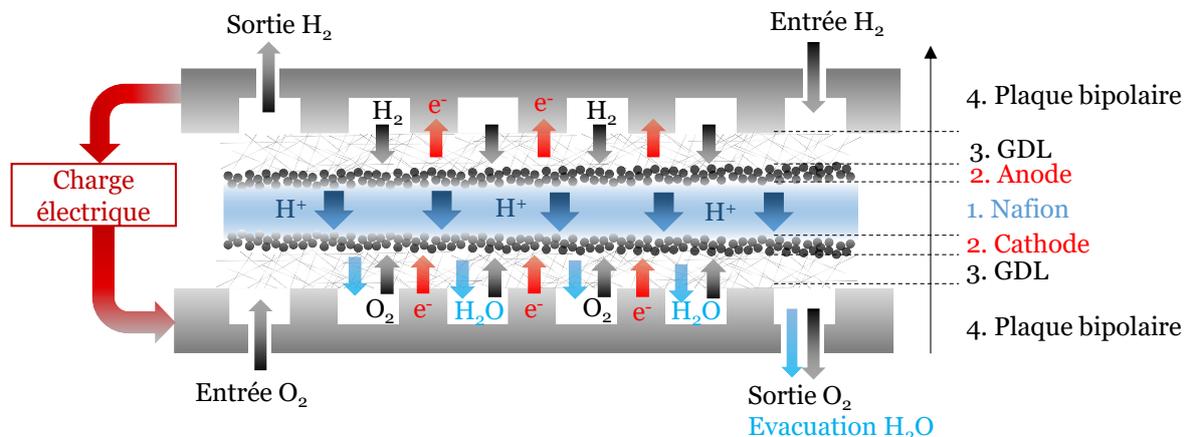


Figure 4 : schéma d'un assemblage des composants d'une monocellule de PEMFC

Une pile à combustible complète est constituée d'un empilement (ou « Stack ») de monocellules mise en série, permettant d'augmenter la tension électrique générée. Pour augmenter le courant, la surface de chaque monocellule est augmentée. Par exemple, la Toyota Mirai est dotée d'un empilement de 370 monocellules. Chaque monocellule présente une épaisseur de 1,4mm permettant ainsi de maximiser la densité de puissance volumique et d'atteindre 3,1kW/L [11]. Le stack complet développe une puissance de 114kW.

La prochaine partie s'attache à détailler les différents composants élémentaires d'une monocellule.

### I.2.b : Composants des PEMFC :

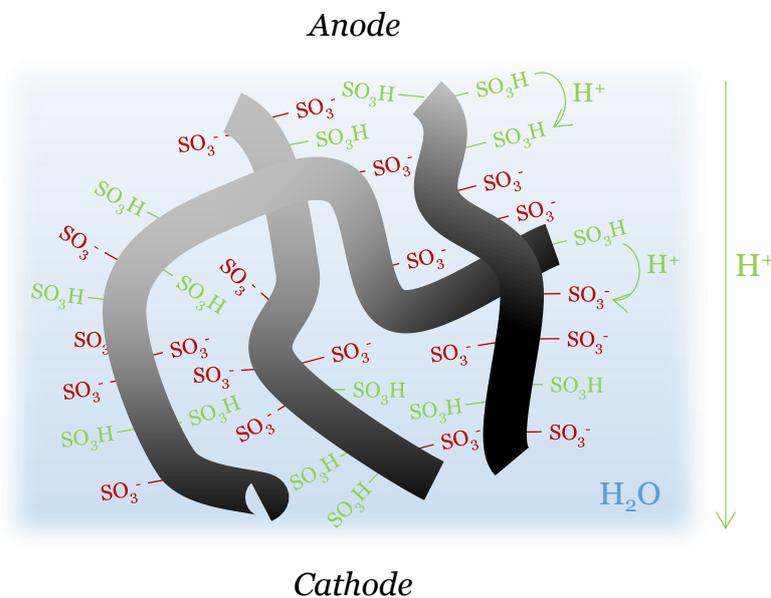
1. La membrane échangeuse de protons :

Cette membrane est constituée d'un polymère échangeur cationique permettant, en présence d'eau, d'acheminer les protons produits à l'anode vers la cathode. Il doit remplir les critères suivants

- Minimiser le coefficient de perméation des gaz afin d'éviter une combustion non contrôlée de l'hydrogène par l'oxygène.

- Etre un conducteur protonique et un isolant électrique.
- Présenter une bonne résistance aux conditions de fonctionnement de la PEM (chimique et mécanique).

Le matériau de référence est le Nafion® développé par la société Dupont de Nemours dans les années 1960. Il est composé d'un squelette perfluoro-carboné de type Teflon® (chaînes noires sur la Figure 5, épaisseur des fibres de l'ordre de 4nm avec un espacement moyen de l'ordre de 1nm) sur lequel des chaînes pendantes perfluorées terminées par des groupements d'acide sulfonique SO<sub>3</sub>H hydrophiles sont greffées de manière statistique. Les protons de ces groupements sont très facilement dissociés en présence d'eau pour former des ions SO<sub>3</sub><sup>-</sup> et des protons H<sup>+</sup> tous deux solvatés par les molécules d'eau. Les protons peuvent alors se mouvoir dans la phase hydrophile contenue au sein de la matrice polymère. La quantité d'eau au sein de la membrane dépend directement de l'humidité de l'air environnant et de la température. Un schéma simplifié est montré en Figure 5.



**Figure 5 : schéma simplifié de la structure du Nafion**

La mobilité finie des protons dans le Nafion® induit une résistance ohmique de la membrane, que l'on notera dans cette thèse  $R_{membrane}$ . Cette résistance se calcule à partir de la conductivité  $\sigma_{H^+}$  par la relation :

$$R_{membrane} = \frac{\text{épaisseur membrane}}{\text{surface membrane} * \sigma_{H^+}}$$

Afin de minimiser cette résistance (minimiser les pertes de transport de protons à travers la membrane), il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de la membrane tout en conservant des propriétés mécaniques suffisantes pour la rupture et une bonne étanchéité aux gaz. La membrane principalement utilisée au cours de cette thèse est du Nafion®-HP, membrane de 22µm d'épaisseur et renforcée mécaniquement par des

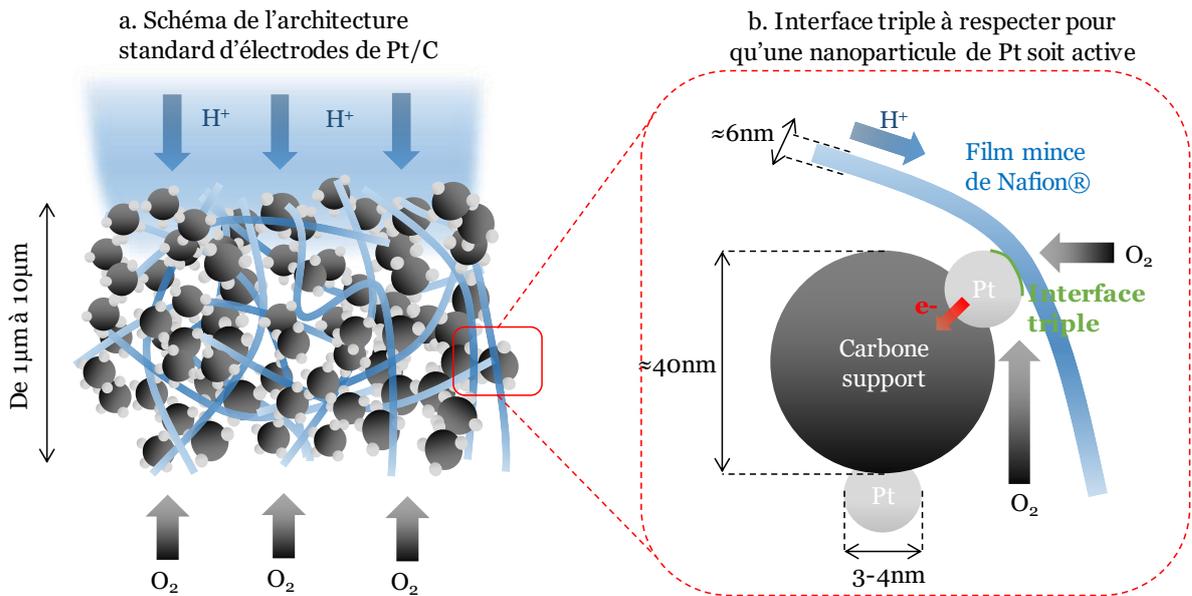
fibres de polymère. La conductivité tabulée dans la tranche de la membrane est de 50mS/cm (indiquée dans les données du fabricant) pour une atmosphère humidifiée au maximum. Nous en déduisons une résistance correspondante de  $44m\Omega.cm^2$ .

La membrane n'étant pas complètement imperméable aux gaz, réduire son épaisseur induit un flux d'hydrogène de l'anode à la cathode et inversement d'oxygène. La perméation de l'oxygène est 7 fois plus faible que celle de l'hydrogène [13]. Ainsi, nous considérons au cours de cette thèse uniquement le flux d'hydrogène permeant à travers la membrane. Cet hydrogène est alors oxydé sur le catalyseur à la cathode, produisant un courant usuellement appelé courant de « crossover ». On le note  $i_x$  au cours de cette thèse et son impact sur les performances d'une monocellule est analysé dans le chapitre 3. L'ordre de grandeur de ce courant de crossover est de  $1mA/cm^2$ . Le flux d'hydrogène augmente avec la température et l'humidité relative [13].

## 2. Les électrodes ou couches actives :

Les électrodes sont déposées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons et chacune est le siège des deux demi-réactions d'oxydoréduction (oxydation de l'hydrogène et réduction de l'oxygène). Afin que ces réactions se produisent, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour « casser » les liaisons chimiques des molécules. Le catalyseur le plus performant connu à ce jour est le platine (justification de son utilisation dans le paragraphe I.4.a). L'abréviation utilisée dans ce manuscrit pour les paramètres relatifs à ces électrodes est CL (« Catalyst Layer »). Ces électrodes sont commercialisées par des firmes spécialisées dans la catalyse comme Umicore ou Johnson Matthey. Plus la surface de platine est importante, plus il y a de sites catalytiques et plus le courant maximal débité par la pile électrochimique pourra être important. Le platine étant un métal onéreux et rare, il est nécessaire de maximiser le rapport surface/masse de ce métal. Pour ce faire, des nanoparticules de platine de 3nm de diamètre sont utilisées (catalyseur Tanaka®). Une interface triple est nécessaire afin que les réactions d'oxydoréduction se déroulent à la surface des nanoparticules :

- Connexion électrique au reste de l'électrode afin d'acheminer les électrons.
- Contact avec les gaz réactifs.
- Contact avec l'électrolyte pour le transport des protons  $H^+$ .



**Figure 6 : (a) schéma global d'une architecture standard de cathode composée de Pt/C  
(b) interface triple à respecter pour qu'une nanoparticule de platine soit active**

L'architecture de l'électrode utilisée actuellement est montrée sur la Figure 6a. Les nanoparticules de catalyseur sont supportées sur des nanoparticules de carbone (de 40nm de diamètre environ, Vulcan®) assurant un support mécanique et un contact électrique. L'interface triple à respecter pour qu'une nanoparticule de platine soit active est montrée sur la Figure 6b. Le contact protonique est réalisé par un film mince de Nafion® ainsi que par l'éventuelle eau liquide présente au sein de la couche active. Comme pour la membrane, ce film mince de Nafion® entraîne une résistance  $R_{CL}$  de déplacement des protons au sein de l'électrode. Cette résistance est étudiée finement dans le chapitre 3. Il est également nécessaire d'avoir un espace libre pour la circulation des gaz réactifs, la couche active est donc poreuse. Les détails de la fabrication de ce type d'électrode ainsi que les caractéristiques géométriques sont détaillées dans le chapitre 3.

Qualitativement, la liaison de la molécule d'hydrogène est « plus facile » à casser par le platine que la double liaison de la molécule d'oxygène. La conséquence directe est que la cinétique d'oxydation de l'hydrogène est plus rapide que celle associée à la réduction de l'oxygène. Les cinétiques de réaction suivent la loi de Butler-Volmer définie dans le chapitre 3. Ainsi, pour un courant  $i$  donné, la surface spécifique de platine nécessaire au fonctionnement de la pile doit être plus grande à la cathode qu'à l'anode. La surface théorique  $S_{Pt}$  maximale obtenue avec ce type de nanoparticules de diamètre  $d_{Pt}$  est définie par la relation :

$$S_{Pt} = \frac{6 * m_{Pt}}{d_{Pt} * \rho_{Pt}}$$

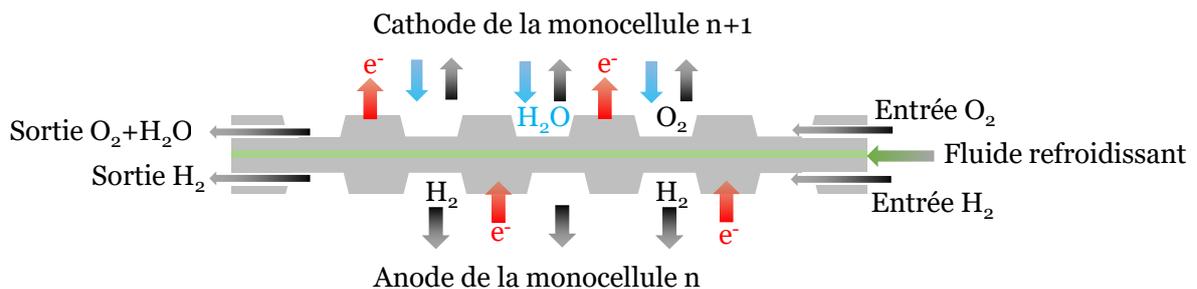
Avec  $\rho_{Pt}$  la densité du platine. Ainsi, pour 1g de catalyseur, la surface maximale développée sera de  $101m^2_{Pt}/g_{Pt}$  pour un diamètre nominal des nanoparticules de catalyseur de 3nm. Les valeurs maximales expérimentales sont plus faibles ( $60 m^2_{Pt}/g_{Pt}$ ), les phénomènes mis en jeu pouvant expliquer cette différence sont montrés dans le chapitre 3.

#### 4. les plaques monopolaires et bipolaires :

La distribution des gaz et la collection du courant dans une monocellule sont assurées par des plaques monopolaires. Comme montré sur la Figure 4, les plaques monopolaires sont constituées de canaux permettant de distribuer les gaz et d'évacuer l'eau produite et de dents permettant de collecter/distribuer le courant électrique. Afin d'assurer une répartition homogène du courant électrique et des gaz sur toute la surface des électrodes, les largeurs des dents et des canaux sont de l'ordre de la centaine de micromètre. En dessous, des pertes de charge des gaz apparaissent.

Dans le cas d'un stack (empilement de monocellules), on parle de plaque bipolaire. Un côté de la plaque distribue l'hydrogène à l'anode de la monocellule n et l'autre côté distribue l'oxygène et évacue l'eau à la cathode de la monocellule n+1. Les deux côtés de la plaque sont connectés électriquement afin que les potentiels de la cathode et de l'anode soient égaux et de permettre ainsi la mise en série de chaque monocellule. La tension du stack sera alors de  $N * U$  avec  $N$  le nombre de monocellule et  $U$  la tension appliquée aux bornes de chaque monocellule. Un fluide caloporteur permet également d'évacuer la chaleur produite dans chaque monocellule. Ce composant est schématisé en

Figure 7 :



**Figure 7 : schéma d'une plaque bipolaire standard**

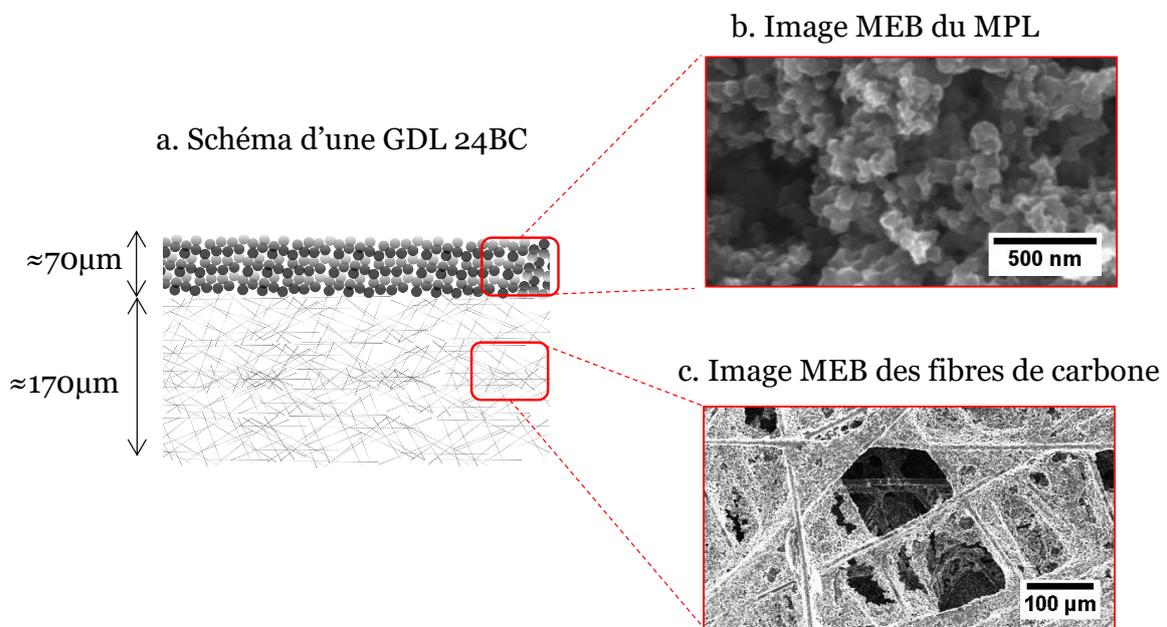
A noter également que la géométrie présentée sur la Figure 7 (dents et canaux) est celle majoritairement utilisée. Cependant, il existe des géométries 3D afin d'optimiser la collection du courant et la distribution des gaz. C'est le cas par exemple des plaques bipolaires utilisées dans la Toyota Mirai [11].

#### 3. Les médias microporeux :

Afin de collecter les lignes de courant, de distribuer les gaz, d'évacuer l'eau et la chaleur produites au sein de la couche active, un média microporeux de carbone est inséré entre la plaque bipolaire et la couche active (GDL « Gas Diffusion Layer »). Effectivement, ce média permet de réduire la taille caractéristique des chemins de gaz de l'ordre de 100nm (alors qu'elle est de 100µm dans la plaque bipolaire).

Le média utilisé au cours de cette thèse est une GDL Sigracet 24BC de la firme SGL Carbon®, schématisée en Figure 8a. Elle est constituée d'un enchevêtrement de fibres de carbone (d'environ 10µm de diamètre) de l'ordre de 170µm d'épaisseur. Du PTFE est également déposé à la surface des fibres afin de conférer une grande hydrophobicité pour évacuer au mieux l'eau produite. Une image en microscopie à balayage de ces fibres recouvertes de polymère hydrophobe est montrée en

Figure 8c. Une couche microporeuse (MPL : « Micro Porous Layer ») d'environ 70µm constituée de nanoparticules de carbone agglomérées par du PTFE est déposée sur la première couche (Figure 8c).



**Figure 8 : schéma d'une GDL 24BC (a) image rapprochée en microscopie électronique à balayage du média microporeux (b) et de l'enchevêtrement des fibres de carbone recouvertes d'un polymère hydrophobe (c)**

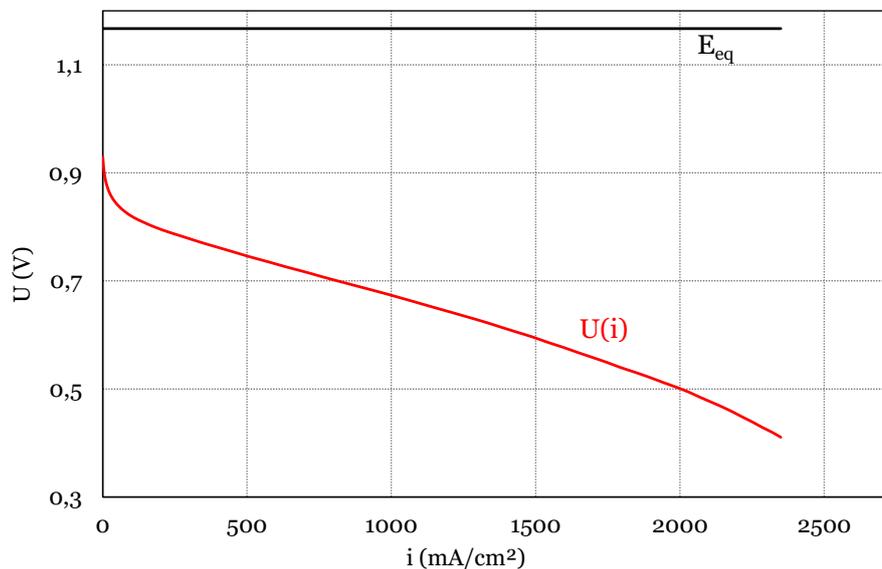
Les spécifications du fabricant pour la GDL 24BC sont les suivantes :

- Résistance dans le plan  $<12\text{m}\Omega.\text{cm}^2$
- Perméabilité de l'air :  $0,6\text{cm}^3/(\text{cm}^2.\text{s})$ .
- La lettre B signifie que les fibres de carbone contiennent 5% de Teflon en masse afin de rendre le média hydrophobe.

### I.2.c : Analyse des performances

#### Caractéristique $U(i)$ sous $H_2$ /Air :

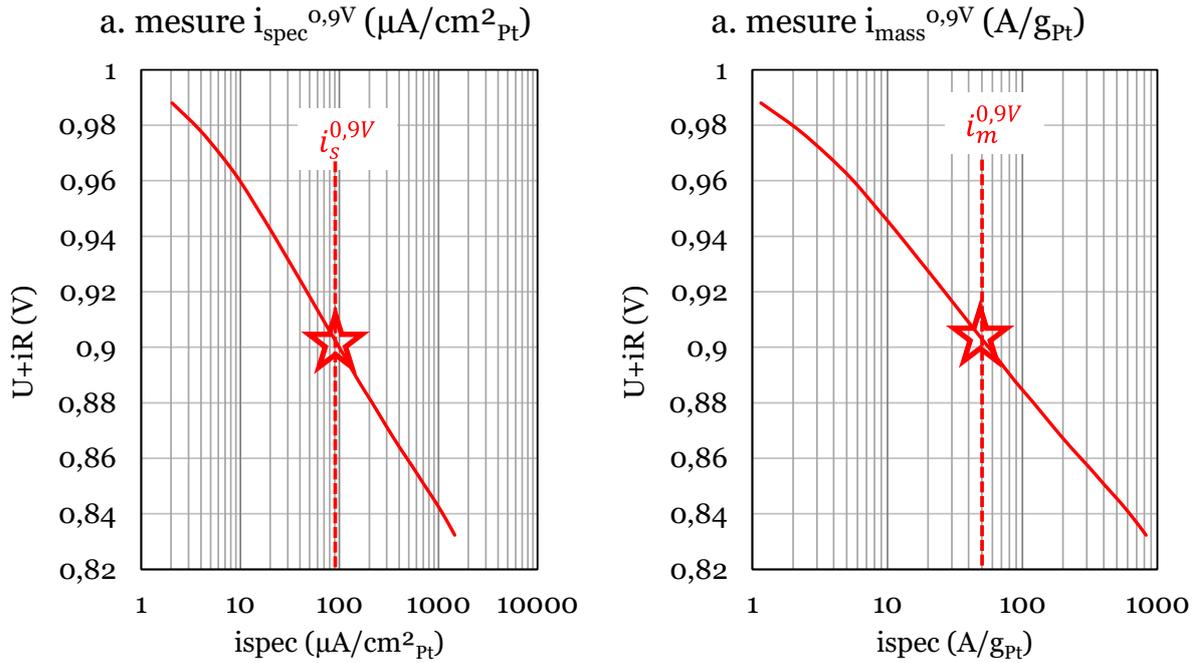
Une première caractéristique à réaliser afin de quantifier les performances d'une monocellule consiste à mesurer la tension pour différentes densités de courant produites (avec les gaz actifs  $H_2$  à l'anode et air à la cathode, gaz utilisé pour des applications automobiles par exemple). Une telle caractéristique réalisée à  $80^\circ C$  avec une pression de travail de 1,5bar est tracée sur la Figure 9 (gaz compétement humidifiés et des débits très grands). Le potentiel mesuré n'est pas égal au potentiel théorique dû à des pertes cinétiques des réactions électrochimiques, des pertes ohmiques et des pertes de transport de réactifs. Ces différentes pertes sont explicitées et quantifiées dans le chapitre 3 de cette thèse pour des électrodes standards de Pt/C.



**Figure 9 : courbe de polarisation obtenue sous  $H_2$ /Air à  $80^\circ C$  et 1,5 bar d'une électrode commerciale avec des gaz saturés en eau et des débits de 1600mL/min et 600mL/min**

#### Caractérisation de l'activité massique du catalyseur $i_m^{0,9V}$ :

Cette caractérisation permet de quantifier le pouvoir catalytique d'un catalyseur et de le comparer avec d'autres. Les pertes cinétiques proviennent majoritairement de la capacité du catalyseur à réduire l'oxygène  $\eta_{ORR}$  (l'oxydation de l'hydrogène présente beaucoup moins de pertes cinétiques  $\eta_{HOR} \ll \eta_{ORR}$ ). Pour de faible densité de courant, il n'y a pas de pertes de transport de réactifs. En corrigeant la tension mesurée par les pertes ohmiques, seules les pertes cinétiques sont mesurées. En mesurant le courant à 0,9V et en le normalisant par la surface spécifique de catalyseur, l'activité spécifique du catalyseur  $i_s^{0,9V}$  (en mA/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>) est définie (Figure 10a). Si on le normalise par rapport à la masse de platine, on parle alors d'activité massique  $i_m^{0,9V}$  exprimée en A/mg<sub>Pt</sub> (Figure 10b).



**Figure 10 : Détermination de l'activité spécifique (a) et massique (b) sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 80°C avec corrections des pertes ohmiques**

L'activité d'un catalyseur peut-être également déterminé en test ex-situ : le catalyseur est déposé sur une électrode tournante (RDE : « Rotating Disk Electrode », [14]) et la réaction de réduction de l'oxygène est mesurée en saturant un électrolyte acide d'oxygène. Ces mesures sont plus faciles à réaliser que des tests complets en AME (intégration aisée, faible chargement de catalyseur à synthétiser) permettant de comparer rapidement différents catalyseurs.

### I.3 : Stratégies de recherche proposées par le « Department Of Energy » américain (DOE) [15] :

En 2015, le coût total d'un kW produit par un système complet PEMFC (Stack + système de fonctionnement) de puissance nominal de 80kW est de 53\$/kW si la production du système atteignait les 500 000 unités par an (le Stack représente 26\$/kW). Grâce au progrès technologique, ce coût a diminué depuis 2006, où il atteignait 124\$/kW. Afin que cette technologie de production d'énergie électrique à partir d'hydrogène soit viable industriellement, la cible du DOE est de 40\$/kW en 2020 [15].

La répartition du coût d'un Stack de 80kW, en supposant une production de 500 kunités/an, (membrane, couches actives, GDL et plaques bipolaires) est représentée sur la

Figure 11 [15]:

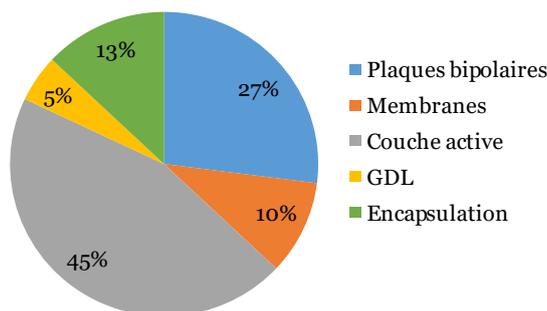


Figure 11 : répartition des coûts d'un Stack de 80kW avec une base de 500 000 unités produites par an

La majorité du coût de production provient de l'élaboration des couches actives contenant du platine. Afin d'atteindre un coût de 40\$/kW pour un système complet PEM, les cibles majeures à atteindre pour la couche active à la cathode sont les suivantes [8] :

- Chargement total de l'AME (anode et cathode) en platine :  $125\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  (tableau 3.4.7 de [8]).
- Activité massique à 0,9V du catalyseur pour l'ORR sous oxygène :  $0,44\text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  (tableau (tableau 3.4.7 de [8]) mesurée sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  à 80°C à une pression de 1,5 bar avec une humidité relative (%HR) des gaz fixée à 50%.
- Performance sous  $\text{H}_2/\text{Air}$  à 0,8V en stoechiométrie avec des humidités relatives fixées à 21%/79% :  $i=300\text{mA}/\text{cm}^2$  (tableau 3.4.5 de [8])

- Pertes de tension de **30mV** au maximum à  $0,8\text{mA}/\text{cm}^2$  après 30kcycles entre 0,6V et 0,95V sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (durabilité, tableau 3.4.7 de [8]).

Trois stratégies principales sont explorées afin d'atteindre ces cibles techniques et sont résumées dans le Tableau 1 [8]:

	Modifier la forme géométrique du catalyseur afin d'exposer des directions cristallines favorisant la réaction de réduction de l'oxygène.
1. Changer la nanostructure et/ou la composition chimique des nanoparticules de catalyseur. Architecture de la couche active standard (support de nanoparticules de carbone)	Réaliser des alliages métalliques de platine avec d'autres métaux non nobles.
	Réaliser des systèmes cœur/coquille (métal/Pt) afin d'exposer une seule couche atomique de platine aux gaz.
2. S'affranchir de l'utilisation de métaux nobles.	Synthèse chimique de nouveaux catalyseurs.
3. Réalisation de nanostructures métalliques afin de s'affranchir du support carboné.	Réalisation de nanostructures en dispersion par voie chimique (nanofils/nanotubes)
	Réalisation de nanostructures métalliques organisées et autosupportées.

**Tableau 1: stratégies explorées par le DOE pour diminuer le coût des couches actives et d'atteindre les cibles du DOE pour 2020**

Le nombre de publications scientifiques publiées par année traitant des piles à combustible à membrane échangeuse en protons a augmenté très rapidement depuis 2003 pour se stabiliser depuis 2009. En revanche, parmi ces publications, celles traitant de la catalyse de la réduction de l'oxygène connaît une forte croissance depuis 2009. Cette étude statistique est montrée sur la Figure 12 et a été réalisé par recherche de mots clés à l'aide de l'outil de recherche bibliographique Scopus :

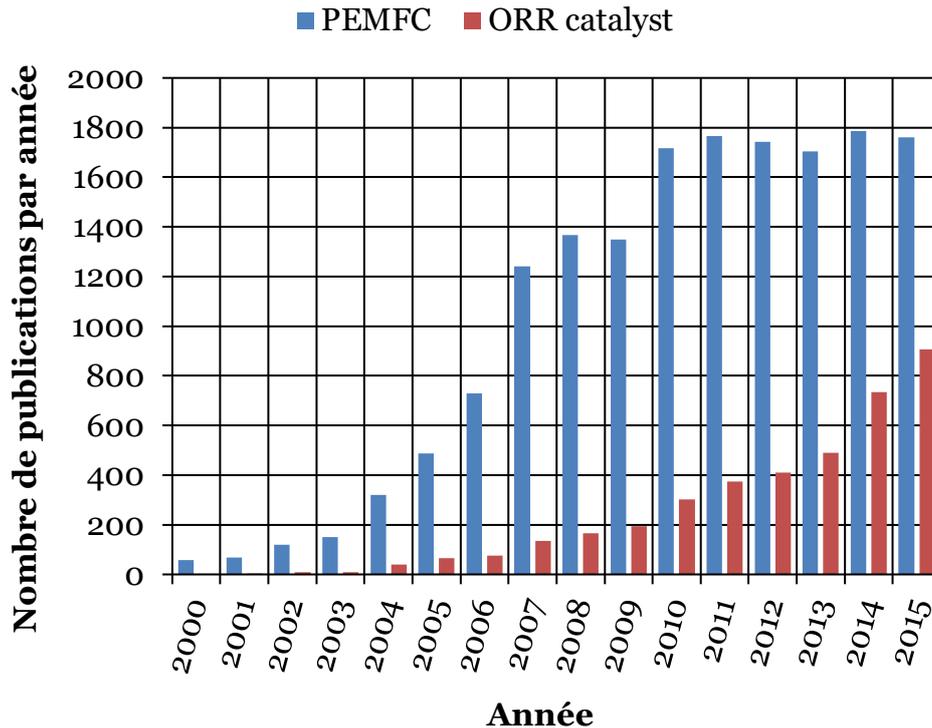


Figure 12 : nombre de publications traitant des PEMFC et du catalyseur pour l'ORR

Ainsi, les études scientifiques sur les PEMFC s'orientent vers la recherche d'un catalyseur plus actif, plus durable et moins onéreux que les nanoparticules de platine utilisées actuellement. Les deux prochaines parties apportent un éclairage sur les stratégies utilisées actuellement afin d'atteindre les cibles de performances pour 2020 :

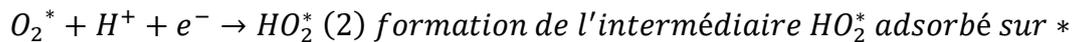
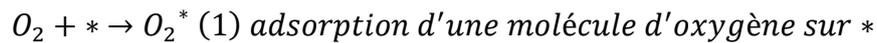
- Garder une structure de nanoparticules de catalyseur dispersées sur des nanoparticules de carbone.
- Utiliser des nanostructures de platine avec une géométrie contrôlée sans support carboné.

#### **I.4 : Synthèses et utilisations de nanoparticules de catalyseur de nanostructures et/ou compositions chimiques variables :**

Ces axes de recherche portent sur la réalisation de nouvelles nanoparticules de catalyseur contenant du platine pur, sous forme d'alliage ou sous forme de couche monoatomique sur une nanoparticule support métallique.

##### **I.4.a : Schéma réactionnel de la réduction de l'oxygène sur une surface de catalyseur : justification de l'utilisation du platine comme catalyseur :**

Afin de cerner les phénomènes électrochimiques intervenant dans la réaction de réduction de l'oxygène, il est nécessaire d'étudier les étapes de cette réaction. Les différents états d'oxydation du platine ont été originellement étudiée par [16] menant au schéma réactionnel principalement relaté dans la littérature (\* dénote un site catalytique) [17] :



Suivant les calculs théoriques, la cinétique de réaction est essentiellement déterminée par la vitesse de réaction des complexes  $O^*$  et  $OH^*$ , soit par leur énergie de liaison  $\Delta E(O^*)$  et  $\Delta E(OH^*)$  avec le site catalytique \* [18]. Dès lors, afin d'optimiser l'activité du catalyseur, il est nécessaire de déterminer un optimum de ces deux énergies de liaison en fonction des enthalpies libres de formation des intermédiaires. Les calculs théoriques menés par Nørskov *et al* [18] de ces énergies sur différents métaux purs montrent que la cinétique est la plus rapide sur du platine (valeur du paramètre « Activity » grande). Cependant, il est intéressant de noter que l'optimum d'activité n'est pas atteint en utilisant un métal pur (centre du triangle jaune le plus clair).

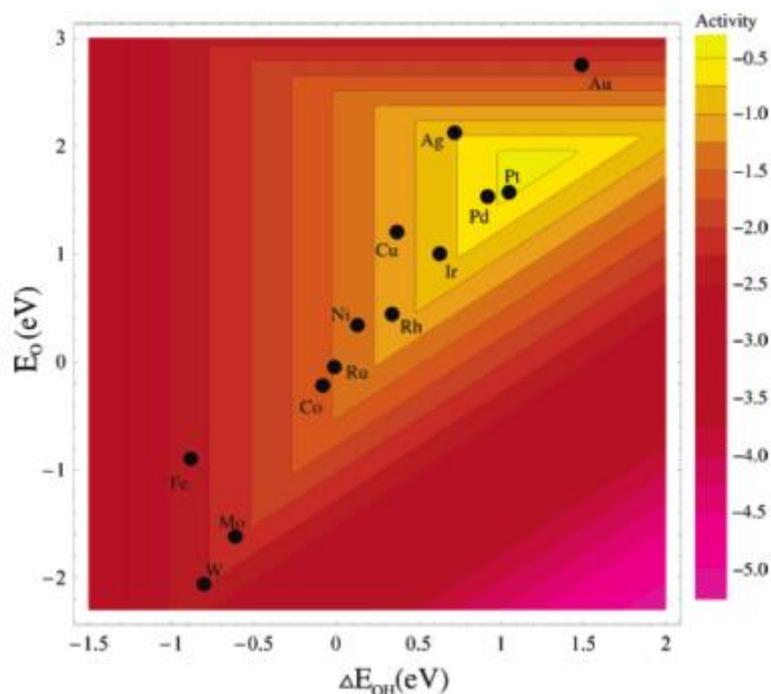


Figure 13 : comparaison théorique de la cinétique de l'ORR pour différents métaux purs, extrait de [18]

Ces considérations théoriques justifient l'utilisation du platine comme catalyseur.

Il a été également montré que l'orientation cristalline en surface influence le pouvoir catalytique du platine [19]. Par exemple, les plans [311] sont plus actifs pour l'ORR que les plans [111]. De plus, il a été montré que dans les couches actives des piles à combustible, le pouvoir de réduction du catalyseur normalisé par rapport à sa surface (activité spécifique) augmente lorsque la taille des particules augmente, en raison d'une plus grande proportion des plans cristallins les plus actifs en surface de la nanoparticule. Cependant, en normalisant par rapport à la masse de catalyseur (activité massique), la taille des nanoparticules optimale se situe autour de 3nm [20], [21]. Dès lors, l'amélioration des performances en utilisant des nanoparticules de platine a atteint ses limites. L'utilisation de nanoparticules d'alliages métalliques de platine avec un métal M peut apporter une solution à cette limitation.

#### I.4.b : Pourquoi utiliser des alliages bimétalliques $Pt_3M$ ?

Une étude menée par Stamenkovic *et al* [22] montre que la structure de bande de conduction électronique (bande électronique remplie la plus haute, d pour le platine) à la surface du catalyseur impacte directement les valeurs des enthalpie de désorption des intermédiaires  $O_2^*$  et  $OH^*$  (rejoignant les observation théoriques de [18]). Lorsque la valeur du niveau d'énergie de la bande de conduction diminue, la cinétique est déterminée par la désorption des  $OH^*$ , et lorsqu'elle augmente elle est déterminée par la désorption des  $O_2^*$ . Le niveau d'énergie est directement déterminé par la maille cristalline : lorsque la maille est comprimée le niveau d'énergie diminue et lorsqu'elle est dilatée, elle augmente. Ces phénomènes sont schématisés sur la Figure 14:

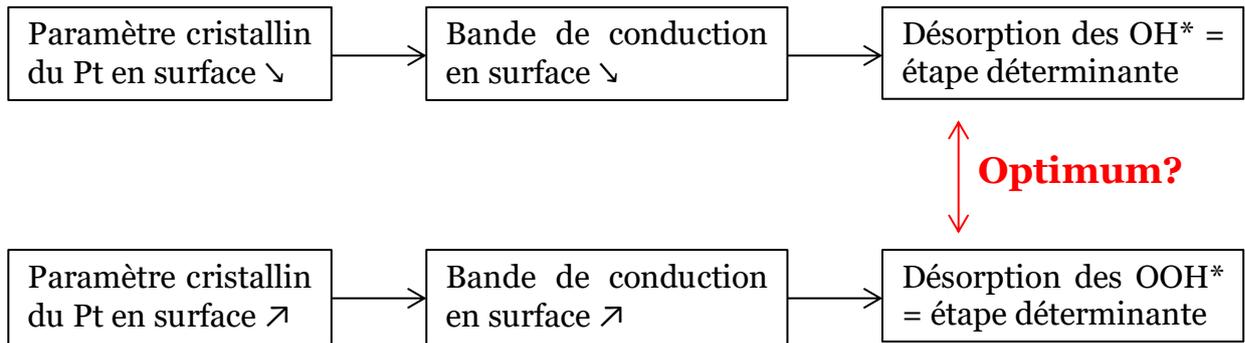


Figure 14 : représentation schématique de la stratégie de recherche sur la maille cristalline du platine pour optimiser l'activité du catalyseur pour l'ORR

Afin d'ajuster ce paramètre de maille à la surface, une solution envisagée est de réaliser des alliages bimétalliques  $Pt_3M$  de platine avec un métal de transition M. Par recuit thermique, il a été montré que le platine migre à la surface pour former une couche monoatomique [22]. Ce phénomène est schématisé sur la Figure 15 :

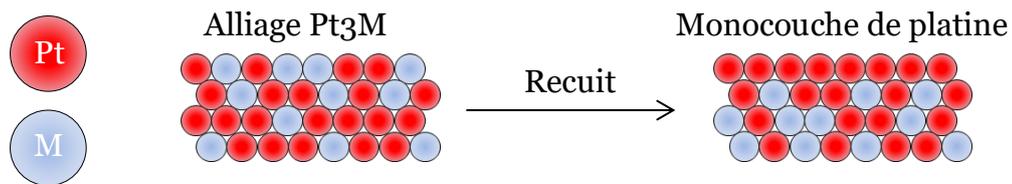


Figure 15 : migration du platine lors du recuit d'alliage bimétallique  $Pt_3M$

Les matériaux utilisés dans cette étude sont par ordre croissant du rayon atomique le Vanadium, le Titane, le Fer, le Cobalt et le Nickel. L'alliage  $Pt_3Co$  est le plus actif pour la réduction de l'oxygène, optimisant la maille cristalline en surface.

Une autre technique que le recuit thermique (solution pouvant être difficile à réaliser pour des nanoparticules de catalyseur avec un support de carbone) proposée dans [22] afin de nanostructurer la surface d'un alliage bimétallique est de réaliser des attaques électrochimiques de la surface de catalyseur afin de graver en surface les atomes du métal non noble de transition utilisé M. Ce phénomène est couramment appelé « dealloying » et est schématisé sur la Figure 16 :

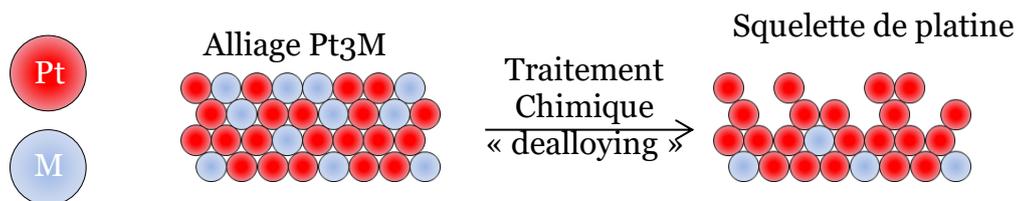


Figure 16 : traitement électrochimique d'un alliage  $Pt_3M$  : formation d'une surface rugueuse de Pt pur

Cet article a inspiré de nombreuses recherches afin de réaliser des nanoparticules d'alliages bimétalliques voire trimétalliques afin d'augmenter l'activité catalytique du catalyseur. Certaines études sont montrées dans la sous-partie suivante.

#### **I.4.c : Exemples de réalisations et de performances de nanoparticules composées d'alliages bimétalliques :**

##### Utilisation d'alliage bimétallique à base de cuivre [23] :

En 2007, Strasser *et al* [23] ont montré une voie d'élaboration de nanoparticules bimétalliques cuivre/platine. Ces nanoparticules sont synthétisées par incorporation d'un sel de cuivre dans une encre de Pt/C conventionnelle. Après séchage à froid, l'encre est recuite à haute température (les performances sont maximisées à une température de recuit de 950°C). Après ce traitement thermique, les nanoparticules de catalyseur ont une composition de Pt<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>. Le catalyseur est ensuite utilisé dans un assemblage membrane/électrode (AME). Au contact avec un milieu acide (Nafion®) et avec des cycles électrochimiques compris entre 0,5V et 1V, le cuivre des nanoparticules est oxydé et est incorporé dans le Nafion® sous forme de Cu<sup>2+</sup> (phénomène de « dealloying »). L'AME est ensuite démonté et subit un traitement chimique dans l'acide sulfurique afin d'éliminer les ions Cu<sup>2+</sup>. Après ce procédé, le catalyseur présente une activité catalytique massique de 0,413A/mg<sub>Pt</sub> mesurée en monocellule sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. La composition finale est de Pt<sub>61</sub>Cu<sub>39</sub>.

##### Nanocages polyédriques de PtNi :

Chen *et al* [24] ont montré en 2014 la réalisation de polyèdres de PtNi<sub>3</sub>. Après traitement chimique dans l'hexane et le chloroforme, le nickel est préférentiellement gravé formant ainsi une « nanocage » de Pt<sub>3</sub>Ni avec des orientations cristallines [111], [110] et [100]. L'activité massique en RDE des nanoparticules atteint 1,5A/mg<sub>Pt</sub>.

##### Synthèse de nanoparticule des Pt<sub>3</sub>Co [25]:

Wang *et al* [25] ont montré en 2012 la réalisation d'une encre de catalyseur composée de nanoparticules de Pt<sub>3</sub>Co de 7nm de diamètre supportées sur des nanoparticules de carbone (support) par réaction chimique entre un sel de platine et un sel de cobalt. Grâce à un recuit thermique (700°C), le platine migre à la surface des nanoparticules pour former trois couches atomiques de platine pur contraignant ainsi le paramètre de maille du platine en surface. L'activité massique mesurée en RDE rapportée est de 0,52A/mg<sub>Pt</sub>.

##### Nanosphères creuses de PtNi [26] :

La synthèse de nanosphères de platine a été montrée par Dubau *et al* [26]. La réaction entre un sel de platine et un sel de nickel dans un électrolyte de  $\text{NaBH}_4$  mène à la formation de nanosphères de platine creuses d'un diamètre nominal de 8nm avec une épaisseur de paroi de 3nm. La composition chimique est  $\text{Pt}_{92}\text{Ni}_8$  après synthèse menant à une contraction de la maille de platine de 1,2%. Cette déformation permet une augmentation de l'activité massique mesurée en RDE du catalyseur pour atteindre  $0,2\text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$  et une activité spécifique de l'ordre de  $600\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ .

#### **I.4.d : Conclusion sur les alliages bimétalliques :**

Les exemples précédents ne fournissent qu'un aperçu de la recherche actuelle sur la synthèse de nouvelles nanoparticules de catalyseur. Ces exemples sont pertinents pour illustrer l'utilisation de nanoparticules d'alliage afin de :

- Contraindre le paramètre de maille du platine en surface (recuit thermique).
- Réaliser des formes creuses de nanoparticules de platine exposant les plans cristallins les plus actifs (phénomène de « dealloying ») à l'ORR.

## I.5 : Stratégies de nanostructuration du catalyseur sans utilisation de support carboné :

Afin de s'affranchir de la corrosion du support carboné limitant la durée de vie des électrodes des PEMFC, de nombreuses recherches s'orientent sur une structure d'électrode sans utilisation de nanoparticules de carbone. Des exemples de nanostructuration du platine sont montrés dans cette partie.

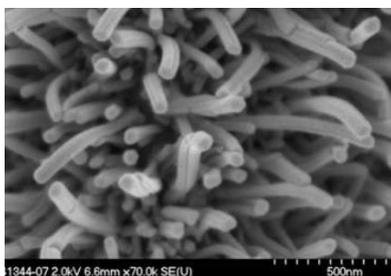
### I.5.a : Les films nanostructurés développés par la firme 3M :

La société 3M est pionnière dans le domaine de la synthèse de nanostructure de catalyseur sans utiliser de nanoparticules de carbone support en développant une technologie de film minces de platine nanostructurée (NSTF : « NanoStructured Thin Films ») depuis 1995 [27], [28].

Cette technologie repose sur la croissance de nanofils supports organiques cristallins (nanowhiskers composés de perylène) par méthode CVD (« Chemical Vapor Deposition ») avec une direction de croissance [111]. Les géométries de ces nanofils sont de l'ordre de 70nm de diamètre et la longueur peut varier de 500nm à 2 $\mu$ m suivant le temps de dépôt. Ces nanofils étant isolants électriquement, ils sont considérés comme n'ayant pas d'impact sur l'ORR. La densité atteint 8x10<sup>9</sup> nanofils/cm<sup>2</sup> pour atteindre une augmentation de la surface spécifique théorique de 8cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup><sub>geo.</sub>

Un dépôt par pulvérisation cathodique (« sputtering ») du catalyseur est ensuite réalisé sur les nanofils organiques. La cristallinité des nanofils organiques permet d'orienter le dépôt de platine à la surface des nanofils organiques, augmentant ainsi la rugosité de la surface du catalyseur donc la surface spécifique de catalyseur. De plus, la technique de dépôt sous vide de pulvérisation cathodique permet une grande variété de composition de catalyseur.

a. Image MEB de NSTF [27]



b. Image MET d'un NSTF [27]

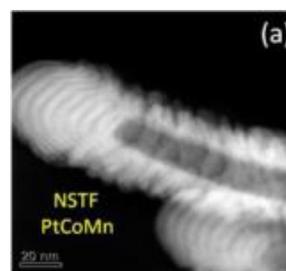


Figure 17 : Image en microscopie électronique (a) à balayage d'une forêt de NSTF et (b) en transmission d'un nanofil unique

L'activité spécifique des NSTF avec du platine pur est celle mesurée pour du platine polycristallin (3mA/cm<sup>2</sup>Pt [29], contre 150 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>Pt pour des électrodes de Pt/C [30]). Les NSTF avec un catalyseur de Pt<sub>3</sub>Ni ou de Pt<sub>3</sub>Co multiplie par 2 l'activité. Avec

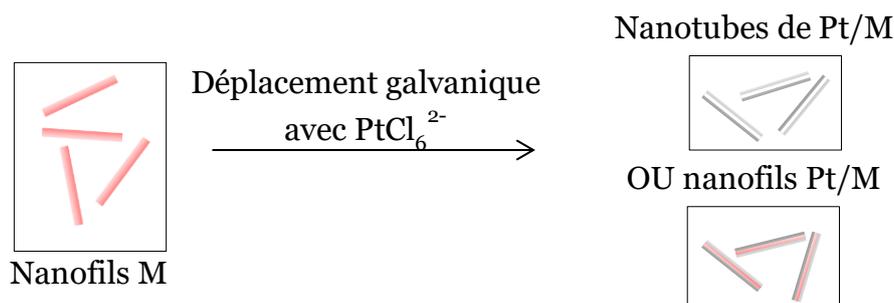
l'utilisation de PtNi, l'activité est multipliée par 4 [31]. Sur ce dernier catalyseur, si un recuit thermique est effectué permettant d'évaporer le cœur organique des nanofils, l'activité est multipliée par 8 [31]. Les performances en PEMFC rivalisent avec les électrodes standards de Pt/C mais avec un chargement en catalyseur 4 fois moins important. Cette technologie reste limitée par le coût du kW d'un stack (24\$/kW [32], similaire aux stacks produits actuellement montré dans le paragraphe I.3). Ce coût est essentiellement dû aux procédés de dépôts sous vide de catalyseur et des supports organiques.

### I.5.b : Méthodes chimiques de synthèse de nanostructure de platine :

Afin de réaliser des nanostructures de platine, des méthodes chimiques ou électrochimiques ont été développées utilisant le plus souvent des matériaux sacrificiels de croissance.

#### Réalisation de nanostructures de platine par déplacement galvanique avec des nanofils métalliques :

La synthèse de nanofils métalliques en solution est un procédé connu et fait intervenir la réduction d'un sel métallique par un composé chimique réducteur (du cuivre par exemple [33]). Après cette synthèse, un sel métallique de platine est ajouté à la dispersion de nanofils métalliques M. Le platine étant un matériau plus noble que le métal M (potentiel chimique plus élevé), un échange galvanique a lieu spontanément, le platine se dépose à la surface du nanofil métallique et le métal est oxydé et forme des ions. Suivant la concentration de sel de platine ajouté, deux systèmes différents sont formés : des nanofils cœur M/coquille Pt [34] ou des nanotubes composés de platine et du métal M PtM [34], [35].



**Figure 18 : synthèse de nanotubes de platine par voie électrochimique utilisant des nanofils de métaux sacrificiels**

Ces matériaux sont par la suite purifiés et dispersés comme une encre pour la réalisation d'électrodes. Les activités massiques en RDE montrées sont de  $0,1A/mg_{Pt}$  pour des nanotubes composés de Pt/Cu [34] et de  $0,3A/mg_{Pt}$  pour des nanofils avec un cœur en cuivre et une coquille en platine [34]. En utilisant à la place du cuivre du cobalt, l'activité massique rapportée est de  $0,793A/mg_{Pt}$  [36] pour des nanofils cœur/coquille. En utilisant du nickel, l'activité massique atteint  $0,917A/mg_{Pt}$  [37].

Croissance de nanostructures de platine utilisant un moule sacrificiel de copolymères :

En 2013, Sung *et al* [38] ont démontré la croissance électrochimique d'une nanostructure de platine utilisant un moule de nanosphères polystyrène (copolymère) assemblées de manière hexagonale sur un média microporeux de carbone. Le platine remplit les interstices entre chaque nanosphère. Elles sont par la suite gravées, laissant une structure de platine inverse à une opale. La structure ainsi obtenue est montrée sur la Figure 19 [38] :

- a. Schéma de la structure de Pt obtenue par [38]      b. Image en microscopie électronique à balayage de la surface de la structure de Pt obtenue par [38]

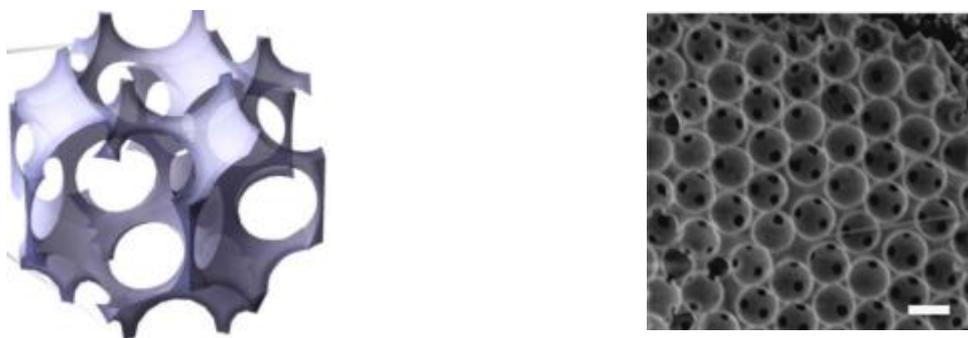


Figure 19 : (a) schéma de la structure de platine inverse à une opale et (b) image en microscopie électronique à balayage de la nanostructure de platine, extrait de [38]

Cette structure présente des pertes de transport de réactifs plus faibles que les électrodes standards permettant d'obtenir des performances similaires aux électrodes standards de Pt/C utilisant un chargement en catalyseur de  $125\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ . La faible épaisseur ( $1,5\mu\text{m}$ ) favorise la diffusion des réactifs et ne requiert pas l'incorporation de ionomère au sein de la couche active.

**I.5.c : Les prototypes de nanostructures de platine au CEA Grenoble en 2013 :**

Le projet de nanostructuration d'électrodes au CEA – Grenoble a débuté en 2010 avec le post-doctorat de Florica Lazar sous la supervision de Arnaud Morin (LITEN/DEHT) et de Nicolas Pauc (INAC/SP<sub>2</sub>M/SiNaPS). Le laboratoire LITEN/DEHT/LCPEM est spécialisé dans la réalisation d'électrodes conventionnelles Pt/C et leurs caractérisations électrochimiques. Le laboratoire SiNaPS est quant à lui spécialisé dans la croissance de nanostructures de silicium pour des applications en microélectronique et nanophotonique. Les techniques clés utilisées par ce laboratoire pour la nanostructuration sont la croissance de nanofils de silicium par CVD (« Chemical Vapor Deposition » activité menée par Pascal Gentile), la réalisation d'alumine nanoporeuse (activité menée par Denis Buttard) en couche mince utilisée comme moule de croissance, et les techniques de salle blanche associées à la réalisation de structures sur silicium (photolithographie, dépôts sous vides, gravures sèches...).

Au cours de son post-doctorat débuté en 2010, Florica Lazar a mis en place un procédé de réalisation de nanotubes de platine utilisant des nanofils de silicium crus par CVD avec un dépôt de platine par CVD. Après intégration sur une membrane de Nafion®, les nanofils de silicium sont gravés ne laissant que des nanotubes de platine intégrés dans la membrane [39].

Samuele Galbiati a pris la suite de ce projet en utilisant un moule de croissance d'alumine nanoporeuse commerciale (ne permettant pas d'ajuster les géométries comme le diamètre des nanopores). Deux méthodes de dépôt de catalyseur ont été étudiées :

- Le dépôt de platine par ALD : dépôt conforme menant à une couverture des parois d'alumine nanoporeuse. La longueur des nanotubes de platine est d'environ  $2\mu\text{m}$  [40].
- Le dépôt de platine par évaporation de platine par faisceau d'électrons en incidence non normale : dépôt non conforme. Les vapeurs de platine pénètrent dans les pores de l'alumine nanoporeuse et l'angle d'incidence ainsi que le diamètre des pores déterminent la longueur des nanotubes [41].

Les techniques de nanostructuration au CEA en 2013 sont présentées sur la Figure 20 :

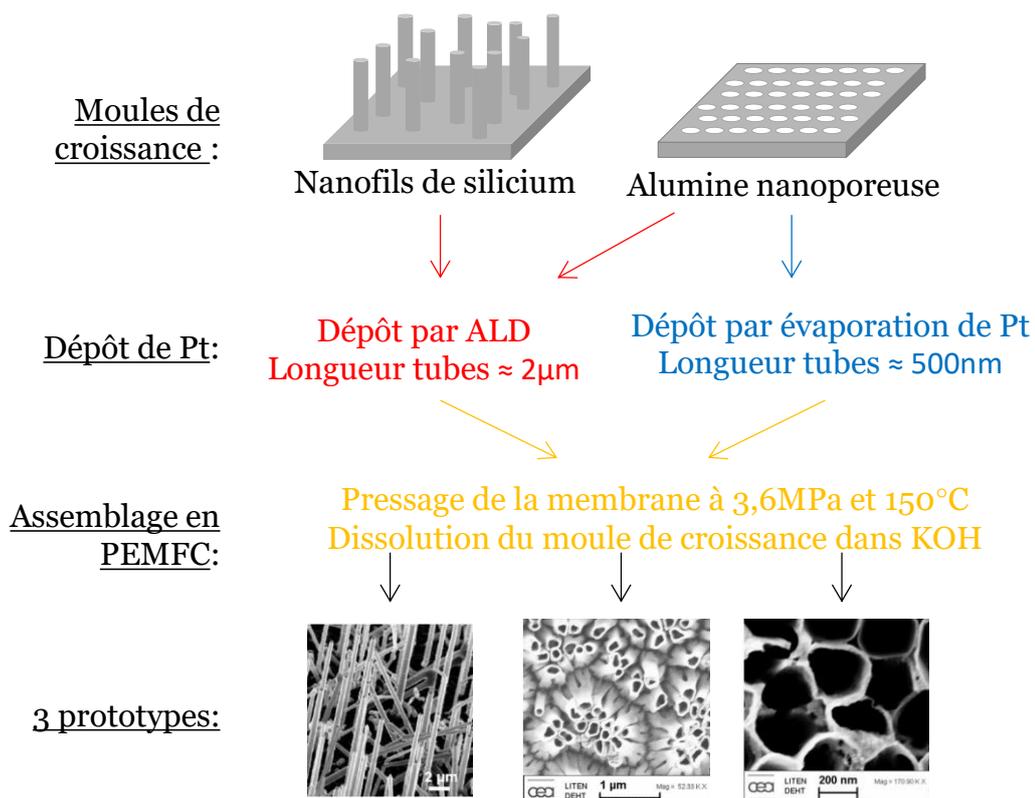


Figure 20 : techniques de nanostructuration de platine utilisées au CEA-Grenoble en 2013

Les études sur la nanostructuration menées au CEA Grenoble ont montré que les nanotubes élaborés grâce à l'alumine nanoporeuse sont plus performants que ceux

élaborés à l'aide des nanofils de silicium. De plus, les nanotubes présentant des faibles longueurs (dépôt par évaporation de métal) présentent des meilleures performances que les nanotubes longs.

## I.6 : Objectifs de cette thèse de doctorat :

Cette thèse a trois objectifs principaux :

- Comprendre le fonctionnement des électrodes composées de nanotubes de platine verticalement alignés.
- Améliorer les performances de ces électrodes.
- Proposer une nouvelle géométrie d'électrode.

Afin de comprendre le fonctionnement des nanotubes, nous avons choisi d'étudier les effets des dimensions des nanotubes (diamètre, longueur, densité) sur les performances en réalisant nos propres moules d'alumine nanoporeuse. De plus, une compréhension approfondie du fonctionnement d'électrodes standards de Pt/C est nécessaire afin de pouvoir comparer quantitativement les différentes architectures d'électrode. Pour répondre à cette problématique, un protocole de test d'AME et de traitement de données a été développé afin de quantifier les causes des limitations des performances. Afin d'améliorer les performances des nanotubes, une stratégie est de réaliser des nanostructures utilisant des alliages bimétalliques. Finalement, en cernant les limitations de ces nanotubes, nous pourrions proposer des voies d'amélioration pour accroître les performances de ce type de nanostructures.

[Le chapitre 2](#) traite de la réalisation de nanostructures de platine en utilisant un moule d'alumine nanoporeuse élaboré au laboratoire SiNaPS [42], [43]. Les voies de dépôt des métaux présentées sont les dépôts sous vide par évaporation de métaux et la croissance confinée de nanostructures [44].

[Le chapitre 3](#) présente la mise en place d'un protocole de test d'assemblage membrane/électrode. L'utilisation d'un modèle thermique et électrique permet de quantifier le pourcentage de catalyseur actif au sein de la cathode ainsi que de cerner si les pertes proviennent principalement du transport des protons ou de l'oxygène.

[Le chapitre 4](#) présente les résultats des tests en fonctionnement réel d'AME intégrant des nanotubes de platine dont la fabrication est décrite dans le chapitre II. Les électrodes de nanotubes sont comparées avec les électrodes standards présentées dans le chapitre 3. Cette partie s'attachera à détailler les limitations et l'intérêt ou le potentiel des électrodes à base de nanotubes.

La Figure 21 schématise la stratégie mise en place afin d'atteindre les objectifs de cette thèse de doctorat.

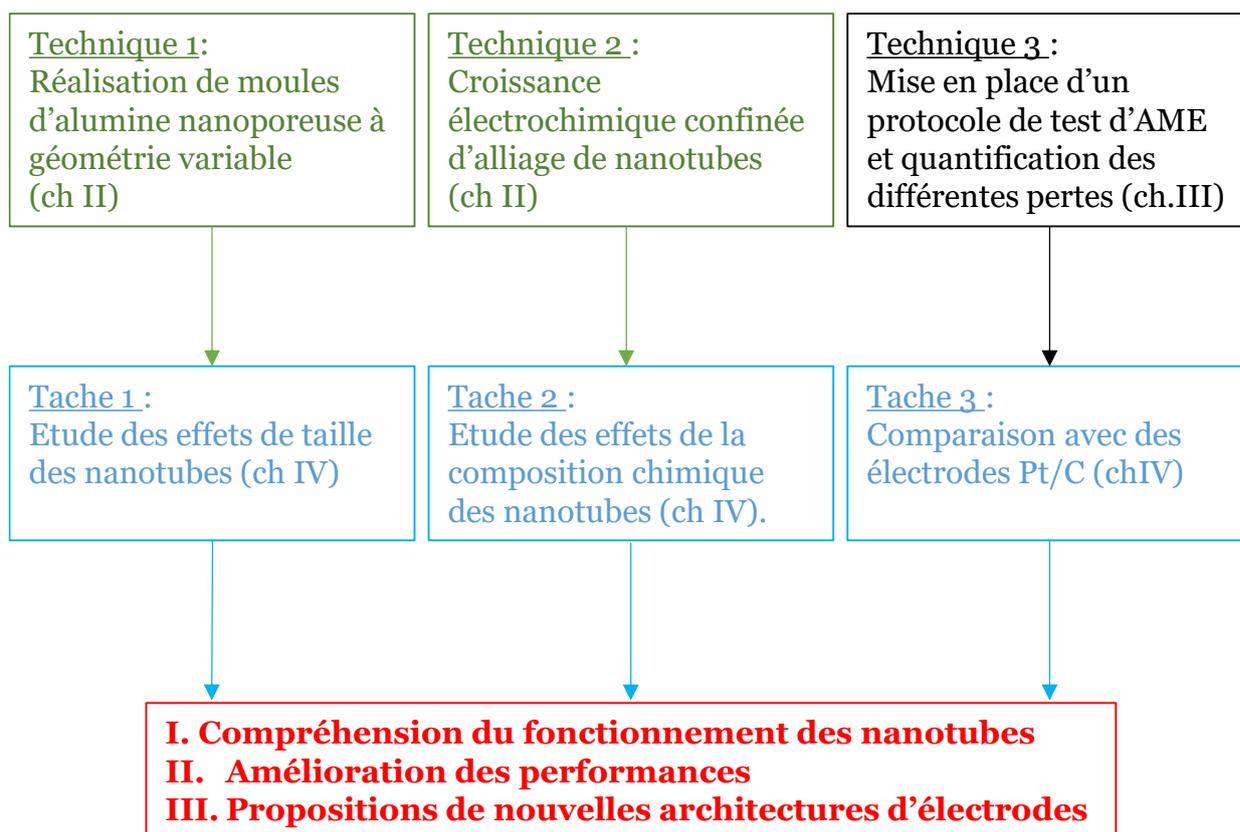


Figure 21 : schéma de la stratégie utilisée au cours de cette thèse de doctorat

## I.7 : Bibliographie :

- [1] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, vol. 41, no. 2. 2006.
- [2] P. C. Novelli, P. M. Lang, K. A. Masarie, D. F. Hurst, R. Myers, and J. W. Elkins, "Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget," *J. Geophys. Res.*, vol. 104, pp. 427–430, 1999.
- [3] US Drive, "Hydrogen Storage Technologies Roadmap Hydrogen Production Technical Team Roadmap," 2013.
- [4] R. Perret, "Solar Thermochemical Hydrogen Production Research (STCH): Thermochemical Cycle Selection and Investment Priority," 2011.
- [5] B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, and T. F. Jaramillo, "Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry Energy & Environmental Science," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 1983–2002, 2013.
- [6] A. Ozarslan, "Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012.
- [7] Afhyac, "Memento de l'Hydrogène - Transport hydrogène," 2016.
- [8] DOE, "Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan : Fuel Cells," 2016.
- [9] FCH Fuel Cells and Hydrogen, "A portfolio of power-trains for Europe: a fact-based analysis The role of Battery Electric Vehicles, Plug-in Hybrids and Fuel Cell Electric Vehicles," 2010.
- [10] National Research Council, "Transitions to Alternative Transportation Technologies—Plug-in Hybrid Electric Vehicles," 2010.
- [11] T. Yoshida and K. Kojima, "Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society A New Concept in Flow Field Structure," *Electrochim. Soc. Interface*, pp. 45–49, 2015.
- [12] K. Bonhoff, T. Herbert, and H. Butsch, "50 hydrogen refueling stations in Germany : Within the frame of the National Innovation Programme Hydrogen and Fuel Cell Technology," 2012.
- [13] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umabayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi, "Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 5746–5753, 2006.
- [14] J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Koib, and R. J. Behm°, "Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 2354–2358, 1998.
- [15] J. Marcinkoski, J. Spendelow, A. Wilson, D. Papageorgopoulos, P. Reviewed, R. Ahluwalia, B. James, C. Houchins, and J. Moton, "DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record : Fuel Cell System Cost," 2015.
- [16] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, and W. B. A. Sharp, "The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces. Part I. Resolution of component processes," *J. Electroanal. Chem.*, 1973.
- [17] V. P. Zhdanov and B. Kasemo, "Kinetics of electrochemical O<sub>2</sub> reduction on Pt," *Electrochem. commun.*, pp. 1132–1136, 2006.
- [18] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson, "Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 17886–17892, 2004.
- [19] A. Kuzume, E. Herrero, and J. M. Feliu, "Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 599, pp. 333–343, 2007.
- [20] S. Mukerjee, "Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 20, pp. 537–548, 1990.

- [21] K. Kinoshita, "Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 118, pp. 45–36, 1990.
- [22] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, and N. M. Markovic, "Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 241–247, 2007.
- [23] P. Mani, R. Srivastava, and P. Strasser, "Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 2770–2778, 2008.
- [24] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. Xin, J. Snyder, D. Li, J. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K. More, Y. Li, N. Markovic, G. Somorjai, P. Yang, and V. Stamenkovic, "Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces," *Science (80-. )*, vol. 343, no. 6177, pp. 1339–1343, 2014.
- [25] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. Disalvo, and H. D. Abruña, "Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts," *Nat. Mater.*, vol. 12, pp. 81–87, 2012.
- [26] L. Dubau, M. Lopez-Haro, J. Durst, and F. Maillard, "Atomic-scale restructuring of hollow PtNi/C electrocatalysts during accelerated stress tests," *Catal. Today*, vol. 262, pp. 146–154, 2016.
- [27] M. K. Debe, "Nanostructured Thin Film Electrocatalysts for PEM Fuel Cells – A Tutorial on the Fundamental Characteristics and Practical Properties of NSTF Catalysts," *ECS Trans.*, vol. 45, pp. 47–68, 2012.
- [28] M. K. Debe, R. T. Atanasoski, and A. J. Steinbach, "Nanostructured Thin Film Electrocatalysts – Current Status and Future Potential," *ECS Trans.*, vol. 41, pp. 937–954, 2011.
- [29] D. Van Der Vliet, C. Wang, M. Debe, R. Atanasoski, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic, "Platinum-alloy nanostructured thin film catalysts for the oxygen reduction reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 56, pp. 8695–8699, 2011.
- [30] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, pp. 9–35, 2004.
- [31] D. F. Van Der Vliet, C. Wang, D. Tripkovic, D. Strmcnik, X. F. Zhang, M. K. Debe, R. T. Atanasoski, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic, "Mesostructured thin films as electrocatalysts with tunable composition and surface morphology," *Nat. Mater.*, vol. 11, pp. 1051–1058, 2012.
- [32] C. Houchins, J. M. Moton, D. D. Desantis, and B. D. James, "Assessment of Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Cost, Performance and Manufacturability," 2015.
- [33] Y. Chang, M. L. Lye, and H. C. Zeng, "Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires," *Langmuir*, vol. 21, pp. 3746–3748, 2005.
- [34] S. M. Alia, K. Jensen, C. Contreras, F. Garzon, B. Pivovar, and Y. Yan, "Platinum coated copper nanowires and platinum nanotubes as oxygen reduction electrocatalysts," *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 358–362, 2013.
- [35] L. Su, S. Shrestha, Z. Zhang, W. Mustain, and Y. Lei, "Platinum–copper nanotube electrocatalyst with enhanced activity and durability for oxygen reduction reactions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 12293–12301, 2013.
- [36] S. M. Alia, S. Pylypenko, K. C. Neyerlin, D. A. Cullen, S. S. Kocha, and B. S. Pivovar, "Platinum-coated cobalt nanowires as oxygen reduction reaction electrocatalysts," *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 2680–2686, 2014.
- [37] S. M. Alia, B. A. Larsen, S. Pylypenko, D. A. Cullen, D. R. Diercks, K. C. Neyerlin, S. S. Kocha, and B. S. Pivovar, "Platinum-coated nickel nanowires as oxygen-reducing electrocatalysts," *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 1114–1119, 2014.
- [38] O.-H. Kim, Y.-H. Cho, S. H. Kang, H.-Y. Park, M. Kim, J. W. Lim, D. Y. Chung, M. J. Lee, H. Choe, and Y.-E. Sung, "Ordered macroporous platinum electrode and enhanced mass transfer in fuel cells using inverse opal structure," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 2473–2482, 2013.
- [39] F. Lazar, A. Morin, N. Pauc, P. Gentile, S. Donet, L. Guetaz, and O. Sicardy, "Supported platinum

- nanotubes array as new fuel cell electrode architecture,” *Electrochim. Acta*, 2012.
- [40] S. Galbiati, A. Morin, and N. Pauc, “Supportless Platinum Nanotubes Array by Atomic Layer Deposition as PEM Fuel Cell Electrode,” *Electrochim. Acta*, vol. 125, pp. 107–116, 2014.
- [41] S. Galbiati, A. Morin, and N. Pauc, “Nanotubes array electrodes by Pt evaporation: Half-cell characterization and PEM fuel cell demonstration,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, pp. 149–157, 2015.
- [42] T. Gorisse, L. Dupré, P. Gentile, M. Martin, M. Zelsmann, and D. Buttard, “Highly organised and dense vertical silicon nanowire arrays grown in porous alumina template on <math>100</math> silicon wafers,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, p. 1, 2013.
- [43] L. Dupré, T. Gorisse, A. L. Lebranchu, T. Bernardin, P. Gentile, H. Renevier, and D. Buttard, “Ultradense and planarized antireflective vertical silicon nanowire array using a bottom-up technique,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, pp. 123–130, 2013.
- [44] J. Descarpentries, D. Buttard, L. Dupré, and T. Gorisse, “Highly conformal deposition of copper nanocylinders uniformly electrodeposited in nanoporous alumina template for ordered catalytic applications,” *Micro Nano Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 1241–1245, 2012.



# Chapitre 2 : croissance confinée de nanostructures métalliques

---

*Afin de réaliser des nanostructures métalliques orientées verticalement (nanotubes ou nanofils) présentant une faible dispersion en taille, nous avons choisi de réaliser des croissances confinées de métaux dans un moule d'alumine nanoporeuse. Ce matériau présente la possibilité de réaliser des pores cylindriques verticaux dont le diamètre varie de 20 nm à 400 nm. Après avoir détaillé la réalisation d'alumine nanoporeuse par voie électrochimique, nous montrons dans ce chapitre une première méthode de dépôt physique de métaux afin de réaliser des nanotubes en surface du moule d'alumine. La croissance confinée de nanofils métalliques (or ou cuivre) dans un moule d'alumine nanoporeuse est ensuite détaillée. De tels nanofils peuvent-être utilisés comme matériau sacrificiel pour la réalisation de nanotubes d'alliages de platine par déplacement galvanique.*

---

## **Sommaire :**

II.1 : Elaboration et caractérisation des matrices d'alumine nanoporeuse : _____	46
II.1.a : Principes de fabrication et analyse de la qualité des moules d'alumine nanoporeuse : _____	47
II.1.b : Elaboration et caractérisation des matrices d'alumine nanoporeuse : ____	51
II.1.c Elaboration de membranes d'alumine : _____	59
II.1.d : Conclusion sur les procédés de réalisation d'alumine nanoporeuse : _____	61
II.2 : Croissance de nanotubes métalliques par évaporation sous vide : _____	62
II.2.a : Procédé expérimental et considérations géométriques : _____	62
II.2.b : Caractérisation structurale et électrochimique dans l'acide sulfurique de nanotubes de platine : _____	64
II.2.d : Conclusion : _____	68
II.3 : Electrodeposition pulsée de métaux : réalisation de nanostructures : _____	69

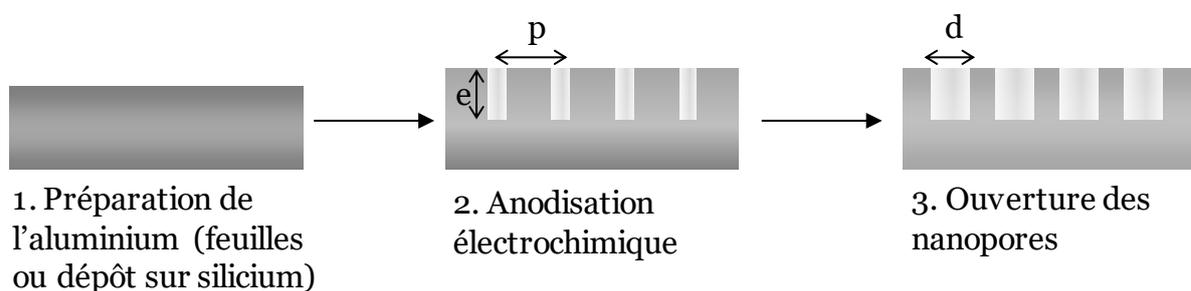
II.3.a : Electrodeposition confinée de nanofils de cuivre sur silicium :	70
II.3.b : Réalisation de nanostructures d'or : croissance libre vs croissance confinée :	73
II.3.d : Conclusion :	76
II.4 : Réalisation de nanotubes de platine par échange galvanique avec des nanofils de cuivre confiné dans l'alumine :	77
II.4.a : Equations d'oxydo-réduction associées au déplacement galvanique :	77
II.4.b : Effet de l'ajout d'acide chlorhydrique :	78
II.4.c : Effet de la concentration en $[H_2PtCl_6]$ :	81
II.4.d : Caractérisation des nanotubes obtenus et stade intermédiaire de croissance :	82
II.4.e : Conclusion :	86
II.5 : Conclusion sur l'élaboration des nanostructures de métaux :	88
II.6: Bibliographie:	89

## II.1 : Elaboration et caractérisation des matrices d'alumine nanoporeuse :

L'oxydation de l'aluminium par voie électrochimique est développée industriellement afin de former des revêtements protecteurs. Effectivement, la dureté ainsi que la haute stabilité thermique de l'alumine lui confèrent un grand champ d'application. En 1953, Keller et Al [1] ont observé un équilibre entre la dissolution de l'oxyde d'aluminium et sa formation, formant ainsi une matrice poreuse de cylindres verticaux organisés de manière hexagonale dans le plan. Les conditions opératoires permettent une grande possibilité de géométrie. Ainsi, Gösele et Al [2] ont montré que la période est directement reliée au champ électrique appliqué durant le procédé d'anodisation. Les applications d'un tel matériau dans le domaine des nanotechnologies comme moule de croissance ont motivé les recherches de ces vingt dernières années. Dans ces travaux de doctorat, deux types d'aluminium ont été utilisés pour réaliser les moules d'alumine : l'aluminium déposé par couche mince sur substrat de silicium ainsi que de l'aluminium massif sous forme de feuilles.

Un procédé d'élaboration d'alumine nanoporeuse se décline en trois étapes principales schématisées sur la Figure 1 :

- Etape 1 : la préparation de l'aluminium utilisée pour la réalisation d'alumine nanoporeuse (dépôt de couches minces sur un substrat de silicium, polissage électrochimique de feuille d'aluminium)
- Etape 2 : Anodisation électrochimique dans un acide. La tension d'anodisation utilisée définit la période  $p$  du moule d'alumine nanoporeuse. Le temps d'anodisation détermine l'épaisseur finale de l'alumine formée  $e$ .
- Etape 3 : Gravure chimique pour agrandir le diamètre  $d$  des pores après anodisation.



**Figure 1 : Etapes élémentaires de fabrication d'un moule d'alumine nanoporeuse**

La prochaine partie de ce chapitre s'attache à détailler les procédés expérimentaux de chacune de ces étapes élémentaires.

### **II.1.a : Principes de fabrication et analyse de la qualité des moules d'alumine nanoporeuse :**

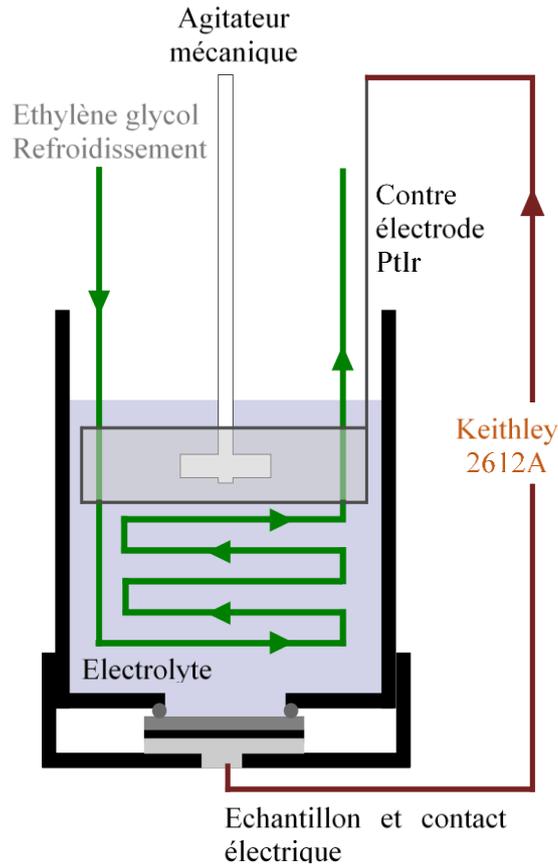
#### Types d'aluminium utilisés :

Le premier type de substrat d'aluminium utilisé au cours de cette thèse est un dépôt en couche mince sur substrat de silicium de type n (fortement dopé au phosphore,  $\rho < 0,005 \text{ Ohm.cm}$ ). Pour des dépôts minces ( $< 500\text{nm}$ ), l'évaporation thermique sous vide par canon à électrons est utilisée. Cette méthode, très flexible, permet de contrôler avec une grande précision l'épaisseur déposée ( $\pm 1\text{nm}$ ) et offre la possibilité de déposer des couches intermédiaires comme de l'or ou du titane, pour assurer un contact électrique au fond des pores après leurs formations. Cependant, au vu du temps de dépôt et de la taille des cibles de matériaux, il n'est pas possible de déposer plus de  $500\text{nm}$ . Ainsi, pour des dépôts plus épais de  $10\mu\text{m}$ , une machine de pulvérisation cathodique du Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI) est préférée. Afin d'augmenter l'adhésion des dépôts et de promouvoir un bon contact électrique, les substrats de silicium sont préalablement désoxydés par un plasma Argon dans la chambre de dépôt. L'utilisation de couches minces sur substrat de silicium permet de réaliser des nanostructures pour le stockage ou la production d'énergie sur puces de silicium (biopile à glucose, supercapacités) compatible avec les procédés de microélectronique.

Le deuxième type de substrat est une feuille d'aluminium de haute pureté de  $100\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces feuilles sont utilisées afin de réaliser des membranes autosupportées d'alumine nanoporeuse ( $> 60\mu\text{m}$  d'épaisseur). Ce procédé présente l'avantage d'être bas coût et pourrait permettre de réaliser des membranes d'alumine sur de grandes surfaces, par un procédé « roll-to-roll » [3]. Nous avons également étudié l'anodisation sur des feuilles d'aluminium ménager, de faible pureté.

#### Dispositif expérimental d'anodisation électrochimique et d'élargissement des nanopores post-anodisation :

Les anodisations électrochimiques sont réalisées dans des cellules en PVC élaborées au laboratoire, schématisées sur la Figure 2. L'échantillon est placé au fond de la cellule, contacté par une électrode en acier inoxydable. La zone centrale de l'échantillon est exposée à l'électrolyte et l'étanchéité est assurée par un joint torique. Nous disposons de cellules adaptées à différentes tailles d'échantillon ( $0,35\text{cm}^2$ ,  $0,7\text{cm}^2$ ,  $7\text{cm}^2$ ,  $81\text{cm}^2$  pour anodiser des wafers de silicium de 4").



**Figure 2 : représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée pour l'anodisation d'aluminium**

Une alimentation électrique (Keithley 2612A, puissance maximale de 20W) permet d'appliquer une différence de potentiel continue entre l'échantillon et une contre-électrode de Platine/Iridium, de forme cylindrique (forme permettant d'obtenir une anodisation homogène). La puissance maximale délivrée par l'alimentation électrique limite l'anodisation sur de grandes surfaces. Lorsque des hauts potentiels sont appliqués, l'électrolyte chauffe par effet Joule et la vitesse de réaction n'est plus maîtrisée. Un serpentin en verre faisant circuler de l'éthylène glycol refroidi (de  $-2^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ) permet de garder une température constante au sein de l'électrolyte. Finalement, un agitateur mécanique évacue l'hydrogène produit à la contre-électrode et régénère les espèces chimiques à proximité de l'échantillon.

Les gravures chimiques (élargissement des nanopores, retrait d'une première anodisation) sont réalisées dans l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 5%wt) chauffé par une plaque chauffante Stuart US150 asservie par un contrôleur de température Stuart SCT1.

Conditions opératoires utilisées lors de l'anodisation et de l'élargissement des nanopores :

Le choix de l'électrolyte utilisé pour l'anodisation dépend de la gamme de tension appliquée [2]. Le Tableau 2 résume les conditions opératoires utilisées pour l'anodisation électrochimique d'aluminium dans ce travail de thèse, reprises des travaux de doctorat de Ludovic Dupré et Thérèse Gorisse [4]. Les conditions opératoires d'élargissement des nanopores ont été optimisées durant ce travail de doctorat.

Tension	20V	40V	100V	170V
Acide utilisé	Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide oxalique C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Concentration masse (%wt)	3%	3%	5%	1,7%
Température	8°C	8°C	8°C	1°C
Courant régime permanent (mA/cm <sup>2</sup> )	<i>Non calibrée</i>	2,2mA/cm <sup>2</sup>	<i>Non calibrée</i>	2mA/cm <sup>2</sup>
Vitesse d'anodisation (nm/s)	<i>Non calibrée</i>	0,6nm/s	<i>Non calibrée</i>	0,27nm/s
Élargissement des pores	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 5%, 35°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 5%, 35°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 5%, 45°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 5%, 45°C

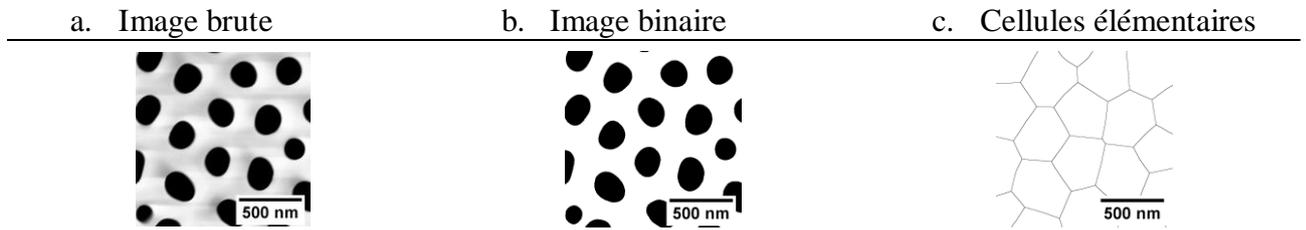
**Tableau 1 : conditions expérimentales pour la réalisation de moule d'alumine nanoporeuse**

Afin de quantifier avec précision et de manière statistique la taille des nanopores ainsi que leur espacement, il est nécessaire d'utiliser un protocole de traitement d'images défini dans le paragraphe suivant.

Traitement d'images sur image J :

Pour l'analyse de toutes les images de microscopie électronique, un protocole de traitement d'image utilisant le logiciel ImageJ de traitement d'images gratuit codé en Java a été mis en place durant ces travaux. Une image brute prise en microscopie électronique à balayage en électrons secondaire d'une matrice d'alumine présente les pores en sombre (très peu d'électrons sont réémis des pores) et l'alumine en gris clair (Figure 3a). Afin de créer une statistique de la taille des pores, il est nécessaire de clairement séparer les pores de l'alumine. Pour cela, la fonction *Threshold* sur image J est utilisée permettant de « seuiller » les pixels de l'image définis sur une échelle de 256 niveaux de gris. Tous les pixels qui auront un niveau de gris inférieur au seuil ajusté prendront la valeur 0 et tous ceux au-dessus prendront la valeur 1 (Figure 3b). Suite à cela, il est possible de faire une analyse statistique de la taille des particules grâce à la fonction *analyze particle* (Figure 3c). Tous les traitements d'image montrés dans cette thèse présentent une statistique sur un minimum de 100 pores. Grâce à une image binaire, il est également possible de définir le point médian entre les deux points les plus proches de deux particules voisines en utilisant la fonction *Voronoi*. Ceci permet

de tracer les cellules élémentaires de chaque pore, et donc d'en déduire l'aire occupée par chacun. Ce type d'analyse permet d'étudier l'organisation (distribution en période) d'une matrice d'alumine.



**Figure 3 : image brute réalisée en microscopie électronique à balayage d'un moule d'alumine nanoporeuse réalisée à une tension d'anodisation de 170V (a). Binarisation de l'image pour le comptage statistique des pores (b). Définition des mailles élémentaires du réseau de nanopores (c)**

Une autre analyse particulièrement intéressante est la transformée de Fourier d'une image MEB. Ce type d'analyse permet d'étudier la qualité de l'arrangement des pores. Le  $n^{\text{ième}}$  cercle de la transformée de Fourier de vecteur réciproque  $q_x$  représente dans l'espace de Fourier la distance moyenne de chaque pore avec son  $n^{\text{ième}}$  voisin avec  $q_x(n) = n/\text{période}$ . Ainsi, le premier cercle concentrique, traduit la distance moyenne de chaque pore avec son premier voisin. L'élargissement  $w$  de chaque cercle est relié à la distribution des distances inter-pores. Plus  $w$  est faible, plus les pores sont organisés de manière régulière, et plus il est possible d'observer différents ordres de la transformée de Fourier. Ce type d'analyse nous permet de définir la période moyenne pour chaque tension d'anodisation utilisée ainsi que de quantifier l'organisation des pores.



**Figure 4 : image MEB présentant une grande statistique de nanopores (a) et sa transformée de Fourier associée (b)**

### Conclusion sur les protocoles expérimentaux :

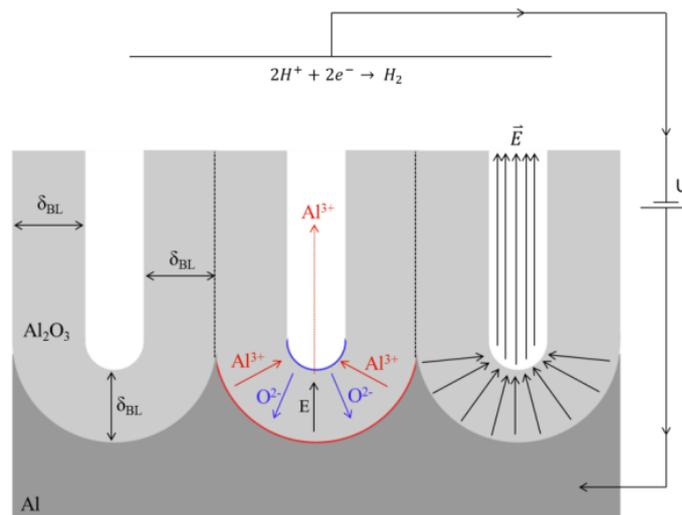
Cette partie a détaillé les protocoles expérimentaux pour la réalisation de moule d'alumine nanoporeuse et l'analyse de traitement d'images utilisés au cours de cette thèse. La prochaine partie décrit les processus électrochimiques engagés dans la réalisation de ces structures, en analysant nos résultats expérimentaux à ceux de la littérature.

### II.1.b : Elaboration et caractérisation des matrices d'alumine nanoporeuse :

Cette partie s'attache à détailler les mécanismes de croissance de l'alumine nanoporeuse sur silicium ainsi que la calibration du procédé utilisé au laboratoire :

#### Croissance des nanopores :

Dans certaines conditions d'oxydation électrochimique de l'aluminium, il existe un équilibre entre oxydation de l'aluminium et dissolution de l'oxyde formé par l'électrolyte, entraînant ainsi la croissance de nanopores verticaux suivant les lignes de champ électrique. Les mécanismes de croissance des pores ainsi que les déplacements d'ions entre les interfaces **électrolyte/alumine** et **alumine/aluminium** sont montrés sur la Figure 5 :

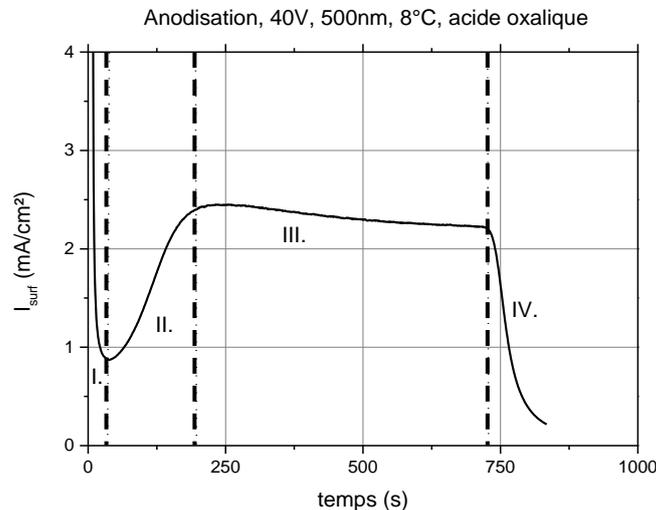


**Figure 5 : schéma de croissance des nanopores lors de l'anodisation de l'aluminium**

Les espèces chimiques élémentaires formées durant la réaction sont des cations métalliques  $Al^{3+}$  ( $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ ) à l'interface **oxyde/aluminium** ainsi que des ions  $H^+$  et  $O^{2-}$  suite à l'électrolyse de l'eau ( $H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$ ) à l'interface **oxyde/électrolyte**. Ces espèces migrent sous l'action du champ électrique local à travers la couche d'oxyde. Ainsi l'aluminium est directement oxydé par les ions  $O^{2-}$  à l'interface oxyde/métal ( $2Al + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 + 6e^-$ ) et les ions  $Al^{3+}$  réagissent avec l'eau pour former de l'alumine à l'interface **oxyde/électrolyte** ( $2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow 2Al_2O_3 + 6H^+$ ). La dissolution directe des ions  $Al^{3+}$  dans l'électrolyte et la gravure de l'alumine par les ions  $H^+$  ( $Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$ ) expliquent la perte de matière permettant le creusement de pores. L'échauffement local de la température de l'électrolyte par effet Joule au voisinage de l'alumine accélère ces réactions de dissolution permettant la croissance du régime poreux [5]–[7]. Ces réactions anodiques s'équilibrent électriquement avec la formation d'hydrogène à la cathode ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ). Finalement, la réaction bilan de l'anodisation est la suivante :  $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$  avec une **dissolution partielle de l'alumine menant à une porosité de 10%** [8].

Etapas de croissance des nanopores :

Pour une anodisation d'une couche mince d'aluminium déposée sur silicium, la mesure du courant d'oxydation en temps réel (Figure 6) permet de contrôler avec précision l'avancement de l'anodisation et de calibrer les vitesses d'oxydation.



**Figure 6 : réponse en courant lors de l'anodisation d'aluminium déposé sur silicium à 40V dans l'acide oxalique (3%wt) refroidi à 8°C**

Quatre régimes d'anodisation sont observés et attribués aux stades présentés dans le Tableau 2 [9] :

	<p>Ce premier stade (<b>I</b>) correspond à la croissance d'un oxyde électrochimique non poreux à la surface de l'aluminium en plus de l'oxyde natif naturellement présent à la surface de l'aluminium. La résistance totale du système aluminium /électrolyte/cathode augmente et le courant diminue.</p>
	<p>La deuxième étape (<b>II</b>) de croissance traduit le début de la dissolution de l'alumine. Les pores croissent préférentiellement sur les défauts de surface qui concentrent localement le champ électrique permettant la diffusion des ions <math>Al^{3+}</math> et <math>O^{2-}</math> à travers la couche compacte d'oxyde et fournit une augmentation du courant d'oxydation.</p>
	<p>Ce troisième stade (<b>III</b>) est le régime permanent d'anodisation. La dissolution de l'alumine s'équilibre avec l'oxydation de l'aluminium. Le courant d'oxydation de l'aluminium est constant ainsi que la résistance ohmique totale du système.</p>
	<p>Cette dernière étape (<b>IV</b>) marque la fin d'anodisation. Tous les atomes d'aluminium ont été oxydés. Le silicium s'oxyde également sous l'effet du champ électrique et de l'électrolyte augmentant la résistance globale du système. Ces deux phénomènes mènent à une baisse du courant.</p>

**Tableau 2 : stades de croissance des nanopores lors de l'anodisation de l'aluminium sur silicium**

Dans le cas d'anodisation sur silicium, un phénomène particulier est l'élargissement des nanopores à l'interface silicium/alumine (montrée sur la Figure 7). L'hypothèse principale avancée dans la littérature pour expliquer ce phénomène est que l'alumine formée à cette interface subit de très fortes contraintes dû à l'expansion volumique de la couche mince ainsi que sa forte adhésion avec le substrat de silicium. Afin de compenser ces contraintes, la couche d'alumine se soulève du substrat et est préférentiellement gravée par l'électrolyte [10], [11]. Si l'anodisation n'est pas arrêtée à temps, nous observons un décollement total de la couche d'alumine du silicium. Une autre explication que nous pouvons apporter est que les lignes de champ électrique sont concentrées dans les parois verticales des nanopores à l'interface Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'électrolyte est ainsi chauffé par effet joule et la gravure de l'alumine est plus prononcée à cette interface menant à un élargissement des nanopores à l'interface Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

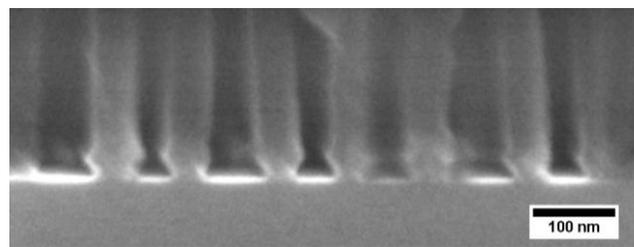


Figure 7 : vue de coupe d'alumine élaborée à 40V sur silicium

### Organisation des pores :

Lorsque les pores croissent, le gonflement de la couche (dû à l'oxydation de l'aluminium) applique de fortes contraintes mécaniques sur leurs parois. Cette dilatation du matériau contraint les pores à s'organiser en maille hexagonale lors de leur formation, maille présentant la plus grande compacité dans le plan [12].

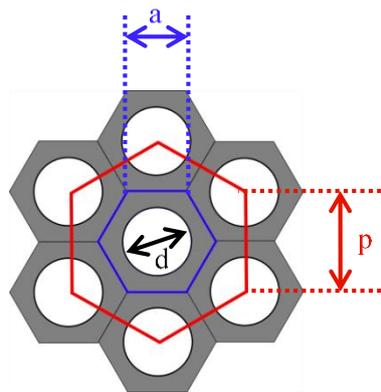


Figure 8 : représentation schématique de l'organisation hexagonale des nanopores de l'alumine

Le fait que les pores possèdent une organisation dans le plan permet de définir facilement les paramètres macroscopiques à partir des paramètres nanoscopiques comme la densité de pores (nombre de pores/cm<sup>2</sup>) ou bien la porosité de la couche nanoporeuse. Le paramètre  $a$  d'une cellule élémentaire contenant un seul pore (mesurée par la fonction *Voronoi* sur imageJ) est relié à la période  $p$  par la relation.

$$p = \sqrt{3} a$$

La densité de pores dépend de l'aire de la maille hexagonale  $A_{maille}$ , donc de la période  $p$ :

$$densité = \frac{3 \text{ pores}}{A_{maille}} = \frac{2}{\sqrt{3} * p^2}$$

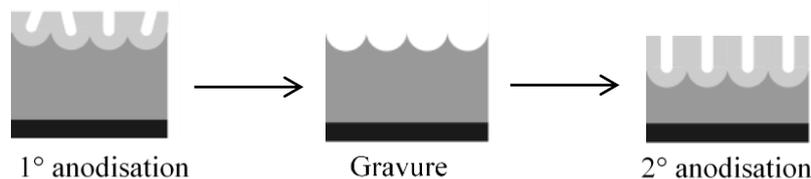
Comme les pores croissent de manière verticale, la porosité surfacique est égale à la porosité volumique et est reliée à la surface occupée par les pores  $S_{pores}$  et la surface totale  $S_{totale}$ , donc à la période  $p$  et au diamètre  $d$  par la relation :

$$Porosité = \frac{V_{vide}}{V_{total}} = \frac{S_{pores}}{S_{totale}} = \frac{3 * A_{pore}}{A_{maille}} = \frac{\pi}{2 * \sqrt{3}} * \frac{d^2}{p^2}$$

Pour  $d=p$ , nous retrouvons la compacité d'une maille hexagonale dans le plan de 91%.

Procédé de double anodisation :

Comme indiqué précédemment, les défauts de surface favorisent la croissance des nanopores à la surface de l'aluminium. Ces pores tendent à s'organiser de manière hexagonale en profondeur durant l'anodisation. Afin d'obtenir une maille hexagonale compacte en surface, un processus de double anodisation est utilisé [13] et représenté sur la Figure 9. Une première oxydation partielle de la couche est réalisée puis gravée dans l'acide phosphorique (30 minutes dans les conditions détaillées dans le Tableau 1) laissant les empreintes des pores en surface. Lors d'une deuxième anodisation, le champ électrique concentré sur ces empreintes améliorera l'organisation en surface des nanopores. L'organisation des pores après une double anodisation dépend directement du temps de la première anodisation [14]. Les temps de première anodisation typiquement utilisés sont de l'ordre de 10h [14]. Pour des anodisations sur silicium avec un dépôt d'aluminium de 10µm, nous sommes limités par l'épaisseur initiale de dépôt d'aluminium. Nous avons choisi de mener des premières anodisations avec un temps fixe d'une heure (anodisation de 1µm pour une anodisation à 170V dans l'acide phosphorique refroidi à 1°C).

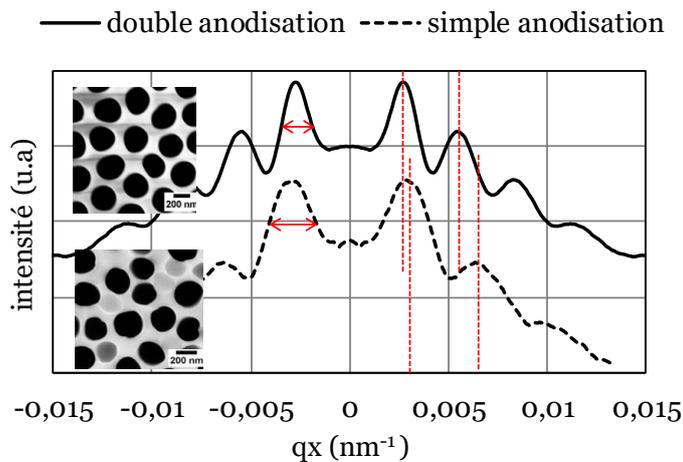


**Figure 9 : schéma du procédé de double anodisation**

L'observation d'une surface d'alumine nanoporeuse en simple anodisation présente de nombreux défauts en surface ainsi que des pores amorcés qui ne se propagent pas. Avec une double anodisation, les mailles hexagonales sont mieux définies offrant un meilleur contrôle de la structure, ceci est montré sur le Tableau 3.

TF et images MEB d'une double anodisation et d'une simple anodisation

Caractéristiques


Double anodisation :

Pas de défaut de surface, tous les pores se propagent.

Maille hexagonale bien définie.

Période = 375nm.

$W_{pic} = 0,0012nm^{-1}$ .

Simple anodisation :

Défauts de surface, pores amorcés qu'en surface.

Maille hexagonale mal définie.

Période = 347nm.

$W_{pic} = 0,0025nm^{-1}$ .

**Tableau 3 : comparaison de l'organisation, simple anodisation et double anodisation**

Les transformées de Fourier des images MEB montrées sur le Tableau 3 montrent un décalage des pics. Effectivement, des points de nucléation de pore sont observés en de nombreux endroits de la surface de l'aluminium après une première anodisation, avec une distribution spatiale déviant d'un réseau hexagonal parfait (voir image MEB du Tableau 3). Ces défauts sont pris en compte lors de la transformée de Fourier, donnant une période apparente plus faible que celle observée après une double anodisation (image MEB 2 du Tableau 3). De plus, il est possible d'observer plus d'ordres de la transformée de Fourier du réseau pour une double anodisation dû à la largeur à mi-hauteur des pics plus faible pour une double anodisation, traduisant ainsi une meilleure organisation dans le plan (déviations en période moins importantes, taille des domaines hexagonaux plus grands).

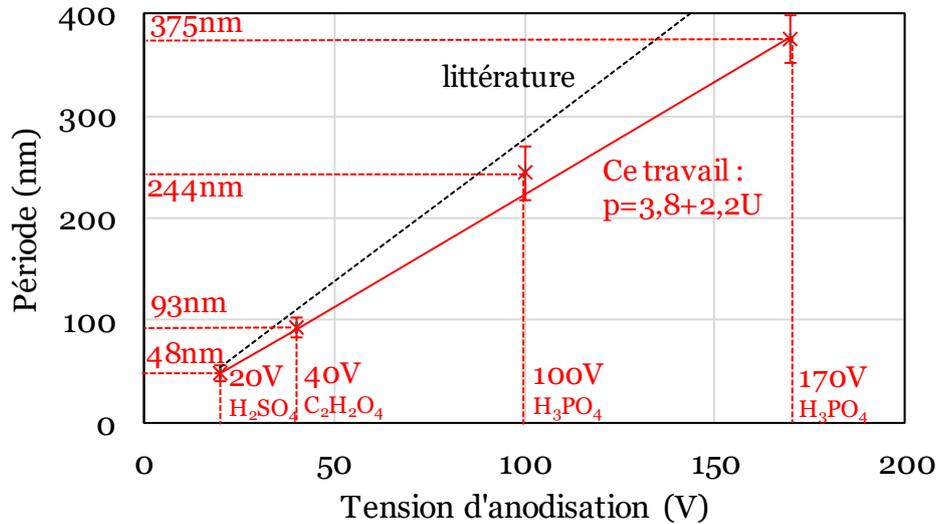
Influence de la tension d'anodisation sur la période et cinétique d'ouverture des pores :

Au cours de l'anodisation, le champ électrique détermine directement l'épaisseur de la couche barrière d'alumine  $\delta_{BL}$  au fond des pores. Effectivement, lorsque le champ électrique augmente, les espèces  $O^{2-}$  et  $Al^{3+}$  peuvent diffuser sur une plus grande épaisseur. Ceci induit directement une augmentation de la distance inter-pore  $p$ . Gösele *et Al* [2] ont montré que la période  $p$  varie linéairement en fonction de la tension  $U$  suivant la relation :

$$p(nm) = -1,7 + 2,81 * U(V)$$

Etant donné que les conditions opératoires telles que l'agitation mécanique, la concentration de l'acide ainsi que la température de travail influencent cette relation [15], [16], les périodes obtenues pour les quatre tensions d'anodisation utilisées au

cours de ces travaux de thèse ont été calibrées. La valeur de la période ainsi que sa dispersion correspondant à chaque tension d’anodisation sont montrées sur la Figure 10 et comparées avec la relation montrée par Gösele [2] :



**Figure 10 : calibration de la relation liant la période de l’alumine poreuse obtenue en fonction de la tension d’anodisation U**

Après calibration, la relation  $p(U)$  en utilisant les conditions opératoires définies dans le Tableau 1 de ce chapitre est :

$$p(\text{nm}) = 3,8 + 2,2 * U(\text{V})$$

La variation de densité suivant la tension d’anodisation est qualitativement montrée avec les images MEB du Tableau 4. Les échantillons élaborés à 20V et 100V présentent de grandes dispersions en période, comparées à celles réalisées à 40V et 170V. Cela peut provenir d’un temps trop court de première anodisation, ne favorisant pas une bonne organisation lors de la seconde anodisation. De plus, les observations en microscopie électronique à balayage de l’alumine élaborée à 20V sont difficiles, dû à la faible taille des pores.

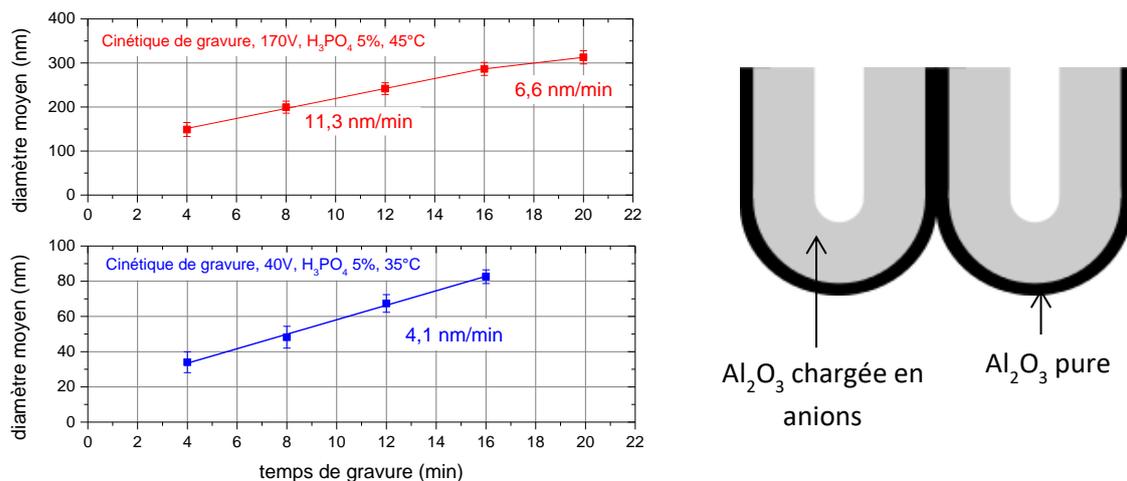
Tension	20V	40V	100V	170V
Période	$48 \pm 4 \text{ nm}$	$93 \pm 4 \text{ nm}$	$256 \pm 13 \text{ nm}$	$382 \pm 10 \text{ nm}$
Densité	$5,0 * 10^{10}$ pores /cm <sup>2</sup>	$1,2 * 10^{10}$ pores /cm <sup>2</sup>	$1,7 * 10^9$ pores /cm <sup>2</sup>	$7,9 * 10^8$ pores /cm <sup>2</sup>

**Tableau 4 : analyse quantitative de l’effet de la tension d’anodisation sur l’organisation des pores de l’alumine**

Le processus d'anodisation est désormais défini (2<sup>o</sup> étape du schéma de procédé présenté sur Figure 1 de ce chapitre). L'organisation des nanopores est directement reliée à la tension d'anodisation. La prochaine partie s'attache à détailler l'ajustement du diamètre des nanopores après anodisation (3<sup>o</sup> étape de la Figure 1).

Cinétique d'élargissement et incorporation de l'électrolyte dans l'alumine :

L'acide phosphorique à 5% [17] est la solution de gravure de l'alumine utilisée au cours de cette thèse. Afin de contrôler au mieux la quantité de matière gravée, il est nécessaire d'ajuster la température en fonction de la géométrie. Pour des basses tensions d'anodisation (20V et 40V), la distance interpore p est plus faible que pour des tensions d'anodisation élevées (100V et 170V), et moins de matière est à graver. De plus, la vitesse d'une gravure chimique augmente avec la température (loi d'Arrhenius). Afin d'obtenir des temps de gravure similaire (porosité finale similaire) pour les 4 tensions d'anodisations et après optimisation, une température de 35°C est utilisée pour les géométries de faibles dimensions (20V et 40V, période < 100nm) et de 45°C pour les géométries de plus grandes dimensions (100V et 170V période > 200nm). Les cinétiques d'élargissement des nanopores pour une tension d'anodisation de 40V et 170V sont montrées sur la Figure 11 :

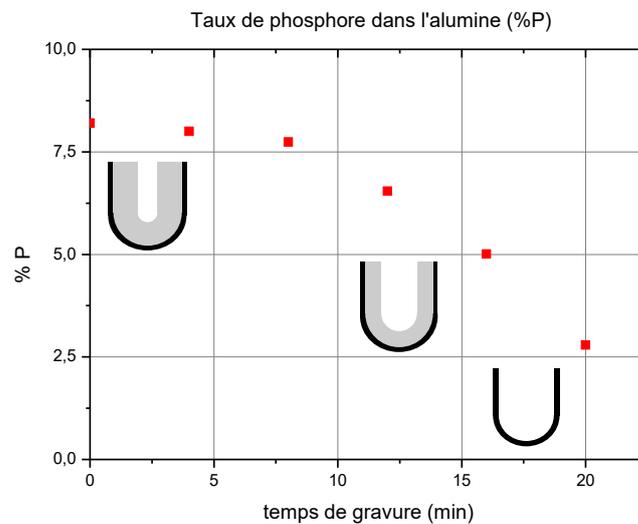


**Figure 11 : cinétique d'élargissement de moules d'alumine réalisés à 170V et 40V et représentation schématique de l'oxyde interne et externe d'un pore de l'alumine**

Il est intéressant de remarquer que la cinétique d'élargissement des nanopores pour de l'alumine élaborée à 170V décroît en fonction du temps (Figure 11a). Thompson [6] a proposé une structure d'alumine (Figure 11) présentant une couche interne (loin du centre des pores, schématisée en noire) et une couche externe (près du centre des pores, schématisée en gris). Ceci est expliqué par la diffusion des anions présents dans l'électrolyte ( $PO_4^{3-}$  ou  $C_2O_4^{2-}$ ) à travers la couche barrière d'alumine réagissant avec les ions  $Al^{3+}$ . Ces anions diffusant sur une moins grande distance que les anions  $O^{2-}$ , l'alumine près du centre des pores est chargée en anions et celle loin du centre est pure. De plus, l'épaisseur de la couche pure dans le cas d'alumine élaborée avec l'acide oxalique étant très faible (Figure 11b), la diminution de la cinétique de gravure pour des temps longs est moins marquée que pour l'alumine élaborée dans l'acide

phosphorique. Des mesures de composition chimique en EDX en microscopie à transmission ont confirmé cette théorie [18] sur un ensemble restreint de pores.

Une série de mesure EDX réalisée au cours de ces travaux confirme également ces observations. Etant donné que la quantification de l'oxygène est difficile en microscopie électronique à balayage (contrairement à de la microscopie en transmission), le taux de phosphore est quantifié uniquement par rapport à l'aluminium grâce à la méthode de quantification *phi roz*, méthode dédiée à l'analyse de matériaux massifs. Les résultats de ces analyses sont montrés sur la Figure 12, la proportion de phosphore contenu dans l'alumine exprimée en % est tracée en fonction du temps d'élargissement



**Figure 12 : quantification EDX du taux d'incorporation de phosphore dans l'alumine épaisse élaborée avec un substrat d'aluminium**

Au cours de l'élargissement des nanopores, la partie de l'alumine contenant des ions phosphates est gravée, expliquant la diminution du rapport P/Al. A titre de comparaison, Le Coz et Al [18] ont quantifié la proportion en atome de chaque élément dans l'alumine réalisée à 185V dans l'acide phosphorique. En normalisant par rapport à l'aluminium, ils ont montré un taux de phosphore de 7,5%, valeur très proche de nos observations.

L'élaboration des nanostructures présentées dans la suite de ce chapitre nécessite un très grand contrôle de la porosité des matrices d'alumine. Ainsi, pour des réalisations de nanotubes métalliques par évaporation de métaux sous vide (prochaine partie) nous verrons que la porosité de l'alumine doit-être la plus grande possible afin de maximiser les surfaces spécifiques de platine. Les deux types d'alumine utilisés sont élaborées avec un procédé de double anodisation à 40V et à 170V avec des temps d'élargissement respectifs de 16 min et de 22 min, menant à des diamètres de nanopores respectifs de 80nm et 330nm. La porosité des deux moules est d'environ 70% et un procédé de double anodisation ne permet pas de dépasser cette valeur (dû à la dispersion en période non nulle). Un procédé de « nanoimprint » permettrait d'augmenter cette porosité [4]. Ce procédé consiste à réaliser un moule de silicium par lithographie

électronique présentant des plots organisés dans un réseau hexagonal parfait dont la période est celle voulue pour le moule d'alumine nanoporeuse. Après impression de ce moule sur la surface d'aluminium, les plots de silicium sont imprimés sur la surface et les pores croissent sur ces défauts.

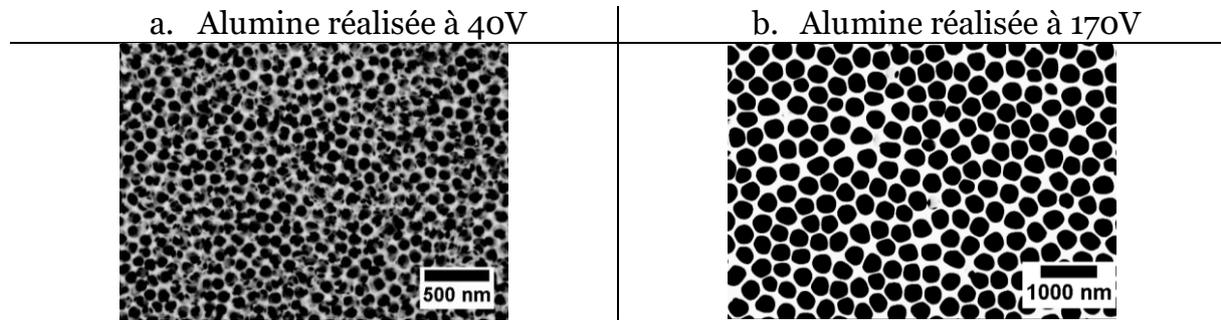


Figure 13 : images MEB de deux moules d'alumine étudiés

Pour la réalisation de nanofils métalliques (troisième partie du chapitre), connaître précisément la porosité de l'alumine permet d'optimiser les dépôts métalliques par électrodéposition pulsée.

### II.1.c Elaboration de membranes d'alumine :

Afin de s'affranchir des procédés sur silicium bloquant tout développement industriel de notre technologie dans le domaine des piles à combustible, nous avons étudié la faisabilité des procédés sur deux types de feuilles d'aluminium : de l'aluminium ménager de très basse pureté d'épaisseur 20 $\mu$ m et de l'aluminium de haute pureté (99,99%) de 100 $\mu$ m d'épaisseur. Nous avons essentiellement travaillé à une tension d'anodisation de 40V, utilisant l'acide oxalique refroidit à 8°C.

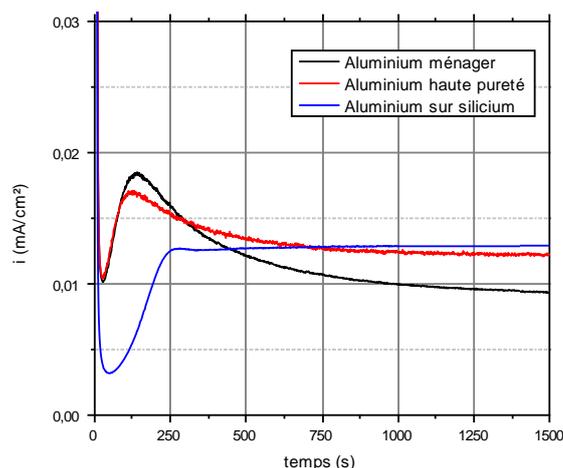
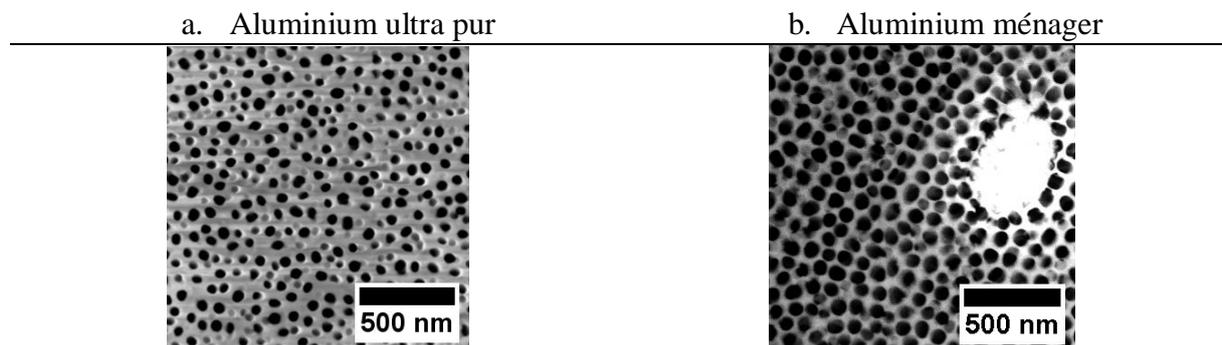


Figure 14 : évolution du courant au cours du temps lors de l'anodisation sur différents substrats d'aluminium à 8°C et 40V dans l'acide oxalique

La première différence entre l'anodisation sur aluminium déposé sur silicium et les feuilles d'aluminium est la surintensité au début du régime permanent. Ceci correspond à une rugosité de surface plus élevée pour les feuilles d'aluminium donc une surface à anodiser plus importante. Après l'établissement de la croissance des

nanopores, la surface géométrique à anodiser est la même, expliquant le même courant en régime permanent entre l'aluminium ultra pur et l'aluminium déposé sur silicium. De plus, le courant en régime permanent pour de l'aluminium ménager est plus bas, dû à la forte concentration en oxygène dans l'aluminium, augmentant ainsi la résistivité de l'aluminium.

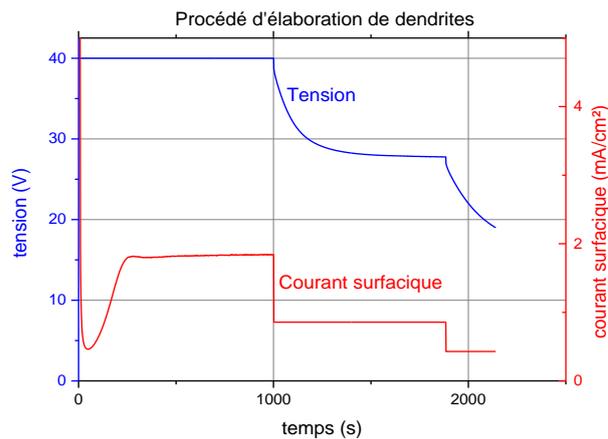
La topographie des échantillons réalisés sur aluminium ultra pur (Figure 15a) en simple anodisation est similaire à ce qui est obtenu usuellement sur substrat de silicium. En revanche pour l'alumine réalisée sur aluminium ménager (Figure 15b), on peut noter la présence d'impuretés (points blancs) ainsi qu'une croissance des nanopores suivant les lignes de laminage.



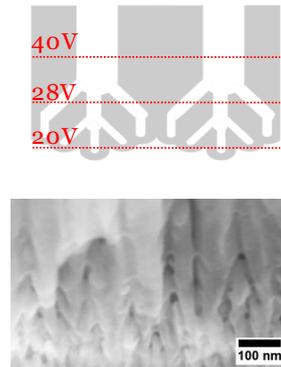
**Figure 15 : morphologie de l'alumine réalisée sur Al ultra pur (a) et sur Al ménager (b)**

Afin de réaliser une membrane d'alumine autosupportée avec des pores débouchant de part et d'autre de la membrane, il est nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante d'alumine (supérieure à  $60\mu\text{m}$ ) pour obtenir une bonne tenue mécanique. De plus, afin que les pores débouchent de part et d'autre de la membrane, la période doit être plus faible au fond des pores afin que la couche barrière des dendrites soit complètement gravée lors de la gravure humide sans que la couche barrière des pores des couches supérieures, ayant une densité moindre, le soit entièrement [19]. Nous appliquons en fin d'anodisation des paliers de courant successifs dont l'intensité est la moitié du palier précédent. Ces paliers induisent une décroissance exponentielle de la tension jusqu'à atteindre 20V (Figure 16a). Finalement, le restant d'aluminium est gravé dans une solution de  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$  [20].

a.  $U(t)$  et  $i(t)$  au cours du procédé



b. dendrites au fond des pores



c. membrane d'alumine nanoporeuse



**Figure 16 : évolution du courant  $i(t)$  et  $U(t)$  lors de la réalisation de dendrites. (b) schéma et cliché en coupe MEB des dendrites (c) photographie d'une membrane d'alumine réalisée**

Les paliers en courant mènent à une décroissance exponentielle de la tension jusqu'à atteindre la tension d'équilibre pour chaque courant. La tension étant plus faible, la période des pores diminue menant à la séparation des pores, schématisé sur la Figure 16b. Lors de la gravure humide, l'alumine entre chaque dendrite sera complètement gravée menant à des pores débouchant. Ce procédé mène finalement à la réalisation d'une membrane d'alumine nanoporeuse transparente comme le montre la Figure 16c.

Afin de diminuer les temps d'anodisation, un procédé dit de « hard » anodisation est possible [21]. L'aluminium est anodisé à 140V dans une solution d'acide oxalique, menant à une vitesse d'anodisation de 50 $\mu$ m/heure.

**II.1.d : Conclusion sur les procédés de réalisation d'alumine nanoporeuse :**

Cette première partie a montré l'élaboration de moule d'alumine nanoporeuse à partir de couches minces sur silicium ainsi que sur des feuilles d'aluminium. Avec ce procédé, la distance interpore est comprise entre 48nm et 382nm. En réalisant des doubles anodisations, l'organisation en surface des nanopores est améliorée, pour obtenir des porosités très bien contrôlées entre 10% et 70% après élargissement des nanopores. Des caractérisations en rayonnement synchrotron de couches minces d'alumine sur silicium ont été menées à l'ESRF (voire annexe A), l'organisation suivant l'épaisseur analysée ainsi que les paramètres intrinsèques (comme la masse volumique) sont déterminés.

La prochaine partie de ce chapitre montrera une première voie d'élaboration de nanotubes de platine par évaporation sous vide du catalyseur.

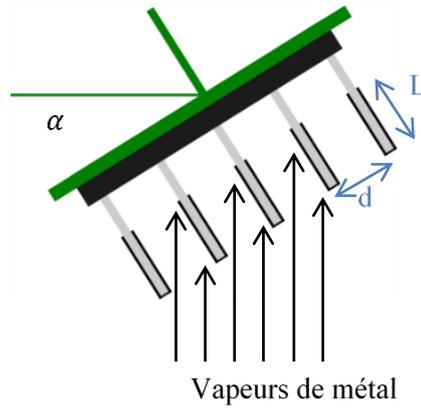
## II.2 : Croissance de nanotubes métalliques par évaporation sous vide :

La première méthode utilisée au cours de cette thèse afin de réaliser des nanotubes métalliques dans un moule de croissance d'alumine est l'évaporation directe de métal sous vide. Cette méthode s'appuyant sur un procédé de salle blanche offre une grande reproductibilité des dépôts grâce à un contrôle précis des paramètres de dépôt comme la masse de métal évaporée, la vitesse, l'angle de dépôt. Le bâti utilisé est le MEB500 de la firme Plassys. En inclinant l'échantillon, les vapeurs de métal se déposent à l'intérieur des pores de l'alumine, formant ainsi des nanotubes. Ce procédé a été publié originellement par Dickey et al [22], pour des applications de spectroscopie Raman.

### II.2.a : Procédé expérimental et considérations géométriques :

Cette technique de dépôt repose sur le chauffage d'une cible métallique (comme du platine ou de l'or) par un faisceau d'électrons. Lorsque la température de la cible est suffisamment grande, le métal s'évapore et les vapeurs se répandent dans toute la chambre. Au contact de l'échantillon et des parois de la chambre, les vapeurs se condensent et le métal se dépose. Afin d'augmenter au maximum le libre parcours moyen  $\lambda_p$  du métal dans la chambre, il est nécessaire de réaliser un vide poussé. Pour cela, une pompe primaire et une pompe cryogénique permettent d'atteindre un vide de  $6,6 * 10^{-5} Pa$ . Une microbalance à quartz placée à côté de l'échantillon permet de mesurer en temps réel la vitesse de dépôt du métal, calculée par la variation de sa fréquence de résonance. Durant ce doctorat, tous les métaux pour former des nanotubes ont été déposés avec une vitesse de  $0,1nm/s$ . La balance est placée dans tous les cas à la normale des vapeurs de métal. Nous pouvons appliquer une inclinaison  $\alpha$  à l'échantillon afin que les vapeurs de métal pénètrent dans les pores. Ainsi, pour une épaisseur consigne  $e_c$ , l'épaisseur du dépôt sur la surface de l'échantillon sera  $e = e_c * \cos(\alpha)$ .

La Figure 17 schématise le dépôt de platine à la surface d'un échantillon d'alumine nanoporeuse faisant un angle  $\alpha$  par rapport à l'horizontale, et dont le diamètre moyen des nanopores est noté  $d$ .



**Figure 17 : Représentation schématique de la réalisation de nanotubes de platine par évaporation sous vide**

L'angle de dépôt  $\alpha$  détermine directement la longueur des tubes  $L$  par la relation :

$$L = \frac{d}{\tan(\alpha)}$$

Il est également possible de démontrer, sur des considérations géométriques et en considérant que le dépôt n'est pas rugueux, que la surface développée du métal déposé  $S_{metal}$  après gravure de l'alumine est directement reliée à la porosité par la relation :

$$S_{metal} = 2 * \left( \frac{4}{\tan(\alpha)} * porosité + (1 - porosité) \right) * S_{échantillon}$$

Cette équation montre que pour maximiser la surface développée de catalyseur, il est nécessaire d'augmenter la porosité. Il est également intéressant de noter que la surface développée de métal ne dépend pas de l'épaisseur déposée. Les porosités maximales des moules d'alumine nanoporeuses sont de 70%. Ainsi, pour de l'alumine réalisée à 40V, le diamètre nominal des pores sera de 80nm. Pour l'alumine réalisée à 170V, le diamètre sera de 330nm.

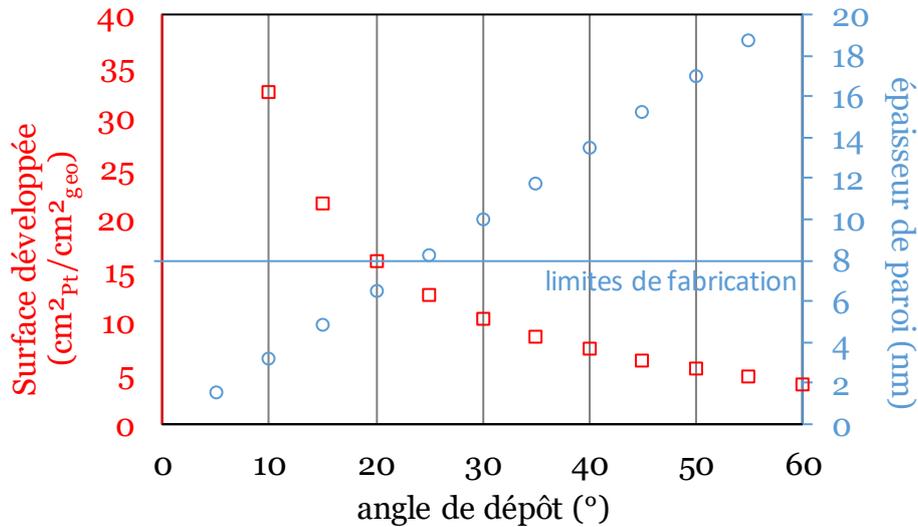
Un autre paramètre important est l'épaisseur de paroi des nanotubes. En considérant que le volume déposé dans un pore est égal au volume déposé sur une surface équivalente (surface du pore) sans nanostructure, on peut déterminer l'épaisseur de la paroi des tubes  $e_p$ :

$$\frac{\pi * d^2}{4} * e_c * \cos(\alpha) = \frac{\pi * d^3}{4 * \tan(\alpha)} - \frac{\pi * (d - 2 * e_p)^2 * d}{4 * \tan(\alpha)}$$

$$\text{Soit : } e_p = \frac{d - \sqrt{d(d - e_c * \sin(\alpha))}}{2}$$

Pour la suite de ce travail, nous avons fixé l'épaisseur de paroi minimale à 8 nm afin d'assurer une bonne tenue mécanique des tubes. La Figure 18 montre l'évolution théorique de la surface de platine développée en fonction de l'angle de dépôt ainsi que l'épaisseur de la paroi pour un dépôt de platine sur un moule d'alumine nanoporeuse

réalisé à 40V, dont le diamètre moyen est de 80nm. L'épaisseur consigne de dépôt utilisée est ici de 70nm.



**Figure 18 : optimisation du dépôt de platine par évaporation sur un moule d'alumine réalisé à 40V avec un diamètre moyen des nanopores de 80nm. Surface de platine développée et épaisseur de paroi en fonction de l'angle de dépôt.**

Pour des angles de dépôt inférieurs à 30°, l'épaisseur de paroi est inférieure à 8 nm. Dans ces conditions de dépôt, nous ne respectons pas la limite fixée pour assurer une bonne tenue mécanique des tubes. De plus, la surface active développée théorique diminue lorsque nous augmentons l'angle d'incidence (les tubes sont plus courts).

Après optimisation, les deux géométries principalement étudiées sont des dépôts de platine avec un angle d'incidence de 30° et une épaisseur consigne de dépôt de 70nm sur de l'alumine présentant environ 70% de porosité. Ceci mène à un chargement de 130  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}_{\text{geo}}^2$  et à une surface active théorique développée de 10,3  $\text{cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}_{\text{geo}}^2$ .

La prochaine partie montre les caractérisations structurales de ces nanotubes.

## II.2.b : Caractérisation structurale et électrochimique dans l'acide sulfurique de nanotubes de platine :

### Caractérisation en microscopie électronique à balayage :

Après dépôt de platine sur de l'alumine élaborée sur silicium, nous pouvons observer en coupe le dépôt de platine pour les deux géométries étudiées (Figure 19) :

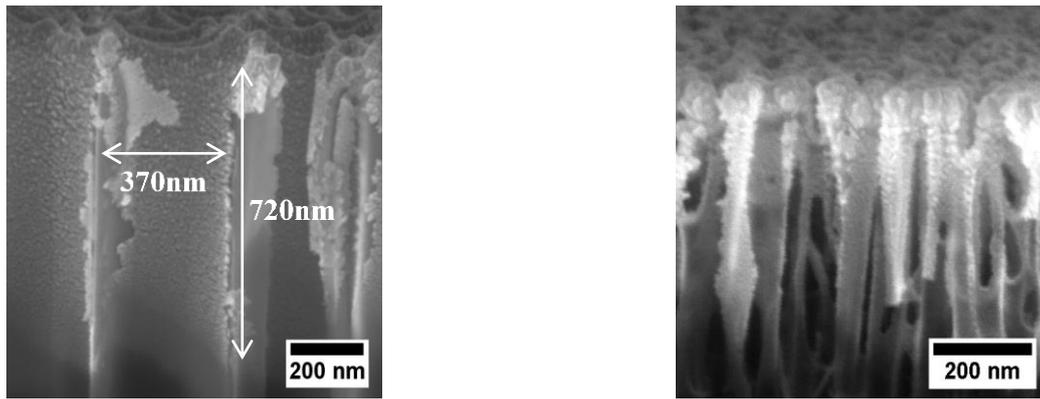


Figure 19 : image MEB du dépôt de platine sur des moules d'alumine réalisés à 170V (gauche) et à 40V (droite)

L'observation des nanotubes réalisés sur de l'alumine présentant des pores de grand diamètre nous confirme la relation reliant la longueur des tubes  $L$  et l'angle de dépôt  $\alpha$  (la longueur théorique étant de 640nm). De plus, l'observation des tubes de faible taille montre une non-homogénéité du dépôt sur le dessus (*cluster* de platine) probablement due à la géométrie très confinée du dépôt rendant ainsi la mesure des dimensions des nanotubes très difficile.

#### Caractérisation en diffraction des rayons X :

Une autre caractéristique importante du dépôt de platine est la taille moyenne des cristallites. Effectivement, Rabis et al [23] ont montré que l'activité catalytique spécifique du platine (pouvoir de réduction de l'oxygène par unité de surface de platine) est étroitement liée à la taille des cristallites. Plus cette dernière est importante, plus l'activité spécifique pour la réduction de l'oxygène est importante. Afin de déterminer cette taille de cristallites, nous avons effectué de la diffraction des rayons X utilisant un diffractomètre de couches minces PANalytical Empyrean. Les diffractogrammes obtenues sont montrés sur la Figure 20. La configuration utilisée est en  $\theta/2\theta$ , avec  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X et l'angle du détecteur par rapport à la surface de l'échantillon. Le terme  $2\theta$  signifie, par convention, que l'échantillon est fixe et que c'est l'émetteur et le détecteur qui sont en mouvement. Pour certaines valeurs de cet angle, les rayons X interagissant avec la maille cristalline interfèrent constructivement et des pics de diffraction sont obtenus. Chaque pic de diffraction montrés sur la Figure 19 sont indexés à la famille de plans cristallins associés.

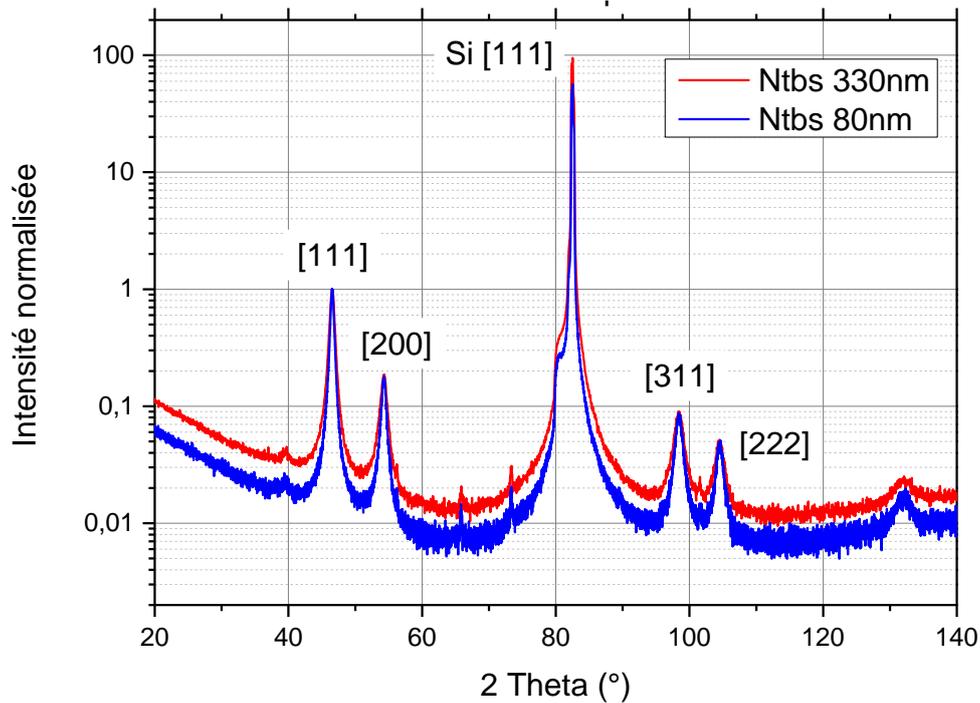


Figure 20 : Diffractogrammes obtenus pour des nanotubes de platine déposés sur un moule d'alumine nanoporeuse

La première information de ce diffractogramme est que nous n'observons pas d'orientation préférentielle du platine, l'intensité des pics de chaque plan correspond à ce qui est obtenu pour un diagramme de poudre. De plus, il est possible d'estimer approximativement la taille des cristallites  $\tau$  par la relation de Scherrer :

$$\tau \approx \frac{K * \lambda}{w * \cos(\theta)}$$

Avec  $\theta$  la position du pic de diffraction de largeur à mi-hauteur  $w$ ,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $K$  un facteur correctif dépendant de l'instrumentation, égal à 0,9 dans notre configuration de mesure. La Figure 21 montre le tracé des largeurs à mi-hauteur  $w$  en fonction de  $1/\cos(\theta)$ . En mesurant la pente, nous pouvons ainsi calculer la taille des cristallites :

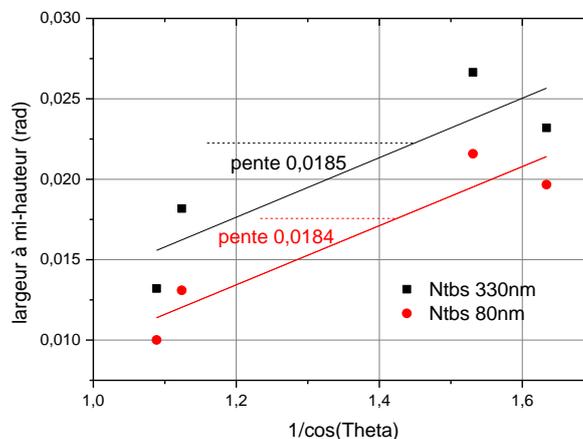
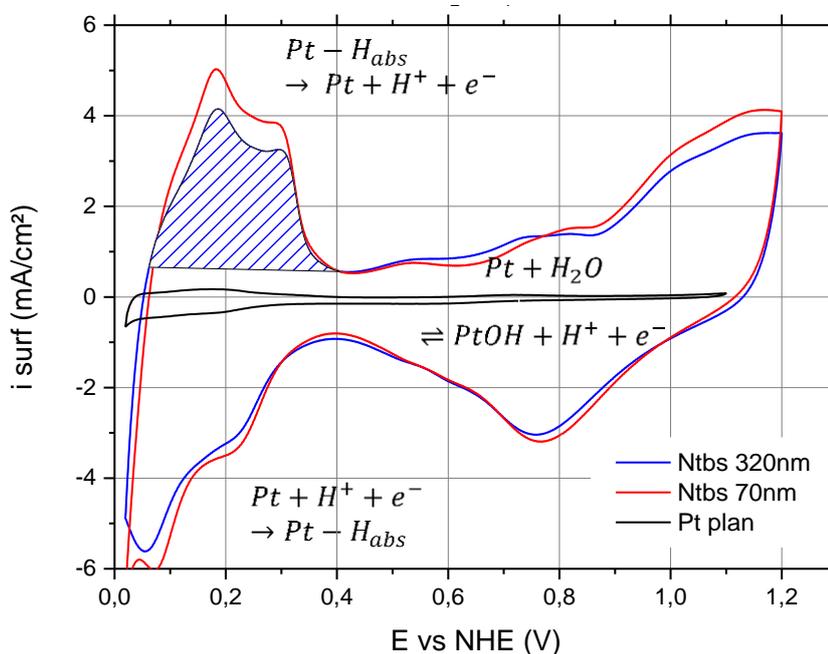


Figure 21 : largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction de  $1/\cos(\theta)$  pour le calcul de la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer

Nous déterminons ainsi une taille de cristallite de 8,7nm pour les deux géométries étudiées. Nous pouvons supposer que la paroi des tubes (théoriquement 8nm) est la limite géométrique imposée pour la croissance des cristallites. Ceci signifie que les parois des nanotubes sont constituées d'une monocouche de cristallite de platine.

Caractérisation de la surface développée de platine par électrochimie :

Nous pouvons caractériser en montage à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence au calomel saturé, contre-électrode en platine) la surface développée par le dépôt de platine dans l'acide sulfurique concentré à 0,5M par la désorption des ions  $H^+$  sur la surface du platine [24]. Afin de ne pas avoir de contribution de la réduction de l'oxygène, l'électrolyte est préalablement dégazé dans l'azote. En réalisant des cycles en potentiel de l'électrode de travail à 200mV/s entre 0V et 1,2V par rapport au potentiel standard de l'hydrogène NHE (Figure 22), nous pouvons observer l'oxydation entre 0,6V et 1,2V (courant positif) et la réduction du platine entre 1,2V et 0,4V (courant négatif) ( $Pt + H_2O \rightleftharpoons PtOH + H^+ + e^-$ ). Nous observons également l'adsorption (courant négatif) des protons sur la surface du platine entre 0,4V et 0V ainsi que leurs désorptions entre 0V et 0,4V (courant positif) ( $Pt - H_{abs} \rightleftharpoons Pt + H^+ + e^-$ ). En considérant que 0,21mC correspond à  $1\text{ cm}^2_{Pt}$  à 25°C en milieu liquide (valeur vérifiée expérimentalement correspondant à la courbe en noire sur la Figure 22 ), il est possible en intégrant le pic de désorption des protons (aire hachurée) de déterminer la surface développée de platine :



**Figure 22 : mesure des voltamétries cycliques sur les électrodes nanostructurées pour les deux géométries d'alumine nanoporeuse considérées ainsi que sur un dépôt de Pt plan sur silicium. 200mV/s dans l'acide sulfurique concentré à 0,5M désaéré dans l'azote**

Nous observons sur la Figure 22 une augmentation significative de la charge de désorption des protons dans le cas de nanotubes, comparés avec un dépôt de platine plan. Nous déterminons ainsi des surfaces développées pour des dépôts de platine sur

des moules d'alumine nanoporeuse élaborée à 40V et 170V respectivement de  $20,5 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  et  $19 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ . Ces valeurs sont supérieures aux valeurs calculées théoriquement, sans doute dû à la rugosité des parois.

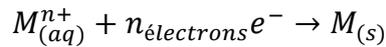
#### **II.2.d : Conclusion :**

Grâce à ce procédé de nanostructuration de platine développé au cours de ces travaux de doctorat, il est possible de réaliser des nanostructures contrôlées de métal présentant des surfaces développées 20 fois supérieures à du métal plan. L'intégration de ces nanotubes ainsi que les tests en pile à combustible seront analysés dans le chapitre IV.

La deuxième voie d'élaboration de nanostructures métalliques utilisée au cours de ces travaux de doctorat est la croissance électrochimique confinée de nanofils métalliques décrite dans la partie suivante

### II.3 : Electrodeposition pulsée de métaux : réalisation de nanostructures :

Le procédé d'électrodeposition de métaux en électrochimie est largement utilisé dans l'industrie métallurgique. La pièce conductrice à métalliser est immergée dans un électrolyte composé de cations métalliques  $M^{n+}$ . Lorsque des électrons circulent de la contre-électrode à l'électrode de travail, un transfert électronique se produit à l'interface électrode de travail/électrolyte. Les charges sont alors consommées par les cations métalliques suivant la réaction de réduction suivante :



Le métal est alors déposé sur l'électrode de travail. Ce procédé permet le dépôt de métal sur des pièces conductrices afin de modifier les propriétés de surface. On peut citer comme exemple le dépôt de chrome pour la carrosserie automobile. Ce métal confère un aspect brillant, permet d'augmenter la dureté de la surface et de protéger de la corrosion de l'air.

La constante de Faraday, physicien et chimiste fondateur de l'électrochimie, est la charge électrique correspondant à une mole de charge élémentaire  $F = 96\,485C$ . Ainsi, en mesurant précisément le courant électrique consommé durant le processus d'électrodeposition et en supposant qu'il n'existe pas de réaction électrochimique parasite (comme la production d'hydrogène ou d'oxygène), il est possible de calculer la quantité de matière de métal déposée  $n_{\text{déposée}}$  en fonction de la charge électrique  $Q$  appliquée, de  $F$  et du nombre d'électrons  $n_{\text{électrons}}$  impliqués dans la réduction du cation  $M_{(aq)}^{n+}$  :

$$Q = n_{\text{électrons}} * n_{\text{déposée}} * F$$

Dans cette thèse, les deux principaux métaux électrodéposés sont l'or et le cuivre. Afin d'électrodeposer l'or, nous procédons à la dissolution d'une poudre de chlorure d'or  $AuCl_3$  dans une solution d'acide chlorhydrique  $HCl$  concentré à 7% afin d'obtenir une concentration de cations  $Au^{3+}$  de 50mM. Pour les dépôts de cuivre, nous utilisons un électrolyte composé de sulfate de cuivre concentré à 0,2mol/L et d'acide borique  $H_3BO_3$  (afin de garder le pH de l'électrolyte constant) à 0,1mol/L [25].

Afin de réaliser des croissances de nanofils métalliques dans l'alumine nanoporeuse, deux méthodes d'électrodeposition sont possibles : l'électrodeposition potentiostatique [26], [27] (contrôle le potentiel de l'électrode de travail) et l'électrodeposition galvanostatique [28], [29] (contrôle le courant qui traverse l'électrode de travail). Au cours de ces travaux de thèse, le régime galvanique est préféré afin de contrôler exactement la quantité de matière déposée, dans le cas où il n'y a pas de réactions parasites. Effectivement, connaissant précisément la porosité de l'alumine, donc le volume que le métal doit occuper, il est possible de calculer

théoriquement la charge électrique que doit traverser l'électrode de travail afin de remplir totalement les pores. Afin d'obtenir un dépôt homogène ainsi qu'un bon remplissage des pores, l'électrodéposition pulsée est utilisée [30]. Pendant  $t_{on} = 50ms$ , un courant constant  $I_{on}$  traverse l'électrode de travail, menant au dépôt de métal à l'interface électrode/électrolyte. Les cations métalliques étant consommés, un temps de repos de 1s est imposé, afin de renouveler les espèces dans les pores de l'alumine. La charge totale transmise est donc  $Q = t_{on} * I_{on} * n_{pulse}$ . Le Tableau 5 schématise le courant circulant durant un pulse ainsi que les valeurs de courant de pulse pour les deux métaux considérés.

	Métal déposé	Courant $I_{on}$
	Or	$33mA/cm^2$
	Cuivre	$140mA/cm^2$

**Tableau 5 : conditions opératoires utilisées au cours de cette thèse pour la croissance électrochimique confinée dans l'alumine de nanofils métalliques**

### II.3.a : Electrodeposition confinée de nanofils de cuivre sur silicium :

Pour les dépôts dans l'alumine élaborée directement sur silicium, le contact électrique au fond des pores n'est pas assuré de façon homogène, dû à l'oxyde électrochimique de silicium formé en fin d'anodisation. Une solution pour s'affranchir de cette inhomogénéité est de désoxyder le silicium à l'aide de l'acide fluorhydrique (HF) afin de rendre l'interface de dépôt conductrice. Cet acide étant volatil, il émet des vapeurs lorsqu'il est concentré à 48% et permet de désoxyder le silicium sans graver la matrice d'alumine. L'échantillon est exposé à ces vapeurs durant une minute. Il faut être prudent avec cette méthode, effectivement si les pores de l'alumine contiennent de l'eau, les vapeurs d'HF vont se solubiliser et graver ainsi l'alumine, donnant lieu à une variabilité du procédé. Sans cette désoxydation le cuivre se dépose en dessous des parois de l'alumine pouvant mener à un décollement de l'alumine. Ainsi, avec ou sans désoxydation aux vapeurs de HF, le procédé de dépôt de métal est susceptible de présenter des variabilités du procédé d'origine différente. Les deux méthodes ont été étudiées au cours de ces travaux, et nous avons finalement préféré de ne pas désoxyder aux vapeurs de HF.

Le volume final que doit occuper le métal afin de remplir totalement la matrice d'alumine poreuse pour une surface géométrique d'électrode de  $1cm^2$  est défini géométriquement par la porosité et l'épaisseur  $e$  de l'alumine :  $V_{cm^3} = porosité * e * 1cm^2$ . On peut ainsi en déduire la quantité de matière de métal à déposer :  $n_{metal} \left( \frac{mole}{cm^2} \right) = \frac{\rho_M * porosité * e}{M_M}$ , avec  $\rho_M$  la densité du métal et  $M_M$  sa masse molaire. On

peut calculer le nombre de pulses théorique  $n_{pulse}$  à imposer pour remplir complètement les pores de l'alumine nanoporeuse :

$$n_{pulse} = \frac{\rho_M * porosité * e}{M_M} * \frac{n_{electrons} * F}{t_{on} * I_{on}}$$

Par exemple, la vitesse de croissance de nanofils de cuivre a été calibrée pour un moule d'alumine réalisé par anodisation à 170V d'un film mince d'aluminium de 500nm déposé sur silicium avec un temps d'élargissement de 20 minutes soit une porosité de 60%. Le nombre de pulses théorique est de 185 pulses afin de remplir complètement les pores de l'alumine. La Figure 23 montre la calibration de la vitesse de croissance des nanofils en fonction du nombre de pulses avec la mesure de la longueur des nanofils obtenus par imagerie en microscopie électronique à balayage comparée avec la longueur théorique. Les valeurs expérimentales correspondent aux longueurs théoriques jusqu'à environ 150 pulses.

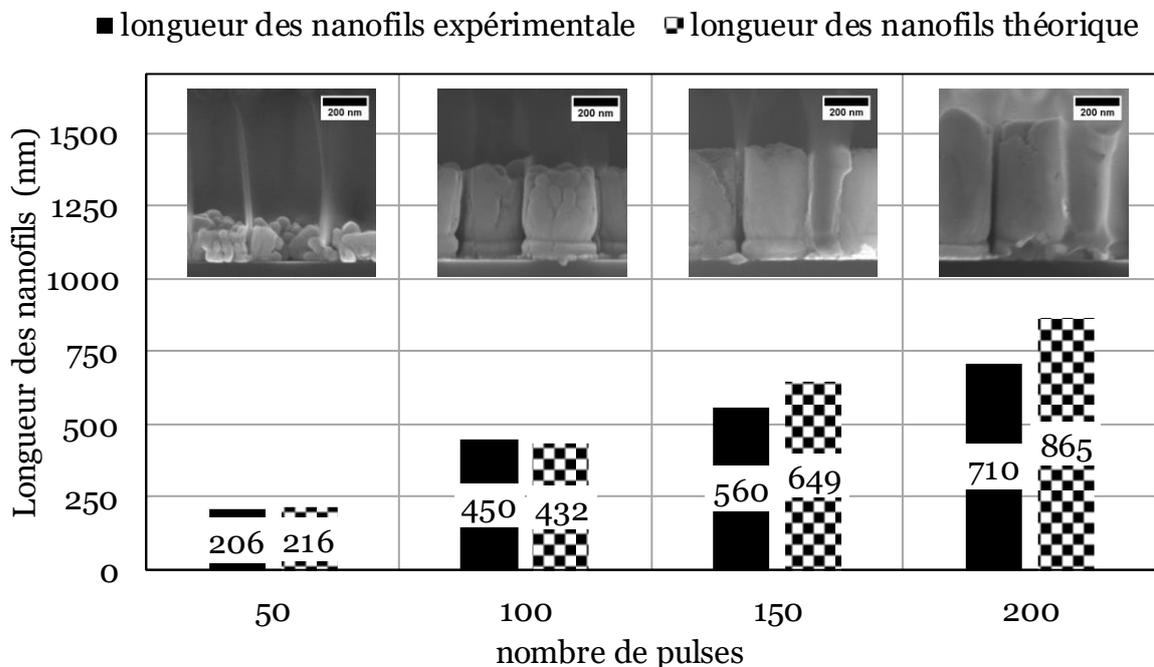


Figure 23 : imagerie en coupe des nanofils de cuivre élaborés en fonction du nombre de pulses appliqués, comparaison de la longueur des nanofils mesurée et la longueur des nanofils théorique

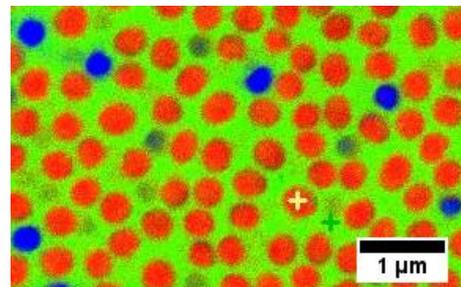
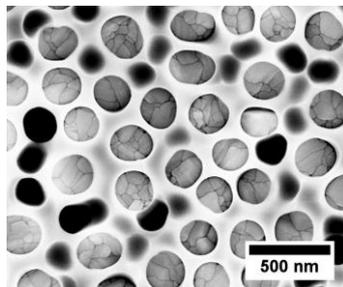
Trois stades de croissance sont observés. Le premier est la nucléation au fond des pores du cuivre, avec une taille de cristallites variant de 40nm à 150nm (mesurée en imagerie électronique). Après cette première étape, le contact électrique entre l'échantillon et l'électrolyte est assuré uniformément et une étape de croissance poreuse est observée, visible à la rugosité des parois. La dernière étape est le murissement d'Ostwald, en plus de la croissance, les parois deviennent lisses montrant un élargissement de la taille des cristallites. Au-delà de 200 pulses, nous observons également le débordement local du cuivre des nanopores menant à une croissance non contrôlée et non confinée. Effectivement, si du cuivre déborde sur un nanopore, il absorbe toute la charge électrique menant à des excroissances de taille importante. Ceci explique pourquoi la

longueur des nanofils théoriques est supérieure à la longueur des nanofils expérimentale. Après optimisation, le nombre de pulse à imposer pour remplir totalement les pores de l'alumine tout en évitant les débordements de cuivre du moule est de 175 pulses, proche de la valeur théorique.

Pour les déplacements galvaniques (prochaine partie), la principale géométrie étudiée est une matrice d'alumine élaborée à 170V avec un temps d'élargissement des nanopores de 12 min, avec une porosité de 35%. Le nombre de pulses théorique est donc de 110. Nous imposons 90 pulses afin d'éviter tout phénomène de débordement. Une image en microscopie électronique à balayage montre la surface de l'alumine nanoporeuse dont les pores sont majoritairement remplis de cuivre (Figure 24a). Après analyse d'image en composition chimique (Figure 24b: cuivre en rouge, alumine en vert, et silicium en bleu) nous obtenons un taux de remplissage de 86%.

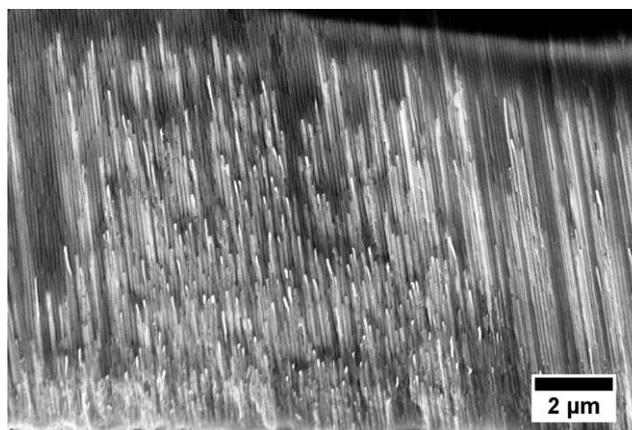
a. Nanofils de cuivre dans une matrice d'AAO

b. Vue EDX en coupe des nanofils confinés



**Figure 24 : vue de dessus en microscopie électronique à balayage des nanofils de cuivre remplissant le moule d'alumine nanoporeuse (a) et cartographie des éléments chimiques par analyse EDX**

Il est également possible de réaliser une croissance de nanofils par électrodéposition galvanostatique dans une matrice d'alumine autosupportée de 60 µm d'épaisseur. En métallisant une face de la membrane avec un dépôt sous vide de cuivre, le contact électrique au fond des pores est assuré. En réalisant un dépôt avec un nombre de pulse plus grand (de l'ordre de 1000), nous obtenons ainsi des nanofils confinés dans l'alumine présentant un grand rapport de forme, comme montré sur la Figure 25.



**Figure 25 : imagerie en coupe de nanofils de cuivre crus dans une membrane d'alumine autosupportée réalisée avec une tension d'anodisation de 40V**

Cette étude a été réalisée durant le stage de deuxième année d'IUT de Mlle Lise Febvre afin de réaliser des nanostructures bas coût pour les piles à combustible.

### **II.3.b : Réalisation de nanostructures d'or : croissance libre vs croissance confinée :**

Dans le cadre d'un projet de réalisation de bio-pile enzymatique au glucose implantable mené au laboratoire TIMC (Technique de l'Ingénierie Médicale et de la Complexité), nous avons réalisé des nanostructures d'or servant d'électrode afin de récupérer l'énergie chimique du glucose présent dans le sang et ainsi alimenter des appareils implantables comme des pacemakers. Les études de ce laboratoire ont été essentiellement basées sur la réalisation d'électrodes de nanotubes de carbone [31] permettant d'immobiliser les enzymes utilisées pour la catalyse de la réduction de l'oxygène (la laccase) et l'oxydation du glucose (la glucose oxydase). Par soucis de biocompatibilité et d'intégration, différentes nanostructures d'or sur substrat de silicium ont été fournies à ce laboratoire durant ces travaux de doctorat. Les premières sont des nanofils d'or réalisés par croissance confinée dans un moule d'alumine sur un substrat de silicium avec un bicouche de Ti/Au intermédiaire (Au/Ti/Si). Les deuxièmes types de structures sont des dépôts libres d'or (sans moule de croissance) sur un substrat de Au/Ti/Si. Ces structures présentent des morphologies différentes suivant les conditions de dépôt, ayant un impact direct sur l'immobilisation des enzymes à la surface de l'or.

Afin de réaliser des nanofils d'or, le même procédé décrit précédemment pour la réalisation de nanofils de cuivre est utilisé. Cependant, un bicouche intermédiaire Ti/Au est ajouté afin d'assurer une bonne adhérence des nanofils sur le substrat (Figure 26b : nanofils libérés de l'alumine) et un bon contact électrique au pied des pores de la couche mince d'alumine nanoporeuse. Le calcul du nombre de pulses utilisant la loi de Faraday ne s'applique pas ici. Par exemple, pour de l'alumine réalisée à 40V présentant une porosité de 25% et de 800nm d'épaisseur, il faudrait théoriquement 480 pulses afin de remplir complètement les pores de l'alumine. Avec un dépôt de 150 pulses, une longueur de fils de 560nm est obtenue (Figure 26a). Ce phénomène peut être expliqué par le non renouvellement des espèces au fond des pores dû au fort rapport d'aspect des pores ainsi que la faible concentration en anions métalliques menant à une croissance de nanofils poreux, soit à une densité apparente de l'or plus faible. Ceci aurait pu être vérifié par micropesée de l'échantillon après dépôt.

a. Nanofils confinés dans l'alumine

b. Nanofils après gravure du moule d'alumine

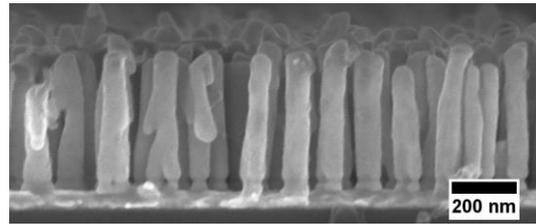
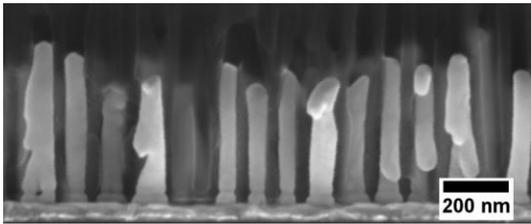


Figure 26 : croissance de nanofils d'or sur substrat de Si/Ti/Au avant gravure de l'alumine (a) et après gravure (b)

La Figure 27 montre la caractérisation en diffraction des rayons X des nanofils d'or :

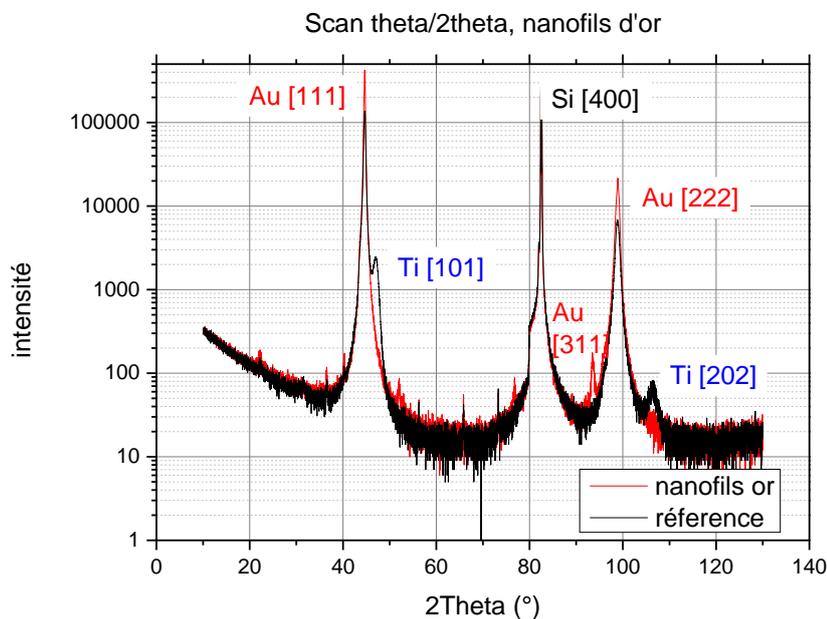


Figure 27 : scan  $\theta/2\theta$  de nanofils d'or et d'une référence Au/Ti/Si

La référence utilisée ici est un dépôt par évaporation sous vide d'or (50nm) avec une couche d'accroche de titane (10nm) sur silicium. Ce dépôt présente une forte orientation suivant l'orientation [111] (seuls les pics de diffraction [111] et [222] de l'or sont visibles sur la Figure 27). Lorsqu'une croissance de nanofils est réalisée sur ce substrat, les nanofils grandissent suivant la direction [111]. Le pic de diffraction [311] observé peut-être dû à un débordement local de l'or du moule d'alumine nanoporeuse menant à une croissance d'or polycristallin.

Cette méthode de nanostructuration permet de réaliser des géométries variables. Par exemple, pour une tension d'anodisation de 40V, des forêts de nanofils d'or dont le diamètre nominal varie sont obtenues. Ce paramètre est fixé par le temps d'élargissement des nanopores de l'alumine dans l'acide phosphorique. Quatre géométries ainsi réalisées sont montrées sur la

Figure 28 :

Temps d'élargissement de nanopores de l'alumine augmente →

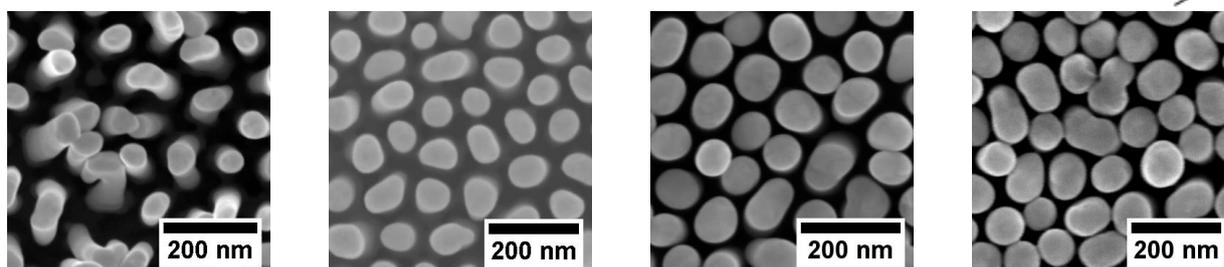


Figure 28 : images en microscopie électronique à balayage de forêts de nanofils d'or déposés sur silicium avec une période constante et un diamètre variable

Le deuxième type de dépôt d'or mis au point est une croissance libre sans moule d'alumine. Dans certains cas, avec la production d'hydrogène ou d'oxygène en plus du dépôt d'or, des croissances 3D sont obtenues. En changeant les conditions de dépôt (temps de pulse, intensité, temps de repos) il est possible de réaliser différentes morphologies, résumées sur la Figure 29. Par exemple, pour des temps de repos très courts (50ms) et des fortes intensités ( $0,57A/cm^2$ ), la production d'hydrogène est grande et les espèces ne se renouvellent pas menant à une croissance d'or « nanoporeux » (Figure 29a). Dans le cas de temps de dépôt faible (10ms) en laissant un temps de repos grand (1s) et pour des faibles intensités de pulse ( $57mA/cm^2$ ), nous observons plutôt la croissance de structures colonnaires d'or (Figure 29b).

a. Or nanoporeux

b. Croissance colonnaire

$T_{on}=50ms$ ,  $T_{off}=50ms$ ,  
 $I_{on}=600mA/cm^2$ ,  $n_{pulses}=100$

$T_{on}=50ms$ ,  $T_{off}=1s$ ,  
 $I_{on}=60mA/cm^2$ ,  $n_{pulses}=1000$

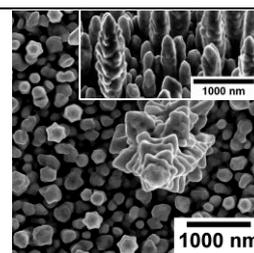
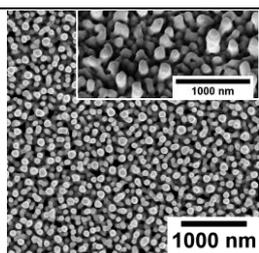
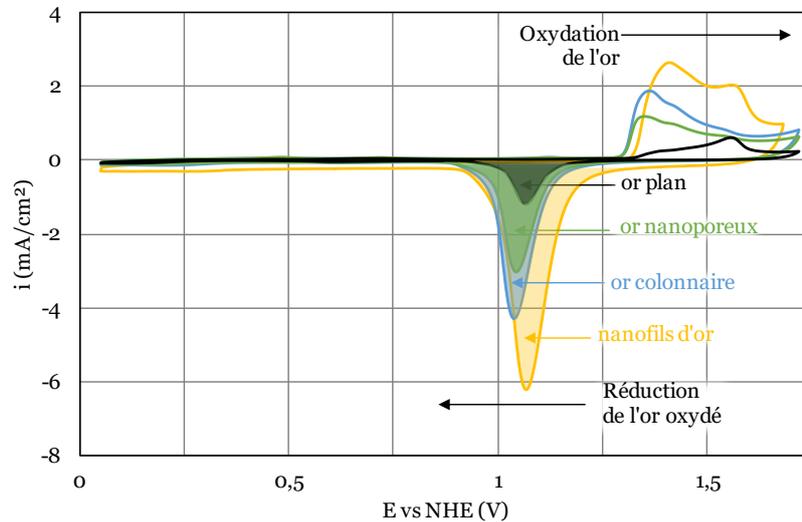


Figure 29 : croissance libre d'or nanostructuré sur substrat de Si/Ti/Au. Conditions de croissance images MEB associées en vue de dessus et à 45° (encart) d'or nanoporeux (a) et de nanostructures colonnaires (b)

Ces dépôts peuvent présenter une grande variabilité, dû à la croissance non contrôlée de l'or. Afin de contourner ce problème de reproductibilité, nous avons réalisé de nouvelles cellules d'électrochimie normalisées, avec un volume d'électrolyte fixe, une distance entre l'échantillon et la contre-électrode constante. Ainsi, les croissances d'or colonnaire et d'or nanoporeux ne présentent pas de variabilité de dépôt.

La surface active d'or développée pour chaque structure a été mesurée en intégrant le pic de réduction de l'oxyde d'or dans l'acide sulfurique lors de cycles en tension entre

0,1V et 1,7V par rapport au potentiel standard à l'hydrogène (Figure 30). En faisant le rapport de la charge mesurée avec celle de l'or plan (trait noir sur la Figure 30), la surface active développée par l'or est estimée [32]. Ce calcul n'est pas valable en intégrant les pics d'oxydation de l'or car pour ces valeurs de tension, l'électrolyse de l'eau intervient.



**Figure 30 : mesures de surface active de nanostructures d'or par intégration du pic de réduction obtenu par voltamétrie cyclique dans l'acide sulfurique**

Ces mesures permettent de comparer les surfaces actives développées pour des dépôts libres (pour lesquels les tailles des nanostructures ne sont pas contrôlées) avec des croissances de nanofils d'or confinées dans un moule d'alumine nanoporeuse. Cependant, il n'est pas possible de comparer par rapport à la masse d'or, car aucune pesée n'a été réalisée. Pour l'or nanoporeux et les nanoarbres, les surfaces respectives mesurées sont de  $3\text{cm}^2_{\text{or}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  et  $4,5\text{cm}^2_{\text{or}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ . Les nanofils d'or crus dans l'alumine présentent une surface d'or développée de  $9\text{cm}^2_{\text{or}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ . Des expériences préliminaires en biopile enzymatique ont montrés des résultats encourageants, des travaux de doctorat débutent en octobre 2016 sur ce sujet.

### II.3.d : Conclusion :

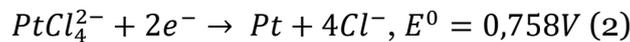
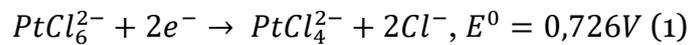
L'utilisation d'un moule d'alumine nanoporeuse pour la nanostructuration de métaux (ici nanofils d'or) permet de développer de grandes surfaces actives en comparaison à un dépôt électrochimique libre. La réalisation de nanofils de cuivre directement sur substrat de silicium a été démontrée. Ces dernières structures sont utilisées comme matériau sacrificiel pour l'élaboration de nanotubes de platine par déplacement galvanique

## II.4 : Réalisation de nanotubes de platine par échange galvanique avec des nanofils de cuivre confiné dans l'alumine :

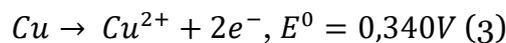
Comme montré dans le chapitre I.4, l'utilisation d'alliages bimétalliques composés de cuivre et de platine permet d'augmenter considérablement l'efficacité du catalyseur [33]. La réalisation de nanotubes d'alliage de platine par déplacement galvanique entre un sel de platine (dans notre cas  $H_2PtCl_6$ ) et des dispersions de nanofils de cuivre a été étudiée pour l'étude de nouvelles structures d'électrodes de pile à combustible sans carbone [34]–[37]. Cependant, l'étude de la réaction de déplacement galvanique en milieu confiné (ici dans l'alumine nanoporeuse) n'a jamais été réalisée avant le présent travail. Ces travaux de doctorat montrent que l'ajout d'acide chlorhydrique est nécessaire afin que la réaction reste confinée.

### II.4.a : Equations d'oxydo-réduction associées au déplacement galvanique :

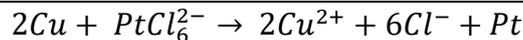
Afin de réaliser des nanotubes de PtCu, les nanofils de cuivre confinés dans l'alumine sont immergés dans une solution contenant de l'acide chloroplatinique. Le potentiel d'oxydo-réduction du platine étant supérieur à celui du cuivre, un échange d'électrons entre une forme oxydée du platine ( $PtCl_6^{2-}$  ou  $PtCl_4^{2-}$ ) et du cuivre sous forme métal a lieu spontanément. Les équations de réduction pour le sel de platine sont les suivantes :



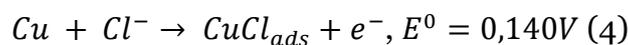
La formation de platine solide à partir de  $PtCl_6^{2-}$  passe ainsi par un intermédiaire de réaction  $PtCl_4^{2-}$ . Les électrons proviennent de l'oxydation du cuivre suivant la réaction :



Ces équations d'oxydo-réduction mènent à la réaction bilan suivante :



Cependant, la présence d'ion chlorure  $Cl^-$  en solution peut mener à la formation du complexe de  $CuCl_{ads}$  adsorbé à la surface du cuivre suivant la réaction d'oxydation suivante [38]:



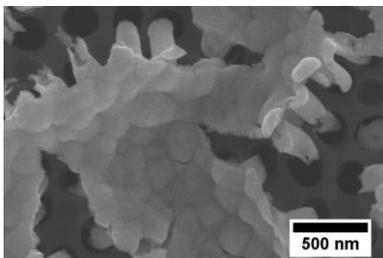
Ces complexes présentent un équilibre avec les ions chlorures pour former des anions  $CuCl_2^-$  (pour  $[Cl^-]$  comprise entre 0,05M et 0,7M) ou  $CuCl_3^{2-}$  (pour  $[Cl^-]$  supérieure à 0,7M).

Pour des déplacements galvaniques en dispersion [39] [40], la formation de nanotubes de platine cuivre est observée pour des concentrations en sel de platine supérieure à 1mmol/L. Pour des grandes concentrations (100mmol/L), la morphologie des nanotubes n'est pas continue mais tortueuse avec une composition de 80% de platine et de 20% de cuivre en atomes [39]. Pour de faibles concentrations de sel de platine (inférieure à 1mmol/L), des nanofils de cuivre avec une coquille de platine sont obtenus. Le cœur en cuivre peut-être par la suite gravé pour obtenir un nanotube [40]. Dans ces travaux de doctorat, les concentrations en sel de platine varient de 250 $\mu$ mol/L à 2,5mmol/L. Le fait d'obtenir des nanotubes est essentiellement expliqué par l'effet Kirkendall [41]. Le platine déposé présente des lacunes dans sa maille cristalline et le cuivre restant diffuse afin de combler ces lacunes.

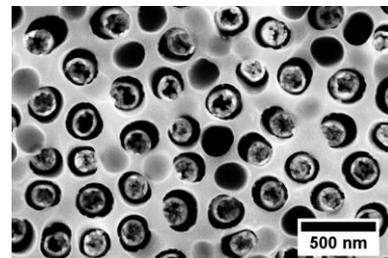
#### II.4.b : Effet de l'ajout d'acide chlorhydrique :

En réalisant des déplacements galvaniques entre des nanofils de cuivre confinés dans l'alumine avec de l'acide chloroplatinique  $H_2PtCl_6$  concentré à 1mmol/L, un déplacement non confiné est observé (Figure 31a). En revanche, en réalisant la réaction dans une solution contenant également de l'acide chlorhydrique concentré à 100mmol/L, l'échange galvanique reste confiné dans le moule d'alumine (Figure 31b) :

a. Morphologie des tubes avec  
[HCl]=10mmol/L



b. Morphologie des tubes avec  
[HCl]=100mmol/L



**Figure 31: images en microscopie électronique à balayage après déplacement galvanique, pour [HCl]=10mmol/L (a) et pour [HCl]=100mmol/L**

Afin de mieux comprendre le rôle de l'acide chlorhydrique, l'avancement de la réaction en temps réel est déterminé en mesurant le potentiel de l'électrode de travail (silicium avec nanofils confinés dans l'alumine), par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. La composition chimique (enrichissement en platine) de cette électrode change pendant le déplacement galvanique, modifiant de ce fait son potentiel. Le suivi du potentiel de l'électrode de travail est montré sur la Figure 32, pour différentes concentrations d'acide chlorhydrique (sans acide, [HCl]=10mmol/L, [HCl]=100mmol/L et [HCl]=1mol/L). L'acide chloroplatinique est ajouté à  $t=50s$  pour obtenir une concentration de 500 $\mu$ mol/L.

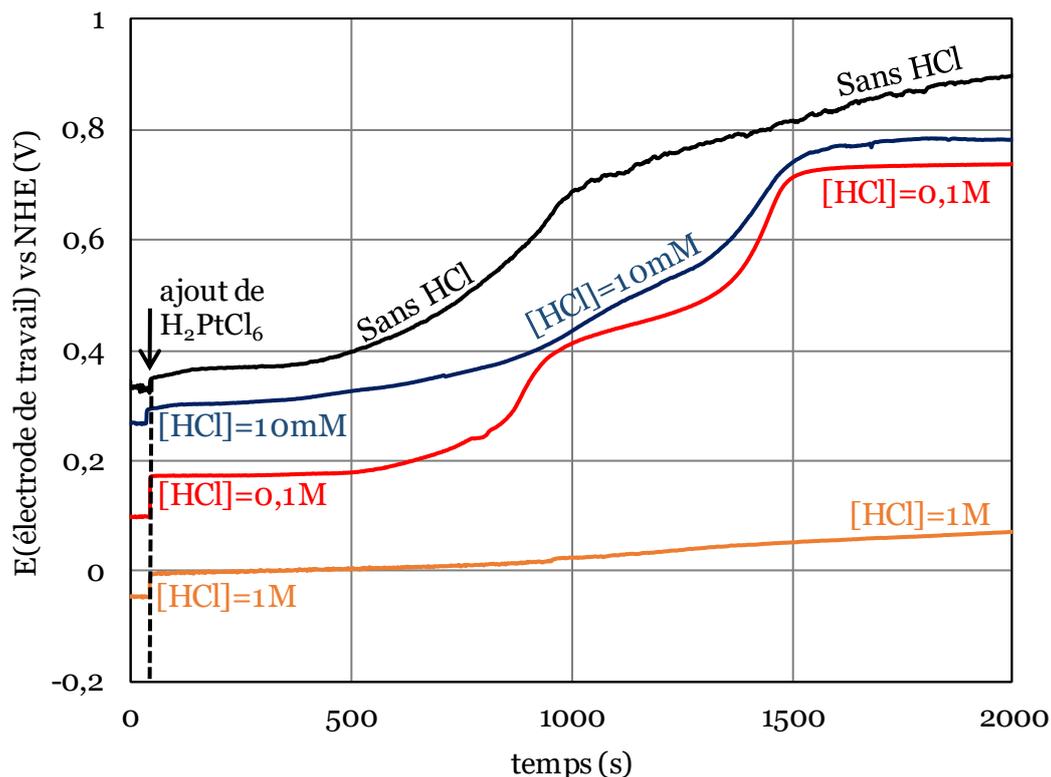


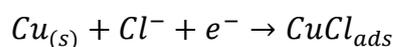
Figure 32 : suivi du potentiel de l'électrode de travail durant le déplacement galvanique, influence de la concentration de [HCl] ( $[H_2PtCl_6]=500\mu\text{mol/L}$ )

Les paliers visibles sur la Figure 32 sont discutés dans la partie II.4.d.

Interprétation des potentiels standards avant l'ajout du sel de platine :

Les potentiels standard relevés avant ajouts du sel de platine offrent une information sur l'état de surface du cuivre :

- Sans ajout de HCl, le potentiel de l'électrode à  $t=0\text{s}$  est de  $0,343\text{V}$ , cohérent à la valeur du potentiel standard  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ .
- Avec ajout de HCl, le couple d'oxydo-réduction à considérer est  $\text{Cu}_{(s)}/\text{CuCl}_{ads}$  dont le potentiel standard est  $0,140\text{V}$  et la réaction associée est [39] :



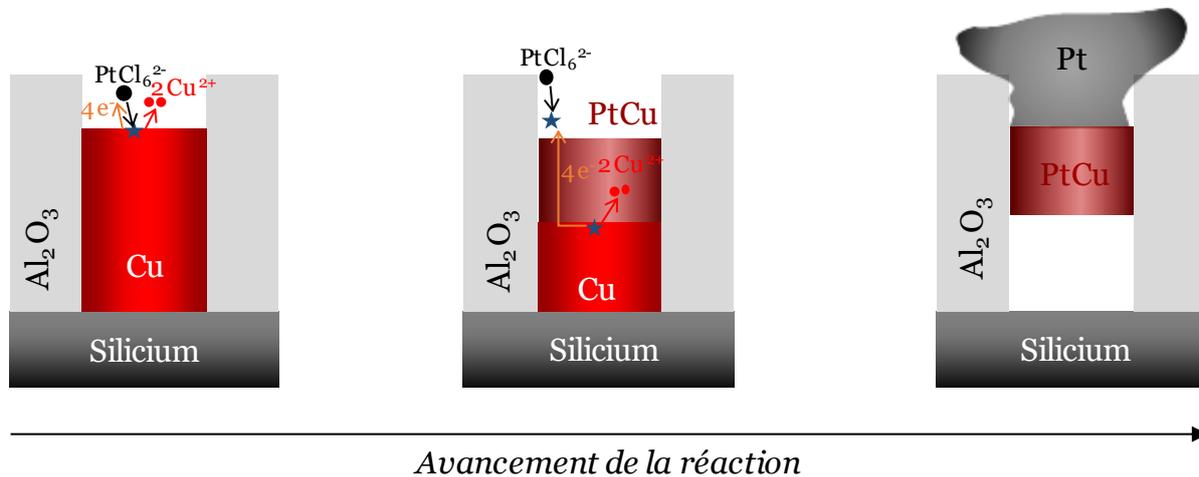
En notant  $\theta_{\text{CuCl}_{ads}}$  le taux de couverture du composé  $\text{CuCl}_{ads}$  à la surface du cuivre, l'activité de ce composé est alors de  $\theta_{\text{CuCl}_{ads}}$ , l'activité du cuivre pur  $\text{Cu}_{(s)}$  est de  $(1 - \theta_{\text{CuCl}_{ads}})$  et celle des anions  $\text{Cl}^-$  est égale à la concentration de HCl. Le potentiel de l'électrode est défini par la relation de Nernst :

$$E(\text{Cu}_{(s)} / \text{CuCl}_{ads}) = 0,140 + \frac{R * T}{F} * \ln \left( \frac{(1 - \theta_{\text{CuCl}_{ads}}) * [\text{Cl}^-]}{\theta_{\text{CuCl}_{ads}}} \right)$$

Le potentiel de l'électrode de travail mesuré avant ajout d'acide chlorhydrique est de  $0,267\text{V}$  pour  $[\text{HCl}]=10\text{mmol/L}$ , de  $0,097\text{V}$  pour  $[\text{HCl}]=100\text{mmol/L}$  et de  $-0,047\text{V}$  pour

$[HCl]=1\text{mol/L}$ . Ainsi, le taux de couverture de  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  est de  $8 \times 10^{-3}\%$  pour  $[HCl]=10\text{mmol/L}$ , de 35% pour  $[HCl]=100\text{mmol/L}$  et de 99,9% pour  $[HCl]=1\text{mol/L}$ . Lorsque la concentration de HCl augmente, le taux de couverture de  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  à la surface de l'électrode augmente.

Le taux de couverture de  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  joue un rôle déterminant sur la réaction de déplacement galvanique. Effectivement, comme montré sur la Figure 31, le déplacement galvanique n'est pas confiné lorsque la concentration en ions chlorures est de  $10\text{mmol/L}$ . Dans ce cas, il n'y a pas de  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  à la surface du cuivre et la surface est conductrice électriquement. Ainsi, lors de la dissolution du cuivre, les électrons peuvent atteindre la surface du nanofil et ainsi réduire le sel de platine qui n'a pas le temps de diffuser à l'intérieur des nanopores. Le déplacement galvanique est alors contrôlé par la diffusion du platine. Le dépôt de platine peut avoir lieu à un endroit différent de la dissolution du cuivre. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure 33, le dépôt de platine peut ainsi se propager au-dessus du moule d'alumine nanoporeuse et mener aux observations faites en microscopie électronique à balayage (Figure 31a).



**Figure 33: mécanisme de la réaction de déplacement galvanique sans ajout de HCl**

En revanche, lorsque la surface de cuivre est en partie recouverte de  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  ( $[HCl]=100\text{mmol/L}$ ), la surface est moins conductrice et il peut y avoir compétition entre l'oxydation du cuivre par les anions  $\text{Cl}^-$  et par les anions de platine. Ainsi, pour que les électrons générés par l'oxydation du cuivre réduisent le sel de platine, il est nécessaire que ce dernier soit en contact direct avec le cuivre et le déplacement galvanique est alors contrôlé par la dissolution du cuivre. Le platine se dépose à l'endroit où est dissout le cuivre et le déplacement galvanique est confiné (Figure 31b). Ce mécanisme est résumé sur la Figure 25.

## II.4 : Réalisation de nanotubes de platine par échange galvanique avec des nanofils de cuivre confiné dans l'alumine :

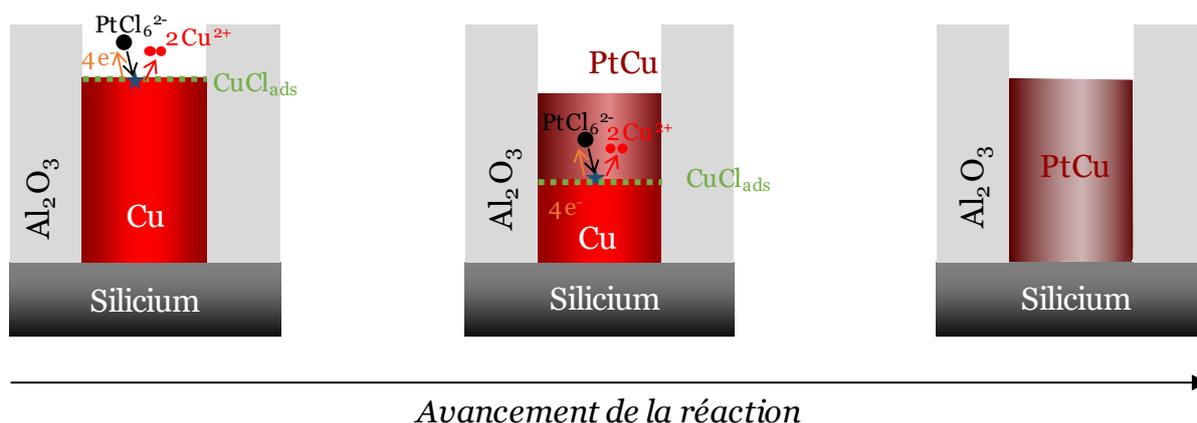


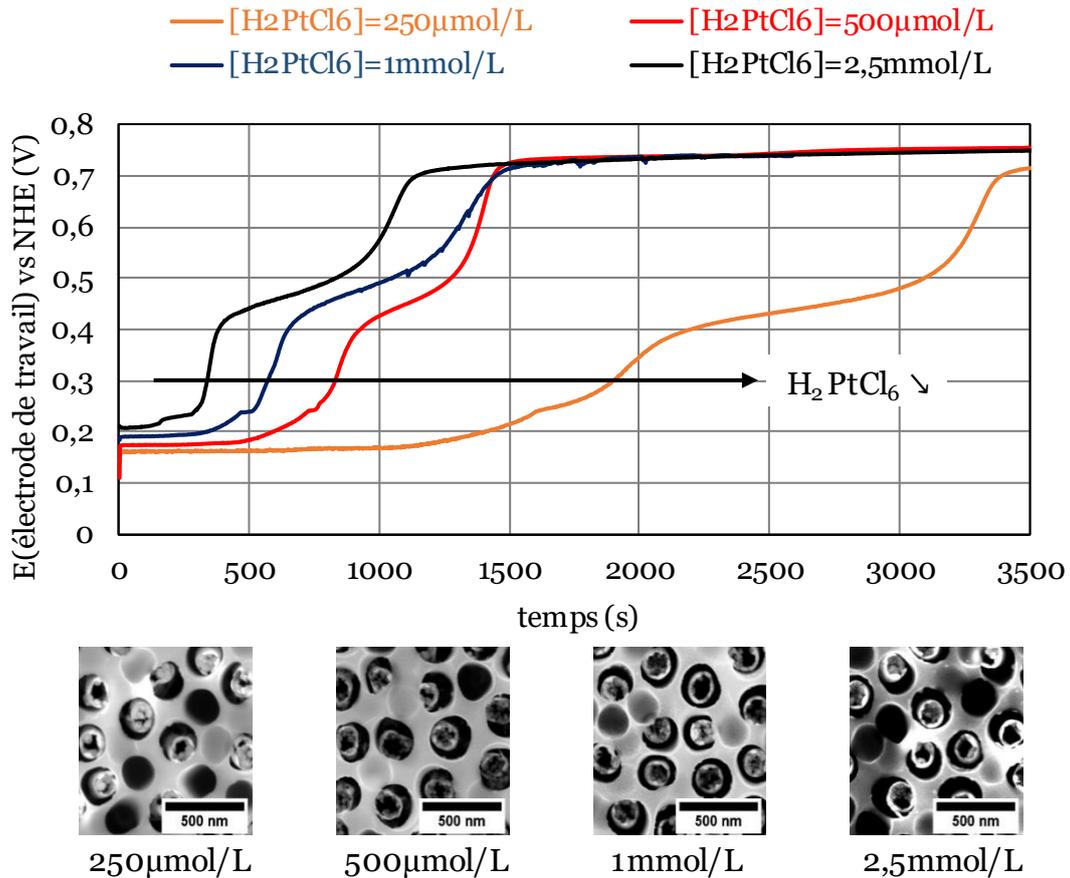
Figure 34 : mécanisme de déplacement galvanique avec ajout de HCl

Lorsque la surface du cuivre est totalement recouverte de  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  ( $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol/L}$ ), la réaction se produit très lentement, comme l'atteste le suivi du potentiel de l'électrode et le moule d'alumine nanoporeuse est dissout par l'acide chlorhydrique avant la fin de la réaction.

Cette première analyse nous a montré que la concentration d'ion chlorure joue un rôle décisif afin de garder un déplacement galvanique confiné dans les pores de l'alumine. La prochaine partie s'attache à montrer l'influence de la concentration de sel de platine ajoutée pour la réalisation du déplacement galvanique.

### II.4.c : Effet de la concentration en $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ :

Cette partie montre l'effet de la concentration en sel de platine sur la morphologie ainsi que sur la cinétique du déplacement galvanique. Toutes les mesures sont réalisées avec une concentration d'acide chlorhydrique de  $0,1 \text{ mol/L}$ . Le suivi du potentiel de l'électrode de travail (Figure 35) pendant le déplacement galvanique nous informe que la cinétique est plus rapide lorsque l'électrolyte est plus concentré en sel de platine. Ceci provient uniquement du temps de diffusion dans les pores des anions platiniques plus grand lorsque la concentration de sel de platine diminue menant à une dissolution du cuivre plus rapide. Le palier intermédiaire est observé pour toutes les concentrations. De plus, les morphologies des nanotubes sont les mêmes quelle que soit la concentration utilisée.



**Figure 35 : Effet de  $[H_2PtCl_6]$  sur la cinétique de déplacement galvanique et sur la morphologie des nanotubes obtenus après déplacement galvanique**

Pour la suite de ces travaux de doctorat, les réactions de déplacement galvanique sont réalisées dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée à 0,1mol/L en ajoutant un sel de  $H_2PtCl_6$  pour obtenir une concentration de 1mmol/L.

#### **II.4.d : Caractérisation des nanotubes obtenus et stade intermédiaire de croissance :**

Dans cette partie, un mécanisme de réaction est proposé pour expliquer les différents régimes du suivi du potentiel de l'électrode de travail durant le déplacement galvanique. Un nanotube unique est également caractérisé en microscopie électronique à balayage à transmission.

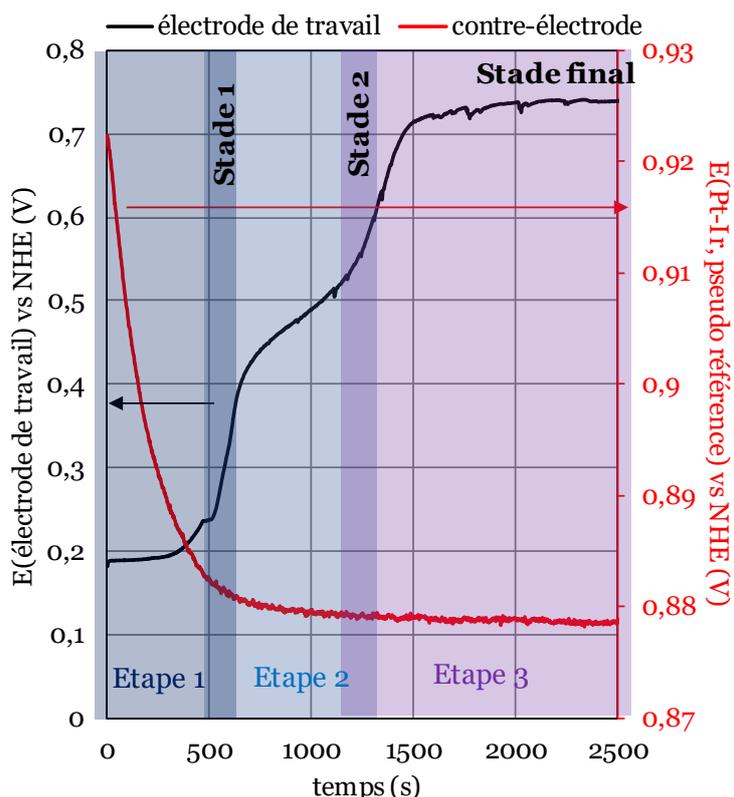
##### Caractérisation des étapes de déplacement galvanique :

Dans cette partie, un stade intermédiaire de réaction et le stade final sont caractérisés pour un déplacement galvanique réalisé avec une concentration en sel de platine de 1mmol/L et en acide chlorhydrique de 0,1mol/L. Les suivis des potentiels d'une électrode pseudo référence en platine-iridium et de l'électrode de travail sont montrés sur la Figure 36a. Le potentiel d'une pseudo référence (en platine-iridium) dépend uniquement des concentrations des espèces  $Cl^-$ ,  $PtCl_6^{2-}$  et  $PtCl_4^{2-}$ . Après 750 secondes

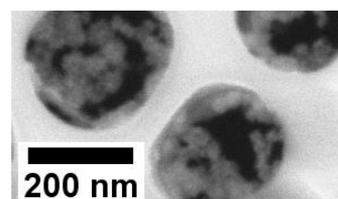
## II.4 : Réalisation de nanotubes de platine par échange galvanique avec des nanofils de cuivre confiné dans l'alumine :

(étape 1), ce potentiel est stable signifiant que les concentrations anioniques associées au sel de platine ne varient plus. La fin de cette première étape de réaction est également marquée par un saut du potentiel de l'électrode de travail. Ceci signifie que la réaction d'oxydo-réduction entre le sel de platine et le cuivre est finie après l'étape 1. La morphologie après cette première étape est montrée sur la Figure 36b (stade 1). Uniquement une « mousse » de métal est observée et non des nanotubes.

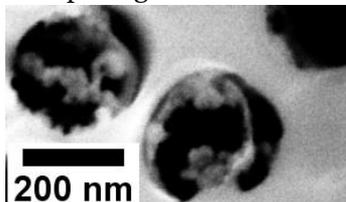
- a. Suivi du potentiel de l'électrode de travail et de la contre-électrode durant le déplacement galvanique



- b. Morphologie du stade 1



- c. Morphologie du stade 2



- d. Morphologie du stade final

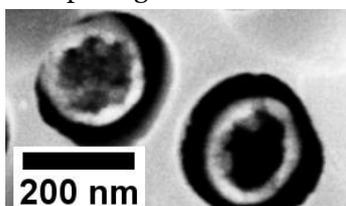


Figure 36 : mise en évidence des étapes de réaction sur le suivi du potentiel de l'électrode de travail et de la contre-électrode (a). Morphologie du stade 1 (b), du stade 2 (c) et du stade final (d).

A la suite de cela, une seconde étape de réaction est observée durant laquelle le potentiel de l'électrode de travail augmente lentement. La morphologie de l'échantillon à la fin de cette étape est montrée sur la Figure 36b (stade 2). Nous observons ici une réorganisation structurale importante par rapport au stade 1, la morphologie de la « mousse » a évolué pour former des tubes. Ceci peut être attribué à l'effet Kirkendall et le potentiel de l'électrode de travail augmente.

Finalement, après l'étape 2 le potentiel augmente rapidement et se stabilise, l'échantillon est alors dans son état final. Cette dernière augmentation de potentiel peut être attribuée à la migration du platine à la surface des nanotubes, augmentant de ce fait le potentiel d'électrode ou bien au renouvellement de l'électrolyte au contact des parois des nanotubes

Ce schéma réactionnel en trois étapes de l'échange galvanique ainsi proposé est montré sur la Figure 37:

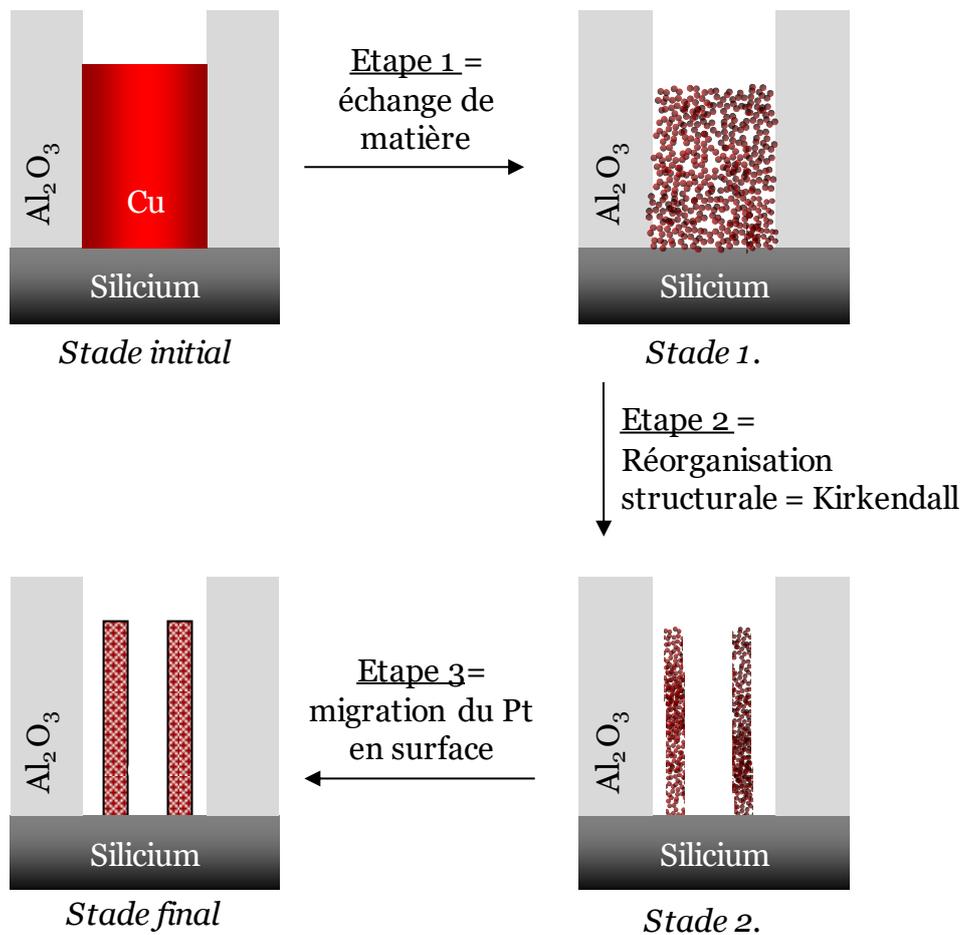
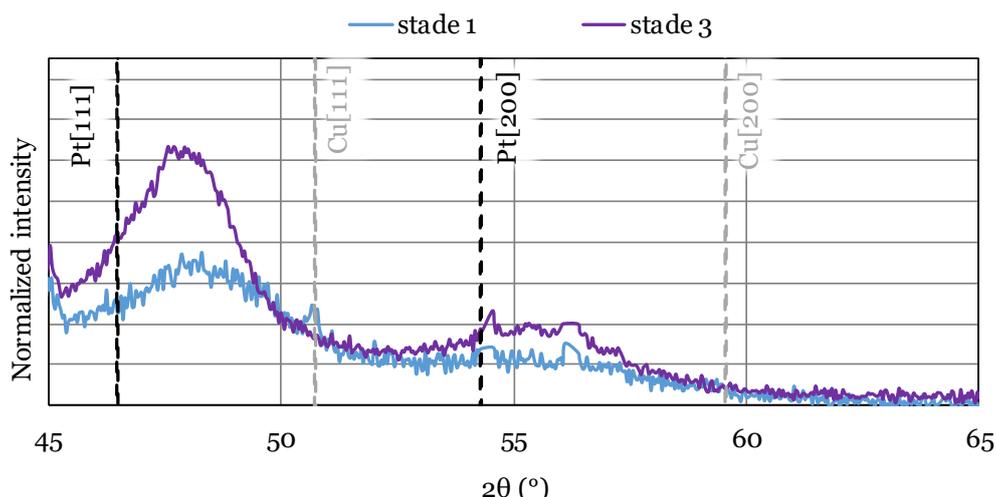


Figure 37 : schéma réactionnel proposé du déplacement galvanique

Afin de vérifier ce schéma réactionnel, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur l'échantillon obtenu après la première étape (stade 1) et sur celui obtenu après que le déplacement galvanique soit fini. Les diffractogrammes sont montrés sur la Figure 38 :



**Figure 38 : diffraction des rayons X après la première étape et à la fin de la réaction de déplacement galvanique**

Nous observons que les pics de diffractions obtenus se situent entre les pics de diffraction du cuivre et du platine, cristallisant tous les deux dans une phase cubique à faces centrées. Au stade 1, il reste encore du cuivre sous forme pur en très faible quantité (pic de très faible intensité correspondant au Cu[111]).

Nous obtenons un alliage de la forme  $Pt_xCu_{1-x}$  dans l'état final. En supposant que l'alliage obtenu cristallise également dans une phase cubique, la loi de Végard permet de réaliser une approximation de la composition de l'alliage. Cette loi stipule que le paramètre de maille de l'alliage  $a(Pt_xCu_{1-x})$  est relié au paramètre de maille du cuivre  $a(Cu)$  et du platine  $a(Pt)$  par la relation :

$$a(Pt_xCu_{1-x}) = x * a(Pt) + (1 - x) * a(Cu)$$

En utilisant la relation de Bragg (reliant la distance inter-réticulaire considérée et l'angle de diffraction  $\theta$ ), nous déterminons ici un paramètre de maille de 0,38nm, menant à une composition de  $Pt_2Cu$ . Il est cependant impossible d'avoir une estimation du paramètre de maille plus précise dû à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction importante. De plus, les pics de diffraction présentent une largeur à mi-hauteur qui diminue en fonction du temps de réaction, signifiant que la taille des cristallites augmente au cours de la réaction, confirmant le schéma réactionnel proposé jusqu'au stade 2. La migration du platine en surface attribuée au dernier stade n'a cependant pas été prouvée.

#### Caractérisation en microscopie électronique à balayage en transmission d'un nanotube unique :

Les nanotubes sont séparés du moule d'alumine nanoporeuse puis dispersés dans de l'éthanol. La dispersion est ensuite déposée sur une grille de Nickel/Carbone (utilisée en microscopie électronique à transmission). Après séchage les nanotubes restent sur la grille de carbone. La grille est ainsi observée en microscopie électronique à balayage à transmission, un détecteur étant placé en dessous de la grille. Une analyse

complémentaire de composition chimique par EDX a été menée en réalisant une cartographie sur un tube entier. Cette analyse est montrée sur la Figure 39 :

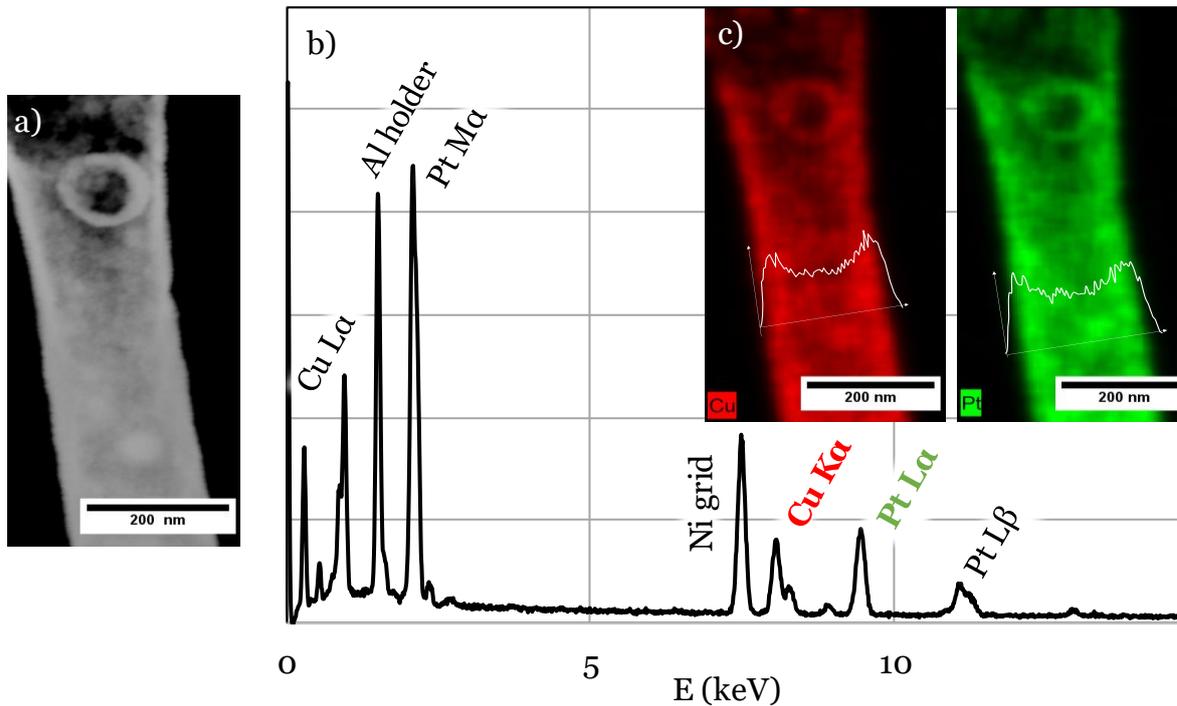


Figure 39 : analyse en microscopie électronique à balayage d'un nanotube unique : (a) : imagerie en transmission. (b) : spectre EDX intégré sur toute la surface du nanotube. (c) cartographie de la répartition du cuivre (rouge) et du platine (vert) avec les profils intégrés.

La Figure 39a montre que les parois du nanotube caractérisé sont poreuses. Le spectre d'émission de rayons X intégré sur toute la surface du nanotube est tracé sur la Figure 39b. Le profil radial d'émission de rayons X, intégré sur la longueur du fil, et donnant la répartition en Cu et Pt est donné en Figure 39c. Ces profils radiaux confirment que la structure obtenue est un tube. Cependant, la résolution spatiale de la mesure EDX ne permet pas de conclure sur la migration du platine sur les bords du nanotube.

Nous déterminons par la méthode de quantification Cliff-Lorimer, utilisant les raies d'émission  $K\alpha$  du cuivre  $L\alpha$  du platine, une composition chimique de  $Pt_{58\pm 2}Cu_{42\pm 2}$ . Cette composition chimique se rapproche de celle déterminée par diffraction des rayons X, l'écart pouvant être lié à la largeur à mi-hauteur importante pour le pic de diffraction considéré. Finalement, les cartographies des éléments chimiques prouvent que la composition en cuivre et en platine est homogène sur toute la surface du tube.

#### II.4.e : Conclusion :

Nous avons démontré dans cette dernière partie la possibilité de réaliser des nanotubes de platine par déplacement galvanique avec des nanofils de cuivre dans un milieu confiné ne permettant qu'un échange se produisant dans la longueur des fils et non sur toute la surface des parois. L'influence de l'incorporation d'ions chlorure  $Cl^-$  a été explorée afin de contrôler au mieux la cinétique d'échange galvanique afin d'éviter tout

#### II.4 : Réalisation de nanotubes de platine par échange galvanique avec des nanofils de cuivre confiné dans l'alumine :

---

phénomène de débordement du platine dû à une cinétique de dissolution du cuivre trop importante. La phase cristalline obtenue se rapproche de  $\text{CuPt}_2$  cristallisant dans un système cubique à faces centrées avec une faible taille de cristallites. De plus, les suivis des potentiels des électrodes durant le déplacement galvanique a permis de proposer un mécanisme de réaction, en s'appuyant sur les observations des stades intermédiaires.

## II.5 : Conclusion sur l'élaboration des nanostructures de métaux :

Ce chapitre a été dédié à la réalisation de nanostructures métalliques (nanotubes de platine, or structuré) en utilisant un moule d'alumine nanoporeuse. Une connaissance exacte des procédés d'élaboration d'alumine est nécessaire afin de contrôler les paramètres géométriques des nanostructures métalliques. L'alumine est réalisée par anodisation de films minces d'aluminium déposés sur silicium ou en utilisant des feuilles d'aluminium. La relation liant la distance interpore et la tension a été calibrée ainsi que la cinétique d'élargissement des nanopores. Les deux principales tensions d'anodisation utilisées pour la croissance confinée de nanostructures sont 40V et 170V (périodes respectives de 93nm et 382nm). Nous avons montré la réalisation de nanotubes de platine en déposant en incidence non normale des vapeurs de métal sur les parois des nanopores. Afin de maximiser la surface développée de catalyseur, nous avons montré que la porosité du moule d'alumine nanoporeuse doit-être maximale. Nous avons réalisé deux types d'électrodes présentant des surfaces actives similaires avec des diamètres de tubes différents. La croissance de nanofils métalliques par dépôt galvanique pulsé (or et cuivre) sur substrat de silicium a été démontrée. En comparant les surfaces actives d'or avec des dépôts libres, nous observons un facteur de rugosité plus important pour les dépôts confinés dans l'alumine, dû à un meilleur contrôle de la structure. Finalement, nous avons réalisé des déplacements galvaniques entre l'acide chloroplatinique et des nanofils de cuivre confinés dans l'alumine. En contrôlant la cinétique de dissolution du cuivre en ajoutant de l'acide chlorhydrique, la réaction reste confinée menant à la formation des nanotubes d'alliage.

Ces nanostructures de platine sont intégrées en assemblage membrane électrode afin d'étudier leur intérêt comme nouvelle architecture de cathode. Les résultats sont analysés dans le chapitre 4. Le chapitre suivant porte sur la description d'un protocole de test sur des électrodes standard de Pt/C. Il s'attache également à déterminer l'origine des pertes des performances en utilisant un modèle de transport de protons au sein de la cathode. Trois électrodes sont ainsi caractérisées avec différents chargements en platine.

## II.6: Bibliographie:

- [1] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, pp. 411–419, 1953.
- [2] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 6023–6026, 1998.
- [3] M. H. Lee, N. Lim, D. J. Ruebusch, A. Jamshidi, R. Kapadia, R. Lee, T. J. Seok, K. Takei, K. Y. Cho, Z. Fan, H. Jang, M. Wu, G. Cho, and A. Javey, "Roll-to-Roll Anodization and Etching of Aluminum Foils for High-Throughput Surface Nanotexturing," *nano-letters*, vol. 11, pp. 3425–3430, 2011.
- [4] T. Gorisse, "Auto-assemblage générique de nanofils de silicium dans une matrice d'alumine nanoporeuse assisté par nanoimpression," 2014.
- [5] G. E. Thompson and G. C. Wood, "Porous anodic film on aluminium," *Nature*, vol. 290, pp. 230–232, 1981.
- [6] G. E. Thompson, "Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications," *Thin Solid Films*, vol. 297, pp. 192–201, 1997.
- [7] T. P. HOAR and N. F. MOTT, "A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 9, pp. 97–99, 1959.
- [8] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gosele, "Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 677–680, 2002.
- [9] G. Patermarakis, "The origin of nucleation and development of porous nanostructure of anodic alumina films," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 635, pp. 39–50, 2009.
- [10] H. S. Seo, Y. G. Jung, S. W. Jee, J. M. Yang, and J. H. Lee, "Compositionally bilayered feature of interfacial voids in a porous anodic alumina template directly formed on Si," *Scr. Mater.*, vol. 57, pp. 968–971, 2007.
- [11] A. F. Feil, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, and S. R. Teixeira, "Nanoporous aluminum oxide thin films on Si substrate: Structural changes as a function of interfacial stress," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 7621–7627, 2011.
- [12] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 1173–1175, 1998.
- [13] H. Masuda and M. Satoh, "Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 126–129, 1996.
- [14] L. Zaraska, G. D. Sulka, J. Szeremeta, and M. Jaskula, "Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum," *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 4377–4386, 2010.
- [15] N. Q. Zhao, X. X. Jiang, C. S. Shi, J. J. Li, Z. G. Zhao, and X. W. Du, "Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 3878–3882, 2007.
- [16] A. Bai, C. C. Hu, Y. F. Yang, and C. C. Lin, "Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 2258–2264, 2008.
- [17] H. Han, S.-J. Park, J. S. Jang, H. Ryu, K. J. Kim, S. Baik, and W. Lee, "In Situ Determination of the Pore Opening Point during Wet- Chemical Etching of the Barrier Layer of Porous Anodic Aluminum Oxide: Nonuniform Impurity Distribution in Anodic Oxide," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 3441–3448, 2013.
- [18] F. Le Coz, L. Arurault, and L. Datas, "Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates," *Mater. Charact.*, vol. 61, pp. 283–288, 2010.
- [19] K. Nielsch, F. Muller, A. P. Li, and U. Gosele, "Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition," *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 582–586, 2000.

- [20] T. Xu, R. Piner, and R. Ruoff, "An Improved Method To Strip Aluminum from Porous Anodic Alumina Films," *Langmuir*, vol. 19, pp. 1443–1445, 2003.
- [21] W. LEE, R. JI, U. GOESELE, and K. NIELSCH, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization," *Nat. Mater.*, vol. 5, pp. 741–747, 2006.
- [22] M. D. Dickey, E. A. Weiss, E. J. Smythe, R. C. Chiechi, F. Capasso, and G. M. Whitesides, "Fabrication of arrays of metal and metal oxide nanotubes by shadow evaporation," *ACS Nano*, vol. 2, pp. 800–808, 2008.
- [23] A. Rabis, P. Rodriguez, and T. J. Schmidt, "Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges," *ACS Catal.*, vol. 2, pp. 864–890, 2012.
- [24] V. Climent and J. M. Feliu, "Thirty years of platinum single crystal electrochemistry," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, pp. 1297–1315, 2011.
- [25] J. Descarpentries, D. Buttard, L. Dupré, and T. Gorisse, "Highly conformal deposition of copper nanocylinders uniformly electrodeposited in nanoporous alumina template for ordered catalytic applications," *Micro Nano Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 1241–1245, 2012.
- [26] N. J. Gerein and J. A. Haber, "Effect of ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 17372–17385, 2005.
- [27] Z. Yao, Y. Lu, and S. Kandlikar, "Direct growth of copper nanowires on a substrate for boiling applications," *Micro Nano Lett.*, vol. 6, pp. 563–566, 2011.
- [28] J. Xu, L. Chen, A. Mathewson, and K. Razeeb, "Ultra-long metal nanowire arrays on solid substrate with strong bonding," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, p. 525, 2011.
- [29] H. Cao, L. Wang, Y. Qiu, and L. Zhang, "Synthesis and I–V properties of aligned copper nanowires," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1736–1739, 2006.
- [30] C. Sousa, D. Leitao, J. Ventura, P. Tavares, and J. Araújo, "A versatile synthesis method of dendrites-free segmented nanowires with a precise size control," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, p. 168, 2012.
- [31] A. Zebda, C. Gondran, A. Le Goff, M. Holzinger, P. Cinquin, and S. Cosnier, "Mediatorless high-power glucose biofuel cells based on compressed carbon nanotube-enzyme electrodes," *Nat. Commun.*, vol. 2, p. 370, 2011.
- [32] S. Cherevko and C. H. Chung, "Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric glucose detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 142, pp. 216–223, 2009.
- [33] P. Mani, R. Srivastava, and P. Strasser, "Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 2770–2778, 2008.
- [34] L. Su, S. Shrestha, Z. Zhang, W. Mustain, and Y. Lei, "Platinum–copper nanotube electrocatalyst with enhanced activity and durability for oxygen reduction reactions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 12293–12301, 2013.
- [35] H. H. Li, C. H. Cui, S. Zhao, H. Bin Yao, M. R. Gao, F. J. Fan, and S. H. Yu, "Mixed-ptpd-shell ptpdcu nanoparticle nanotubes templated from copper nanowires as efficient and highly durable electrocatalysts," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, pp. 1182–1187, 2012.
- [36] X. Lu, M. McKiernan, Z. Peng, E. P. Lee, H. Yang, and Y. Xia, "Noble-Metal Nanotubes Prepared via a Galvanic Replacement Reaction Between Cu Nanowires and Aqueous H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, or Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 2, pp. 413–420, 2010.
- [37] S. M. Alia, K. Jensen, C. Contreras, F. Garzon, B. Pivovar, and Y. Yan, "Platinum coated copper nanowires and platinum nanotubes as oxygen reduction electrocatalysts," *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 358–362, 2013.
- [38] F. K. Crundwell, "The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 31, no. 15, pp. 2701–2714, 1992.
- [39] D. Y. Park, H. S. Jung, Y. Rheem, C. M. Hangarter, Y. I. Lee, J. M. Ko, Y. H. Choa, and N. V. Myung, "Morphology controlled 1D Pt nanostructures synthesized by galvanic displacement of Cu nanowires in chloroplatinic acid," *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 4212–4216, 2010.
- [40] C. Du, M. Chen, W. Wang, Q. Tan, K. Xiong, and G. Yin, "Platinum-based intermetallic nanotubes

- 
- with a core-shell structure as highly active and durable catalysts for fuel cell applications,” *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 630–635, 2013.
- [41] M. Mohl, D. Dobo, A. Kukovecz, Z. Konya, K. Kordas, J. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, “Formation of CuPd and CuPt bimetallic nanotubes by galvanic replacement reaction,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 9403–9409, 2011.

# Chapitre 3 :

## Quantification du fonctionnement d'AMEs Pt/C standards

---

*Nous proposons dans ce chapitre un protocole expérimental afin de caractériser des assemblages membrane/électrodes (AME) constitués d'électrodes standards de Pt/C. Une méthode de traitement des données utilisant un modèle thermique et électrique pour quantifier les pertes de transport des protons au sein de la couche active est proposé pour un AME standard. L'influence du chargement en platine des électrodes est étudiée et les paramètres intrinsèques du catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène sont déterminés. Les pertes de transport d'oxygène et de protons sont également quantifiées sous air. L'analyse de ces tests sera comparée avec la littérature nous permettant de valider ce protocole de test et de l'appliquer dans le dernier chapitre de ce travail de doctorat à la caractérisation d'AMEs composés de nanotubes de platine.*

---

### Sommaire :

III.1 : Protocole expérimental pour le test d'électrodes de Pt/C _____	94
III.1.a : Assemblages membrane/électrode Pt/C _____	94
III.1.b : Assemblage des monocellules _____	96
III.1.c : Conditions opératoires et banc de mesure _____	97
III.1.d : Mesures électrochimiques _____	99
III.2. Quantification du fonctionnement d'un AME Solvicore®, influence de l'humidité relative et de la température de fonctionnement _____	101
III.2.a : Origine des pertes au sein d'une PEMFC : _____	101
III.2.b. Détermination de la surface active de catalyseur et de la résistance interne de la couche catalytique sous H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> _____	102
III.2.c. Détermination des pertes d'activation de l'ORR : développement d'un modèle électrique et thermique pour la détermination de la résistance effective _____	108

III.2.d : Interprétation des courbes de polarisation obtenue sous H <sub>2</sub> /Air : Détermination des pertes de transport des protons et de gaz : _____	127
III.2.e : Simulations d'AME fictifs et conclusion sur les résultats obtenus sur un AME standard : _____	135
III.3 : Comparaison pour différents chargements de catalyseur à 80°C et 100%HR	138
III.3.a : Evolution des surfaces actives et des résistances sous H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> en fonction du chargement _____	138
III.3.b : Détermination intrinsèque de l'ORR pour chaque électrode à 100%HR et 80°C sous H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> : _____	141
III.3.c : Détermination des pertes de transport sous H <sub>2</sub> /Air à 80°C et 100%HR, utilisation du catalyseur en fonction du chargement _____	143
III.3.d : Conclusion sur le fonctionnement d'électrodes présentant différents chargements _____	145
III.4. : Test de vieillissement accéléré du catalyseur sur l'électrode de 230µg <sub>Pt</sub> /cm <sup>2</sup> : _____	146
III.4.a : Mécanismes de vieillissement d'un AME, choix du protocole de vieillissement accéléré : _____	146
III.2.b : Evolution de la surface active et de la résistance interne de la couche active au cours du test accéléré de vieillissement _____	148
III.2.c : Evolution des performances sous gaz actifs au cours du test de vieillissement accéléré : _____	149
III.2.d : conclusions sur le vieillissement accéléré : _____	151
III.5 : Conclusion du chapitre III : _____	152
III.6: Bibliographie _____	154

## III.1 : Protocole expérimental pour le test d'électrodes de Pt/C

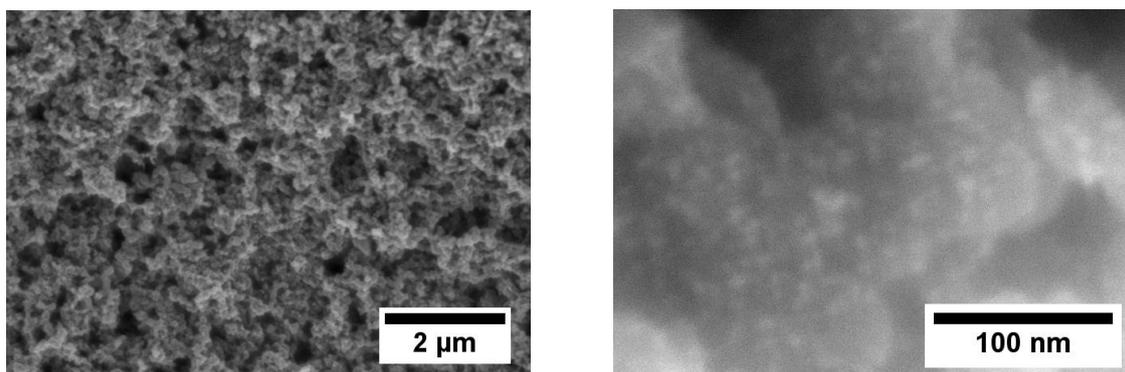
### III.1.a : Assemblages membrane/électrode Pt/C

Au cours de cette thèse, plusieurs séries d'électrodes standards de Pt/C ont été testées, les schémas de leurs structures sont montrés dans le chapitre I.2. Toutes les électrodes ont une surface géométrique de  $7\text{cm}^2$  (cercle de 3 cm de diamètre). Deux électrodes de la ligne pilote (LP) du CEA-LITEN/DEHT sont étudiées présentant des chargements en catalyseur différents ( $20\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  et  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ ). Ces électrodes sont réalisées par dépôt (pulvérisation ou enduction) et séchage d'une encre sur une couche de diffusion de gaz de carbone microporeux GDL 24 BC (épaisseur de  $235\mu\text{m}$ , couche microporeuse de carbone sur une face, ajout de Téflon (5%wt) pour l'hydrophobicité). L'encre déposée contient du ionomère de Nafion®, des nanoparticules de carbone Vulcan® XC72 (diamètre d'environ 40nm) et des nanoparticules de platine Tanaka® (diamètre nominal de 3nm). Les couches actives finalement obtenues présentent un rapport de masse de platine sur masse de carbone de 50%, noté Pt/C 50%wt. Pour des plus faibles rapports, la grande quantité de carbone utilisée augmente l'épaisseur de la couche active augmentant de ce fait les pertes de transport des réactifs, donc diminuant les performances. Pour des plus grands rapports, il est difficile d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules de catalyseur sur le support de carbone. Le rapport de la masse de ionomère sur la masse de carbone dans une encre standard réalisée au LCPEM est de 0,67. Chaque électrode de la ligne pilote est assemblée à  $150^\circ\text{C}$  sous une pression de 3,6MPa durant 10 min avec une membrane de Nafion® HP de  $22\mu\text{m}$  d'épaisseur et une anode avec un chargement de référence de  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ . Finalement, afin d'assurer une bonne diffusion des gaz au sein de la couche active, la couche active est poreuse. Les porosités mesurées en microscopie électronique à balayage mesurées au CEA/DEHT par Laure Guetaz sont de l'ordre de 60%.

La Figure 1a montre une image obtenue en microscopie électronique à balayage à faible grandissement d'une électrode Pt/C. Nous observons les nanoparticules de carbone support agglomérées par le ionomère en gris. Les nanoparticules de platine ne sont pas visibles sur cette image en raison de leurs faibles dimensions. La Figure 1b montre une image haute résolution (limite du microscope utilisé) de l'électrode. Les nanoparticules de catalyseur apparaissent brillantes à cause de la forte densité électronique du platine et sont supportées par les nanoparticules de carbone.

a. Image d'une électrode de Pt/C

b. Vue rapprochée d'une électrode de Pt/C


**Figure 1 : images SEM d'une électrode standard de Pt/C (a) vue globale (b) vue haute résolution**

Un assemblage membrane/électrode standard de référence de la firme Solvicore® a été également testé, dont les performances sont à l'état de l'art commercial mondial. Les couches actives de l'anode et de la cathode sont déposées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons. Le chargement de la cathode n'est pas fourni par le fabricant. Pour des cathodes usuellement commercialisées, il est de  $400\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  à  $450\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ , cette valeur correspond bien à la surface spécifique mesurée dans la partie IV.2 de ce chapitre. Lors de l'assemblage en monocellule, deux couches microporeuses de carbone GDL 24BC sont placés de part et d'autre de l'assemblage membrane/couches actives.

L'épaisseur de chaque couche active est évaluée par la relation :

$$e_{CL} = \frac{V_{\text{carbone}} + V_{\text{Nafion}}}{1 - \text{porosité}}$$

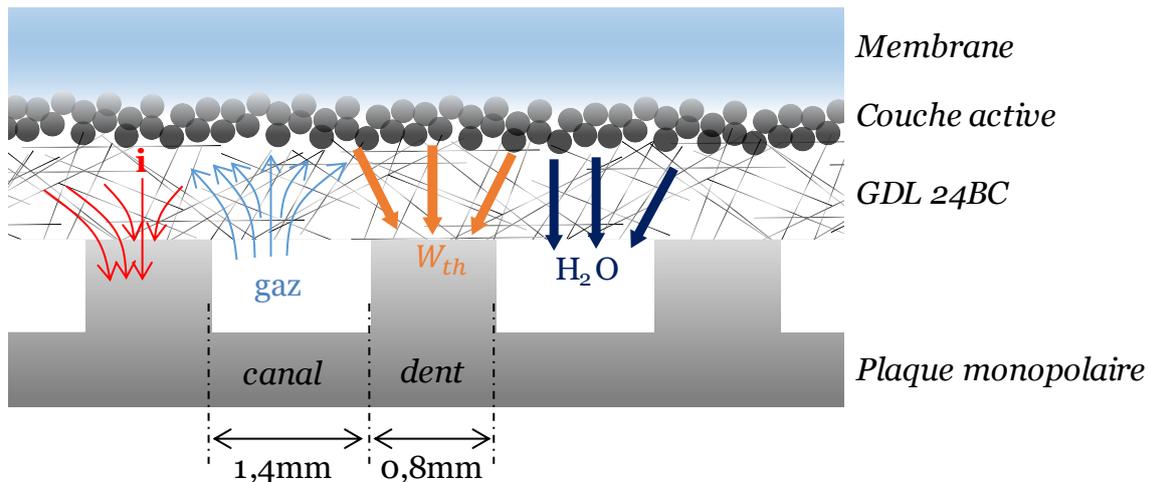
Avec  $V_{\text{carbone}}$  le volume occupé par le carbone (de densité 2),  $V_{\text{Nafion}}$  le volume occupé par le Nafion (densité similaire au carbone) et la porosité de l'électrode. Nous négligeons ici le volume occupé par le platine, dû à sa forte densité. Le tableau 1 résume les estimations faites des épaisseurs de chaque électrode testée. Pour les profils de courant dans l'épaisseur pour l'AME Solvicore présentée dans la partie III.2.c de ce chapitre, l'épaisseur de l'électrode prise en compte est de  $10\mu\text{m}$ . Il convient cependant de noter que l'électrode chargée à  $20\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  peut se répartir de manière non homogène au sein de la GDL et que le dépôt ne soit pas dense.

Chargement	LP $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$	LP $230\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Solvicore $450\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Epaisseur	0,4 $\mu\text{m}$	4,8 $\mu\text{m}$	9,4 $\mu\text{m}$

**Tableau 1 : Estimation des épaisseurs des couches actives des électrodes Pt/C testées en prenant une porosité d'électrode de 60%**

### III.1.b : Assemblage des monocellules

L'assemblage membrane/électrodes est placé dans une monocellule de test. Afin de collecter le courant et la chaleur produite en face arrière des GDL, de distribuer les gaz et d'évacuer l'eau, des plaques monopolaires en graphite présentant des canaux de distribution de gaz sont disposés de part et d'autre des GDL. Les gaz circulent dans les canaux et l'eau produite y est évacuée. Le courant et la chaleur sont collectés par les « dents » (espace entre les canaux). La géométrie dents/canaux utilisée est représentée en coupe sur la Figure 2 :



**Figure 2 : Représentation schématique en coupe de la géométrie des canaux et des « dents » d'une plaque monopolaire assurant la distribution des gaz, la collection du courant et l'évacuation de l'eau et de la chaleur produites**

Un capteur de température thermorésistif et les connectiques pour les mesures de tension et de courant quatre pointes sont placées dans les plaques monopolaires. Un collecteur de courant plaqué or est placé en face arrière de chaque plaque monopolaire pour les mesures à fortes densité de courant ( $>150\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

La Figure 3 schématise l'assemblage d'un AME en monocellule utilisé au cours de ce travail de thèse et montre une photographie des différents composants. Afin d'assurer une bonne étanchéité aux gaz, des joints-cales en Téflon de  $200\mu\text{m}$  d'épaisseur sont disposés entre les plaques monopolaires et l'AME ne laissant exposer aux gaz que la zone active à caractériser délimitée par les contours de la GDL. Ces joints-cales imposent à la GDL une compression de l'ordre de 15%, correspondant à une contrainte d'environ 1MPa. Afin de serrer la monocellule, les plaques monopolaires sont placées entre deux plaques de serrage en acier inoxydable, assemblées par douze tirants serrés chacun à 8N.m. Des résistances thermoélectriques placées sur ces supports permettent de chauffer la monocellule et de réaliser des mesures à différentes températures. Les gaz sont injectés via des visées dans les plaques de serrage, traversant ensuite tous les composants de la monocellule dans leur épaisseur. Des plaques d'isolation électrique sont également placées entre les supports en acier inoxydable et les collecteurs de courant en or pour éviter toute fuite de courant.

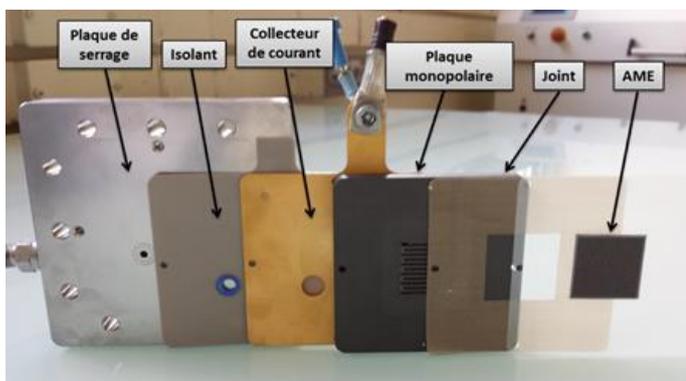
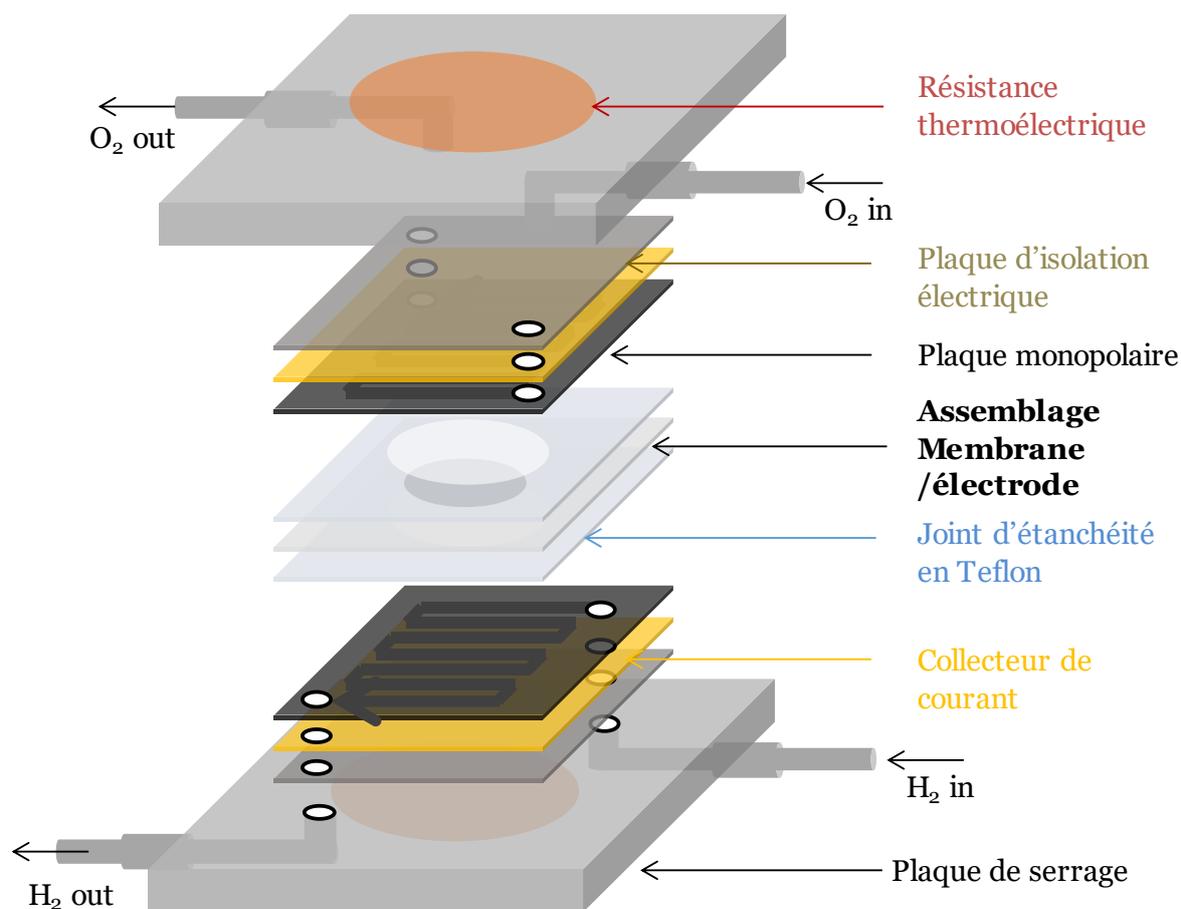


Figure 3 : schéma de l'assemblage d'une monocellule de test d'AME et photographie des différents composant et d'une monocellule complètement montée

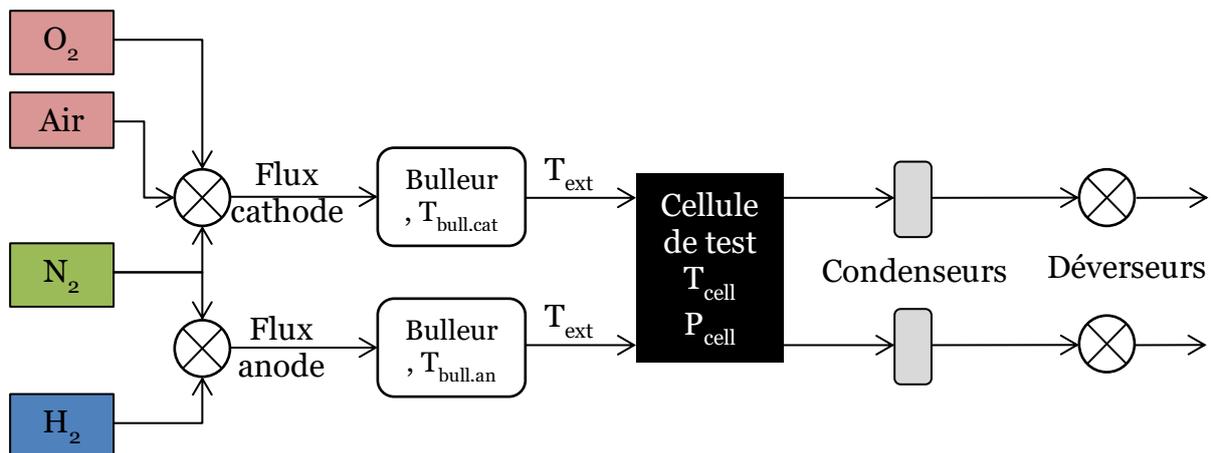
### III.1.c : Conditions opératoires et banc de mesure

Pour tous les tests réalisés au cours de cette thèse, la monocellule est montée sur un banc de mesure Biologic® FCT-150S. Les gaz actifs utilisés sont l'air ou l'oxygène à la cathode et l'hydrogène à l'anode. Une arrivée d'azote permet de purger la cellule afin qu'elle ne soit pas sous gaz actifs (air, hydrogène et oxygène) lorsqu'elle ne fonctionne

pas afin d'éviter tout phénomène de vieillissement. Ce banc permet de contrôler précisément la pression de travail, les débits des gaz, leur humidification et la température de la monocellule par asservissement entre les résistances chauffantes et les capteurs de température. Les lignes extérieures au banc en amont de la cellule sont thermalisées par des cordons chauffants à une température  $T_{ext}$  de 10°C supérieure à celle de la cellule  $T_{cell}$  afin d'éviter toute condensation d'eau, et éliminer tout risque l'injection d'eau liquide dans la cellule, permettant ainsi un contrôle précis de l'humidité des gaz rentrant dans la cellule. Le fonctionnement des AME est étudié à trois températures différentes : 40°C, 60°C et 80°C et également en fonction l'humidification des gaz à 80°C. Ce dernier paramètre est quantifié par le pourcentage d'humidité relative  $\%_{HR}$ , défini par le rapport de la pression partielle en vapeur d'eau  $P_{vap}(H_2O)(T)$  sur sa pression de vapeur saturante  $P_{sat}(H_2O)(T)$  à la température de travail :

$$\%_{HR} = \frac{P_{vap}(H_2O)(T)}{P_{sat}(H_2O)(T)}$$

Afin de contrôler ce paramètre, les gaz passent par des bulleurs (eau chauffée à une température  $T_{bulleur}$ ) en amont de la cellule. Ils sortent de ces bulleurs humidifiés avec une pression partielle en eau égale à la valeur de la pression de vapeur saturante à la température de l'eau des bulleurs. La pression est ajustée en aval de la cellule par un déverseur et les gaz sortants sont préalablement déshumidifiés par des condenseurs, permettant d'éviter la présence d'eau liquide dans les évacuations et dans les régulateurs de pression. Un synopsis du banc de test est représenté en Figure 4



**Figure 4 : Synopsis du banc de mesure Biologic® FCT-150S**

Afin de comparer chaque condition opératoire, il est également important de garder la même activité en gaz réactifs en entrée de cellule ( $H_2$  et  $O_2$ ), donc de garder la même pression partielle en gaz réactifs en entrée de cellule pour toutes les mesures. Les

mesures d'activité des catalyseurs usuellement reportées dans la littérature sont réalisées à 80°C, 100%HR et à une pression totale  $P_{tot}$  de 1,5 bar, condition incontournable. La pression totale pour les différentes conditions de test est calculée à partir de cette condition de référence. La pression partielle en oxygène est ainsi fixée à 1,05bar. Cette pression partielle détermine les pressions de travail pour chaque condition opératoire présentée dans le Tableau 2 :

	50%HR	75%HR	100%HR
$T_{cell}=40^{\circ}C$	X	X	$P_{tot}=1,11$ bar, $T_{bulleur}=40^{\circ}C$ $P_{H_2O}=0,06$ bar
$T_{cell}=60^{\circ}C$	X	X	$P_{tot}=1,23$ bar, $T_{bulleur}=60^{\circ}C$ $P_{H_2O}=0,18$ bar
$T_{cell}=80^{\circ}C$	$P_{tot}=1,27$ bar, $T_{bulleur}=63,8^{\circ}C$ $P_{H_2O}=0,22$ bar	$P_{tot}=1,38$ bar, $T_{bulleur}=73,2^{\circ}C$ $P_{H_2O}=0,33$ bar	$P_{tot}=1,5$ bar, $T_{bulleur}=80^{\circ}C$ $P_{H_2O}=0,45$ bar

**Tableau 2 : Pressions de travail, températures de bulleurs et pressions partielles en eau pour chaque condition opératoire**

Pour toutes ces conditions, nous avons choisi de travailler avec les débits maximaux que peut fournir le banc, à savoir 600NmL/min à l'anode et 1600NmL/min à la cathode (débits volumiques à une température de 0°C et une pression de travail de 1 bar correspondant à une stœchiométrie sous  $H_2$ /air de 12/6,5 à 1A/cm<sup>2</sup>). Effectivement, nous souhaitons caractériser dans cette thèse uniquement le fonctionnement de la cathode. Avec ces débits, la quantité d'eau produite ainsi que les réactifs consommés sont négligeables par rapport aux flux entrants. Ainsi, les conditions locales en chaque point de l'écoulement des gaz sont très proches. Les pertes de charge de gaz au sein des canaux sont d'environ 60mbar entre l'entrée et la sortie des canaux, les pressions partielles en réactifs sont homogènes sur toute la surface de l'électrode. Grâce à ces conditions, le fonctionnement est quasi-homogène dans le plan, ou autrement dit un cas où les flux principaux se déroulent à travers l'épaisseur de l'AME (flux dans le plan négligeables). Il convient cependant de noter que des inhomogénéités peuvent subsister localement (quelques centaines de  $\mu$ m) pour de fortes densités de courant entre les zones de l'électrode face aux dents et face aux canaux.

### III.1.d : Mesures électrochimiques

Tous les assemblages membrane/électrodes sont conditionnés à 80°C et 100%HR sous  $H_2/O_2$  en régime galvanostatique à 1A/cm<sup>2</sup><sub>geo</sub> durant 12 heures. Ce conditionnement permet d'atteindre les valeurs maximales de performances. Les phénomènes ne sont pas très bien compris mais une hydratation du ionomère de la couche active et de la membrane, la dépollution/restructuration du catalyseur peuvent être à l'origine de l'augmentation des performances au cours du conditionnement.

Pour toutes les mesures électrochimiques, nous souhaitons caractériser les propriétés en fonctionnement de la cathode, elle est ainsi utilisée comme électrode de travail. Au cours des caractérisations, elle peut se comporter en anode (réactions d'oxydation) ou en cathode (réactions de réduction). L'électrode servant d'anode lors du fonctionnement en pile de l'AME est toujours placée sous hydrogène. Son potentiel varie peu avec le courant au cours des caractérisations, grâce à la cinétique rapide de l'oxydation de l'hydrogène et de réduction du proton. Nous supposons tout au long de ce travail qu'elle se comporte comme une électrode réversible à hydrogène, son potentiel est considéré comme étant égal à 0V. Elle sert ainsi de contre-électrode et d'électrode de référence. Pour chaque condition opératoire, nous avons réalisé le même protocole de mesures :

Mesures sous  $H_2/N_2$  :

Ces mesures sont détaillées dans la partie III.2.a. Elles permettent de mesurer la surface développée de catalyseur ainsi que la résistance protonique interne de l'électrode à caractériser.

Mesures sous  $H_2/O_2$  et sous  $H_2/Air$  :

Sous oxygène, nous étudions essentiellement la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène. Sous air, les pertes de transport d'oxygène sont évaluées, définissant ainsi les performances intrinsèques de l'électrode.

## III.2. Quantification du fonctionnement d'un AME Solvicore®, influence de l'humidité relative et de la température de fonctionnement

### III.2.a : Origine des pertes au sein d'une PEMFC :

Pour tous les assemblages membrane/électrodes testés, la tension  $U$  aux bornes de la cellule est définie par :

$$U = E_{eq} + \eta_{ORR} + \eta_{HOR} - \eta_{ohmique} - \eta_{protonique} - \eta_{O_2} - \eta_{H_2}$$

Avec :

- Le potentiel d'équilibre de la réaction totale incluant l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène  $E_{eq}$ .
- Les pertes d'activation de l'ORR  $\eta_{ORR}$  (liée à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode).
- Les pertes d'activation de l'HOR  $\eta_{HOR}$  (liée à la cinétique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode).
- Les pertes ohmiques  $\eta_{ohmique}$ , dû à la résistance électrique des composants collectant le courant (plaques monopolaires, GDL, couches actives) et à la résistance protonique de la membrane.
- Les pertes de transport des protons  $\eta_{protonique}$  au sein des couches actives (anode et cathode).
- Les pertes de transport d'oxygène à la cathode  $\eta_{O_2}$
- Les pertes de transport d'hydrogène à l'anode  $\eta_{H_2}$

Ces différentes pertes sont quantifiées sur la réponse en courant à différentes tensions appliquées, caractéristique dénommée courbe de polarisation, obtenue sous H<sub>2</sub>/Air dans la partie III.2.c de ce chapitre.

Les surtensions d'activation à l'anode  $\eta_{HOR}$  sont négligées dans ce travail de thèse en raison de la cinétique très rapide de l'oxydation de l'hydrogène par rapport à la cinétique de réduction de l'oxygène ( $\eta_{HOR} \ll \eta_{ORR}$ ) [1]. Les pertes de transport de l'hydrogène  $\eta_{H_2}$  sont également négligées, dû à la diffusion importante de l'hydrogène et à sa pression partielle élevée. Sous ces considérations, la tension de la cellule est égale à :

$$U_{mesurée} = E_{eq} + \eta_{ORR} - \eta_{ohmique} - \eta_{protoniques} - \eta_{O_2}$$

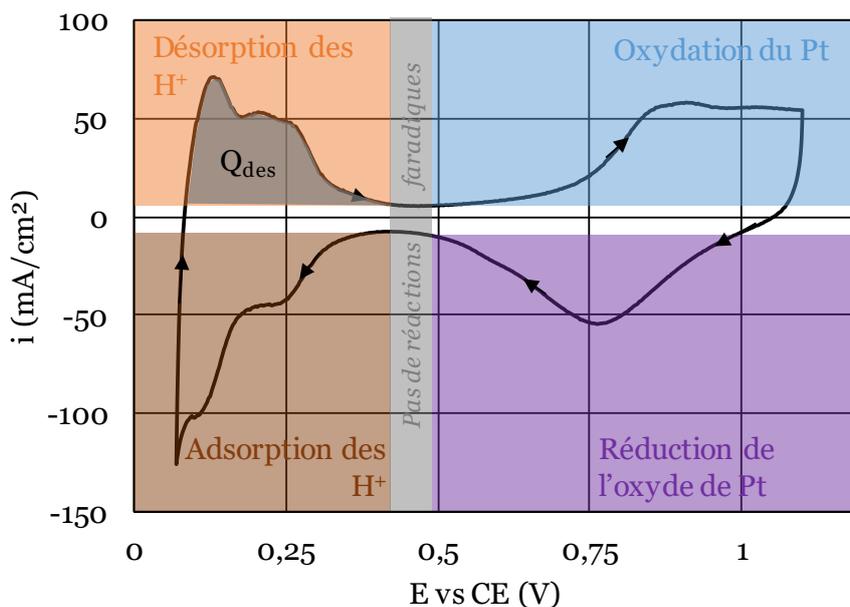
La résistance interne protonique de la cathode, la résistance ohmique et la surface active sont déterminées sous atmosphère inerte (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Un modèle thermique et électrique développé permet de calculer les pertes de transport protoniques en fonction de la densité de courant. Les pertes d'activation liées à la réaction de réduction de

l'oxygène (ORR) sont déterminées sous  $H_2/O_2$  ainsi que sous  $H_2/Air$ . Toutes ces caractérisations sont réalisées pour trois températures ( $40^\circ C$ ,  $60^\circ C$ ,  $80^\circ C$ ) à 100% d'humidité relative ainsi que pour trois taux d'humidification (50%, 75%, 100%) à  $80^\circ C$ .

### III.2.b. Détermination de la surface active de catalyseur et de la résistance interne de la couche catalytique sous $H_2/N_2$

#### Détermination de la surface active, voltamétrie cyclique :

La première caractérisation effectuée est la mesure de la surface spécifique de platine. Pour cela, des voltamétries cycliques sont effectuées sous hydrogène à l'anode et sous azote à la cathode à  $40^\circ C$  et 100%HR. La voltamétrie cyclique réalisée (Figure 5) consiste à faire varier la tension de la monocellule. Ceci revient à faire varier le potentiel de l'électrode de travail, en considérant que le potentiel de la contre-électrode est fixe et égal à 0V. Le potentiel de l'électrode de travail varie ainsi de 0,1V à 1,1V à une vitesse de 200mV/s, le courant est mesuré au cours du balayage. La borne inférieure du cycle est ajustée à la limite de la production d'hydrogène (fort courant négatif) :



**Figure 5 : voltamétrie cyclique sous  $H_2/N_2$  réalisée à  $40^\circ C$  et 100%HR d'un AME Solvicore, vitesse de balayage 200mV/s**

Lorsque le potentiel diminue (de 0,4V à 0,1V), nous observons une réaction de chimisorption des protons provenant de l'anode ( $Pt + H^+ + e^- \rightarrow Pt - H$ ), captant un électron (réduction). Lorsque le potentiel augmente (de 0,1V à 0,4V), les protons adsorbés sont désorbés ( $Pt - H \rightarrow Pt + H^+ + e^-$ ), libérant un électron (oxydation). Lorsque le potentiel atteint 0,6V, le platine est oxydé par l'eau ( $Pt + H_2O + e^- \rightarrow Pt - OH + H^+$ ). Au-dessus de 1V, cet hydroxyde est oxydé en oxyde de platine ( $Pt - OH + e^- \rightarrow Pt - O + H^+$ ) [2]. Lors de la descente en potentiel, les différentes formes de

l'oxyde de platine sont réduites jusqu'à 0,5V. A 0,4V, nous n'observons pas de réaction faradique mais uniquement des phénomènes capacitifs, ce potentiel est utilisé afin de caractériser le comportement de la couche active au transport des protons.

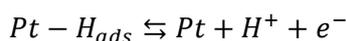
En intégrant ce pic, la charge  $Q_{des}$  (zone grisée sur la Figure 5 ) permet de calculer la surface de catalyseur en contact avec les protons et connecté électriquement au support de carbone. Comme mentionné dans le chapitre II, à 25°C et 100%HR, 1cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub> délivre 0,21mC lors de la désorption des protons [1]. Il est cependant difficile de garder une température de cellule de 25°C en raison des variations de la température ambiante du laboratoire, nous nous plaçons à 40°C. Nous déterminons pour cette électrode une surface spécifique de 254cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>geo</sub>. Nous estimons ainsi une surface développée de 56m<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/g<sub>Pt</sub>, valeur usuellement obtenue dans la littérature pour un catalyseur Tanaka® [1].

Afin d'éclairer un peu plus le mécanisme de désorption des protons et d'affiner l'interprétation des résultats en fonction des conditions opératoires, il est nécessaire d'introduire le taux de couverture  $\theta_{ads}$  de la surface de catalyseur par les protons adsorbés [3], schématisé sur la Figure 6 :



**Figure 6 : schéma du taux de couverture des H+ sur une surface d'une nanoparticule de platine**

L'équation électrochimique associée au mécanisme d'adsorption/désorption est :



L'activité des sites de catalyseur présentant des protons adsorbés est  $\theta_{ads}$ , celle des sites non occupés est  $1 - \theta_{ads}$ , et l'activité des protons dans l'électrolyte en contact avec le catalyseur (eau liquide ou ionomère) est notée  $a_{H^+}$ . La constante d'équilibre électrochimique  $K_{ads}$  de l'adsorption/désorption des protons est alors définie par une isotherme de Gibbs, d'enthalpie libre  $\Delta G_{ads}$ , avec un potentiel d'électrode  $E$  [3] :

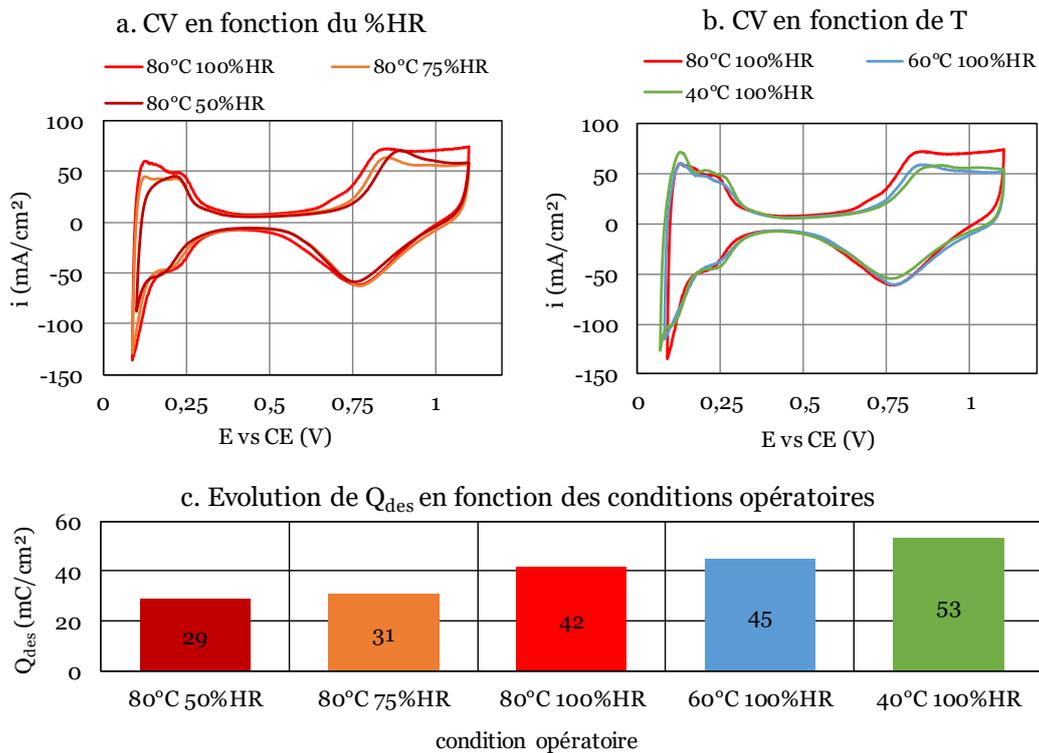
$$K_{ads} = \frac{\theta_{ads}}{(1 - \theta_{ads}) * a_{H^+}} = \exp\left(-\frac{E * F}{R * T}\right) * \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{R * T}\right)$$

Avec  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits.

Qualitativement, la constante d'équilibre d'adsorption des protons à la surface du catalyseur est plus faible lorsque la température augmente, diminuant de ce fait le taux de couverture apparent des protons. La surface spécifique mesurée sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> semblera donc plus faible à haute température. La Figure 7.a montre les voltamétries cycliques réalisées pour différentes températures. La charge de désorption mesurée

(Figure 7.c) diminue lorsque la température augmente, pouvant mener à une sous-estimation de la surface spécifique de platine.

La Figure 7.b montre l'évolution des cycles à 80°C pour différentes humidités relatives, nous observons une diminution de la charge associée à la désorption des protons lorsque le %HR diminue (Figure 7.c). Une explication proposée dans la littérature [4] est que lorsque le %HR diminue, le Nafion se rétracte et il y a moins de catalyseur en contact avec l'électrolyte, diminuant de ce fait la couverture des protons sur le catalyseur. Une autre explication possible est que lorsque le %HR diminue, moins d'eau se trouve dans l'ionomère, et le déplacement des protons est plus lent, et ils ne peuvent atteindre la surface de tout le catalyseur à la vitesse de balayage considérée.



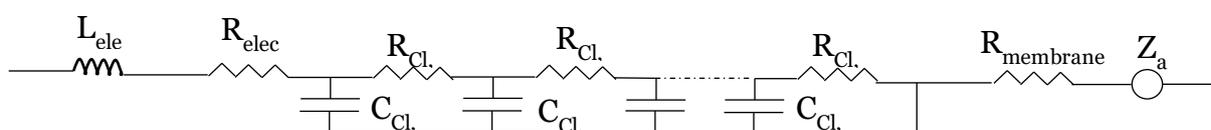
**Figure 7 : évolution des voltamétries cycliques sous  $H_2/N_2$  réalisées à 200mVs en fonction de la température de travail à 100%HR (a) et en fonction du %HR à 80°C (b)**  
**Evolution de la charge de désorption mesurée en fonction des conditions opératoires (c)**

Pour toutes les caractérisations à venir, nous prenons ainsi la surface spécifique maximale mesurée (c'est-à-dire à 40°C et 100%HR), de  $254\text{cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{geo}$ . Effectivement, cette surface reste la même, les différences sur la mesure des charges de désorption proviennent d'une variation de la constante de 0,21mC/cm<sup>2</sup> en fonction des conditions opératoires ou d'une limitation de transport de protons à la vitesse de balayage considérée.

Une autre caractérisation sous  $H_2/N_2$  est de mesurer la résistance de transport des protons au sein de la couche active.

Détermination de la résistance interne protonique de la couche active et de la résistance ohmique, spectroscopie d'impédance :

A 0,4V et sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, aucune réaction faradique (pas de pics d'oxydation ou de réduction sur les voltamétries cycliques Figure 5) n'est observée. Nous pouvons ainsi déterminer la réponse dynamique de l'AME à une tension sinusoïdale de 1mV d'amplitude (la réponse de l'AME est ainsi linéaire) sans processus faradiques parasites et déterminer l'impédance de l'AME. La réponse en courant est mesurée pour différentes fréquences variant de 200kHz à 20Hz avec 10 points par décade. Ce type de mesure est couramment appelé PEIS (*Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Un modèle électrique de ligne de transmission proposé par [5], utilisé par [6] et [7] pour représenter l'impédance d'une électrode est schématisé en Figure 8.



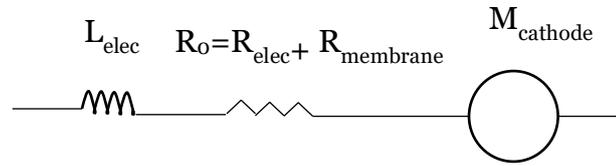
**Figure 8 : modèle électrique avec ligne de transmission pour un AME sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 0,4V**

Nous définissons ainsi la résistance totale de l'assemblage  $R_0$  (somme de la résistance électrique  $R_{elec}$  et de la résistance protonique de la membrane  $R_{membrane}$ ). Afin de prendre en compte les effets inductifs dus aux branchements, une inductance  $L_{elec}$  est ajoutée au modèle équivalent. L'impédance  $Z_a$  de l'anode est généralement négligée, l'oxydation de l'hydrogène se déroulant essentiellement très près de l'interface membrane/anode dû à la cinétique rapide de cette réaction, à une diffusion de l'hydrogène élevée et une forte pression partielle [8]. En l'absence de gaz réactif à la cathode, la couche active à la cathode peut être modélisée par un réseau infini de capacités et de résistances en dérivation (Figure 8), correspondant chacune à une nanostructure de Pt/C recouverte de Nafion. La capacité  $C_{CL}$  modélise la double couche électrochimique à la surface du catalyseur et la résistance  $R_{CL}$  est la résistance protonique du milieu conducteur ionique. Les résistances électriques des nanoparticules et les résistances de contact entre les nanoparticules sont négligées.

Afin de prendre en compte le comportement non idéal des doubles couches électrochimiques, les capacités sont remplacées par des éléments à phase constante (CPE). Lorsque le nombre de circuits élémentaires (CPE/R) tend vers l'infini, l'impédance de la couche active tend vers un modèle macroscopique de diffusion des protons équivalent  $M_{cathode}$  définie par une résistance  $R_{CL}$  (résistance protonique interne de l'électrode), un temps de diffusion des protons  $\tau_a$ , et un coefficient de non-idéalité  $\alpha_a$  [9]:

$$M_a = R_{CL} * \frac{\coth(\tau_a * 2\pi * f)^{\frac{\alpha_a}{2}}}{(\tau_a * 2\pi * f)^{\frac{\alpha_a}{2}}}$$

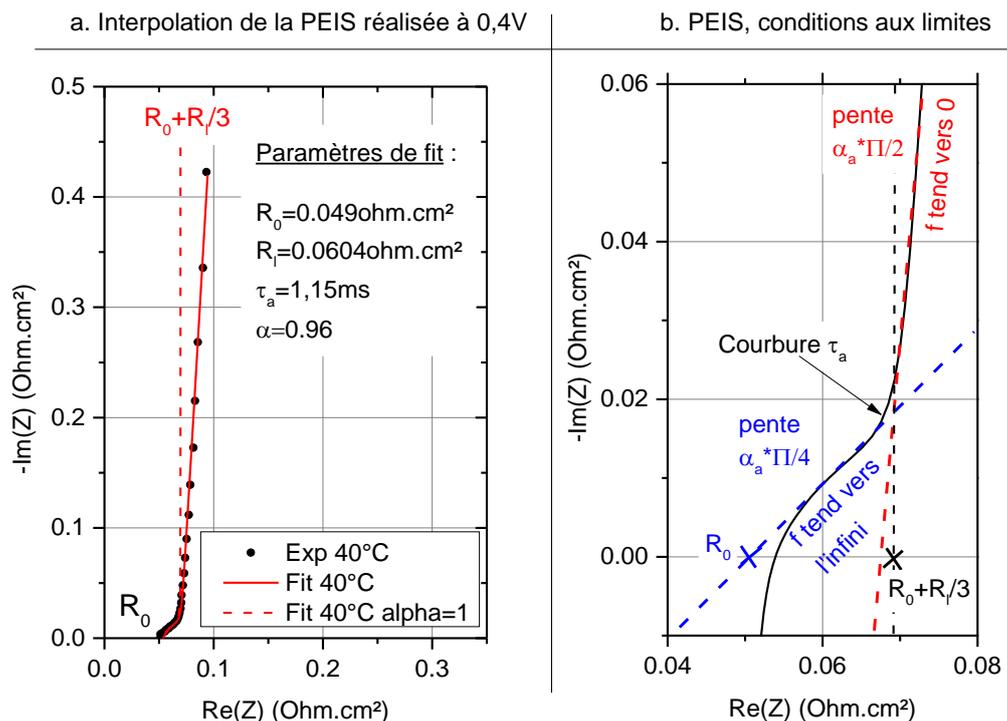
Le système électrique macroscopique équivalent de l'AME est schématisé sur la Figure 9:



**Figure 9 : modèle électrique macroscopique utilisé pour modéliser la réponse électrochimique d'un AME sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 0,4V**

Ce modèle reste valable si les résistances et les capacités de chaque élément de la ligne de transmission de la Figure 8 sont égales. Dans le cas d'une couche catalytique inhomogène, les résistances et les capacités élémentaires ne sont plus égales et le modèle macroscopique ne s'applique pas.

Un exemple de diagramme de Nyquist en impédance obtenu à 40°C et 100%HR est montré en Figure 10a. Les données expérimentales (points noirs) sont représentées avec l'interpolation avec le modèle décrit ci-dessus en ligne pleine rouge. La ligne rouge en pointillés est l'interpolation prenant un modèle idéal ( $\alpha_a = 1$ ). Pour des fréquences très élevées, les capacités du modèle de ligne de transmission sont passivées (leur impédance tend vers 0) et l'élément de diffusion est équivalent à un court-circuit, seule la résistance ohmique ainsi que l'induction sont alors visibles. Lorsque la fréquence tend vers 0, la partie réelle de l'élément de diffusion tend vers  $R_{CL}/3$  dans le cas idéal ( $\alpha_a = 1$ ) alors que sa partie imaginaire tend vers l'infini. Dans le cas non idéal, lorsque la fréquence tend vers 0, la spectroscopie d'impédance présente une asymptote non verticale de pente  $\alpha_a * \pi/2$ , coupant l'axe des abscisses en  $R_0 + R_{CL}/3$ . Pour des fréquences intermédiaires (de 200Hz à 10kHz), nous observons une pente de  $\alpha_a * \pi/4$  entre  $R_0$  et  $R_0 + R_{CL}/3$ . Ces conditions aux limites sont montrées sur la Figure 10b. La plage de fréquence de la transition entre les deux asymptotes est directement reliée au temps de diffusion des protons  $\tau_a$  dans la couche active.



**Figure 10 : (a) PEIS 0,4V expérimentale et interpolation, AME Solvicore, 40°C 100%RH (b) détermination des asymptotes aux limites**

Ainsi, lorsque nous travaillons à de basses fréquences (cas de la mesure des courbes de polarisation mesurée en régime quasi-stationnaire), il est nécessaire de prendre en compte la résistance interne de la couche catalytique. L'ajustement des courbes expérimentales à la fonction modèle permet, dans le cas de cet AME Solvicore®, de déterminer directement  $R_0$  et  $R_{CL}$ . La connaissance de ces paramètres est indispensable afin de calculer les pertes ohmiques (pertes de transport de protons au sein de la membrane et pertes électriques des connexions) et les pertes de transport de protons internes à la cathode de l'AME sous gaz actifs. Les valeurs extrapolées des résistances en fonction de l'humidité relative et de la température sont montrées en Figure 11.a et b :

- Lorsque la température diminue, la mobilité des protons au sein de la membrane diminue, augmentant ainsi la résistance protonique de la membrane, la résistance ohmique augmente.
- Lorsque le %HR diminue, le ionomère s'assèche, les résistances protoniques de la membrane et de la couche active augmentent. Ces résultats permettent de dégager une loi empirique que nous utiliserons dans le cadre de la modélisation de la résistance interne de la couche active en fonction de la densité de courant. Nous supposons que la résistance interne protonique de la couche active varie uniquement avec le %HR suivant l'extrapolation :

$$R_{CL}(\%HR) = 5,71(\text{ohm.cm}^2) * \exp(-4,57 * \%HR)$$

Cette approximation mène à une erreur de 15% au maximum sur l'estimation de la résistance interne en fonction de la température.

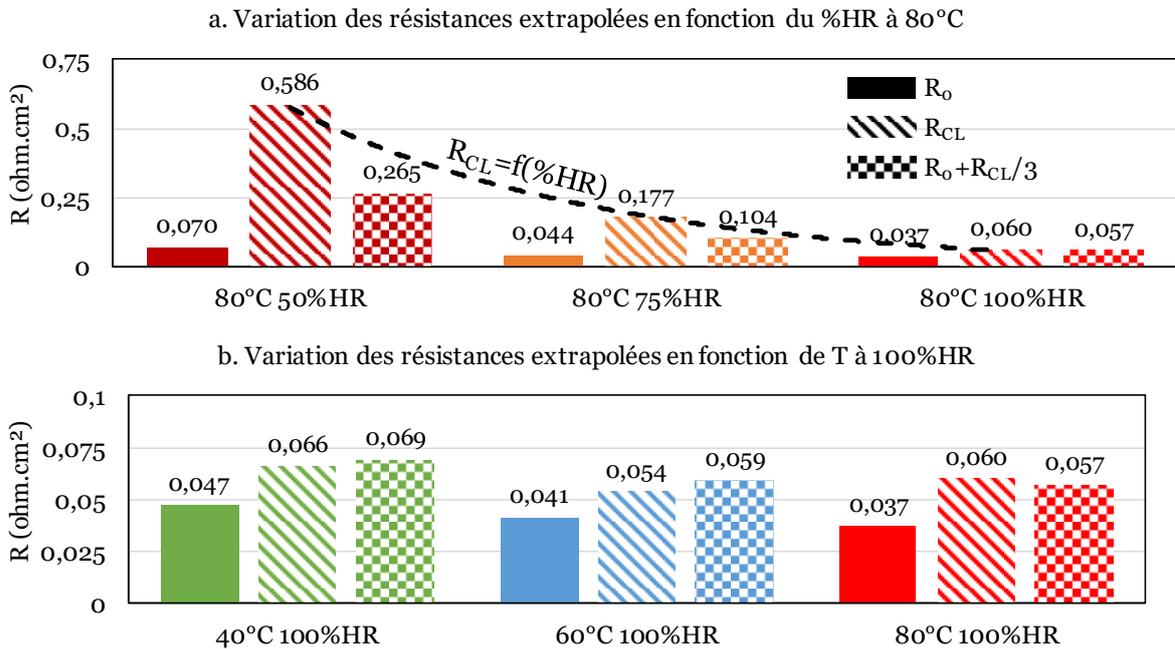


Figure 11 : résistances mesurées en fonction de l'humidité relative à 80°C (a) et de la température à 100%HR (b)

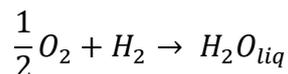
La prochaine partie s'attache à montrer comment les pertes cinétiques de l'ORR sont interpolées en s'appuyant sur un modèle de migration des protons au sein de la couche active.

### III.2.c. Détermination des pertes d'activation de l'ORR : développement d'un modèle électrique et thermique pour la détermination de la résistance effective

Afin de déterminer les pertes cinétiques liées à la réaction de réduction de l'oxygène, il est nécessaire dans un premier temps de définir le potentiel théorique à l'équilibre  $E_{eq}$  de la monocellule. La loi théorique de la cinétique de Tafel que suit la réaction de réduction de l'oxygène est par la suite définie. Un modèle de transport des protons au sein de la couche active ainsi qu'un modèle thermique sont également développés afin d'extraire par ajustement avec les courbes de polarisation les pertes d'activation de l'ORR.

#### Détermination théorique des potentiels de cellule à l'équilibre :

Afin de déterminer la cinétique de réduction de l'oxygène sous gaz actif (air ou  $O_2$ ), il est nécessaire de déterminer dans un premier temps le potentiel thermodynamique théorique à l'équilibre, au  $\%_{HR}$  considéré et à la température  $T$  de l'équation bilan :



En supposant que seule de l'eau liquide est produite à la température  $T$  (inférieure à  $80^\circ\text{C}$  dans ce travail), la variation d'enthalpie libre  $\Delta G_{H_2O}^R(T)$  est définie par la variation d'enthalpie libre standard (à  $25^\circ\text{C}$ )  $\Delta G_{H_2O}^{R0}(T = 298K)$  et la variation d'entropie standard  $\Delta S_{H_2O}^{R0}$ , supposée constante avec la température :

$$\Delta G_{H_2O}^R(T) = \Delta G_{H_2O}^{R0}(298K) - \Delta S_{H_2O}^{R0} * (T - 298K)$$

Le potentiel d'équilibre dans l'état standard (formation uniquement d'eau liquide) à la température  $T$  est alors défini par la constante de Faraday  $F$  et le nombre d'électrons échangés ( $n_e = 2$ ) :

$$E_{rev}(T) = -\frac{\Delta G_{H_2O}^R(T)}{n_e * F} = -\frac{\Delta G_{H_2O}^{R0}(298K) - \Delta S_{H_2O}^{R0} * (T - 298K)}{n_e * F}$$

Lorsque l'eau est produite uniquement sous forme liquide, les valeurs tabulées pour l'entropie et l'enthalpie libre à  $25^\circ\text{C}$  sont [10] :

$$\Delta G_{H_2O}^R(298K) = -237\text{kJ/mol}$$

$$\Delta S_{H_2O}^{R0} = -163\text{J/mol/K}$$

En considérant désormais les deux demi-équations d'oxydoréduction se déroulant à l'anode et la cathode, nous en déduisons le potentiel en fonction des activités des réactifs et des produits :

$$E_{eq} = E_{rev}(T) + \frac{R * T}{4 * F} * \ln\left(\frac{P(H_2)^2 * P(O_2)}{a_{H_2O}^2}\right)$$

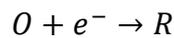
Les activités des protons n'apparaissent pas dans l'équation du potentiel d'équilibre. Effectivement, dans ce travail de thèse, les humidités relatives sont égales entre l'anode et la cathode, ainsi l'activité des protons dans la phase hydrophile du Nafion est égale. Dans le cas où nous sommes à 100%HR, de l'eau liquide est présente et l'activité de l'eau est de 1. Dans le cas où il n'y a pas d'eau liquide (%HR < 100%), l'activité de l'eau est égale au %HR, provenant de l'équilibre chimique entre les activités de l'eau dans le Nafion et de l'eau en phase gaz. Finalement, les valeurs des pressions partielles en hydrogène et oxygène sont constantes et égales à 1,04bar pour toutes les conditions opératoires. Nous en déduisons ainsi pour chaque condition opératoire le potentiel à l'équilibre sous  $H_2/\text{Air}$  et  $H_2/O_2$ , leurs valeurs sont indiquées dans le Tableau 3 :

	40°C	60°C	80°C
50%HR	x	X	1,196 (1,180V)
75%HR	x	X	1,188V (1,172V)
100%HR	1,216V (1,202V)	1,200V (1,184V)	1,183V (1,167V)

**Tableau 3 : Potentiel à l'équilibre pour chaque condition opératoire sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/Air)**

Considérations théoriques et bibliographiques des pertes d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène :

Dans le cas d'un transfert impliquant une étape cinétiquement limitante avec le transfert d'un seul électron entre un oxydant O et un réducteur R, la caractéristique  $U(i)$  suit une loi de Tafel [11]. En considérant la réaction :



En appliquant un potentiel  $E$  hors équilibre ( $E_{eq}$ ) à l'électrode et en définissant la surtension  $\eta$  par :

$$\eta = E - E_{eq}$$

Le courant  $i$  est exprimé en fonction de la surtension  $\eta$  :

$$i(\eta) = i^\circ * \left( \exp\left( (1 - \alpha) * \frac{F}{RT} * \eta \right) + \exp\left( -\alpha * \frac{F}{RT} * \eta \right) \right)$$

Avec :

- $\alpha$  le coefficient d'échange de la réaction, traduisant la symétrie de la réaction entre la réaction et la réduction (si  $\alpha < 0,5$  il est plus « facile » de réaliser l'oxydation et si  $\alpha > 0,5$  il est plus « facile » de réaliser la réduction).
- $i^\circ$  le courant d'échange, traduisant le nombre de réactions à la surface de l'électrode à l'équilibre, défini par la constante de Faraday  $F$ , la constante d'équilibre  $k^\circ$ , et l'activité de l'oxydant  $a_o$  et du réducteur  $a_R$ .

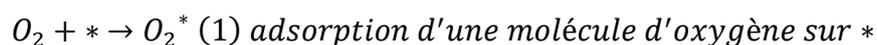
$$i^\circ = F * k^\circ * a_o^{1-\alpha} * a_R^\alpha$$

Pour des fortes surtensions favorisant la réduction ( $\eta \ll -R * T/F$ ), le courant s'écrit :

$$i(\eta) = F * k^\circ * a_o^{1-\alpha} * a_R^\alpha * \exp\left( -\alpha * \frac{F}{RT} * \eta \right)$$

En traçant la caractéristique  $\eta(\log_{10}(i))$ , une droite pente de pente  $b = (2,303 * R * T)/(\alpha * F)$  en V/décade est obtenue, et par régression linéaire, il est possible de calculer le courant d'échange  $i^{\circ}$  pour  $\eta = 0$ .

La réaction de la réduction de l'oxygène n'étant pas un transfert monoélectronique, il est nécessaire de décomposer la réaction en étapes élémentaires monoélectronique. Le mécanisme usuellement utilisé sur un site catalytique de platine noté \* a été défini dans le chapitre I.4 [12] :



Dans le cas d'une réaction avec plusieurs étapes monoélectroniques, il est nécessaire de déterminer l'étape cinétiquement limitante afin de calculer un coefficient d'échange  $\alpha_{eff}$  effectif [13]. Cependant, le mécanisme décrit ne permet pas d'identifier d'étape cinétiquement limitante permettant de calculer théoriquement le coefficient d'échange apparent. Shinagawa et al [14] ont réalisé des calculs théoriques afin de prendre en compte les constantes de désorption de chaque intermédiaire de réaction. Les pentes ainsi relevées varient suivant les constantes du modèle de 30mV/décade à 120mV/décade. Les valeurs usuellement relevées dans la littérature sont de 70mV/décade à 80°C pour des électrodes standards de Pt/C [1]. D'autres calculs menés par Zhdanov *et al* [12] montrent que la pente de Tafel est de 60mV/décade (coefficient d'échange effectif de 1 à 25°C). Finalement, Kuzume *et al* ont relevé des pentes comprises entre 60mV/décade et 120mV/décade selon l'orientation cristalline du platine en surface [15].

Due à l'incertitude sur les pentes relevées dans la littérature, nous écrivons pour la suite de ces travaux la loi cinétique de la manière suivante :

$$\eta_{ORR} = E_{eq} - b(V/décade) * \log_{10}\left(\frac{i(mA/cm^2)}{S_{Pt}(cm^2_{Pt}/cm^2) * i^{\circ}(mA/cm^2_{Pt})}\right)$$

Avec  $b$  la pente en V/décade,  $i$  le courant mesuré,  $S_{Pt}$  la surface spécifique du catalyseur et  $i^{\circ}$  le courant d'échange. Nous utilisons les données expérimentales afin d'extraire les paramètres intrinsèques de l'ORR ( $i^{\circ}$  et  $b(V/décade)$ ) des données expérimentales.

Le prochain paragraphe s'attache à modéliser la migration des protons au sein de la couche active afin de déterminer les pertes de transport associées.

Correction des résistances ohmiques et protoniques des caractéristiques U(I), détermination de la pente de Tafel :

Comme montré précédemment, la tension de l'assemblage membrane/électrode sous gaz actifs, est le potentiel à l'équilibre soustrait des pertes d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène  $\eta_{ORR}$ , des pertes ohmiques  $\eta_{ohmique}$ , et des pertes de transport d'oxygène  $\eta_{O_2}$  et de protons  $\eta_{protonique}$  :

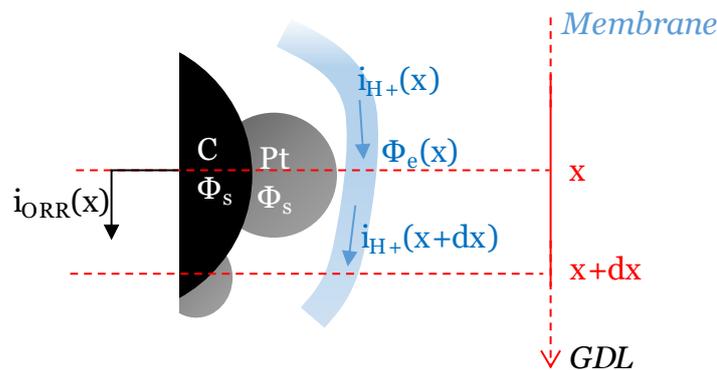
$$U_{mesurée} = E_{eq} + \eta_{ORR} - \eta_{ohmique} - \eta_{protonique} - \eta_{O_2}$$

Pour de faibles densités de courant ( $<500\text{mA}/\text{cm}^2$  sous oxygène et  $300\text{mA}/\text{cm}^2$  sous air suivant les observations faites dans la suite cette partie), la diffusion des gaz et les pertes de transport  $\eta_{O_2}$  sont négligeables. La tension ne dépend alors que des pertes ohmiques, des pertes protoniques, des pertes d'activation et du potentiel à l'équilibre :

$$U = E_{eq} + \eta_{ORR} - \eta_{ohmique} - \eta_{protonique}$$

Afin de calculer les pertes protoniques en fonction de la densité de courant, un modèle proposé et démontré expérimentalement par Neyerlin *et al* [16] a été utilisé au cours de ces travaux.

Celui-ci se base sur le fait que la réaction de réduction de l'oxygène est inhomogène dans l'épaisseur de la couche active, produisant ainsi un gradient de concentration de protons, et donc une inhomogénéité du courant volumique produit. Ainsi, le potentiel électrique au sein de l'électrolyte varie à travers l'épaisseur, il est noté  $\Phi_e(x)$ . Le potentiel électrique au sein des nanoparticules de platine est quant à lui supposé constant dans l'épaisseur (dû à la conduction électrique élevée du support de carbone) et est noté  $\Phi_s$ . La différence de potentiel électrique à l'interface est alors  $\Phi_s - \Phi_e(x)$ . La Figure 12 schématise une nanoparticule de platine sur une nanoparticule support de carbone à la position  $x$ . Un schéma macroscopique est proposé en Figure 13.



**Figure 12 : schéma des courants au sein de la couche active à la surface d'une nanoparticule de platine et des potentiels électriques au sein de l'électrolyte et de la phase électriquement conductrice**

Etant donné les faibles dimensions de la nanoparticule de platine par rapport à l'épaisseur de l'électrode, l'électrode est considérée comme étant un milieu continu. La prochaine particule de platine sur le chemin des protons est en  $x + dx$ . En  $x$ , le courant

de protons  $i_{H^+}(x)$  réagit en partie avec les électrons provenant de la phase solide et l'oxygène de la phase gazeuse pour la réaction de réduction de l'oxygène  $-i_{ORR}(x)$ . Les protons non consommés sont transmis en courant protonique, noté  $i_{H^+}(x + dx)$ , disponible pour la prochaine nanoparticule de platine. Par conservation de la charge électrique, il s'en suit :

$$i_{H^+}(x + dx) = i_{H^+}(x) + i_{ORR}(x)$$

En considérant que le courant de l'ORR est produit de manière linéaire dans l'épaisseur de la couche, il en vient l'équation :

$$\frac{\partial i_{H^+}(x)}{\partial x} - \frac{i_{ORR}(x)}{\delta_{CL}} = 0 \quad (1)$$

En considérant que les conditions locales dans la couche active sont homogènes ( $\%_{HR}$ ,  $T$ ), le courant généré par l'ORR par unité de surface en chaque point  $x$  de la tranche est défini par la loi de Tafel et la différence du potentiel électrique dans la phase solide  $\Phi_s$  et le potentiel chimique dans l'électrolyte  $\Phi_e(x)$  :

$$i_{ORR}(x) = S_{Pt} * i^{\circ} * 10^{-\frac{\Phi_s - \Phi_e(x) - E_{eq}}{b}} \quad (2)$$

Dans tout ce modèle  $i^{\circ}$  est considéré constant, ce modèle ne prend pas en compte la consommation locale des réactifs pouvant diminuer la valeur de  $i^{\circ}$

Le courant protonique par unité de surface  $i_{H^+}(x)$  au sein de l'électrolyte au point  $x$  est induit par la migration des protons dû à l'inhomogénéité du potentiel électrique de l'électrolyte, suivant l'équation [17]:

$$i_{H^+}(x) = \frac{|z_{H^+}|^2 * F^2 * D_{H^+} * C_{H^+}}{R * T} * \frac{\partial \Phi_e(x)}{\partial x}$$

Avec  $z_{H^+}=1$  la charge d'un proton,  $F$  la constante de Faraday,  $D_{H^+}$  le coefficient de diffusion des protons dans l'électrolyte,  $C_{H^+}$  la concentration de protons au sein de l'électrolyte,  $R$  la constante de Boltzmann, et  $T$  la température. La conductivité des protons  $\kappa_{H^+}$  dans l'électrolyte est définie par :

$$\kappa_{H^+} = \frac{|z_{H^+}|^2 * F^2 * D_{H^+} * C_{H^+}}{R * T}$$

Le courant protonique est alors défini par :

$$i_{H^+}(x) = \kappa_{H^+} * \frac{\partial \Phi_e(x)}{\partial x} \quad (3)$$

Les équations (1), (2) et (3) mènent à l'équation différentielle (4) que respecte le potentiel au sein de l'électrolyte :

$$\frac{\partial}{\partial x} (\kappa_{H^+} * \frac{\partial \Phi_e(x)}{\partial x}) - \frac{S_{Pt} * i^{\circ}}{\delta_{CL}} * 10^{-\frac{\Phi_s - \Phi_e(x) - E_{eq}}{b}} = 0 \quad (4)$$

Tous les protons entrants en  $x = 0$  (interface membrane/électrode) sont convertis et engendrent un courant électrique  $i$  dans la cathode, menant à la condition aux limites :

$$i_{H^+}(0) = i$$

Soit :

$$\left( \frac{\partial \Phi_e(x)}{\partial x} \right) (x = 0) = \frac{i}{\kappa_{H^+}}$$

Et en  $x = \delta_{CL}$  (interface électrode/GDL), tous les protons sont consommés menant à la condition aux limites :

$$i_{H^+}(x = \delta_{CL}) = 0$$

Soit :

$$\left( \frac{\partial \Phi_e(x)}{\partial x} \right) (x = \delta_{CL}) = 0$$

La résistance moyenne protonique  $R_{CL}$  de l'électrode est définie par :

$$R_{CL} = \frac{\delta_{CL}}{\kappa_{H^+}}$$

Le potentiel électrique au sein de l'électrolyte  $\Phi_e(x)$  est alors défini par :

$$\Phi_e(x) = \Phi_s - E_{eq} + b * \log_{10} \left( \frac{i}{S * i^{\circ}} \right) + b * \log_{10} \left( \theta * \frac{1 + \tan^2 \left( \theta * \left( 1 - \frac{x}{\delta_{CL}} \right) \right)}{\tan(\theta)} \right) \quad (5)$$

Avec  $\theta$  le paramètre sans dimension dépendant du courant moyen  $i$  généré au sein de la couche vérifiant la relation :

$$2 * \theta * \tan(\theta) - \ln(10) * \frac{i * R_{CL}}{b} = 0 \quad (6)$$

A noter que le facteur 2 dans l'équation (6) n'est pas présent dans [16] sans doute dû à un oubli.

Afin de déterminer une résistance effective de la couche active grâce à une loi d'Ohm, il est nécessaire que la répartition de potentiel électrique au sein de l'électrolyte soit linéaire. En utilisant un modèle équivalent fictif de la couche active d'épaisseur réduite

$\delta_{eff}$  tel que la répartition de potentiel soit linéaire, nous pouvons définir une résistance ohmique. Ce modèle équivalent est schématisé en Figure 13 :

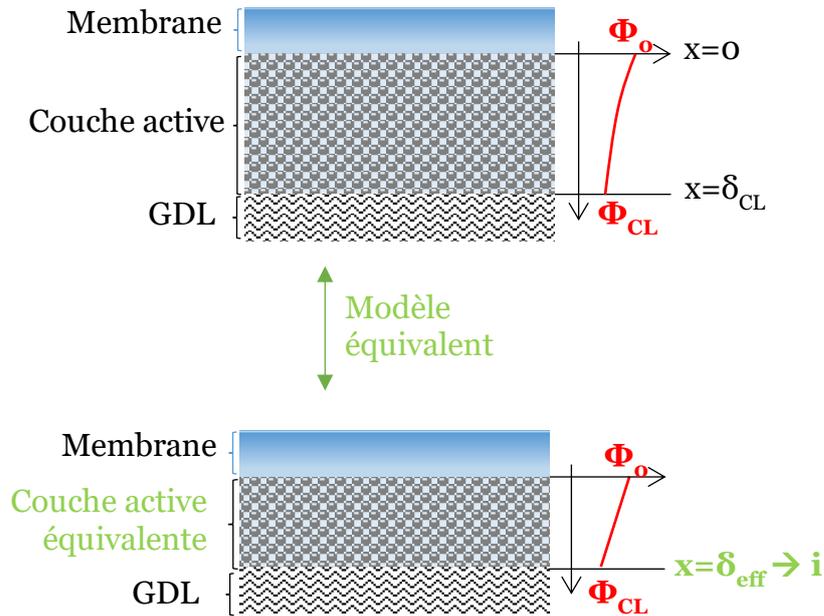


Figure 13 : modèle équivalent de la couche active pour le transport de protons

Le courant en  $\delta_{eff}$  est ainsi le courant moyen mesuré  $i$ .

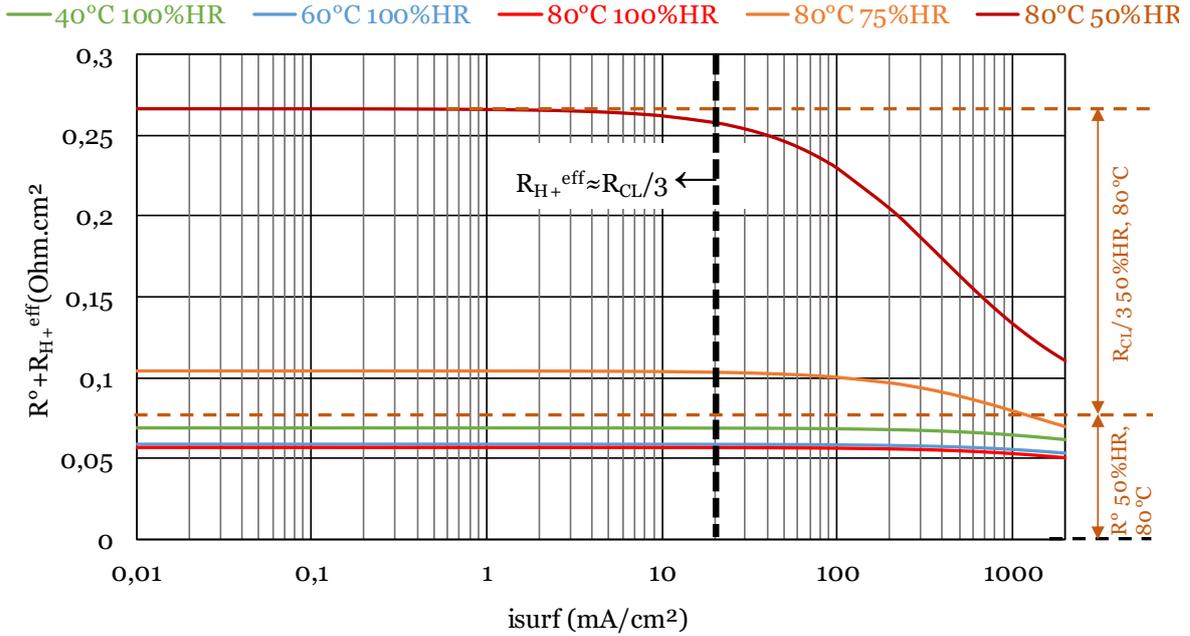
On obtient alors la relation d'Ohm définissant la résistance effective  $R_{H^+}^{eff}$  de l'électrode :

$$R_{H^+}^{eff} * i = \Phi_e(x = \delta_{eff}) - \Phi_e(x = 0)$$

Soit :

$$R_{H^+}^{eff} = \ln\left(\frac{\theta * (1 + \tan^2(\theta))}{\tan(\theta)}\right) * \frac{R_{CL}}{2 * \theta * \tan(\theta)} \quad (7)$$

Toutes ces équations dérivent du modèle présenté dans [16]. J'ai calculé numériquement le paramètre  $\theta$  en fonction du courant mesuré par la relation (6) pour chaque condition opératoire, prenant ainsi en compte toutes les pertes au sein de l'AME. J'ai ainsi pu calculer précisément la résistance effective de la couche active par la relation (7) pour chaque courant mesuré. L'évolution de la résistance effective totale de l'AME  $R_{H^+}^{eff}$  calculée à partir du modèle et de  $R_0$  et de  $R_{CL}$  (mesurées par PEIS sous  $H_2/N_2$ ) en fonction des conditions opératoires et du courant mesuré est représentée sur la Figure 14:



**Figure 14 : détermination de la résistance totale de l'AME en fonction du courant débité pour chaque condition opératoire**

Nous observons sur la Figure 14 que pour des courants de faible intensité ( $<20\text{mA/cm}^2$ ) la résistance totale du système s'approche de  $R_0 + R_{CL}/3$ , les protons peuvent atteindre toute la surface du catalyseur dans l'épaisseur de la couche active. Lorsque le courant augmente, les protons ne traversent plus toute l'épaisseur de la couche active et la résistance protonique effective de la couche active diminue, il n'est ici pas possible de réaliser des approximations de la résistance totale de l'AME. Ainsi, ne pas prendre en compte correctement les pertes de transport de protons au sein de la couche active peut mener à des erreurs lors de l'extraction des paramètres intrinsèques à la réaction de réduction de l'oxygène.

Ces erreurs d'estimation sont montrées sur la Figure 15. La courbe de polarisation présentée est celle obtenue à  $80^\circ\text{C}$  et  $50\%\text{HR}$  sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , condition opératoire pour laquelle la résistance interne de la couche active varie le plus en valeur absolue. La courbe bleue représente la correction de la courbe de polarisation par la résistance ohmique  $R_0$  seule, la courbe noire en considérant la variation de la résistance protonique interne à la couche active et la courbe jaune en corrigeant par  $R_0 + R_{CL}/3$ . Cette dernière montre une augmentation de la tension lorsque le courant augmente, invalidant cette méthode pour des courants supérieurs à  $200\text{mA/cm}^2$ .

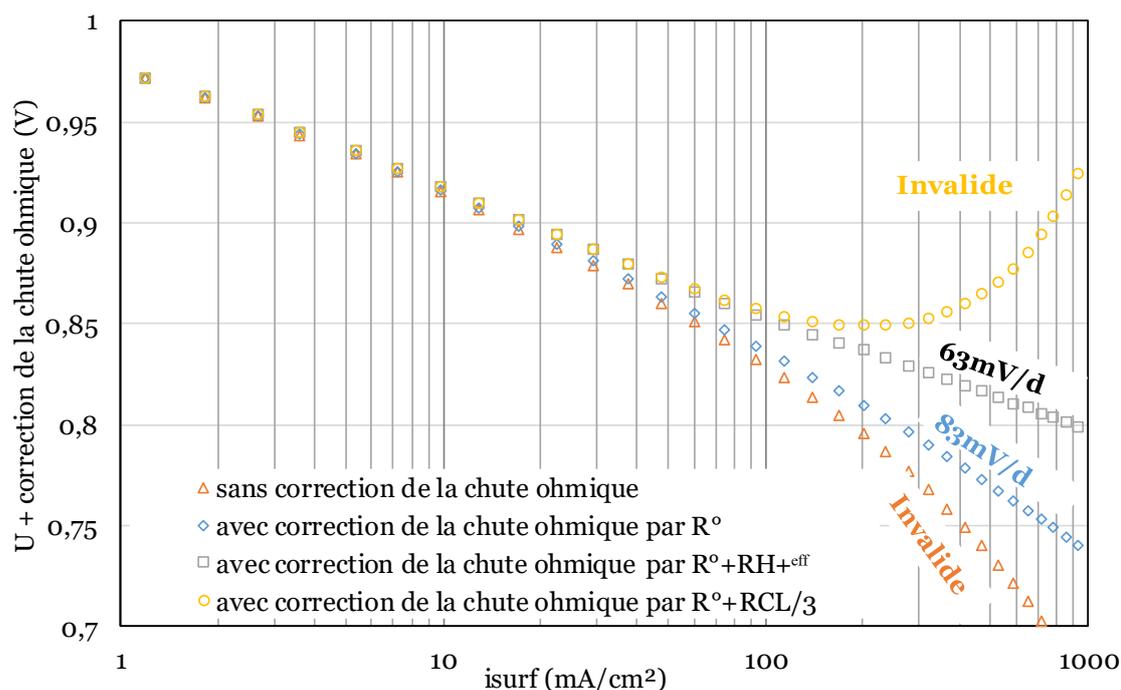


Figure 15 : effets des corrections ohmiques de la courbe de polarisation obtenue à 80°C et 50%HR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Corriger uniquement de la résistance ohmique mène à une surestimation de la pente de Tafel (83mV/décade), faussant l'extraction des paramètres intrinsèques de l'ORR. En revanche, corriger de la résistance effective de la membrane mène à une estimation de la pente de 63mV/décade, validant ce modèle de correction, rejoignant ainsi les valeurs relevées dans la littérature. Finalement, l'écart entre la courbe bleue et noire représente les pertes de transport protoniques au sein de la couche active (50mV à 1A/cm<sup>2</sup>). Ces pertes protoniques sont directement liées au fait que seule une partie de l'épaisseur de la couche active proche de la membrane fonctionne. A noter également que la pente choisie dans le modèle électrique pour calculer le paramètre sans dimension  $\theta$  impacte peu le calcul des pertes de transport protonique. Par exemple, l'écart des pertes protoniques calculées à 2A/cm<sup>2</sup> en choisissant une pente de 60mV/décade et une pente de 70mV/décade est de 4mV. Ce n'est donc pas par construction du modèle que nous obtenons 60mV/décade.

Cependant, un phénomène négligé dans ce modèle est l'échauffement de la couche active dû à la puissance thermique dégagée au sein de la couche active. Cet échauffement est susceptible de réduire l'humidité relative au sein de la couche active. Nous avons développé un modèle thermique afin de prendre en compte cet échauffement ainsi que le transport d'eau au sein de la couche active. Ce modèle est décrit dans le prochain paragraphe.

Développement d'un modèle thermique afin de calculer la résistance interne de la couche active :

Le modèle thermique développé afin de calculer les températures de la couche active pour chaque densité de courant et chaque condition opératoire ainsi qu'un modèle permettant de calculer le transport d'eau au sein de la couche active sont présentés dans cette partie. Ces modèles permettent ainsi de calculer l'humidité relative au sein de la couche active pour chaque densité de courant.

La puissance thermique se calcule par le potentiel thermique, relié à l'enthalpie libre de formation de l'eau par la relation :

$$E_{th} = \frac{\Delta_r H(H_2O)}{2 * F}$$

Ainsi, la puissance maximale  $P_{max}$  produite est définie par ce potentiel et la densité de courant  $i$  :

$$P_{max} = i * E_{th}$$

Comme nous produisons dans le cas d'une PEMFC une puissance électrique  $P_{elec}$ , la puissance thermique totale  $P_{thermique} (totale)$  produite au sein de la couche active est :

$$P_{thermique} (totale) = P_{max} - P_{elec} = i * (E_{th} - U(i))$$

Avec  $U(i)$  la tension de la cellule mesurée pour une densité de courant produite  $i$ .

Nous supposons également qu'une partie de cette puissance thermique  $P_{dissipée}$  est prioritairement dissipée dans la vaporisation de  $n_{H_2O}$  moles d'eau liquide produite (enthalpie de vaporisation ou chaleur latente de l'eau notée  $L_{vap}$ ) :

$$P_{dissipée} = n_{H_2O} * L_{vap} = \frac{i}{2 * F} * L_{vap}$$

Ainsi, la puissance thermique participant à l'échauffement  $P_{thermique} (échauffement)$  de la couche active est :

$$P_{thermique} (échauffement) = P_{thermique} (totale) - P_{dissipée}$$

Afin de calculer la température interne de la couche active, le modèle thermique présenté en Figure 16 est utilisé. Il représente l'assemblage GDL / électrodes / membrane. Nous supposons que les GDL sont à la température de travail  $T_0$  à leur interface avec les plaques bipolaires. La GDL est divisée en deux parties distinctes (microporeuse (PL) et fibres de carbone (GDL)). Les valeurs utilisées pour les conductivités thermiques sont celles rapportées dans les travaux de thèse de F. Nandjou [18]. Les phénomènes d'inertie (régime transitoire) sont négligés et nous supposons être en régime permanent pour les échanges thermiques.

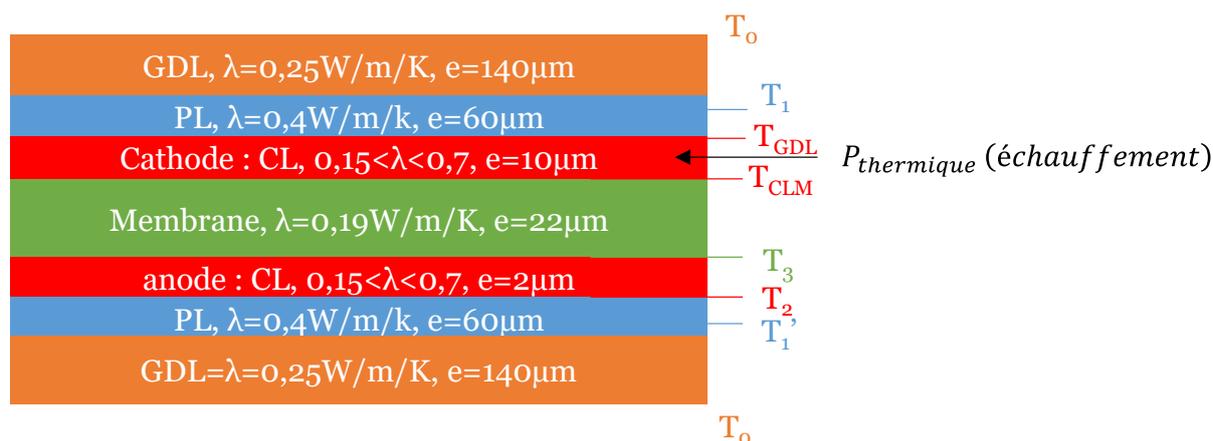


Figure 16 : modèle thermique utilisé pour calculer l'échauffement de la couche active

Ainsi, un « modèle électrique équivalent » est utilisé. La puissance thermique est équivalente à un courant électrique et les températures sont équivalentes à un potentiel électrique. La puissance thermique est supposée être générée localement au centre de la couche active et uniquement par la réaction de réduction de l'ORR. La puissance électrique dissipée par effet Joule dans la GDL et la membrane est négligée. Par exemple, à  $1\text{A}/\text{cm}^2$  sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  à  $80^\circ\text{C}$  et  $100\%\text{HR}$ , la puissance électrique dissipée par effet Joule est de  $0,12\text{W}/\text{cm}^2$ , se répartissant sur toute l'épaisseur de la monocellule alors que la puissance thermique produite par la réaction de l'ORR est de  $1,76\text{W}/\text{cm}^2$  et est produite localement au sein de la couche active. Le modèle thermique équivalent est montré sur la Figure 17 :

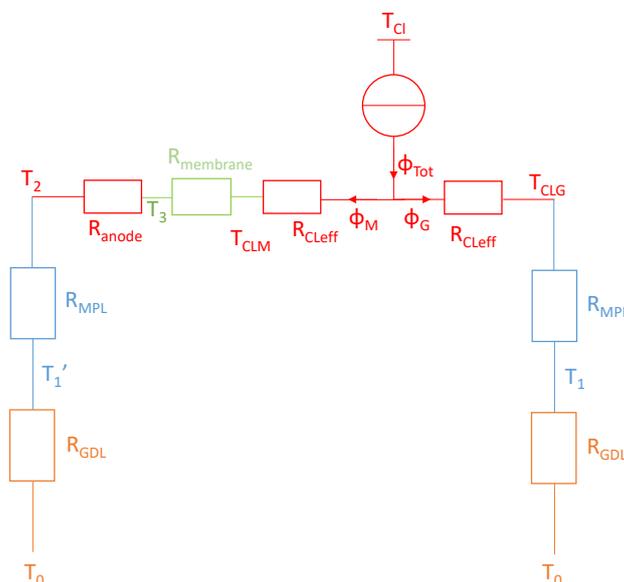
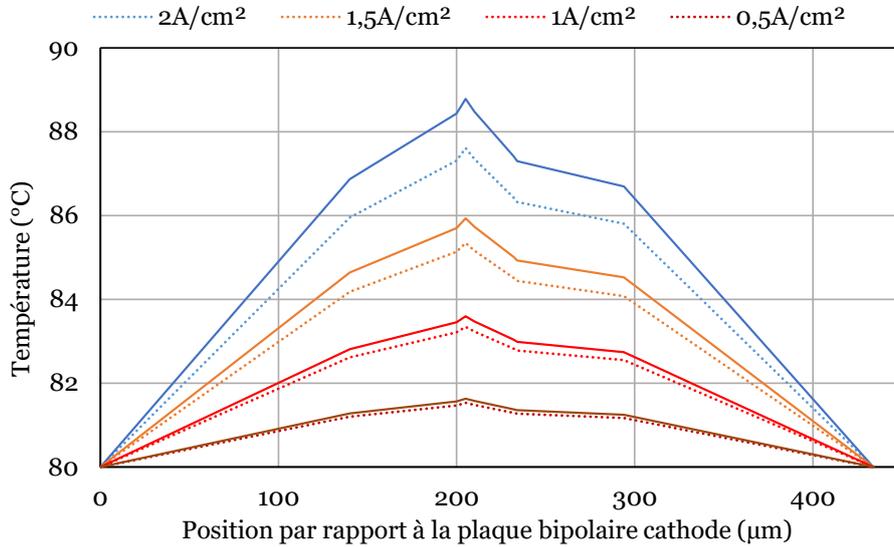


Figure 17 : modèle thermique "équivalent" pour le calcul de la température interne de la couche active

Nous calculons, en fonction des données des courbes de polarisation obtenues sous  $\text{H}_2/\text{Air}$  et sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  et pour chaque condition opératoire, la température interne de la couche active pour chaque densité de courant. La Figure 18 présente la répartition en température pour différentes densités de courant de la température dans la tranche de

l'AME à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (traits pointillés) et tous H<sub>2</sub>/Air (traits pleins). La température augmente moins sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> que sous H<sub>2</sub>/Air (dû aux plus faibles surtensions sous oxygène que sous air). Dans cette dernière condition opératoire, cette augmentation de température atteint 8°C à 2A/cm<sup>2</sup>.



**Figure 18 : répartition de la température dans l'AME Solvicore à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/Air (trait plein) et sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (trait pointillé) pour différentes densités de courant**

Afin de pouvoir calculer l'humidité relative, il est nécessaire de réaliser un modèle de diffusion de l'eau vapeur produite au sein de la couche active.

Pour chaque densité de courant  $i$ , le flux d'eau produite  $\Phi_{eau}(produite)$  au sein de la couche active est déterminé par la relation :

$$\Phi_{eau}(produite) = \frac{i}{2 * F}$$

Suivant les observations faites au laboratoire LCPem, environ 20% de cette eau produite passe de la cathode à l'anode. Ainsi, le flux d'eau  $\Phi_{eau}(GDL)$  pouvant être évacué par la cathode dans la GDL est :

$$\Phi_{eau}(GDL) = 0,8 * \Phi_{eau}(produite)$$

En supposant que la concentration en vapeur d'eau au sein de la couche active  $C_{CL}(H_2O)$  (en mol/m<sup>3</sup>) est définie uniquement par la diffusion (la convection est négligée) et qu'elle ne condense pas dans la GDL mais uniquement dans les canaux de la plaque monopolaire, elle suit la loi de Fick :

$$C_{CL}(H_2O) = C_{canal}(H_2O) + \Phi_{eau}(GDL) * \frac{e_{GDL}}{D_{eau}(GDL)}$$

Avec  $D_{eau}(GDL)$  le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans la GDL et  $e_{GDL}$  l'épaisseur de la GDL. Dû à la porosité de la GDL,  $D_{eau}(GDL)$  est défini par le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air  $D_{eau}(air) = 2,48 * 10^{-5} m^2 / s$  par la relation :

$$D_{eau}(GDL) = 0,2 * D_{eau}(air)$$

La pression partielle en vapeur d'eau au sein de la couche active est déterminée par la concentration et la température  $T_{CL}$  via la relation des gaz parfaits :

$$P_{CL}(H_2O) = C_{CL}(H_2O) * R * T_{CL} = P_{canal}(H_2O) + \Phi_{eau}(GDL) * \frac{e_{GDL}}{D_{eau}(GDL)} * R * T_{CL}$$

Le pourcentage d'humidité relative est alors déterminé par la pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T_{CL})$  à la température  $T_{CL}$  :

$$\%HR = \frac{P_{CL}(H_2O)}{P_{sat}(T_{CL})}$$

Les Figure 19a et Figure 19b présentent la température et le %HR au sein de la couche active pour chaque densité de courant et pour chaque condition opératoire :

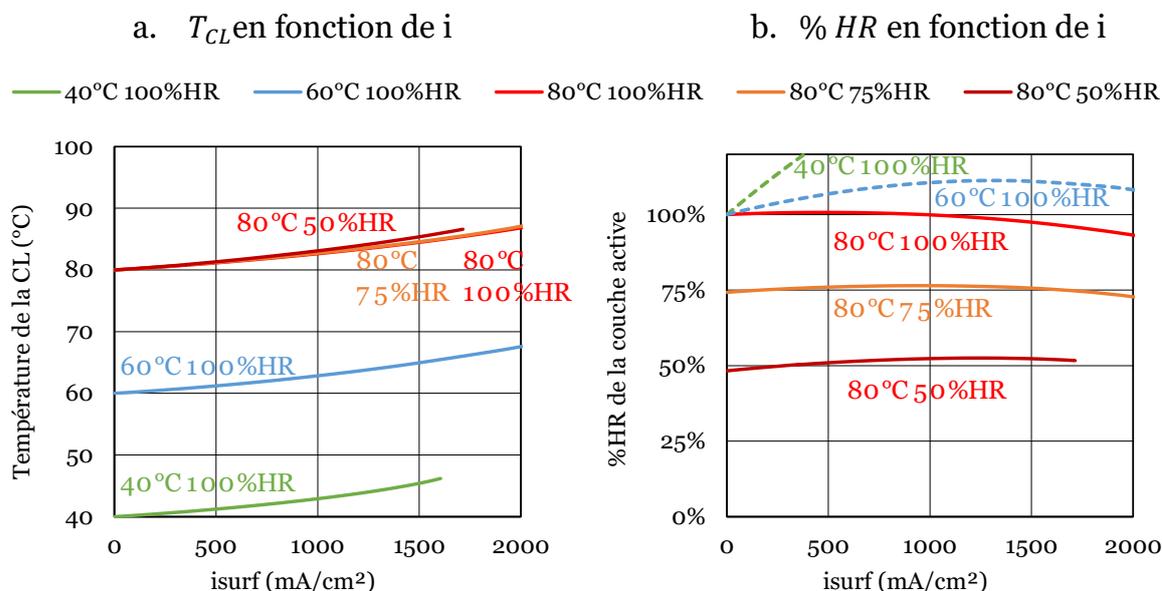


Figure 19 : évolution de la température de la couche active (a) et du %HR de la couche active (b) sous H2/Air en fonction des conditions opératoires

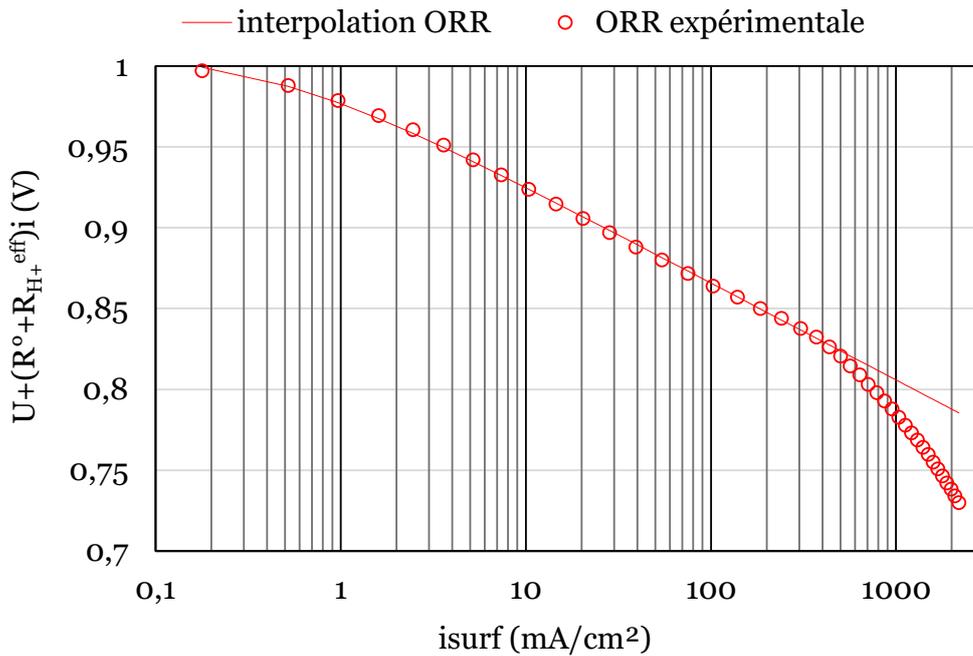
Les variations de %HR au sein de la couche active sont particulièrement importantes à 80°C. Pour les températures 60°C et 40°C à 100%HR, le pourcentage HR est plus grand que 1, valeurs n'ayant pas de signification physique (traits pointillés sur la Figure 19b). L'eau n'est pas entièrement vaporisée au sein de la couche active et il y a présence d'eau liquide dans la couche et/ou dans la GDL. La valeur de la résistance interne de la couche active ne varie pas pour ces deux conditions.

Ainsi, la résistance interne  $R_{CL}$  de la couche active est susceptible de varier suivant la densité de courant produite par l'AME. Nous déterminons  $R_{CL}$  pour chaque densité de courant avec la relation reliant  $R_{CL}$  et le %HR montrée dans le paragraphe III.2.a. La résistance totale de l'AME varie de 9% au maximum en prenant en compte

l'échauffement de la couche active, variation obtenue à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/Air pour une densité de courant de 2A/cm<sup>2</sup>

Extraction des paramètres intrinsèques de l'ORR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 80°C et 100%HR :

La Figure 20 représente la courbe de polarisation obtenue à 100%HR à 80°C sous oxygène corrigée de la résistance effective dépendante du courant avec prise en compte de l'échauffement. Les points rouges représentent les données expérimentales et la ligne rouge l'interpolation des pertes d'activation de la réaction de réduction de l'oxygène :



**Figure 20 : courbe de polarisation corrigée de la résistance effective des protons et de la résistance ohmique à 80°C et 100%HR**

Tout d'abord, le potentiel en circuit ouvert mesuré (OCV=1,00V pour les conditions de mesure de la Figure 20) n'est pas égal au potentiel théorique à l'équilibre  $E_{eq}$  (1,183V). Ceci peut être dû au potentiel mixte induit par l'oxydation du platine Pt/PtOH [19] ainsi qu'à l'hydrogène traversant la membrane et oxydé à la cathode (courant de crossover  $i_x$ ) [20]. Nous parvenons dans ces travaux à expliquer cette différence entre l'OCV et  $E_{eq}$  uniquement par le phénomène de crossover. Localement, la réduction de l'oxygène compense ce courant d'oxydation (appelé courant de « crossover » et noté  $i_x$ ) [19], [20]. Ainsi, les pertes de la réaction de réduction de l'oxygène s'écrivent :

$$\eta_{ORR} = -b * \log_{10} \left( \frac{i(\text{mA/cm}^2) + i_x(\text{mA/cm}^2)}{S_{Pt}(\text{cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{geo}) * i^\circ(\text{mA/cm}^2_{Pt})} \right)$$

Les paramètres à interpoler dans cette équation à partir des données expérimentales sont la pente  $b$  en V/décade, le courant de crossover  $i_x$  en mA/cm<sup>2</sup> et le courant d'échange  $i^\circ$  en mA/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>. La surface spécifique de platine est celle mesurée à 40°C et

100%HR, de  $254\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ . Dans ce cas, nous déterminons un courant de crossover de  $0,42\text{mA}/\text{cm}^2$ , une pente de  $60\text{mV}/\text{décade}$  et un courant d'échange de  $2,04 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ .

Lecalcul du courant maximal de crossover en fonction du flux maximal d'hydrogène perméant la membrane permet de valider la valeur extraite de  $i_x$ . Pour une membrane de Nafion® HP, le flux volumique maximal d'hydrogène est  $0,015\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$  soit de  $1,27 \times 10^{-8}\text{mol}/\text{s}/\text{cm}^2$  à  $80^\circ\text{C}$  avec une pression de travail de  $1,5\text{bar}$ . Si tout ce flux molaire d'hydrogène est oxydé à la cathode, il donne un courant maximal de crossover de  $2,5\text{mA}/\text{cm}^2$  (en appliquant la loi de Faraday). L'interpolation du courant de crossover est inférieure à cette valeur, accréditant sa pertinence. Effectivement, le courant de crossover calculé par les données de perméation est une valeur maximale et une partie du flux d'hydrogène peut réagir directement avec l'oxygène.

Afin de comparer au mieux nos résultats avec la littérature, l'activité spécifique ( $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ ) du catalyseur à une tension de cellule de  $0,9\text{V}$  est extraite de l'interpolation par la relation, dans le cas d'un système idéal (pas de courant de crossover) :

$$i_{spec}^{0,9} (\mu\text{A}/\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}) = i^\circ (\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}) * 10^{(E_{eq}-0,9)/b}$$

Nous déterminons ici une activité de  $106\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  en cohérence avec les valeurs relevées dans la littérature comprises entre  $35\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  et  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  pour un catalyseur standard Tanaka® [1].

Finalement, pour des courants supérieurs à  $500\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ , nous observons que le courant s'éloigne du comportement asymptotique en échelle logarithmique. Ceci peut être expliqué par les pertes de transport en oxygène ou bien par un changement de pente dû à un mécanisme réactionnel différent. Neyerlin *et al* [21] ont conclu que le changement de pente est dû principalement à des pertes de transport d'oxygène.

#### Extraction de l'ORR pour chaque condition opératoire :

Les courbes de polarisation obtenues sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sont corrigées de la résistance effective de l'AME pour chaque condition opératoire avec la prise en compte de l'échauffement de la couche active. Les Figure 21a et Figure 21b montrent que les pertes d'activation augmentent lorsque la température diminue et lorsque le  $\%_{\text{HR}}$  diminue. Pour toutes les interpolations montrées sur la Figure 21, la pente déterminée est de  $60\text{mV}/\text{décade}$ . Les courants de crossover interpolés sont montrés en Figure 22a et les courants d'échange en Figure 22b.

a. Evolution des courbes de Tafel en fonction de T à 100%HR

b. Evolution des courbes de Tafel en fonction du %HR à 80°C

△ 80°C 100%HR □ 60°C 100%HR ○ 40°C 100%HR

△ 80°C 100%HR ○ 80°C 50%HR □ 80°C 75%HR

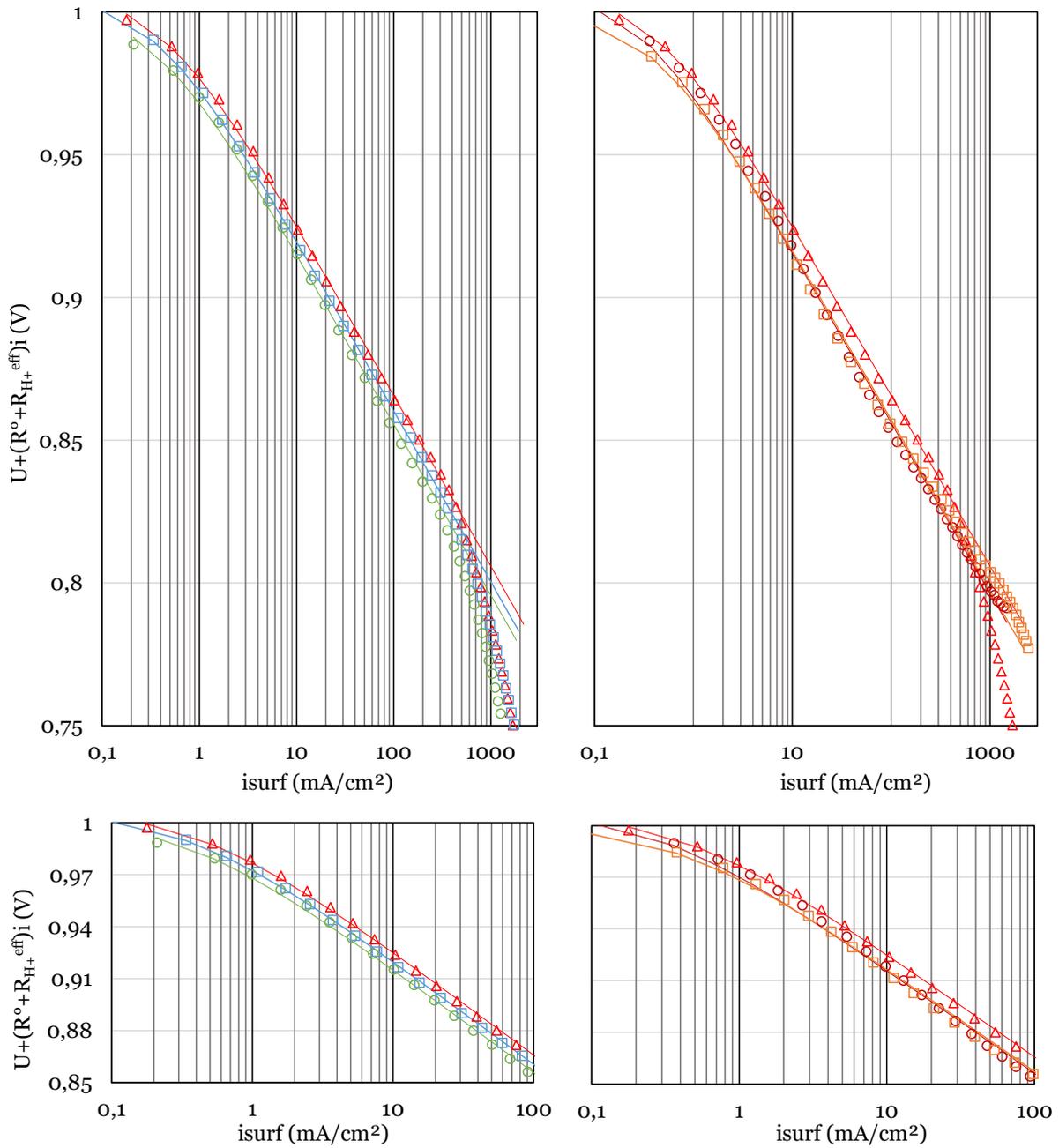
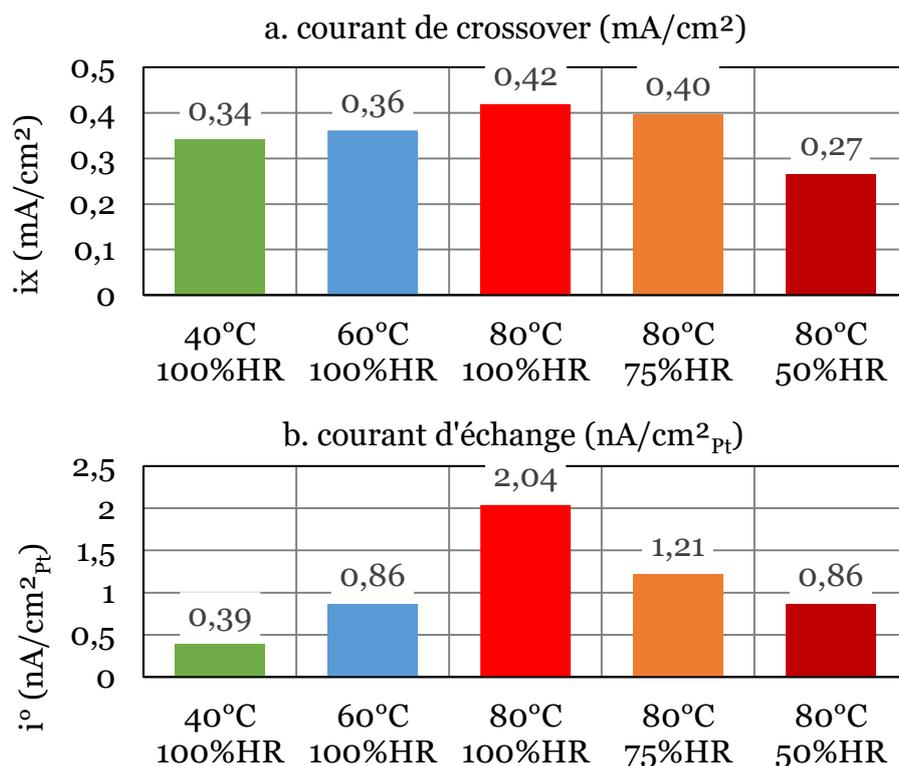


Figure 21 : Courbes de Tafel sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> corrigées de la résistance effective de l'AME en fonction (a) de la température à 100%HR et (b) du %HR à 80°C



**Figure 22 : interpolation des paramètres de l'ORR en fonction des conditions opératoires (a) courant de crossover (b) courant d'échange**

Les interpolations montrent que le courant de crossover augmente lorsque la température augmente et lorsque le %<sub>HR</sub> augmente. Ces observations sont cohérentes avec les observations réalisées par Inaba *et al* [22].

Les valeurs obtenues pour le courant d'échange (Figure 22b) varient également suivant les conditions opératoires. Neyerlin *et al* [21] ont montré que  $i^0$  dépend de l'activité des réactifs et des produits ainsi que de la température par la relation :

$$i^0(P_{O_2}, \%HR, T) = i^0(P_{O_2}^0, 100\%HR, 298K) * \frac{P_{O_2}^\gamma}{P_{O_2}^0} * \frac{P_{H_2}^{\alpha/2}}{P_{H_2}^0} * \exp\left(-\frac{E_A}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

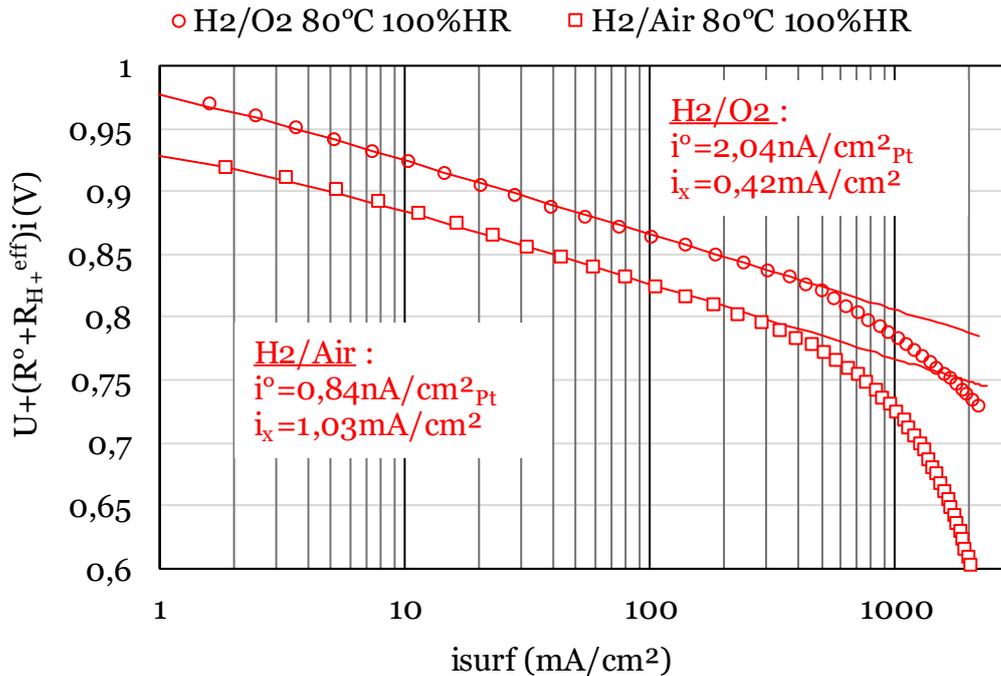
Avec  $\gamma = 0,79$ ,  $\alpha/2 = 0,5$ ,  $E_A = 67kJ/mol$  et  $T$  la température.

La variation du courant d'échange en fonction de la température suit ainsi une loi d'Arrhenius, nous déterminons ici une énergie d'activation d'environ 38kJ/mol (67kJ/mol calculée par [21]). Cette valeur est une estimation relativement peu précise car seulement trois points ont été considérés pour le calcul de cette énergie.

De plus, dans une autre étude, Neyerlin *et al* [23] ont montré que le courant d'échange diminue lorsque le %<sub>HR</sub> diminue, en cohérence avec les résultats obtenus lors de ces travaux.

Interpolation des paramètres intrinsèques de l'ORR sous H<sub>2</sub>/air pour chaque condition opératoire :

Afin de déterminer les pertes de transport d'oxygène sous H<sub>2</sub>/Air, il est nécessaire de déterminer précisément les pertes d'activation sous H<sub>2</sub>/Air. Dû à la pression plus faible d'oxygène sous air que sous oxygène, l'activité en oxygène est plus faible sous air. Ainsi, le courant d'échange  $i^0$  est plus faible sous air menant à des pertes d'activation plus importantes. La Figure 23 montre cette différence de perte d'activation à 80°C et 100%HR avec les paramètres intrinsèques extrapolés sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et sous H<sub>2</sub>/Air.



**Figure 23 : comparaison des interpolations de l'ORR réalisées sous H<sub>2</sub>/Air et sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 80°C et 100%HR**

Tout d'abord, nous interpolons également une pente de 60mV/décade sous H<sub>2</sub>/Air. Nous observons sur la Figure 23 que la différence de potentiel en circuit ouvert (60mV) n'est pas égale à la différence des potentiels théoriques (16mV suivant le Tableau 3). Les interpolations montrent que les valeurs du courant de crossover  $i_x$  issues du modèle est plus important sous air que sous O<sub>2</sub>. Effectivement, le flux d'hydrogène traversant la membrane ne change pas en fonction de l'atmosphère de la cathode mais l'hydrogène ayant traversé a moins de probabilité de réagir avec l'oxygène sous air que sous O<sub>2 pur</sub>, en raison de la concentration 5 fois plus faible. Ainsi, il y a plus d'hydrogène disponible pour être oxydé par le catalyseur sous air que sous O<sub>2</sub>, augmentant de ce fait le courant de crossover mesuré.

De plus, la pente élevée observée pour de fortes densités de courant est plus importante sous H<sub>2</sub>/Air que sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et se produit à une tension plus basse sous H<sub>2</sub>/Air (0,8V contre 0,85V sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). Si cette rupture de pente était due à un changement de la cinétique de l'ORR, la pente aurait dû être la même quelle que soit l'atmosphère et

aurait dû apparaître à la même tension. Ces observations renforcent l'hypothèse que ce changement de pente est essentiellement lié aux pertes de transport de gaz.

De plus, le courant d'échange est plus faible sous air que sous oxygène dû à une plus faible pression partielle en oxygène sous air. Selon [21], le rapport de ces deux courants d'échange est égal à :

$$\frac{i^{\circ}(P_{O_2}(Air), 100\%HR, 353)}{i^{\circ}(P_{O_2}(O_2), 100\%HR, 353)} = 0,2^{0,8} = 0,28$$

Le rapport des deux courants d'échange interpolés durant ces travaux de doctorat est de 0,41.

#### Conclusion sur les surtensions d'activation de l'ORR :

Nous avons proposé dans cette partie un modèle électrique et thermique afin de déterminer avec précision la résistance protonique interne à la couche active pour chaque condition opératoire et chaque densité de courant. Ceci nous permet de calculer les pertes protoniques au sein de la couche active, afin de n'extraire que dans le domaine des faibles densités de courant les pertes d'activation de l'ORR. Nous déterminons une pente de Tafel de 60mV/décade pour toutes les conditions opératoires. Les courants d'échange issus des régressions sont déterminés et leur valeur correspond à la cinétique décrite dans la littérature. Nous attribuons les changements de pente pour de fortes densité de courant à des pertes de transport d'oxygène. Ces pertes de transport sont quantifiées dans la prochaine partie.

#### **III.2.d : Interprétation des courbes de polarisation obtenue sous H<sub>2</sub>/Air : Détermination des pertes de transport des protons et de gaz :**

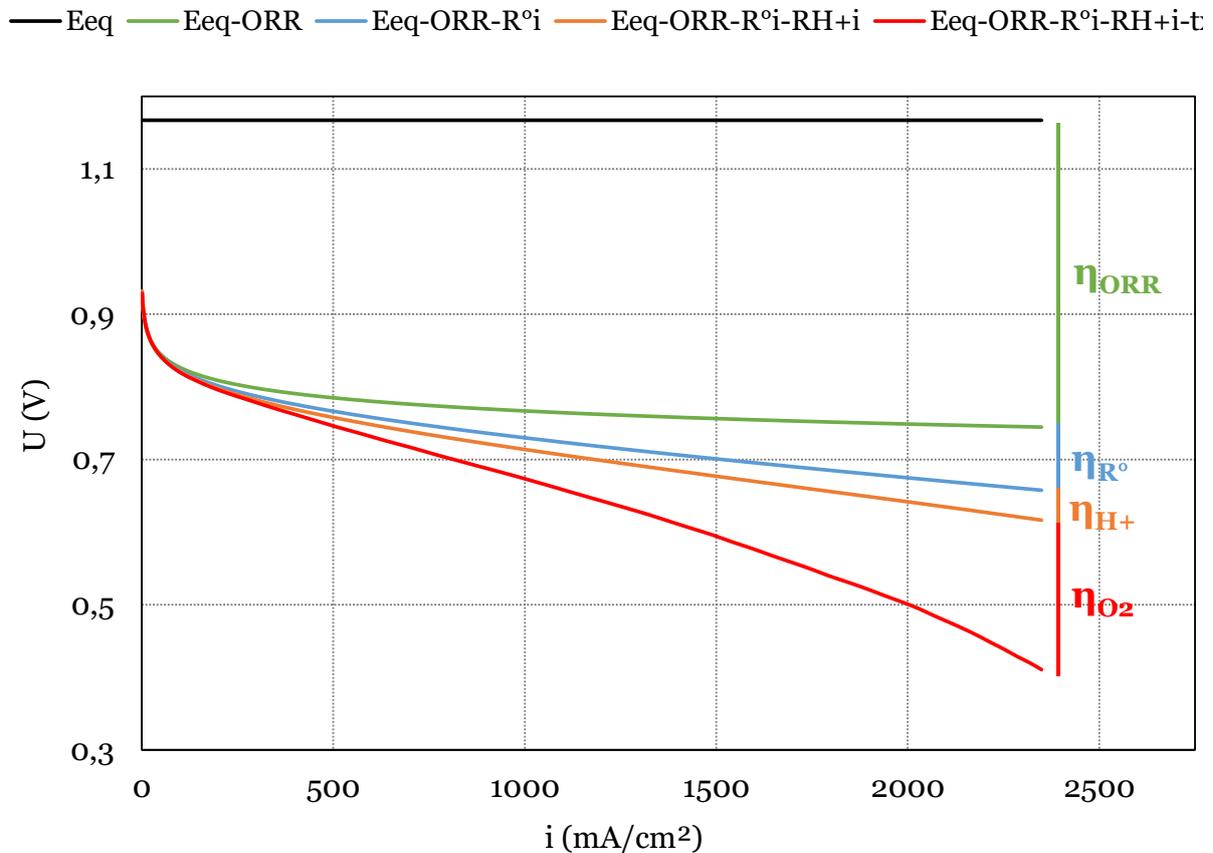
Nous connaissons désormais précisément les pertes d'activation de l'ORR  $\eta_{ORR}$ , les pertes ohmiques  $\eta_{ohmiques}$ , les pertes protoniques  $\eta_{protonique}$ . Nous pouvons ainsi en déduire les pertes de transport d'oxygène  $\eta_{O_2}$ , traduisant l'accessibilité des gaz sur le catalyseur pour un courant donné, par la relation :

$$\eta_{O_2} = E_{eq} + \eta_{ORR} - \eta_{ohmique} - \eta_{protonique} - U(i)$$

#### Analyse de la courbe de polarisation obtenue à 100%HR et 80°C et détermination des pertes de transport :

La Figure 24 représente chaque perte obtenue à 100%HR et 80°C sous H<sub>2</sub>/Air sur la courbe de polarisation obtenue. La courbe orange représente **les pertes de transport de protons** ( $\eta_{protonique}$ ) avec prise en compte de l'échauffement de la couche active. **Les pertes de l'ORR** (dont les paramètres sont extraits pour de faibles densités de courant puis calculées sur toute la gamme de tension) sont également montrées en trait plein

vert, les pertes ohmiques en trait plein bleu, et les pertes de transport de l'oxygène en trait plein rouge, représentant la courbe de polarisation.



**Figure 24 : interprétation de la courbe de polarisation obtenue à 80°C et 100%HR avec chaque perte**

Comme mentionné précédemment, en raison de l'échauffement de la couche active, la résistance effective varie de 9% à 2A/cm<sup>2</sup> sous cette condition opératoire. Ceci mène à une erreur de 15% sur les pertes de transport de protons pour cette densité de courant. Nous prenons en compte l'échauffement de la température de la couche active pour cette partie consacrée au traitement d'un AME Solvicore.

Nous déduisons pour n'importe quelle densité de courant mesurée, les contributions de chaque perte. Les pertes de transport de protons au sein de la cathode sont calculées à partir du modèle électrique du transport des protons. Les pertes de transport de gaz sont calculées à partir des données expérimentales et sont dues à plusieurs phénomènes :

- Des pertes de transport au sein de la GDL liées à la diffusion de l'oxygène. Effectivement, en raison de la consommation d'oxygène au sein de la couche active, il existe un gradient de concentration au sein de la GDL. Des pertes de charge existe également dans les canaux des plaques monopolaires.
- A l'inhomogénéité du courant produit au sein de la couche active due aux pertes de transport des protons. Effectivement, même si ces dernières sont faibles en valeur absolue, elles déterminent l'épaisseur utilisée par l'électrode pour fournir

un pourcentage du courant produit. La Figure 25 montre le pourcentage du courant produit entre l'interface électrode/membrane et à une position  $x$  pour différentes densités de courant. Ainsi, lorsque la densité de courant produite est de  $2\text{A}/\text{cm}^2$ , 75% du courant est produit sur une épaisseur de couche active de  $5,3\mu\text{m}$  alors qu'elle est de  $7,1\mu\text{m}$  pour une densité de courant de  $500\text{mA}/\text{cm}^2$ . Ainsi, lorsque la densité de courant augmente, la réaction se délocalise contre la membrane et se déroule sur une épaisseur plus faible augmentant ainsi les pertes de transport d'oxygène.

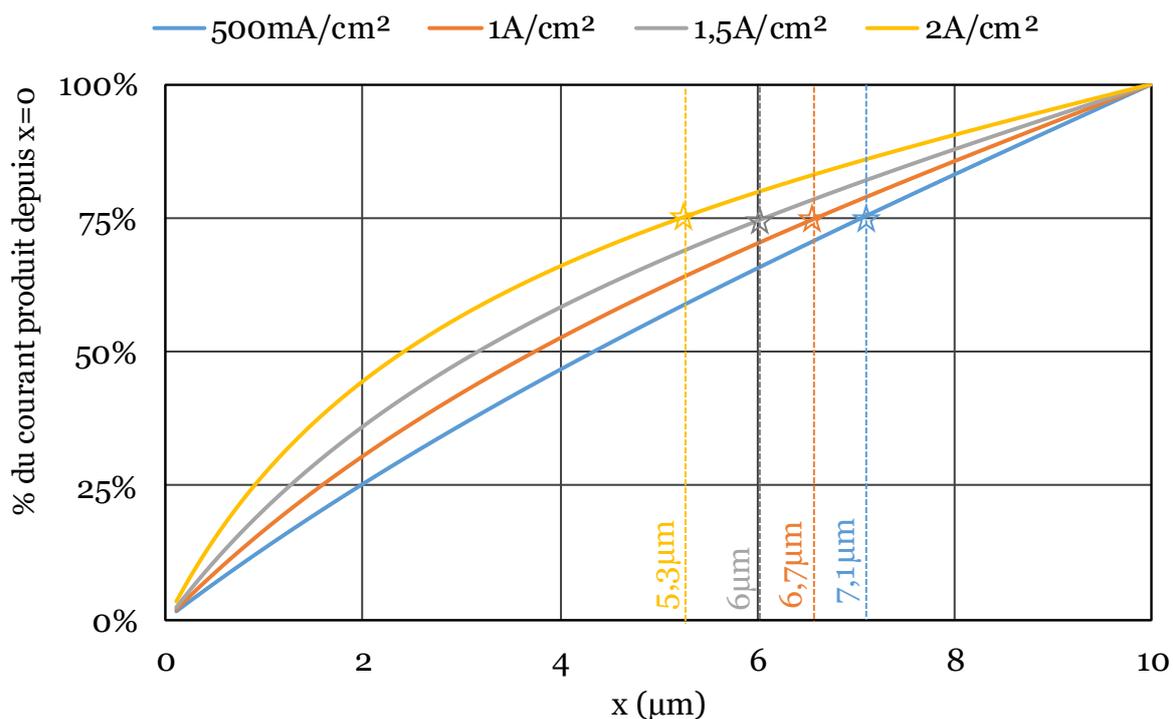


Figure 25 : pourcentage du courant produit depuis l'interface électrode/membrane en fonction de la position dans la couche active

Toutes les pertes ainsi calculées à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR sont montrées en valeur absolue sur la Figure 26.a et en pourcentage sur la Figure 26.b :

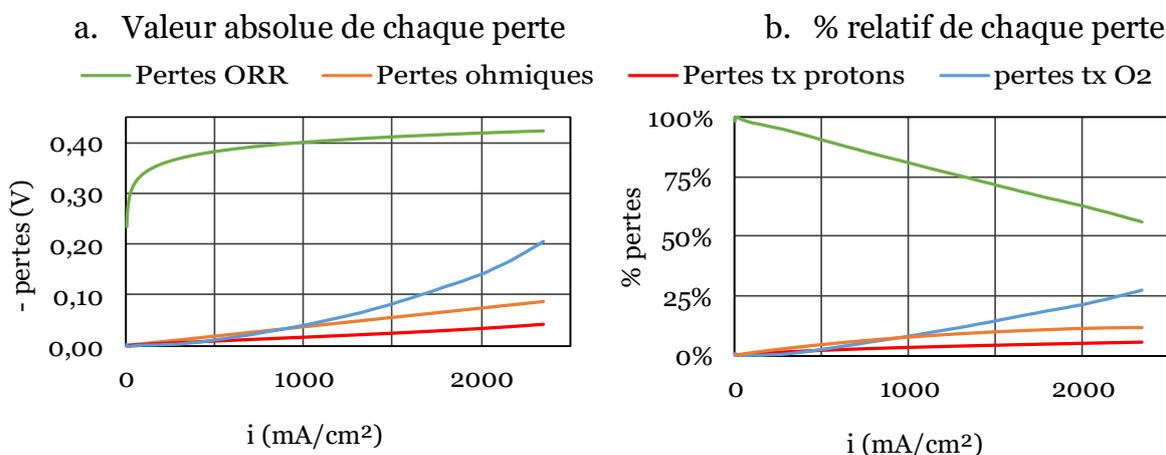


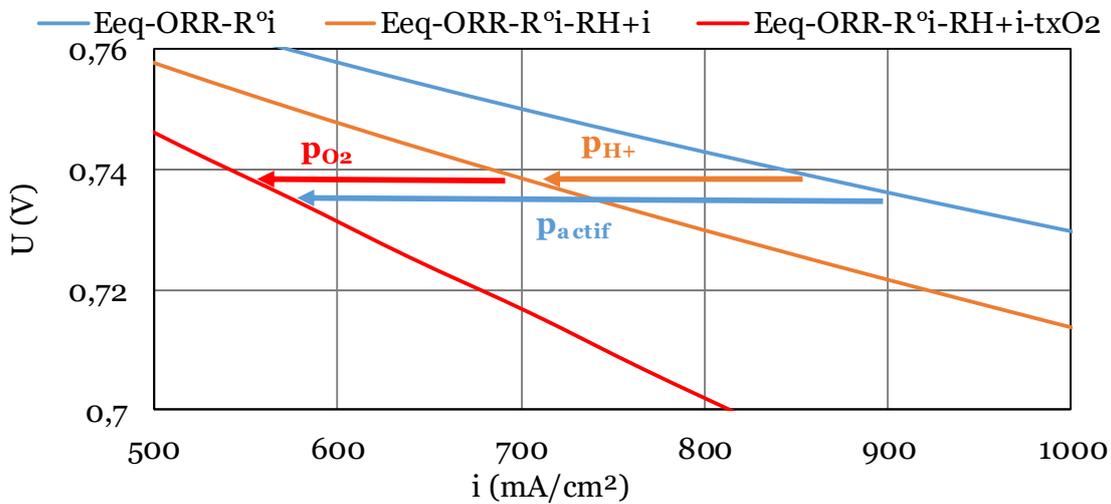
Figure 26 : (a) valeur absolue de chaque perte et (b) % relatif de chaque perte.  $80^\circ\text{C}$  100%HR en fonction de la densité de courant produite

La majeure partie des pertes est due aux pertes d'activation de l'ORR (>50% pour toutes les valeurs de densité de courant mesurées, et représentée en valeur absolue Figure 26b). Cependant, augmenter l'activité du catalyseur (diminuer les pertes d'ORR) augmenterait également les pertes de transport de réactifs. Effectivement, ces pertes sont liées au non renouvellement des réactifs à la surface du catalyseur. Par exemple, les pertes de transport de gaz sont importantes à partir de 1A/cm<sup>2</sup> et atteignent 25% des pertes totales à 2,5A/cm<sup>2</sup> et ne changent probablement pas en fonction du catalyseur utilisé.

Calcul du pourcentage de catalyseur actif :

A partir du calcul des pertes de tension, il est possible de convertir ces pertes en l'équivalent d'un taux d'utilisation global  $p_{actif}$  du catalyseur, le taux du catalyseur actif  $p_{O_2}$  dans le cas où il n'y a pas de pertes de transport de protons, et  $p_{H^+}$  le taux d'utilisation de protons sans pertes d'oxygène. De tels facteurs ont déjà été étudié dans le cas de l'étude de la diffusion de l'oxygène au sein de la couche active [24].

La méthode d'estimation de ces pourcentages utilisée au cours de cette thèse est schématisée sur la Figure 27. Par exemple, l'écart entre la **courbe** représentant l'ORR corrigée de la chute ohmique et la caractéristique  $U(i)$  permet de calculer  $p_{actif}$ . Pour chaque densité de courant,  $U(i)$  suit la loi cinétique de l'ORR interpolée mais avec une surface de platine utilisée de  $S_{Pt}(i) = p_{actif}(i) * S_{Pt}$ .



**Figure 27 : Représentation des calculs de pourcentage  $p_{actif}$ ,  $p_{H^+}$  et  $p_{O_2}$  à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/Air**

Pour un courant  $i_{mesuré}$  associé à la tension mesurée  $U_{mesurée}$ , je représente l'ensemble des pertes de transport de réactifs par une réduction de la surface active du catalyseur travaillant à une pression partielle en oxygène à l'entrée de la monocellule  $p_{actif}$ , rapport de la surface réellement utilisée par la réaction de réduction de l'oxygène et de la surface de catalyseur totale disponible. Ainsi  $p_{actif}$  vérifie :

$$U_{mesurée} = E_{eq} - b * \log_{10} \left( \frac{i_{mesuré} + i_x}{S_{Pt} * p_{actif} * i^o} \right) - R_{ohmique} * i_{mesuré}$$

Soit :

$$\log_{10}(p_{actif}) = (U + \eta_{ohmique} - \eta_{ORR} - E_{eq})/b$$

En ajoutant les pertes protoniques à cette relation, nous représentons les pertes de transport d'oxygène comme étant le pourcentage de catalyseur actif  $p_{O2}$  dans le cas où il n'y pas de pertes de transport de protons :

$$U_{mesurée} = E_{eq} - b * \log_{10} \left( \frac{i_{mesuré} + i_x}{S_{Pt} * p_{O2} * i^o} \right) - (R_{ohmique} + R_{H+}^{eff}) * i_{mesuré}$$

Soit :

$$\log_{10}(p_{O2}) = (U + \eta_{ohmique} + \eta_{protonique} - \eta_{ORR} - E_{eq})/b$$

Finalement, les pertes de transport de protons sont représentées par le pourcentage de catalyseur utilisé  $p_{H+}$  sans pertes de transport d'oxygène :

$$b * \log_{10} \left( \frac{i_{mesuré} + i_x}{S_{Pt} * p_{H+} * i^o} \right) = b * \log_{10} \left( \frac{i_{mesuré} + i_x}{S_{Pt} * i^o} \right) - R_{H+}^{eff} * i_{mesuré}$$

Soit en combinant les équations (6) et (7) du modèle électrique définies en pages 23 et 24 de ce chapitre :

$$p_{H+} = \frac{\tan(\theta)}{\theta * (1 + \tan^2(\theta))}$$

Je montre sur la Figure 28 les pourcentages  $p_{H+}$ ,  $p_{O2}$  et  $p_{actif}$  en fonction du courant mesuré. La ligne rouge en pointillé montre  $p_{O2}$  pour une courbe de polarisation réalisée sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (trait plein rouge pour celle réalisée sous H<sub>2</sub>/Air). Alors que les pertes protoniques et ohmiques sont très proches sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et sous H<sub>2</sub>/Air, les pertes de transport d'O<sub>2</sub> sont la cause principale des différences des performances sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/Air.

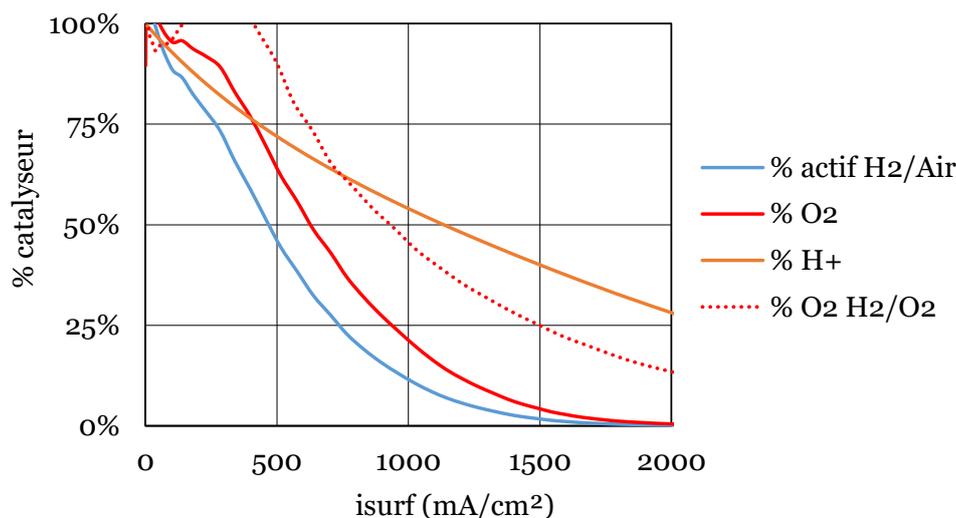


Figure 28 : pourcentage de catalyseur en contact avec l'oxygène, les protons. Pourcentage de catalyseur actif. Condition opératoire : 80°C 100%HR

A 1A/cm<sup>2</sup>, l'équivalent de 11% de la surface totale de platine est utilisée par rapport au cas idéal dans lequel il n'y a pas de pertes de transport. Sans pertes de transport de protons l'équivalent de 20% de la surface serait active et sans pertes de transport de gaz l'équivalent de 53% de la surface serait disponible. A 2A/cm<sup>2</sup>, seul l'équivalent de 0,1% de la surface de platine est actif. Ce résultat est essentiellement dû au fait qu'il y'a une faible concentration d'oxygène à la surface de catalyseur. Une simulation d'une courbe de polarisation dans le cas d'un catalyseur plus actif à 80°C et 100%HR est montré par la suite.

#### Analyse quantitative de la contribution de chaque perte en fonction de la température:

La Figure 29 montre l'évolution de la surface équivalente du catalyseur en contact avec les espèces (a) ainsi que les pertes absolues (b) pour chaque température de fonctionnement. Nous remarquons que le catalyseur est plus utilisé (en contact avec les deux réactifs) à 80°C et 100%HR que pour de plus faibles températures (Figure 29a.). La principale cause de cette observation réside dans le fait que les pertes de transport de gaz sont plus grandes lorsque la température diminue. Effectivement, les pertes de transport de protons au sein de la couche active sont très proches quelle que soit la température de travail (résistances protoniques internes mesurées proches Figure 11). Deux phénomènes peuvent expliquer des pertes de transport de gaz plus importantes lorsque la température diminue :

- Lorsque la température diminue, la diffusion de l'oxygène est plus faible (faible agitation thermique).
- Il peut y avoir condensation d'eau au sein de la GDL et/ou de la couche active diminuant ainsi sa porosité, et augmentant les pertes de transport de gaz, confirmée par les observations réalisées sur la Figure 19.

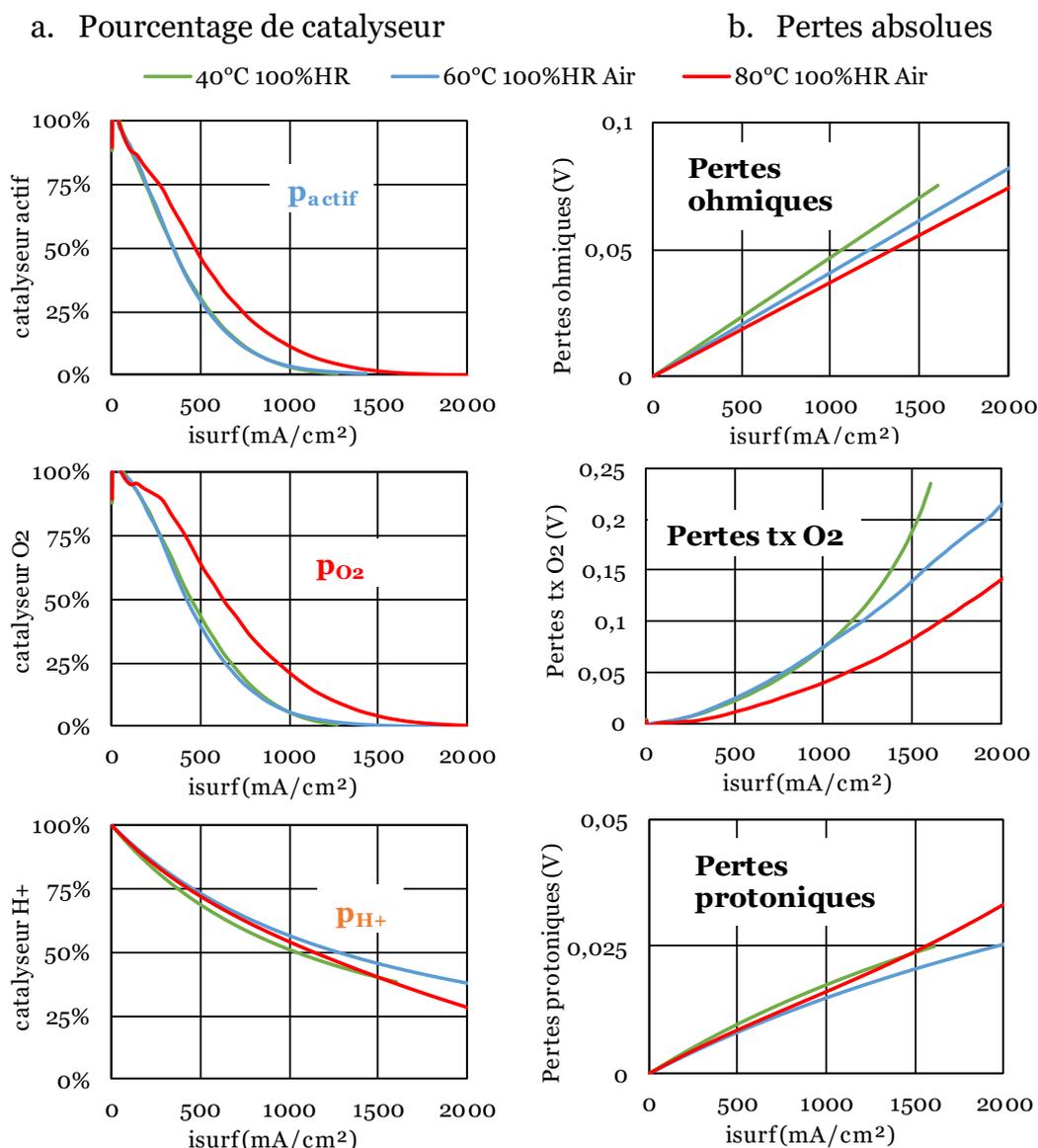


Figure 29 : quantification des pertes à 100%HR en fonction de la température (a) pourcentage de catalyseur en contact avec les espèces (b) pertes absolues

Analyse quantitative de la contribution de chaque perte en fonction du %HR à 80°C :

Lorsque le %<sub>HR</sub> diminue, l'ionomère au sein de la couche conduit moins bien les protons dû à son assèchement. La Figure 30 montre le pourcentage du courant produit de la position  $x = 0$  (interface électrode/membrane) à la position  $x$  pour une densité de courant de 1,5A/cm<sup>2</sup>. Ainsi, à 50%HR, 75% du courant est produit sur une épaisseur de 2µm alors que à 100%HR, le courant est produit sur une épaisseur de 6µm. Ceci signifie que l'oxygène est consommé à 75% dans une épaisseur de 2µm de la couche active à 50%HR alors qu'il est consommé à 75% sur une épaisseur de 6µm à 100%HR. Ainsi, les pertes de transport d'oxygène sont supposées augmenter lorsque le %<sub>HR</sub> diminue dû à une consommation d'oxygène sur une surface plus faible de catalyseur, et plus éloignée de la GDL. Ceci est confirmé sur la Figure 31b, les pertes de transport de gaz sont plus grandes à 50%HR qu'à 75%HR. Cependant, ceci n'est pas vérifié entre 100%HR et 75%HR pouvant être expliqué par la condensation d'eau liquide à 100%HR au sein de la GDL et/ou de la couche active, augmentant de ce fait les pertes de

transport de gaz. Effectivement, notre modèle développé ne présente que les pertes de transport au sein de la couche active, la diffusion de l'oxygène à travers le ionomère n'est pas étudiée dans ces travaux [25].

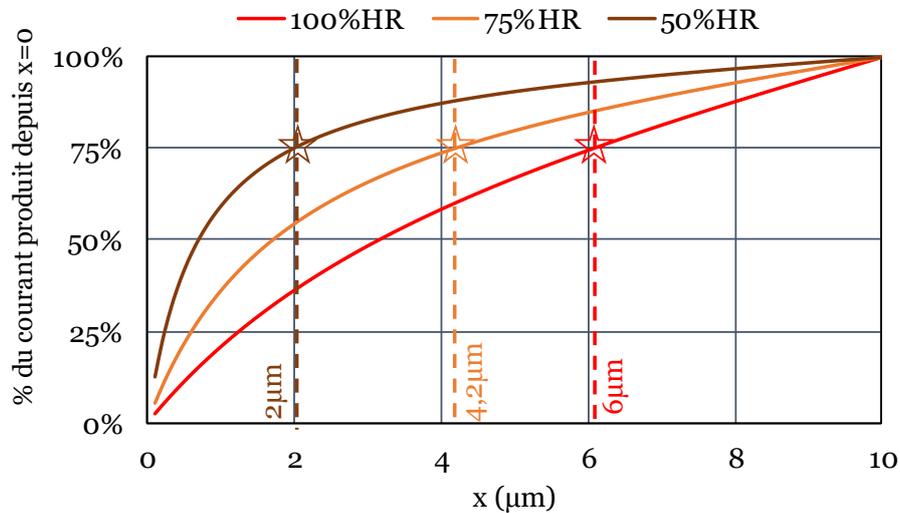


Figure 30 : pourcentage du courant produit depuis l'interface électrode/membrane en fonction de la position dans la couche active à  $1,5\text{A}/\text{cm}^2$  sous  $\text{H}_2/\text{Air}$  et  $80^\circ\text{C}$  pour différents % d'humidité relative

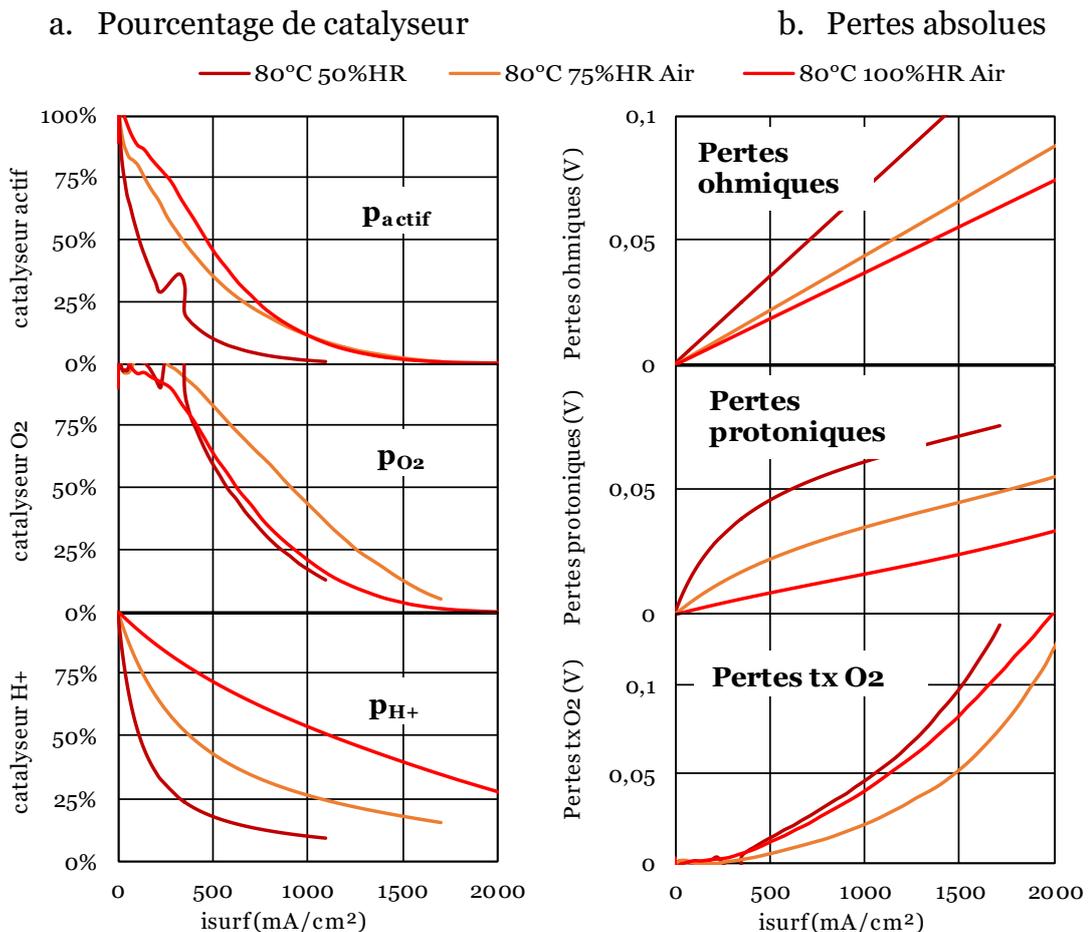


Figure 31 : quantification des pertes à  $80^\circ\text{C}$  en fonction du %HR (a) pourcentage de catalyseur en contact avec les espèces (b) surtensions absolues

Conclusion qualitative sur l'évolution des pertes en fonction des conditions opératoires :

Nous avons montré que les pertes de transport de protons déterminent étroitement les pertes de transport d'oxygène. Ceci confirme l'observation relevée par Kongkanand *et al* [25] montrant que presque 50% des pertes de transport de réactifs sont dues à un non renouvellement de l'oxygène à la surface du catalyseur. Le

Tableau 4 montre l'évolution des pertes ohmiques, de transport de protons et de transport d'oxygène en fonction des conditions opératoires :

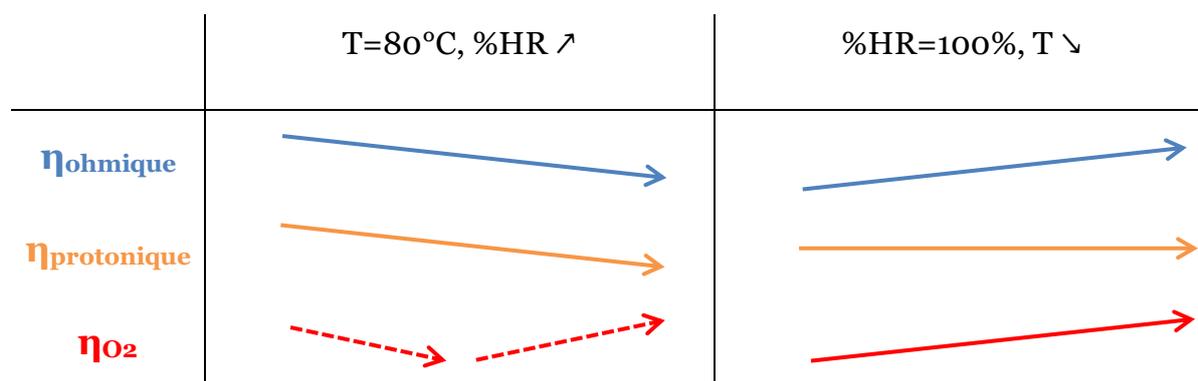


Tableau 4 : évolution des pertes ohmiques, protoniques et de transport de gaz pour les différentes conditions opératoires étudiées

**III.2.e : Simulations d'AME fictifs et conclusion sur les résultats obtenus sur un AME standard :**

Je propose dans cette partie la simulation de deux AMEs fictifs, l'un dont le catalyseur présente une activité catalytique importante, et l'autre présentant une résistance protonique interne à la cathode faible.

Simulation d'une courbe de polarisation à 100%HR avec une activité spécifique du catalyseur de  $730\mu A/cm^2_{Pt}$ :

La cible d'activité massique fixée par le « Department Of Energy » (DOE) des Etats-Unis est de  $440A/g_{Pt}$ . Avec une surface spécifique de catalyseur de  $60m^2/g_{Pt}$ , cette cible revient à une activité spécifique de  $740\mu A/cm^2_{Pt}$ . Le chargement cible est de  $125\mu g_{Pt}/cm^2$ , menant à une surface spécifique de  $75cm^2_{Pt}/cm^2_{geo}$ . Le courant d'échange associé à ce catalyseur fictif est de  $1,42 \times 10^{-8} A/cm^2_{Pt}$  sous  $H_2/O_2$  à  $80^\circ C$  en considérant une pente de  $60mV/décade$  et un courant spécifique de  $740\mu A/cm^2_{Pt}$  à  $0,9V$ , soit d'environ  $6,4 \times 10^{-9} A/cm^2_{Pt}$  sous  $H_2/Air$ . Nous remplaçons le catalyseur étudié dans le cas de l'AME Solvicore par ce catalyseur fictif, en gardant la même structure d'électrode (même membrane, même structure de couche active). Pour une densité de courant fictive  $i_{fictive}$ , nous pouvons en déduire le taux de catalyseur actif  $p_{actif}$  et en déduire la courbe de polarisation fictive et la comparer avec la courbe de polarisation obtenue sur l'AME Solvicore, montré sur la Figure 32:

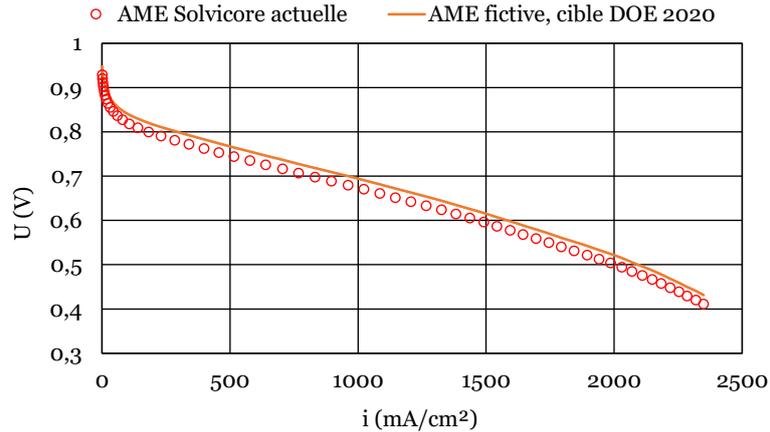


Figure 32 : simulation d'une courbe de polarisation sous H<sub>2</sub>/Air et à 80°C 100%HR pour un catalyseur fictif atteignant les cibles du DOE

Comme attendu, la cible principale du DOE est de réduire le chargement en platine (de 450 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  à 125 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$ ) en gardant les mêmes performances (voire légèrement plus élevées).

Simulation d'une courbe de polarisation sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR avec une résistance protonique interne deux fois plus faible :

Je propose ici une simulation d'un AME fictif ayant exactement les mêmes propriétés que l'AME Solvicore® présenté dans cette partie mais avec une résistance protonique interne à la cathode deux fois plus faible. Pour chaque densité de courant, je peux ainsi calculer fictivement le pourcentage  $p_{H^+}$  de catalyseur actif sans pertes de transport de gaz. Suivant une loi empirique que j'ai établie reliant  $p_{H^+}$  et  $p_{actif}$ , je peux ainsi calculer une courbe de polarisation fictive associée à cet AME, représentée sur la Figure 33a à 80°C et 100%HR et à 80°C et 75%HR (Figure 33b).

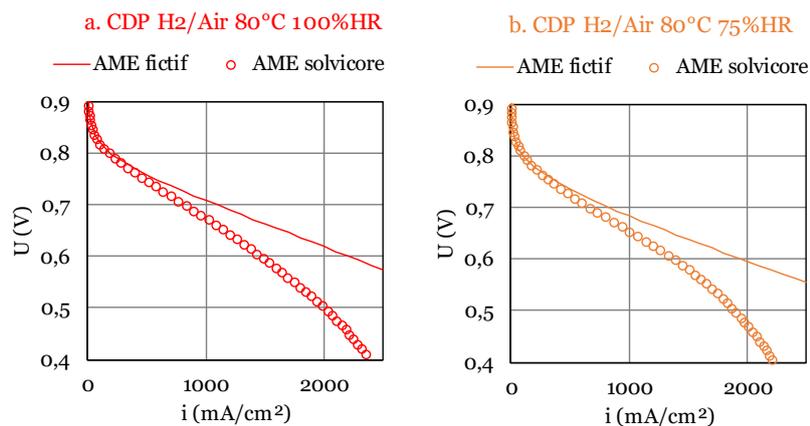


Figure 33 : simulation d'une courbe de polarisation d'un AME fictive sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C dont les caractéristiques sont les mêmes que l'AME Solvicore, hormis que la résistance protonique interne de la cathode est deux fois plus faible. A 100%HR (a) et à 75%HR (b)

Ainsi, dans une condition nominale de fonctionnement (à 0,68V), diviser la résistance protonique interne de la cathode pourrait permettre de multiplier la puissance

électrique produite par 1,5 à 100%HR. Ceci est principalement dû au fait que pour une densité de courant donnée et dans le cas où la résistance interne est deux fois plus faible, le courant produit se répartit sur une épaisseur plus grande de la cathode, permettant de diminuer considérablement les pertes de transport d'oxygène. Cependant à 100%HR, de l'eau liquide peut être présente dans la GDL, pouvant fausser le calcul.

La même modélisation a été réalisée à 75%HR, condition pour laquelle il n'y a pas d'eau liquide dans les composants de l'AME. A 0,68V, nous déterminons ainsi une augmentation de la densité de courant par un facteur multiplicatif de 1,3 en divisant par deux la résistance protonique interne de la couche active.

#### Conclusion :

Nous avons montré dans cette deuxième partie de chapitre comment extraire des données expérimentales la résistance ohmique de l'AME, la résistance interne de la couche active  $R_{CL}$ , ainsi que la surface spécifique développée par le catalyseur. Ces mesures nous ont permis de calculer par l'intermédiaire d'une modèle la résistance totale effective (résistance ohmique et résistance effective des protons au sein de la cathode) de l'assemblage en fonction du courant produit. Ceci nous a permis de déterminer les paramètres intrinsèques de la réaction de réduction de l'oxygène et une pente de Tafel de 60mV/décade a été obtenue dans toutes les conditions opératoires. Nous avons confirmé les tendances observées dans la littérature, à savoir une diminution du courant d'échange avec la diminution de l'humidité relative et de la température. Connaissant avec précision ces pertes liées à la cinétique de la réaction de l'ORR, nous avons pu extraire les pertes ohmiques, protoniques et de transport de gaz au sein de la couche active sous air. Nous avons montré que la résistance protonique interne de la couche active détermine pour chaque densité de courant l'épaisseur de la couche active qui produit 75% du courant produit. Cette épaisseur diminue lorsque le %<sub>HR</sub> diminue et lorsque la densité de courant augmente, augmentant de ce fait les pertes de transport d'oxygène. Ainsi, nous avons finalement montré que les performances d'un AME peuvent être considérablement améliorées en facilitant le transport des protons au sein de la couche active.

Dans la troisième partie de ce chapitre, cette méthode de traitement est utilisée pour diagnostiquer le comportement de deux électrodes de Pt/C présentant des chargements en catalyseur plus faibles.

### III.3 : Comparaison pour différents chargements de catalyseur à 80°C et 100%HR

Cette partie a pour objectif de comparer le fonctionnement d'électrodes de Pt/C présentant trois chargements en catalyseur différents. Les caractérisations sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et sous H<sub>2</sub>/Air sont réalisées. L'échauffement de la couche active n'est pas considéré dans cette partie en raison de l'incertitude des paramètres relevés en fonction du %<sub>HR</sub> tels que la résistance protonique interne de la cathode.

#### III.3.a : Evolution des surfaces actives et des résistances sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en fonction du chargement

##### Evolution des surfaces actives en fonction du chargement :

Les surfaces actives pour chaque chargement (20µg/cm<sup>2</sup> et 230µg/cm<sup>2</sup>) sont mesurées sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en réalisant des voltamétries cycliques à 200mV/s entre 0,1V et 1,1V. Ces chargements ont été choisis afin d'avoir un large panel de surface spécifique développée afin de comparer les performances des électrodes composées de nanotubes de platine avec des surfaces spécifiques de catalyseur similaires (chapitre IV). La Figure 34.a présente les voltamétries cycliques réalisées à 40°C et 100%HR. Le courant est normalisé par le chargement. Les surfaces spécifiques obtenues normalisées par le chargement sont montrées en Figure 34b. Nous déterminons une surface spécifique de 3cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> pour l'électrode chargée à 20µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> et de 70 cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> pour l'électrode chargée à 230µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>.

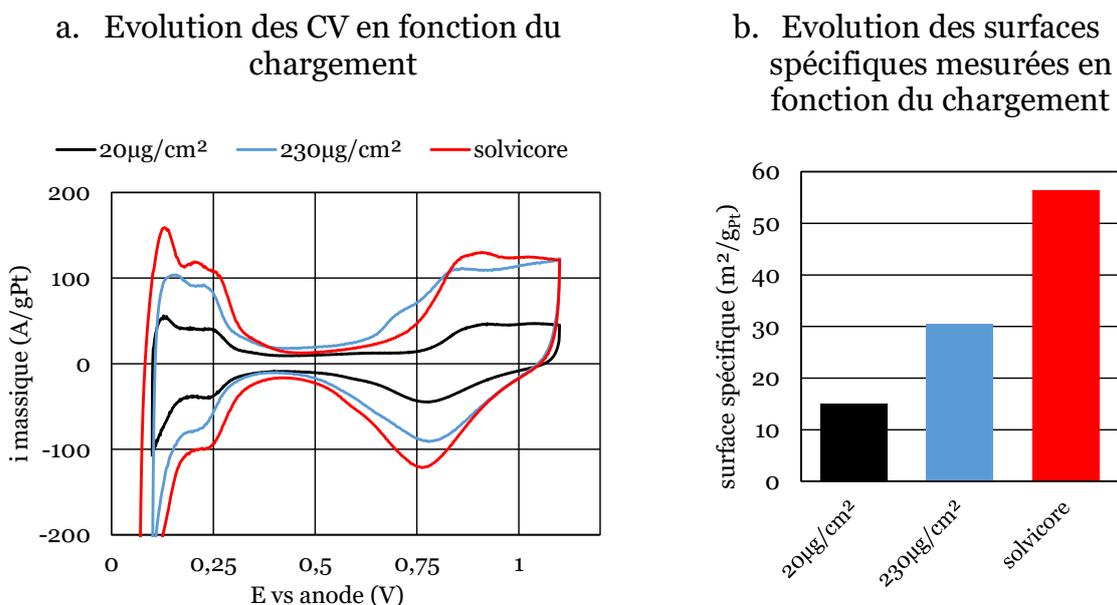


Figure 34 : voltamétries cycliques pour différents chargements en platine à 80°C et 100%HR (a) et évolution de la surface spécifique mesurée en fonction du chargement (b)

Les valeurs de surface spécifique normalisées par le chargement devraient-êre les mêmes pour les électrodes chargées à  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et à  $230\mu\text{g}/\text{cm}^2$  car le même catalyseur est utilisé dans les deux cas. Des problèmes de discontinuités de la phase conductrice en carbone ou du ionomère conducteur de protons peuvent être à l'origine de cette différence pour des électrodes de faibles épaisseurs. Nous gardons ces valeurs de surface de catalyseur développée pour le traitement de données à venir. De plus, les valeurs des capacités (mesurées à 0,4V) diminuent également avec le chargement, montrant que moins de carbone est connecté électriquement ou recouvert de ionomère.

#### Evolution des résistances de la couche active en fonction du chargement :

Pour les électrodes de  $20\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  et de  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ , le comportement de la migration des protons n'est pas homogène sur toute la surface ou bien sur toute l'épaisseur de l'électrode, et les spectroscopies d'impédance ne présentent pas clairement la pente à  $45^\circ$  obtenue pour l'AME Solvicore (cf. paragraphe III.2.a). L'interpolation des paramètres comme la résistance de la couche active et le temps de diffusion est ainsi difficile. Nous déterminons la résistance ohmique à haute fréquence avec l'interception avec l'axe des réels, soit  $R_0 = 0,128 \text{ ohm. cm}^2$  pour l'électrode chargée à  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et  $R_0 = 0,06 \text{ ohm. cm}^2$  pour l'électrode chargée à  $230\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . La valeur élevée de la résistance ohmique pour l'électrode à très faible chargement ( $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) peut provenir du fait que le dépôt est inhomogène sur la GDL pour de faibles épaisseurs d'électrodes déposées. Nous observons néanmoins l'asymptote à basse fréquence se rapprochant de la verticalité, qui nous permet par régression linéaire d'estimer la valeur de la résistance à basse fréquence ( $R_0 + R_{CL}/3$ ). Une telle régression est montrée sur la Figure 13. Les résistances protoniques ainsi déterminées sont de  $R_{CL} = 0,396 \text{ ohm. cm}^2$  pour l'électrode chargée à  $20\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  et de  $R_{CL} = 0,099 \text{ ohm. cm}^2$  pour l'électrode chargée à  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ .

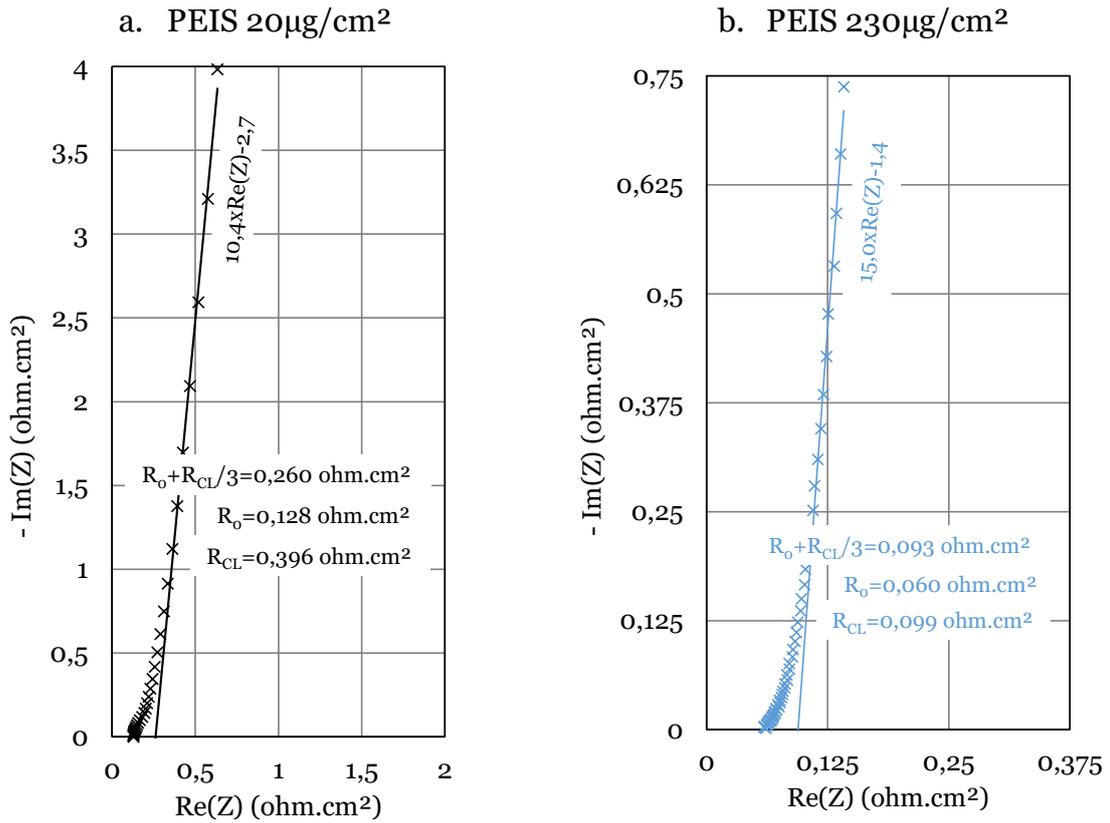


Figure 35 : PEIS obtenue pour la couche active chargée à  $20\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  (a) et  $230\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  (b) sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  à 100%HR et  $80^\circ\text{C}$

Ainsi, il apparaît que la résistance interne de la couche active augmente lorsque la surface spécifique de platine diminue.

Ceci est en contradiction avec l'expression usuellement reportée dans la littérature reliant la résistance  $R_{CL}$  à l'épaisseur de la couche active  $\delta_{CL}$ , la fraction volumique en ionomère  $\varepsilon_i$ , de la tortuosité de l'électrode  $\tau$  et la conductivité du ionomère au sein de la couche active dépendant de la température et du %<sub>HR</sub>  $\kappa_i(T, \%_{HR})$  [7], [16]:

$$R_{CL} = \frac{\delta_{CL}}{\kappa_i(T, \%_{HR}) * \varepsilon_i * \tau}$$

Cependant, Jomori *et al* [26] ont montré que cette résistance pouvait être aussi reliée à l'inverse de la surface spécifique de catalyseur développée, en adéquation avec nos résultats. Nous utilisons les résistances que nous avons interpolées dans la suite de ce chapitre.

La Figure 36 montre les résistances effectives à considérer pour chaque électrode à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR en fonction de la densité de courant :

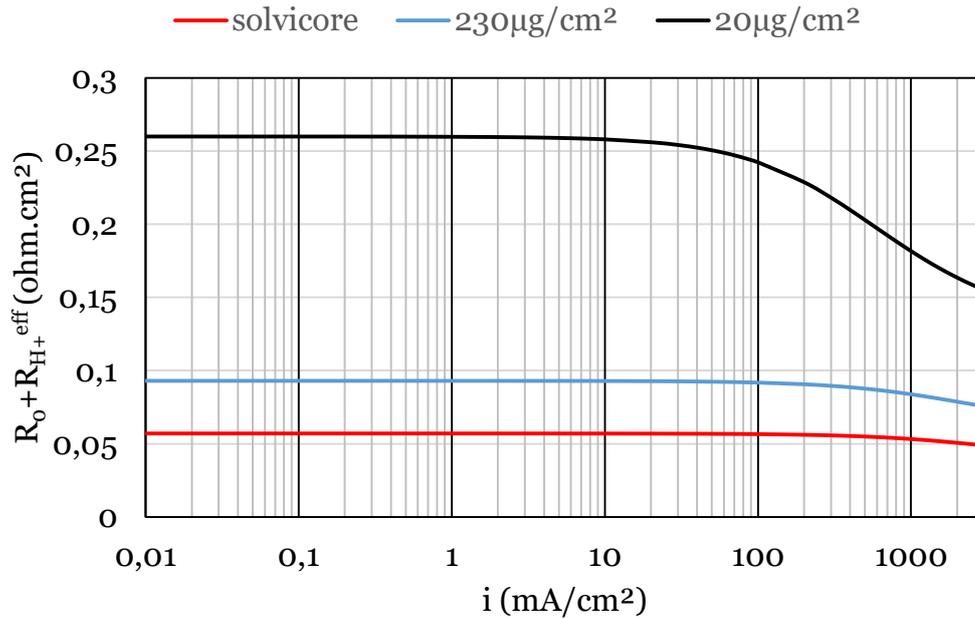


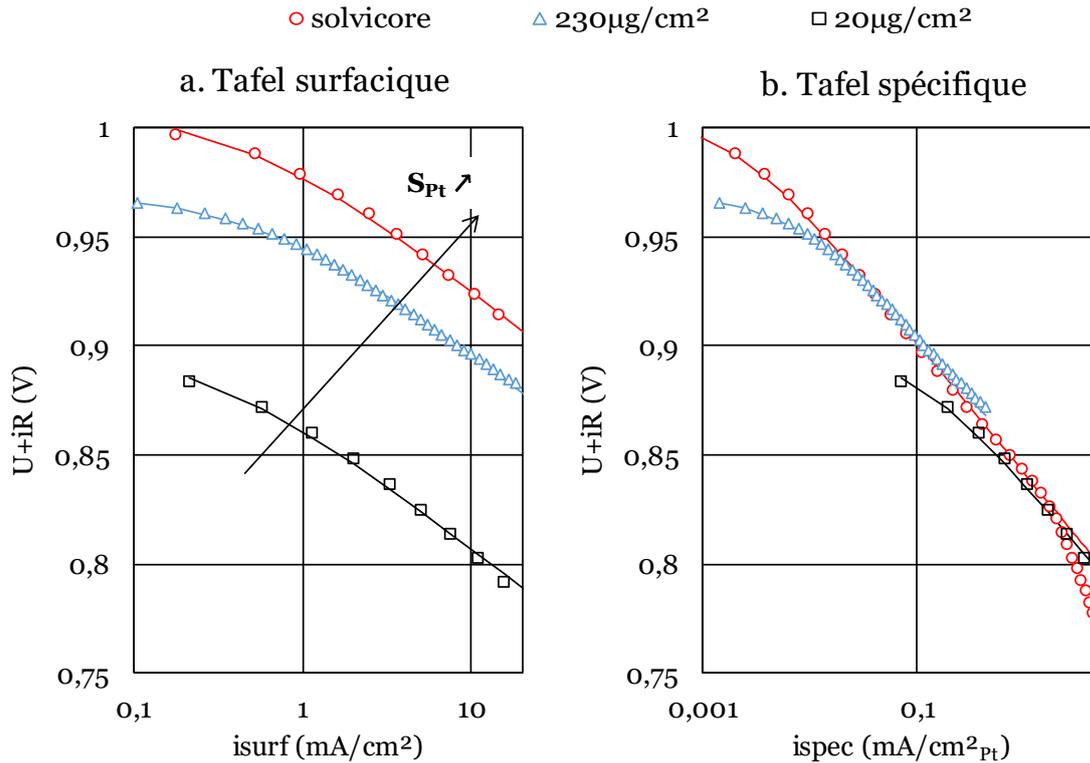
Figure 36 : résistance effective pour chaque électrode en fonction de la densité de courant à 100%HR et 80°C

Ces résistances effectives de l'AME ainsi calculées pour chaque densité de courant sont utilisées afin de corriger la tension des courbes de polarisation obtenues sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  afin d'extrapoler l'ORR.

### III.3.b : Détermination intrinsèque de l'ORR pour chaque électrode à 100%HR et 80°C sous $\text{H}_2/\text{O}_2$ :

Les calculs thermiques et de diffusion de l'eau montrent que le  $\%_{HR}$  au sein de la couche active atteint 95% pour de fortes densités de courant sous  $\text{H}_2/\text{Air}$  pour l'électrode chargée à 230  $\mu\text{g/cm}^2$ . Dû à la difficulté de la mesure de la résistance de la couche active dans les cas des électrodes étudiées ici, la variation de la résistance interne en fonction de la densité de courant dû à l'échauffement local n'est pas considérée. Ceci peut nous mener au maximum à une erreur de 15% sur les pertes de transport (comme montré pour l'AME Solvicore).

Après correction des pertes ohmiques et protoniques déterminées sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  de la courbe de polarisation obtenue à 80°C et 100%HR, nous en déduisons les pertes d'activation de l'ORR pour de faibles densités de courant ( $<100\text{mA/cm}^2$ ). La Figure 37a. présente les courbes de Tafel en fonction de la densité de courant surfacique. Comme attendu, lorsque la surface active augmente (le chargement augmente) les pertes d'activation de l'ORR sont moins importantes. Afin de comparer qualitativement les courbes de Tafel obtenues, il est intéressant de normaliser le courant surfacique par la surface spécifique de platine mesurée. Les mêmes ordres de grandeur de pertes de l'ORR sont obtenus pour un courant spécifique donné (Figure 37b.).



**Figure 37 : courbe de Tafel obtenue à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pour les différentes électrodes en fonction de la densité de courant (a) surfacique et (b) spécifique**

Les pentes sont similaires pour chaque courbe de Tafel de 60mV/décade obtenue. Le potentiel en circuit ouvert diminue lorsque le chargement de platine diminue. Effectivement, le courant de crossover est similaire pour les trois électrodes étudiées, donc il « masque » une plus grande proportion de surface de platine pour de faibles chargements.

La Figure 38a montre les interpolations du courant d'échange pour chaque électrode testée. La déviation maximale du courant d'échange est de 26%, pouvant provenir d'erreur sur l'estimation de la surface spécifique estimée dans la partie III.1.c. La conséquence directe est une variation de l'activité spécifique, mais les valeurs sont dans la gamme de celle rapportée pour des catalyseurs standards Tanaka® [1]. Ceci permet d'être confiant quant à l'application de la méthode de traitement mise en place au cours de ces travaux afin d'extrapoler des données expérimentales les pertes d'activation de l'ORR. Ceci permet également de confirmer que les valeurs relevées pour la surface spécifique sont correctes. Effectivement, si les électrodes chargées à 20 µg/cm<sup>2</sup> et 230 µg/cm<sup>2</sup> présentaient une surface spécifique de 60 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub> (surface pour l'AME Solvicores), les activités spécifiques auraient été beaucoup plus faibles. De plus, un tel traitement est nécessaire pour calculer l'activité spécifique à 0,9V pour un très faible chargement (20 µg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>). Une mesure directe du courant est impossible à cause du potentiel en circuit ouvert bas.

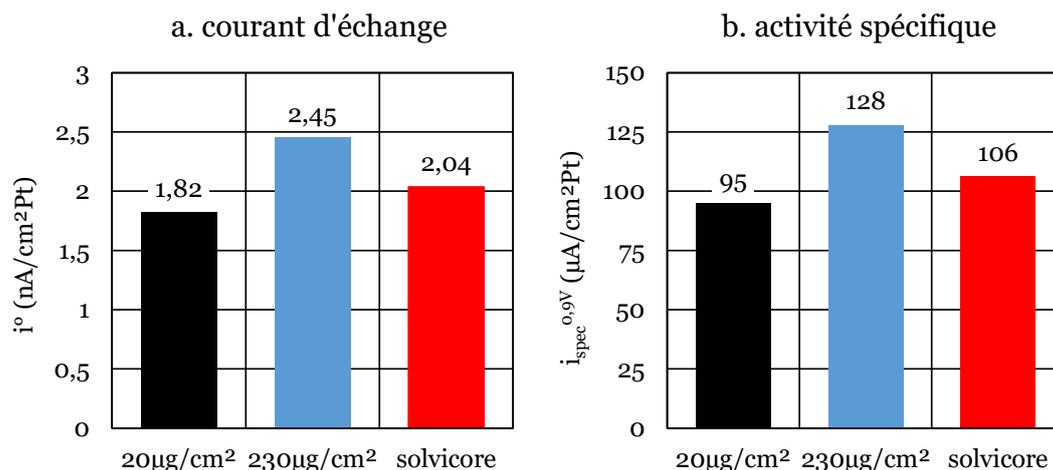


Figure 38 : interpolation des courants d'échange à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pour chaque chargement (a) et calcul de l'activité spécifique associée à 0,9V (b)

### III.3.c : Détermination des pertes de transport sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR, utilisation du catalyseur en fonction du chargement

Après avoir interpolé les pertes de l'ORR sous H<sub>2</sub>/Air, il est possible, comme dans le cas de l'étude sur l'AME Solvicore, d'extraire des courbes de polarisation présentées sur la Figure 39a. les pertes de transport de protons et de gaz pour chaque électrode. La Figure 39a montre des meilleures performances lorsque le chargement augmente, en accord avec l'augmentation de la surface spécifique. Cependant, en normalisant par la surface spécifique de platine (Figure 39b), nous observons que 1cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub> délivre plus de courant dans le cas d'un faible chargement.

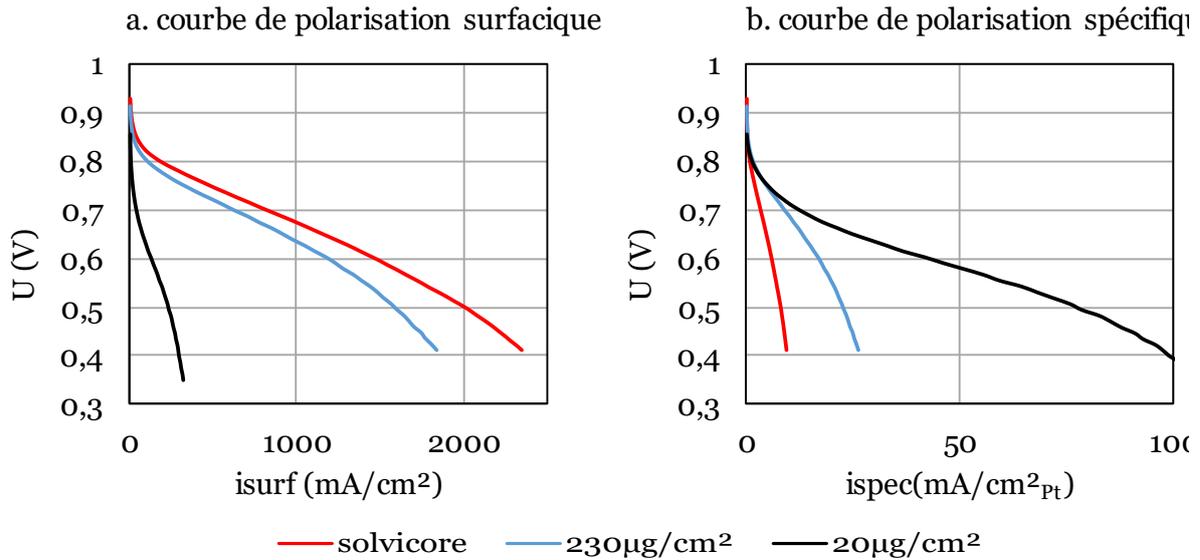


Figure 39 : évolution de la tension obtenue sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR pour différents chargement en fonction de la densité de courant surfacique (a) et spécifique (b)

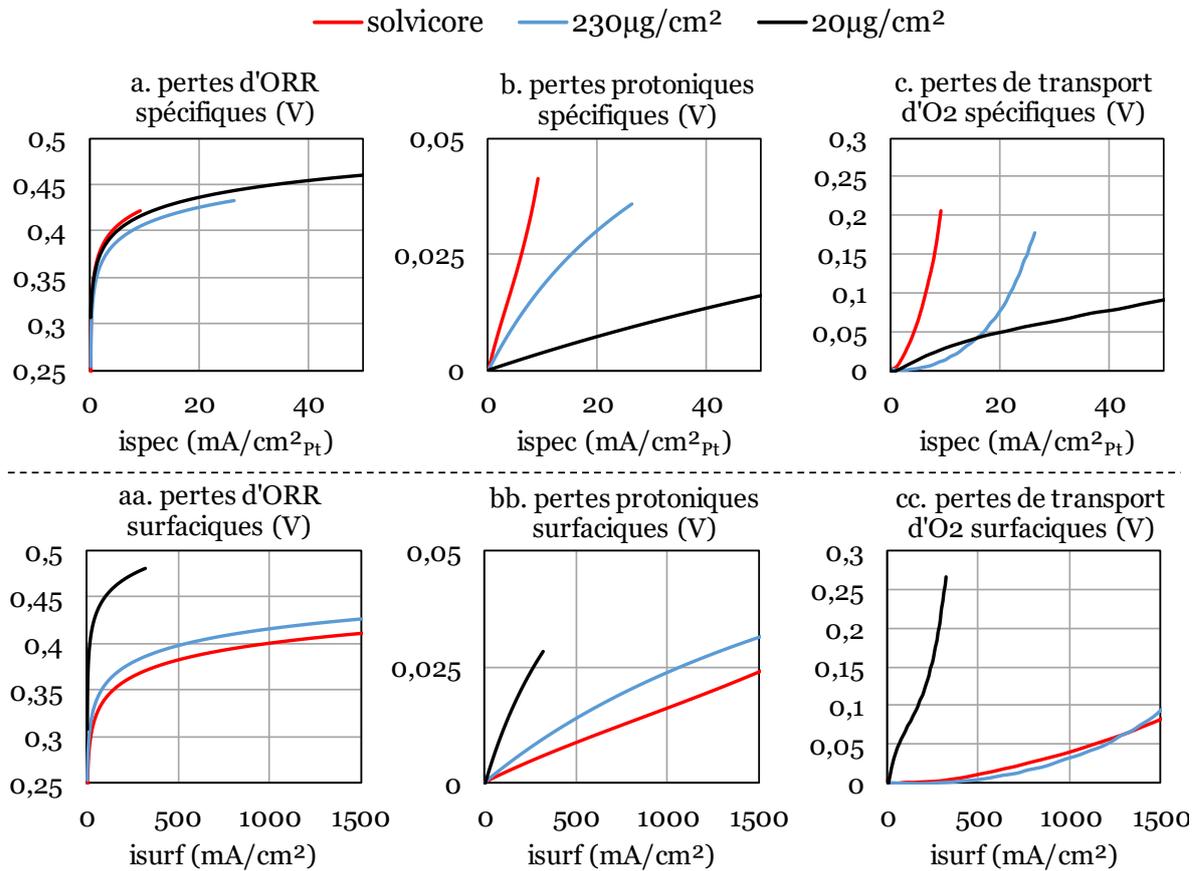


Figure 40 : pertes absolues de l'ORR, protoniques et de transport d'oxygène en fonction du courant spécifique (a) (b) (c) et du courant surfacique (aa) (bb) (cc)

La Figure 40 montre les pertes de l'ORR, protoniques et de transport d'oxygène en fonction du courant spécifique et du courant surfacique. Ainsi, l'écart des pertes entre une électrode très faiblement chargée (20µg/cm<sup>2</sup>) et une électrode standard provient essentiellement de la différence de surface spécifique menant à un écart de 200mV sur

les pertes cinétiques de l'ORR (Figure 40aa). Normalisées par la surface spécifique, les pertes cinétiques de l'ORR sont les mêmes quel que soit le chargement, le catalyseur utilisé étant le même pour les trois électrodes.

Pour une même densité de courant surfacique, le flux d'oxygène entrant à l'interface couche active/GDL est le même pour les trois électrodes. Ce flux est consommé sur une plus grande surface de catalyseur pour l'AME Solvicore que pour une électrode faiblement chargée, diminuant de cette manière les pertes de transport d'oxygène.

#### **III.3.d : Conclusion sur le fonctionnement d'électrodes présentant différents chargements**

Cette troisième partie de chapitre a permis de confirmer la validité de la méthode de traitement en l'appliquant à deux autres électrodes de Pt/C avec des chargements en platine différents ( $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et  $230\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Les pertes cinétiques de l'ORR en fonction du courant normalisé par la surface spécifique de catalyseur sont les mêmes quelle que soit le chargement. Cette étude montre que les pertes de transport d'oxygène sont plus importantes, pour une même densité de courant, pour une électrode faiblement chargée. Cependant, pour des électrodes faiblement chargées, les pertes d'activation sont trop importantes et ne permettent pas d'atteindre les valeurs cibles de courant à 0,68V du DOE.

### **III.4. : Test de vieillissement accéléré du catalyseur sur l'électrode de $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ :**

Afin de pouvoir comparer la durabilité des électrodes constituées de nanotubes platine avec des électrodes standards, un protocole de vieillissement « référence » a été réalisé sur l'électrode de Pt/C présentant un chargement de  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ .

#### **III.4.a : Mécanismes de vieillissement d'un AME, choix du protocole de vieillissement accéléré :**

Le but est ici d'étudier la durabilité de la couche active présentant un chargement de  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ . La dégradation d'une monocellule peut provenir de tous ses composants [27], par exemple :

- La dégradation d'une membrane peut être mécanique, en raison de sa rétractabilité vis-à-vis de l'humidité relative. Un test proposé par le DOE est de réaliser des cycles d'humidité relative. La membrane est également sensible aux attaques chimiques des radicaux pouvant être produits lorsque l'oxygène et l'hydrogène réagissent directement (flux de crossover). Un test de vieillissement accéléré recommandé par le DOE pour évaluer la stabilité de différentes membranes est de laisser l'AME sous gaz actif et à l'OCV afin de maximiser les flux de gaz de crossover au sein de la membrane [28].
- La durabilité des couches actives fait essentiellement intervenir des processus électrochimiques d'oxydation du carbone (corrosion) et du platine. La taille moyenne des particules de platine tend à augmenter suivant trois mécanismes principaux [29] :
  - Le murissement d'Ostwald provenant de la dissolution/solubilisation du platine formant de plus grosses particules.
  - Le détachement des nanoparticules de platine de leur support constitué de nanoparticules de carbone. La migration d'atomes de platine sur le support de carbone.

Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure 41. Le support du catalyseur (nanoparticules de platine) peut également s'oxyder. Cependant, la cinétique de cette réaction est lente et se produit essentiellement pour des potentiels élevés (>1,2V).

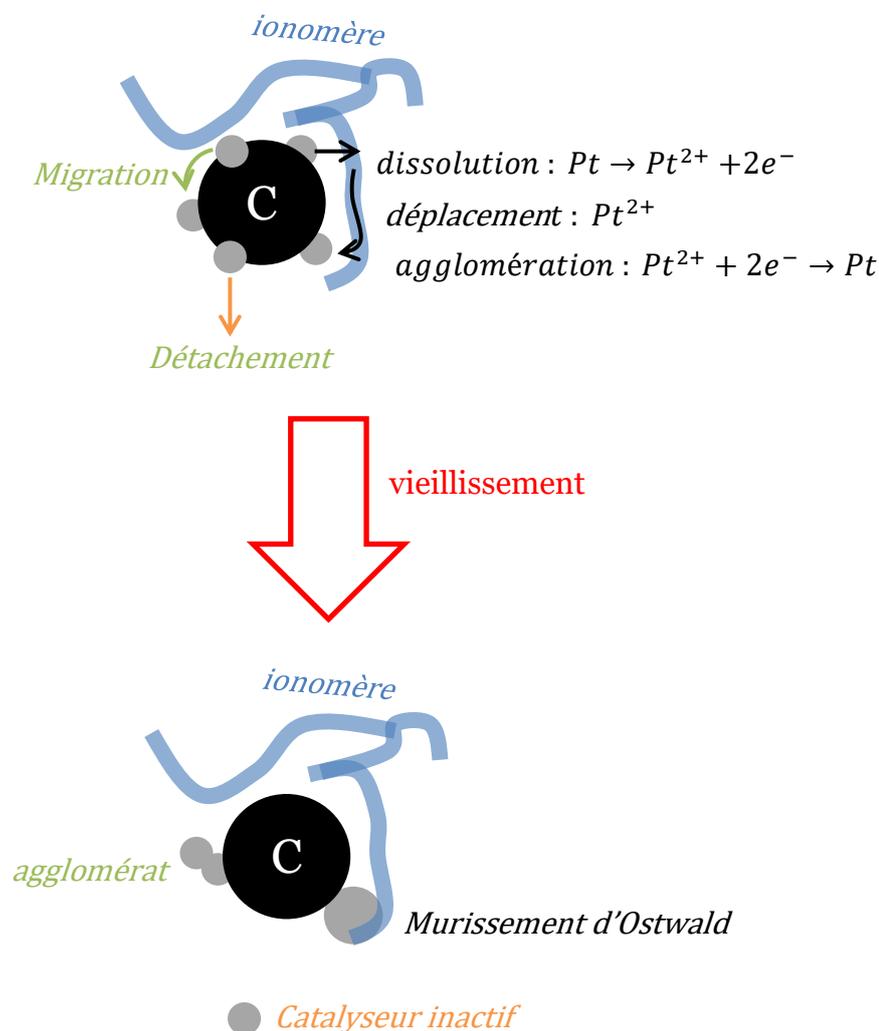


Figure 41 : Représentation schématique des mécanismes de vieillissement du catalyseur d'une couche active de Pt/C

Ainsi, nous avons choisi de réaliser un protocole de vieillissement à 80°C de la cathode sous gaz inactif (azote à 100%HR, pas de vieillissement de la membrane) en réalisant des cycles entre 0,6V et 1,1V (gamme de potentiel d'oxydation et de réduction du platine provoquant la dissolution/dépôt du catalyseur, la corrosion du carbone est faible) à une vitesse de 100mV/s. Ce test n'est pas un test normalisé du DOE. Les caractérisations ont été réalisées après 5 000 cycles et 30 000 cycles à 80°C et 100%HR.

### III.2.b : Evolution de la surface active et de la résistance interne de la couche active au cours du test accéléré de vieillissement

La Figure 42 montre l'évolution des voltamétries cycliques réalisées sous  $H_2/N_2$  à  $80^\circ C$  et 100%HR en fonction du nombre de cycles. Après 5kcycles, nous observons la perte de 80% de la surface spécifique ( $14\text{cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{geo}$ ), et après 30kcycles la perte de 95% de la surface active ( $3\text{cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{geo}$ ). La capacité de la couche active diminue durant le vieillissement, dont l'origine peut-être la corrosion du carbone ou bien la perte de la surface de catalyseur. Cette variation de capacité reste faible comparée à la variation de surface spécifique. De plus, la borne inférieure de la réaction de réduction de l'oxyde de platine apparaît à plus haut potentiel, pouvant correspondre à une taille des nanoparticules de platine augmentant au cours du vieillissement [30]. Cette réorganisation cristalline du catalyseur est également visible avec le décalage des pics de désorption des protons. Ainsi, ce test de vieillissement a pour conséquence directe une dissolution/dépôt du catalyseur au sein de l'électrode.

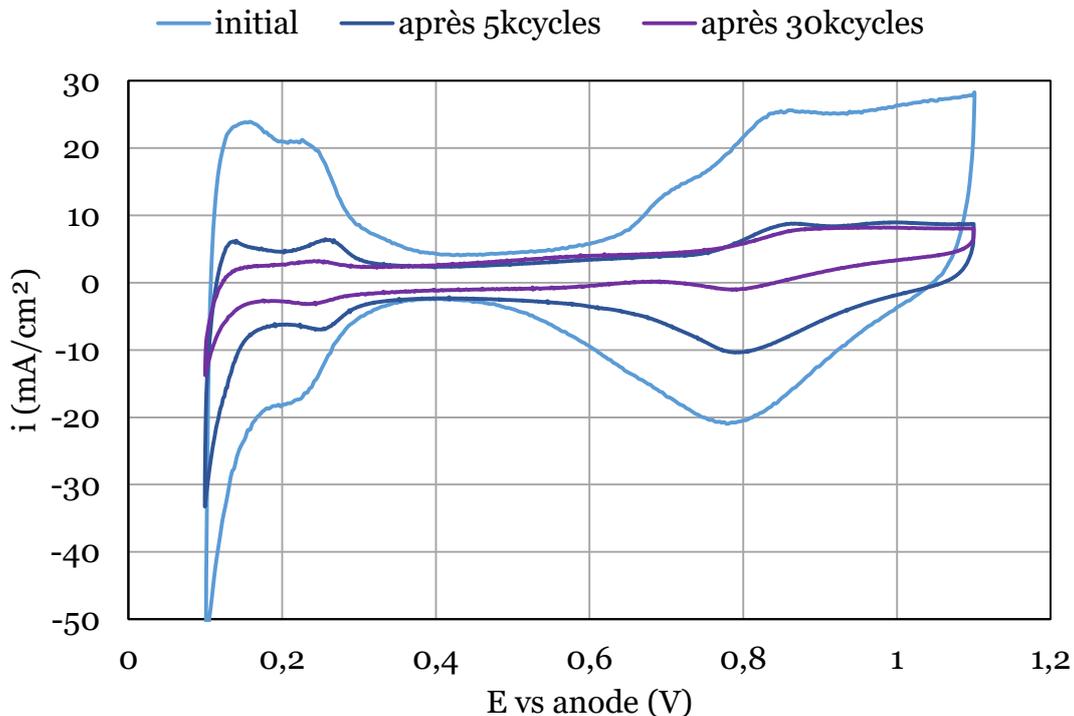


Figure 42 : évolution des voltamétries cycliques sous  $H_2/N_2$  à  $80^\circ C$  et 100%HR à l'état initial, après 5kcycles, après 30kcycles

La Figure 43 montre l'évolution des spectroscopies d'impédance réalisées sous  $H_2/N_2$  à  $80^\circ C$  et 100%HR. Une diminution de la résistance ohmique totale du système est observée (-10% après 30kcycles) pouvant provenir d'un amincissement de la membrane. De plus, nous mesurons une augmentation de la résistance protonique interne de la couche active (+28% après 30kcycles) expliquée soit par un vieillissement

du ionomère au sein de la couche active, soit par la diminution de la surface active (comme ce qui a été observé dans la partie III.3.a de ce chapitre).

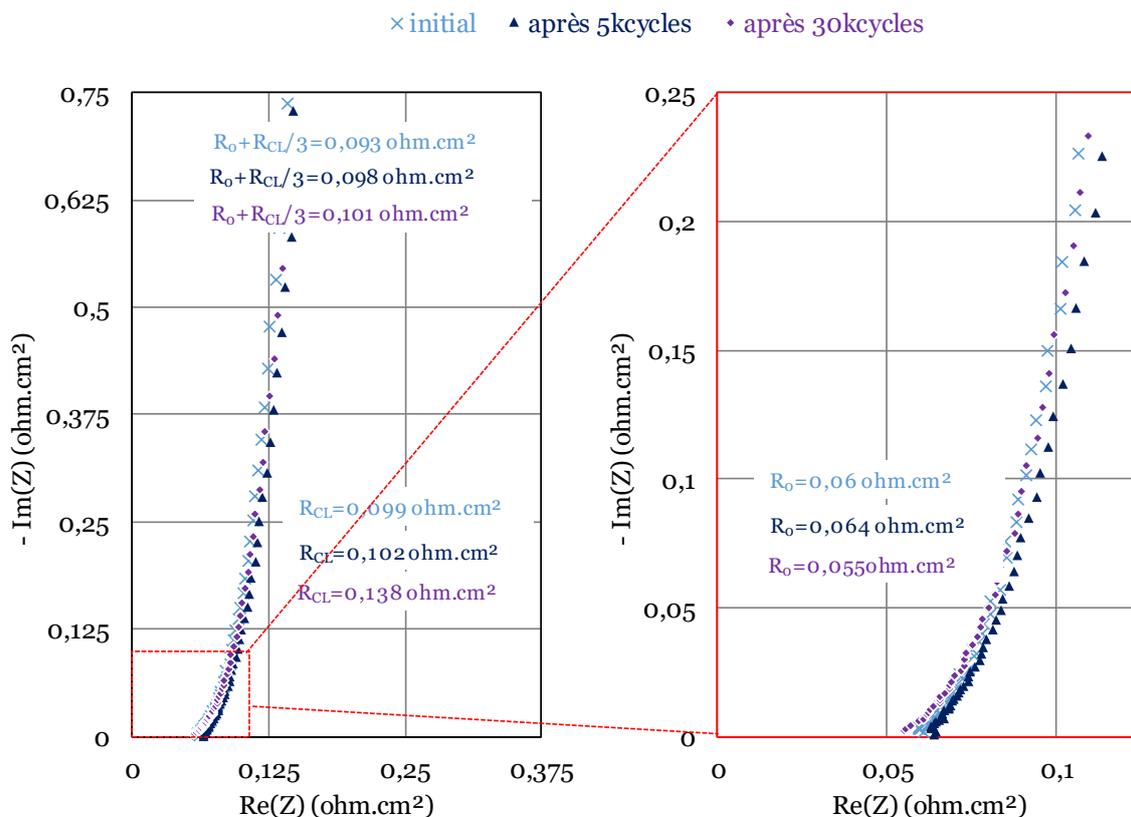
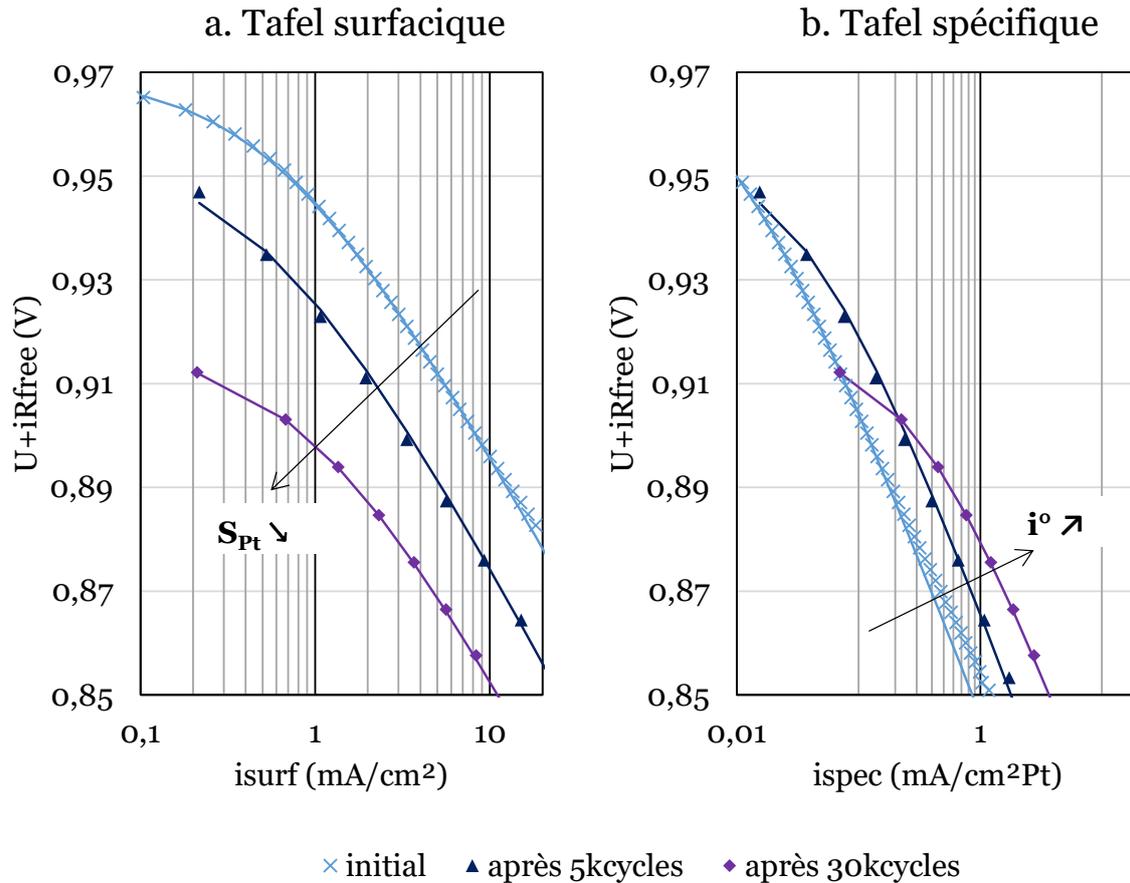


Figure 43 : évolution des PEIS sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR lors du vieillissement

### III.2.c : Evolution des performances sous gaz actifs au cours du test de vieillissement accéléré :

Connaissant la résistance protonique de la couche active au cours du vieillissement, nous pouvons corriger la tension des courbes de polarisation obtenue sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  afin d'en extraire uniquement les pertes cinétiques de l'ORR. La Figure 44 montre l'évolution des courbes de Tafel en fonction de la densité de courant surfacique (a) et spécifique (b).



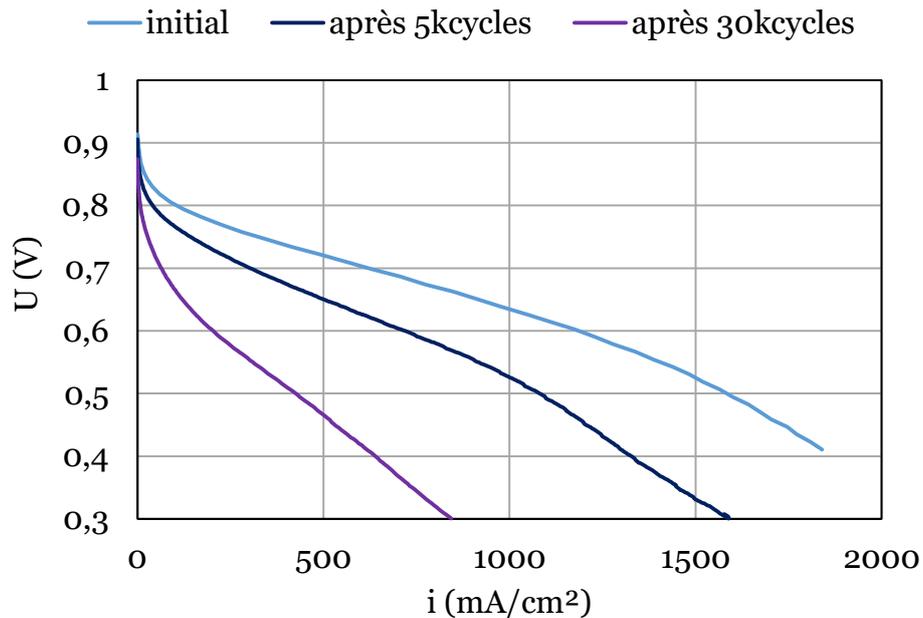
**Figure 44 : évolution des courbes de Tafel à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en fonction du courant surfacique (a) et spécifique (b)**

Les pertes cinétiques de l'ORR augmentent d'environ 50mV au cours du vieillissement pour un courant surfacique donné. De plus, les pentes  $b$  de Tafel sont de 60mV/décade. En exprimant le courant par rapport à la surface spécifique, une augmentation de l'activité spécifique à 0,9V est observée. Les valeurs sont calculées à partir de l'interpolation de l'ORR et présentées dans le Tableau 5 :

	Initial	Après 5kcycles	Après 30kcycles
Activité spécifique @0,9V ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ )	127	285	600

**Tableau 5 : Evolution de l'activité spécifique à 0,9V à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> au cours du vieillissement accéléré**

Ces mesures confirment l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules de platine due au murissement d'Ostwald. Ceci est en accord avec l'augmentation de l'activité spécifique lorsque la taille des particules augmente, montrée par Rabis et Al [31]. Cette augmentation ne permet pas de compenser la perte de surface active, réduisant considérablement les performances sous air comme montré sur la Figure 45 :



**Figure 45:** Evolution de la courbe de polarisation à  $80^{\circ}\text{C}$  et  $100\%HR$  sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  au cours du vieillissement

A  $500\text{mA}/\text{cm}^2$ , nous observons une chute de tension de  $70\text{mV}$  après  $5\text{kcycles}$  et de  $260\text{mV}$  après  $30\text{kcycles}$ . Ainsi, étant donné que les pertes cinétiques de l'ORR augmentent de  $50\text{mV}$  après vieillissement, les pertes de transport de réactifs augmentent considérablement (de  $210\text{mV}$  à  $500\text{mA}/\text{cm}^2$ ) en raison de l'augmentation de la résistance à la migration des protons au sein de l'électrode ainsi qu'à la réduction de la surface spécifique augmentant considérablement les pertes de transport d'oxygène (comme montré dans la partie III.3 de ce chapitre).

### III.2.d : conclusions sur le vieillissement accéléré :

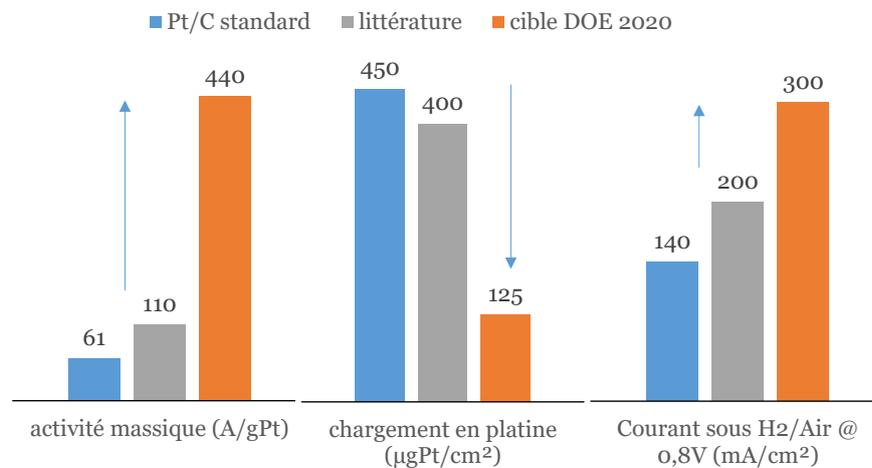
Ce test de durabilité accéléré a montré que les électrodes composées de Pt/C sont peu résistantes au vieillissement, avec des pertes de performances significatives sous  $\text{H}_2/\text{Air}$  dues essentiellement à la perte de surface active lors du vieillissement augmentant significativement les pertes de transport d'oxygène.

### III.5 : Conclusion du chapitre III :

Ce chapitre a présenté un protocole expérimental permettant de tester des cathodes de PEMFC. Les paramètres intrinsèques de la couche active (surface spécifique et résistance protonique interne) ont été pleinement déterminés. Le développement d'un modèle couplant les échanges thermiques et les pertes de transports de protons au sein de la couche active nous a permis d'extrapoler les paramètres intrinsèques de l'ORR pour chaque condition opératoire. Ce modèle repose sur les principes suivants :

- Lorsque la densité de courant produite augmente, les protons sont consommés plus près de l'interface électrode/membrane.
- La puissance thermique produite au sein de la couche active augmente sa température interne, diminuant le % d'humidité relative apparent, augmentant ainsi la résistance interne.

Ce modèle permet de calculer pour chaque condition opératoire les pertes cinétiques de l'ORR, les pertes ohmiques, les pertes protoniques au sein de la couche active et les pertes de transport d'oxygène. Les caractéristiques de l'AME Solvicore sont comparées avec les cibles du DOE et celles relatées dans la littérature sur la Figure 46 :



**Figure 46 : Technologie Pt/C standard vs cibles 2020 DOE**

Cette étude a permis de montrer :

- ➔ Que les pertes de transport de protons au sein de la cathode déterminent étroitement les pertes de transport, les performances d'un AME peuvent ainsi être améliorées en réduisant la résistance protonique interne à la couche active. De plus, il a été vérifié qu'augmenter l'activité du catalyseur (objectif du DOE) permet d'obtenir des performances similaires que celles actuelles mais avec un chargement en platine plus faible.
- ➔ Une chute importante des performances sous H<sub>2</sub>/Air au cours d'un test de vieillissement accéléré.

Dès lors, repenser une structure d'électrode présentant moins de pertes de transport des réactifs est particulièrement intéressant. Ainsi, nanostructurer la cathode par des nanotubes de platine autosupportés a pour objectifs :

- ➔ De diminuer l'épaisseur de la couche active tout en gardant une surface spécifique importante.
- ➔ De diminuer les pertes de transport de protons internes à la couche active afin d'augmenter les performances.
- ➔ De diminuer le chargement en catalyseur en utilisant du platine polycristallin afin d'augmenter son activité spécifique, réduisant ainsi les pertes de l'ORR.
- ➔ De garantir une bonne durabilité des électrodes.

Le prochain et dernier chapitre montre les résultats en monocellule d'électrodes composées de nanotubes de composition chimique et de dimensions géométriques variables.

### III.6: Bibliographie

- [1] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, pp. 9–35, 2004.
- [2] E. J. Coleman and A. C. Co, "The Complex Inhibiting Role of Surface Oxide in the Oxygen Reduction Reaction," *ACS Catal.*, vol. 5, pp. 7299–7311, 2015.
- [3] A. Zolfaghari, M. Chayer, and G. Jerkiewicz, "Energetics of the Underpotential Deposition of Hydrogen on Platinum Electrodes I. Absence of Coadsorbed Species," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, pp. 3034–3041, 1997.
- [4] R. W. Lindström, K. Kortsdottir, and G. Lindbergh, "Active Area Determination For Porous Pt-Electrodes Used In PEM Fuel Cells -Temperature And Humidity Effects," *ECS Trans.*, vol. 25, pp. 1221–1220, 2009.
- [5] M. C. Lefebvre, R. B. Martin, and P. G. Pickup, "Characterization of Ionic Conductivity Profiles within Proton Exchange Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Electrodes by Impedance Spectroscopy," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 259–261, 1999.
- [6] D. Malevich, B. R. Jayasankar, E. Halliop, J. G. Pharoah, B. A. Peppley, and K. Karan, "On the Determination of PEM Fuel Cell Catalyst Layer Resistance from Impedance Measurement in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 12, pp. 888–895, 2012.
- [7] Y. Liu, M. W. Murphy, D. R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, "Determination of Electrode Sheet Resistance in Cathode Catalyst Layer by AC Impedance," *ECS Trans.*, vol. 11, pp. 473–484, 2007.
- [8] Y. Liu, M. W. Murphy, D. R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, "Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes: Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, pp. 970–980, 2009.
- [9] R. Makharia, M. F. Mathias, and D. R. Baker, "Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. 970–977, 2005.
- [10] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, vol. 41, no. 2. 2006.
- [11] F. Moimandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, *Electrochimie : Des concepts aux applications*, Dunod. 2005.
- [12] V. P. Zhdanov and B. Kasemo, "Kinetics of electrochemical O<sub>2</sub> reduction on Pt," *Electrochem. commun.*, pp. 1132–1136, 2006.
- [13] S. Fletcher, "Tafel slopes from first principles," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, pp. 537–549, 2009.
- [14] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanebe, "Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion," *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015.
- [15] A. Kuzume, E. Herrero, and J. M. Feliu, "Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 599, pp. 333–343, 2007.
- [16] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark, and H. A. Gasteiger, "Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC Analytical Model and Experimental Validation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, pp. 279–287, 2007.
- [17] A. J. Bard and L. Falukner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. 2001.
- [18] F. Nandjou, "Étude locale de la thermique dans les piles à combustible pour application automobile. Corrélation à la durée de vie," Grenoble Alpes, 2015.
- [19] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, and H. Wang, "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23," *J. Power Sources*, vol. 163, pp. 532–537, 2006.
- [20] S. A. Vilekar and R. Datta, "The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer

- electrolyte membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 2241–2247, 2010.
- [21] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, “Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. 1955–1963, 2006.
- [22] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi, “Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 5746–5753, 2006.
- [23] K. C. Neyerlin, H. A. Gasteiger, C. K. Mittelsteadt, J. Jorne, and W. Gu, “Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. 1073–1080, 2005.
- [24] F. Gloaguen and R. Durand, “Simulations of PEFC cathodes: an effectiveness factor approach.”
- [25] A. Kongkanand and M. F. Mathias, “The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, pp. 1127–1137, 2016.
- [26] S. Jomori, N. Nonoyama, and T. Yoshida, “Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport,” *J. Power Sources*, vol. 215, pp. 18–27, 2012.
- [27] X. Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, and H. Wang, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols,” *J. Power Sources*, vol. 196, pp. 9107–9116, 2011.
- [28] DOE, “Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan : Fuel Cells,” 2016.
- [29] Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, “Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 171, pp. 558–566, 2007.
- [30] K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross, and N. M. Markovic, “The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis,” *J. Phys. Chem. B*, 2005.
- [31] A. Rabis, P. Rodriguez, and T. J. Schmidt, “Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges,” *ACS Catal.*, vol. 2, pp. 864–890, 2012.

# Chapitre 4 : Intégration et performances en AME d'électrodes constituées de nanotubes de platine

---

*Ce dernier chapitre s'intéresse aux performances d'électrodes composées de nanotubes de platine. L'intégration en AME de deux électrodes composées de nanotubes de platine pur sont présentées dans une première partie. Des modèles de fonctionnement des électrodes sous gaz actifs sont présentés afin de déterminer les avantages et les limitations des performances de ces électrodes. Un test de vieillissement accéléré montre une très bonne durabilité des électrodes, une réorganisation de la structure permet d'améliorer les performances après le test de durabilité. Dans une deuxième partie, des expériences complémentaires sont présentées dont le but est d'améliorer les performances des électrodes. L'incorporation de Nafion dans les nanotubes, l'augmentation du chargement en platine et l'utilisation de nanotubes composés d'alliages bimétalliques sont les trois voies principalement explorées. Elles permettent de conclure sur l'intérêt d'utiliser des nanostructures contrôlées de platine et de proposer une nouvelle structure d'électrode.*

---

## **Sommaire :**

IV.1 : Intégration et analyse du fonctionnement en AME de nanotubes composés de platine pur avec des géométries différentes :	158
IV.1.a : Intégration en AME et caractéristiques géométriques des forêts de nanotubes testées :	158
IV.1.b : Caractérisations sous H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> des électrodes G_NT <sub>s</sub> _1 et P_NT <sub>s</sub> _1 :	160
IV.1.c : Caractérisation des électrodes G_NT <sub>s</sub> _1 et P_NT <sub>s</sub> _1 sous gaz actif à 80°C et 100%HR et modèles de fonctionnement	166
IV.1.e : test de vieillissement accéléré de l'électrode G_NT <sub>s</sub> _1 :	181
IV.1.f : conclusion sur les performances des électrodes constituées de nanotubes de platine pur et voies d'amélioration :	186
IV.2 : tests réalisés afin d'améliorer les performances des électrodes composées de nanotubes de platine :	188

---

IV.2.a : étude de l'incorporation de Nafion dans des nanotubes de platine pur :	188
IV.2.b : étude du chargement en platine sur les performances des nanotubes :_	194
IV.2.c : étude de nanotubes bimétalliques composés de PtCu :_____	196
IV.2.d : conclusion sur les voies d'amélioration des performances : _____	198
IV.3 : conclusions sur les performances des nanotubes et proposition d'une nouvelle architecture : _____	199
IV.4 : Bibliographie : _____	201

## **IV.1 : Intégration et analyse du fonctionnement en AME de nanotubes composés de platine pur avec des géométries différentes :**

Cette partie propose une analyse du fonctionnement de deux électrodes composées de nanotubes de platine pur. L'élaboration de ces électrodes est montrée dans le chapitre II.2. Les nanotubes sont supportés avant intégration sur un moule d'alumine nanoporeuse élaboré sur silicium. Les électrodes présentées dans cette partie présentent deux géométries différentes déterminées par le moule d'alumine nanoporeuse utilisé. La première électrode testée est composée de nanotubes de grandes dimensions (longueur de 700nm et diamètre de 330nm), cette électrode est dénommée **G\_NT<sub>s</sub>\_1**. La deuxième électrode testée présente des nanotubes de petites dimensions (longueur de 140nm et diamètre de 93nm), cette électrode est dénommée **P\_NT<sub>s</sub>\_1**.

Cette partie s'intéresse dans un premier temps à l'intégration de ces nanotubes sur une membrane de Nafion® HP utilisant un procédé de pressage à chaud de la membrane.

### **IV.1.a : Intégration en AME et caractéristiques géométriques des forêts de nanotubes testées :**

Dans les études précédemment réalisées au laboratoire, les électrodes nanostructurées [1] [2] réalisées à partir d'un moule d'alumine nanoporeuse commerciale étaient assemblées avec la membrane par pressage à chaud . Ce procédé a également été utilisé dans le cadre de ces travaux pour intégrer dans un AME les électrodes à base de nanotubes de Pt qui sont caractérisées dans cette partie. La presse hydraulique utilisée est composée de deux socles chauffés à 150°C et une force est imposée sur le socle supérieur afin d'appliquer une contrainte de 3,6MPa. Des GDL sont placées sur chaque socle afin de compenser des éventuels défauts de planéité (les médias microporeux sont des matériaux facilement déformables et bon conducteurs thermiques). Afin que la membrane de Nafion® ne réagisse qu'avec la surface des nanotubes, des feuilles de PTFE (matériau inerte) sont placées de part et d'autre de l'assemblage membrane/électrode. Un schéma de l'assemblage de pressage est décrit en Figure 1. Après pressage, l'alumine est gravée dans une solution de soude NaOH concentrée à 1 mol/L. Suite à cette étape, les groupes sulfoniques du Nafion® sont substitués par des groupes sodium Na<sup>+</sup>, inhibant la conduction des protons. Les groupements chimiques Na<sup>+</sup> sont alors échangés sous forme acide par immersion dans l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à 0,5M.

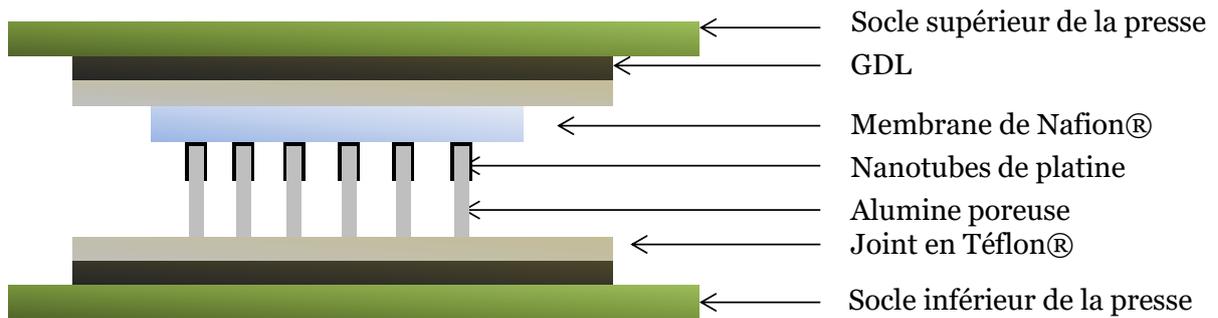


Figure 1 : schéma de pressage des électrodes de nanotubes de platine sur un support standard d'alumine nanoporeuse

Dans le cas d'électrodes réalisées sur silicium, les bords de l'échantillon sont tranchants et sont susceptibles de percer la membrane. Afin d'éviter ce cisaillement, la membrane de Nafion® est uniquement pressée sur la zone active à l'aide d'une cale de PTFE placée en vis-à-vis de la couche active (cercle de 3 cm de diamètre) évitant le contact de la membrane sur les bords de l'échantillon. Cette cale est par la suite décollée facilement de la membrane.

Le Tableau 1 schématise les géométries des nanotubes après intégration sur la membrane de Nafion® et montre les images en microscopie électronique à balayage des nanotubes autosupportés sur la membrane de Nafion®.

Nom	G_NTs_1	P_NTs_1
	<b>Grandes dimensions</b>	<b>Petites dimensions</b>
Géométrie (à l'échelle)		
Images MEB		

Tableau 1 : Géométries testées et image en microscopie électronique à balayage des électrodes composées de nanotubes de platine pur intégrées sur une membrane de Nafion

#### IV.1 : Intégration et analyse du fonctionnement en AME de nanotubes composés de platine pur avec des géométries différentes :

Après intégration, les images réalisées en microscopie électronique à balayage montrées sur le Tableau 1 attestent que la structure des électrodes composées de nanotubes est conservée après intégration et sont autosupportés.

Les membranes ainsi élaborées sont montées dans une monocellule de test dont le montage est détaillé dans le chapitre III.1. Une anode standard chargée à  $230\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  est positionnée sur le côté de la membrane où il n'y a pas de tubes. Une GDL Sigracet 24BC est placée à la surface des nanotubes pour assurer la distribution des gaz sur toute la surface de l'électrode et la collection du courant produit. Cet assemblage est schématisé sur la Figure 2.

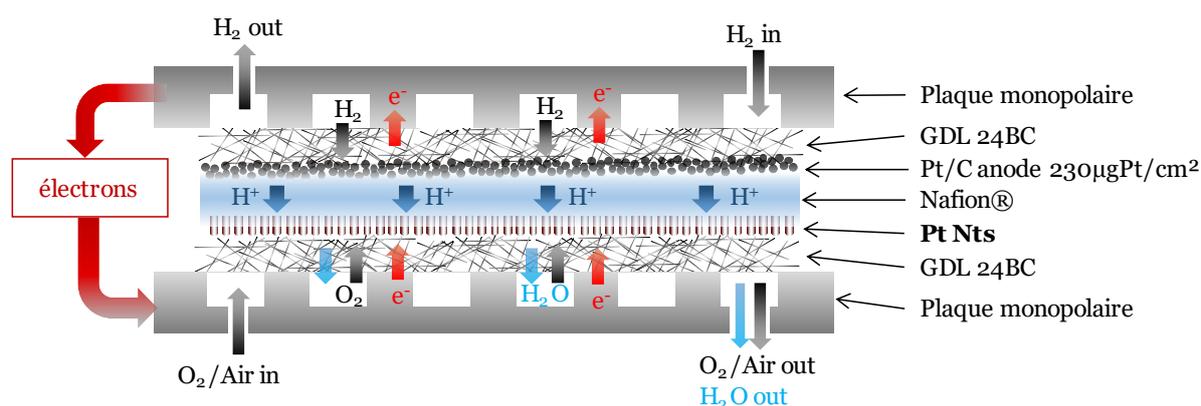


Figure 2 : schéma de la monocellule de test avec les nanotubes de platine intégrés sur une membrane de Nafion®

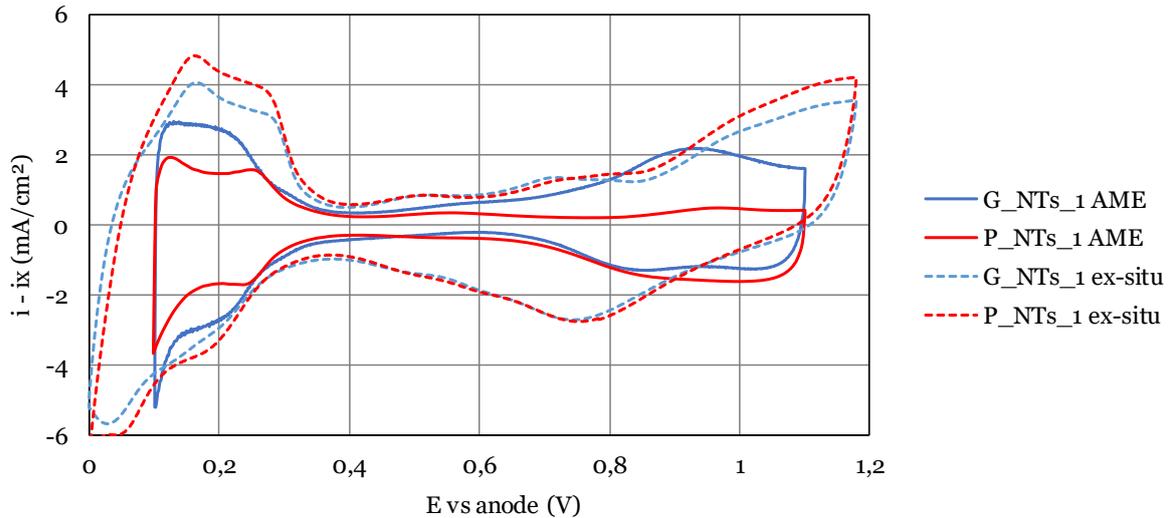
Comme dans le cas des électrodes standards constituées de Pt/C, l'AME est conditionné à  $1\text{A}/\text{cm}^2$  sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  pendant 12 heures. La prochaine partie présente le comportement des nanotubes sous atmosphère inerte (azote) afin d'estimer la surface spécifique développée du catalyseur pour les deux électrodes considérées ainsi que les résistances internes à la monocellule (résistance ohmique globale et résistance interne protonique à l'électrode). La surface spécifique est également mesurée par pollution du catalyseur au monoxyde de carbone (CO).

#### IV.1.b : Caractérisations sous $\text{H}_2/\text{N}_2$ des électrodes **G\_NTs\_1** et **P\_NTs\_1** :

Comme dans le cas d'électrodes standards constituées de Pt/C (chapitre III), les premières caractérisations à réaliser sont la mesure de la surface spécifique du catalyseur après intégration et la mesure de la résistance protonique à  $0,4\text{V}$  sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  par PEIS.

##### Mesure des surfaces spécifiques de catalyseur sous $\text{H}_2/\text{N}_2$ à $40^\circ\text{C}$ et $100\%HR$ :

La première étape consiste à déterminer la surface spécifique de platine disponible sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  à  $40^\circ\text{C}$  et  $100\%HR$  par voltamétrie cyclique. Elles sont corrigées du courant de crossover ix à  $0,4\text{V}$  (l'oxydation par le catalyseur à la cathode de l'hydrogène perméant la membrane est la seule réaction chimique à cette tension) et comparées avec les CV réalisées avant intégration en AME dans l'acide sulfurique sur la Figure 3.



**Figure 3 :** CV à 40°C et 100%HR des échantillons **P\_NT\_s\_1** et **G\_NT\_s\_1**. Comparaison avec les CV réalisées dans l'acide sulfurique avant intégration (ch II)

En comparant les voltamétries cycliques réalisées en AME complète et dans l'acide sulfurique avant intégration (chapitre II.2, nanotubes sur l'alumine sans Nafion®, traits en pointillés sur la Figure 3), nous observons une différence de la charge de désorption des protons menant à une estimation de la surface spécifique plus faible pour les tubes intégrés sur une membrane. Nous déterminons une surface spécifique de  $10\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  pour l'échantillon **G\_NT\_s\_1** (contre  $19\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  mesuré en ex-situ) et  $6\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  pour l'échantillon **P\_NT\_s\_1** (contre  $20,5\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  mesuré en ex-situ). Cette différence de surface spécifique peut provenir :

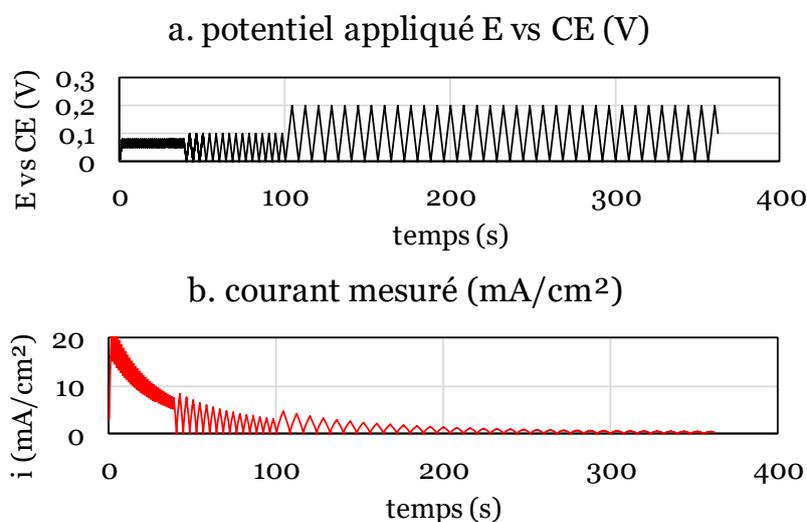
- D'une altération de la structure pendant intégration : seule une partie des nanotubes peuvent être intégrés sur la membrane durant le procédé d'assemblage ou bien une perte de la rugosité de la paroi des nanotubes.
- D'une mauvaise intégration des nanotubes en AME. Seule une partie des nanotubes sont intégrés ou connectés électriquement à la GDL. Si certains nanotubes ne sont pas connectés électriquement à la GDL, ils ne sont pas caractérisés en électrochimie.
- D'une inhomogénéité de fonctionnement dans le plan des nanotubes intégrés sur la membrane : le platine doit être en contact avec la membrane afin que les protons soient acheminés
- Une différence de l'isotherme de Gibbs d'adsorption des protons entre des mesures ex-situ et in-situ pour des structures de nanotubes.
- Du décalage du pic de production d'hydrogène dû au courant de crossover en AME (0,1V en AME contre 0V dans l'acide sulfurique).

Un autre point clé ressortant de la comparaison des pics de désorption est que l'électrode **P\_NT\_s\_1** présente des pics de désorption plus marqués que l'électrode **G\_NT\_s\_1**. Ces pics de désorption dépendent directement des plans cristallins exposés en surface [3]. Les plans [111] correspondent au premier pic de désorption et les plans [100] et [110] au deuxième pic de désorption. Ces deux pics sont particulièrement

visibles sur l'échantillon **P\_NTs\_1** pouvant traduire une meilleure couverture de Nafion sur les plans cristallins de surface pour cet échantillon.

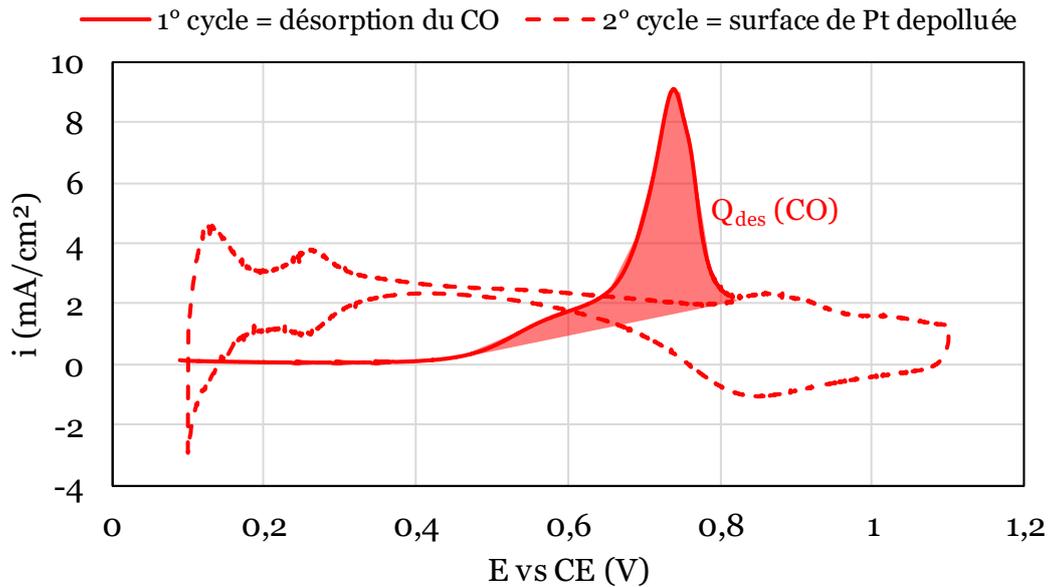
Estimation de la surface spécifique de platine par oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone adsorbée en surface des **P\_NTs\_1** :

Afin de vérifier les surfaces spécifiques mesurées par désorption des protons sous  $H_2/N_2$ , nous avons réalisé un test de pollution du catalyseur au CO sur l'électrode **P\_NTs\_1** à  $40^\circ C$  et 100%HR [4]. L'électrode de travail est placée sous un atmosphère composé d'hydrogène à 95% et de monoxyde de carbone CO à 5%. Le CO s'adsorbe sur la surface du catalyseur et inhibe les propriétés catalytiques du catalyseur envers l'oxydation de l'hydrogène. Comme l'atmosphère est principalement constitué d'hydrogène, le potentiel théorique de l'électrode de travail est de 0V (oxydation de l'hydrogène). En appliquant un potentiel positif, le courant d'oxydation de l'hydrogène est mesuré. Les cycles de potentiel appliqués sont tracés en fonction du temps sur la Figure 4a. Le courant mesuré (Figure 4b) décroît en fonction du temps, attestant que la réaction d'oxydation de l'hydrogène est « bloquée » par la pollution du catalyseur par le CO. Les cycles en potentiel sont variables en fonction du temps afin d'obtenir la meilleure sensibilité sur l'état de pollution du catalyseur. Ainsi, après 300 secondes, aucun courant d'oxydation de l'hydrogène n'est mesuré et le catalyseur est complètement pollué par le CO.



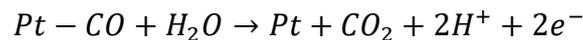
**Figure 4 : pollution du catalyseur par le monoxyde de carbone sous atmosphère de  $H_2/CO$  95%/5%. (a) cycle de potentiel appliqué à l'électrode de travail et (b) courant mesuré au cours des cycles en potentiel**

Après adsorption du CO à la surface du platine, l'atmosphère est purgée sous azote durant une heure. En réalisant des voltamétries cycliques similaires à la mesure des surfaces spécifiques (Figure 5), nous observons au premier cycle le pic de désorption du CO du catalyseur à un potentiel de 0,73V. Au deuxième cycle, ce pic n'est plus visible prouvant que la surface du catalyseur est complètement nettoyée du CO.



**Figure 5 : voltamétrie cyclique après pollution du catalyseur par le CO sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 40°C et 100%HR. Désorption du CO au premier cycle, catalyseur complètement dépollué au deuxième cycle**

Lors de sa désorption, le CO est oxydé par l'eau [4] :



La charge de désorption associée à cette demi-réaction par unité de surface de catalyseur est de 0,480mC/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub> [4]. Nous mesurons ici 20mC/cm<sup>2</sup>, soit une surface spécifique de platine mesurée par désorption du CO de 5,9cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>geo</sub>, confirmant les mesures de surface spécifique par désorption des protons.

Chute du courant de crossover ix au-dessus de 0,6V :

Un autre phénomène remarquable aux nanotubes est la chute du courant de crossover au-dessus de 0,6V à 80°C. Ceci est particulièrement visible sur l'échantillon **P\_NTs\_1** dont la voltamétrie cyclique réalisée à 80°C et 100%HR est montrée sur la Figure 6 et comparée avec celle réalisée sur une électrode standard de Pt/C avec un chargement de 20µg/cm<sup>2</sup>. Cette forme inhabituelle de voltamétrie cyclique a déjà été observée pour des chargements en platine très faibles déposés par pulvérisation cathodique sur la carbone microporeux de la GDL [5]. En comparant les voltamétries cycliques réalisées sur les deux électrodes, nous observons tout d'abord que le courant de crossover est très important pour les électrodes composées de nanotubes. Ceci peut provenir de la proximité du catalyseur avec la membrane ainsi que la structure non tortueuse comparée à celle des électrodes conventionnelles.

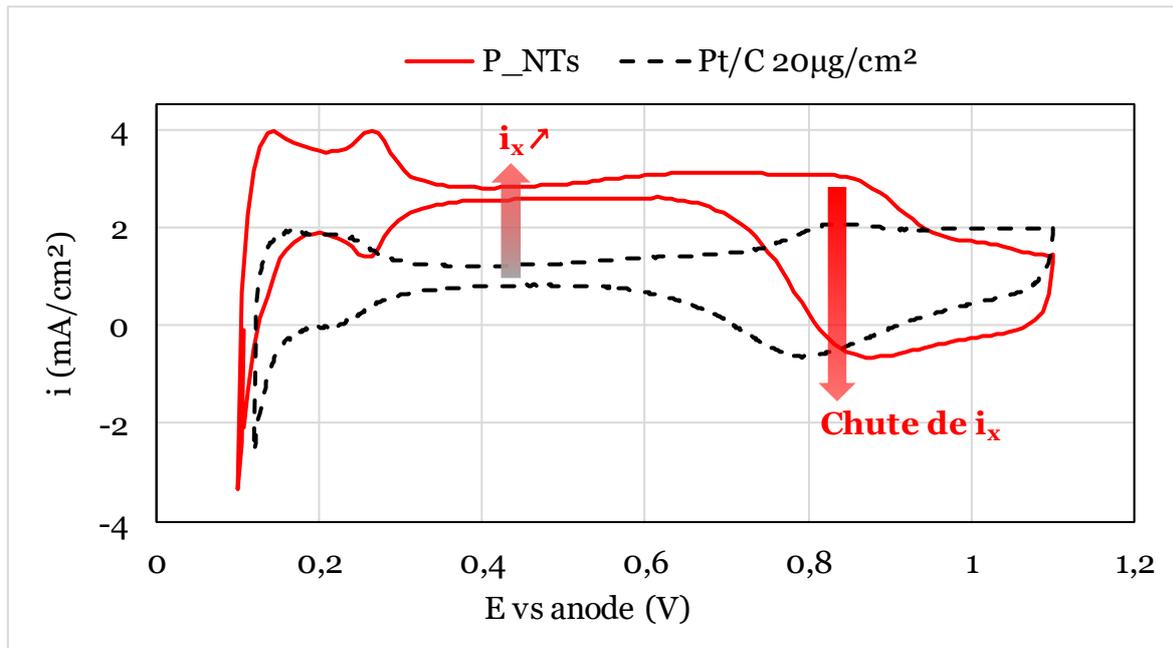


Figure 6 : CV sur **P\_NTs\_1** réalisée sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et 100%HR à 80°C

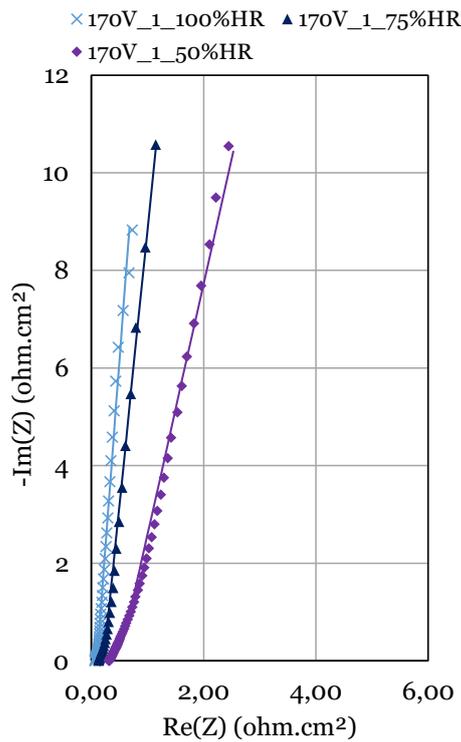
De plus, il a été montré que l'oxyde de platine (Pt-(O)<sub>x</sub>) n'a aucune activité catalytique envers l'oxydation de l'hydrogène [6]. Ainsi, dans le cas des électrodes composées de nanotubes, un courant de crossover de 3mA/cm<sup>2</sup> n'apparaît plus au-dessus de 0,6V alors que pour des électrodes standard, seul 1mA/cm<sup>2</sup> est masqué et la chute du courant de crossover est moins visible.

Le courant de crossover important pour les électrodes composées de nanotubes a pour conséquence directe de diminuer le potentiel en circuit ouvert comme montré dans la partie IV.1.c de ce chapitre.

Interpolation des résistances ohmiques et protoniques pour les électrodes **G\_NTs\_1** et **P\_NTs\_1** à 80°C :

Nous avons montré dans le chapitre III que l'analyse des PEIS à 0,4V permet d'extraire la résistance ohmique (à haute fréquence) et la résistance protonique interne de la couche active. Ces analyses pour les échantillons **G\_NTs\_1** et **P\_NTs\_1** sont présentées sur la Figure 7a et la Figure 7b pour les différents %<sub>HR</sub> considérés.

a. PEIS en fonction du %HR pour G\_NT<sub>s</sub>\_1



b. PEIS en fonction du %HR pour P\_NT<sub>s</sub>\_1

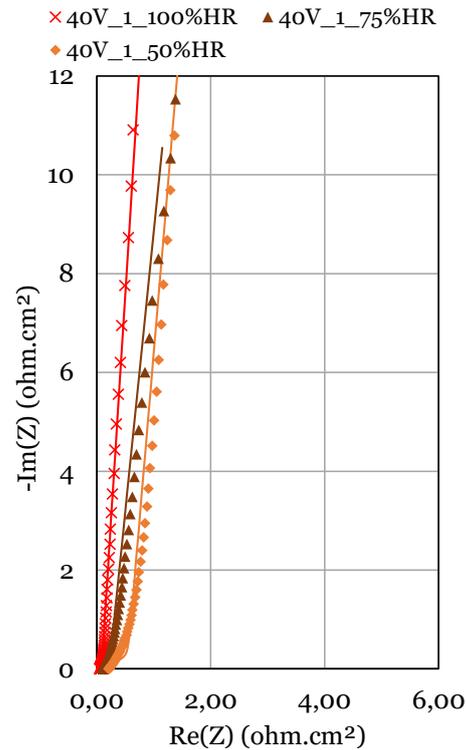
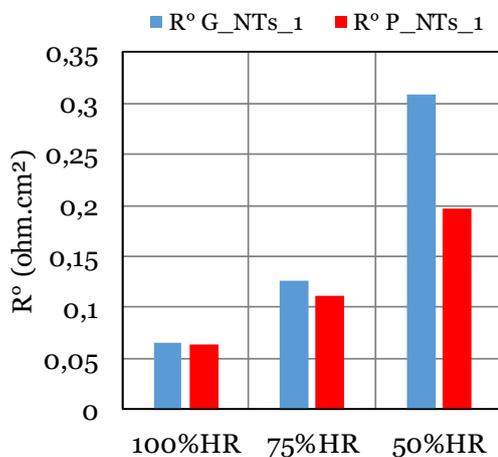


Figure 7 : PEIS expérimentales (points) et interpolations (traits) pour différents %HR pour les échantillons G\_NT<sub>s</sub>\_1 (a) et P\_NT<sub>s</sub>\_1 (b)

Les résistances ohmiques montrées en Figure 8(a) sont directement mesurées avec l'intersection de la PEIS avec l'axe de la partie réelle de l'impédance. Les résistances internes sont interpolées avec le modèle décrit en chapitre III, et rapportées sur la Figure 8(b). Les résistances ohmiques et protoniques à 100%HR et 75%HR sont proches pour les deux échantillons, mais elles sont beaucoup plus élevées à 50%HR pour l'échantillon G\_NT<sub>s</sub>, en raison d'une épaisseur plus importante pour cette électrode.

a. Interpolation de la résistance ohmique en fonction du %HR



b. Interpolation de la résistance interne de la CL en fonction du %HR

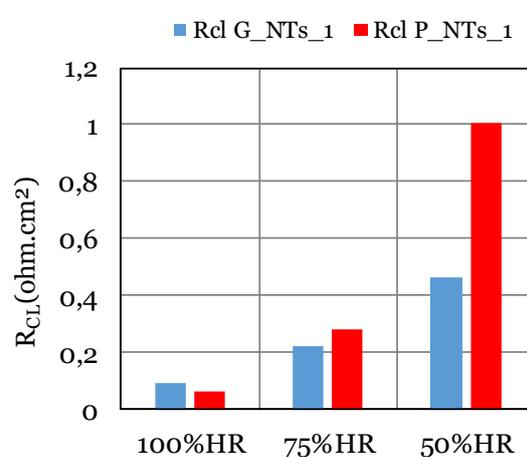


Figure 8 : interpolations des résistances ohmiques (a) et des résistances internes des couches actives (b) pour les électrodes G\_NT<sub>s</sub>\_1 et P\_NT<sub>s</sub>\_1 en fonction du %HR à 80°C

Ces valeurs de résistances internes des couches actives sont uniquement valables à 0,4V. Effectivement, comme montré sur la Figure 3, un oxyde de platine est susceptible de se former au-dessus de 0,6V. La prochaine partie montre la caractérisation sous gaz actifs des deux électrodes testées, des modèles de fonctionnement des nanotubes sont introduits afin d'expliquer les performances obtenues.

#### IV.1.c : Caractérisation des électrodes **G\_NTs\_1** et **P\_NTs\_1** sous gaz actif à 80°C et 100%HR et modèles de fonctionnement

En appliquant le modèle électrique de la migration des protons décrits dans le chapitre III.2, nous calculons la résistance interne de la couche active au transport des protons pour chaque densité de courant. En corrigeant la tension de la chute ohmique et du transport de protons, nous pouvons calculer les pertes d'activation de l'ORR à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Les courbes corrigées de cette manière sont tracées sur la Figure 9. Nous observons une pente d'environ 90mV/décade pour les deux électrodes. La valeur de cette pente est très différente de celles relevées pour des électrodes standards de Pt/C de 60mV/décade.

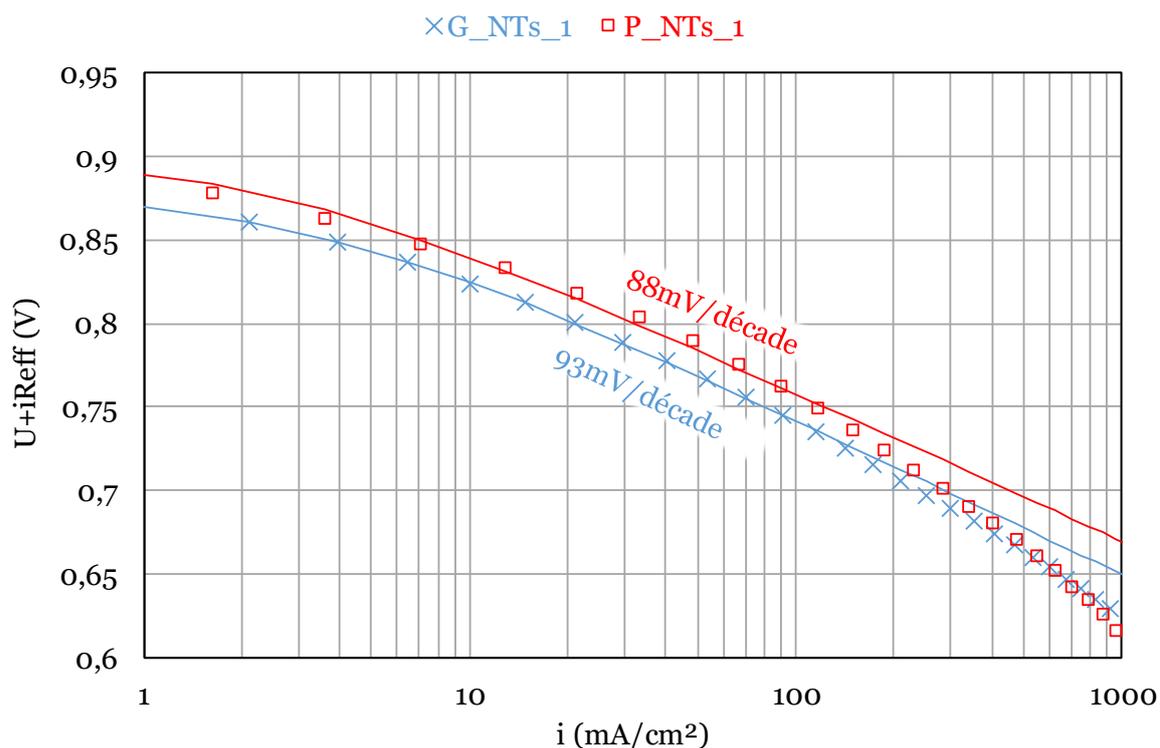


Figure 9 : courbes de polarisation obtenue sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 80°C et 100%HR pour les électrodes **G\_NTs\_1** et **P\_NTs\_1** corrigées de la chute ohmique et des pertes de transport de protons

Cet écart de pente peut être expliqué par trois modèles de fonctionnement des électrodes :

- **Modèle 1 :** Le mécanisme de l'ORR est différent pour les électrodes composées de nanotubes que pour les électrodes standards, menant à une pente de 60mV/décade.
- **Modèle 2 :** Les résistances protoniques internes à l'électrode interpolées dans la partie IV.1.b de ce chapitre sont fausses, pouvant être due à une inhomogénéité de l'incorporation du Nafion® dans l'épaisseur de l'électrode. Il est alors possible de calculer une valeur de cette résistance afin d'obtenir une pente de 60mV/décade.
- **Modèle 3 :** L'oxyde de platine (dont l'existence a été suggérée dans la partie IV.1.b de ce chapitre) induit une résistance électrique supplémentaire dans l'épaisseur de l'électrode. Le potentiel électrique au sein de la phase solide de l'électrode varie. En considérant que la pente est de 60mV/décade, nous pouvons calculer une chute ohmique interne à la couche active.

Je propose dans cette partie d'étudier chacun de ces modèles de fonctionnement séparément. Chaque perte (cinétique de l'ORR, pertes protoniques, pertes de transport) est calculée pour chaque modèle de fonctionnement. Il est impossible de prendre en compte deux modèles à la fois. Chacun de ces modèles détermine une incertitude sur chaque perte.

**Modèle de fonctionnement 1 : Calcul des différentes pertes dans le cas où la cinétique de l'ORR présente une pente d'environ 90mV/décade :**

Ce premier modèle de fonctionnement repose sur le fait que le catalyseur étudié ici présente une pente de Tafel d'environ 90mV/décade en raison d'un mécanisme de l'ORR différent. Je considère que les résistances protoniques mesurées dans la partie IV.1.b de ce chapitre sont valables et les pertes protoniques sont calculées à partir du modèle détaillé dans le chapitre III. Cette valeur importante de la pente de Tafel peut être expliquée par l'oxydation du catalyseur (comme l'ont montré Jomori et Al [7]) ou bien d'un mécanisme différent dû à l'absence du support de carbone [8].

Les interpolations de l'ORR sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sont montrées sur la Figure 9 et les valeurs des pentes (mV/décade), des courants d'échange (nA/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>) et des activités spécifiques à 0,9V sont montrées dans le Tableau 2 et comparées avec l'AME Solvicore caractérisée dans le chapitre III.

Électrode	G_NTs_1	P_NTs_1	Pt/C ch III
Pente (mV/décade)	93	88	60
Courant d'échange (nA/cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	187	284	2,04
Activité spécifique @0,9V (μA/cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	205	430	106

**Tableau 2 : paramètres intrinsèques de l'ORR en considérant le modèle 1 de fonctionnement des électrodes G\_NTs\_1 et P\_NTs\_1 sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 80°C et 100%HR. Comparaison avec un catalyseur standard (AME Solvicore ch III)**

Les activités spécifiques à 0,9V interpolées sont plus importantes pour les électrodes à base de nanotubes que pour un catalyseur standard de Pt/C. Une explication peut être le fait que la taille des nanoparticules de catalyseur est plus importante pour les nanotubes de platine que pour les électrodes conventionnelles, en accord avec les observations de Rabis *et al* [9]. De plus, Kinoshita [10] a montré que l'activité spécifique de nanoparticules de platine de 8nm est environ deux fois supérieures à celle de 3nm, en adéquation avec la tendance observée ici.

Sous air, les pentes interpolées pour l'ORR sont de 98mV/décade pour l'électrode P\_NT\_s\_1 et de 94mV/décade pour l'électrode G\_NT\_s\_1. Avec le modèle présenté dans le chapitre III sur la migration des protons au sein de la couche active, nous pouvons calculer chaque perte. Ces pertes sont représentées sur les courbes de polarisation obtenues pour les deux électrodes sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR (Figure 10a et Figure 10b). Les performances entre les électrodes sont similaires. La Figure 10c compare chaque perte pour une densité de courant de 750mA/cm<sup>2</sup>. Les pertes ohmiques dues à la membrane et aux contacts électriques sont égales, car les composants sont les mêmes dans les deux cas. En revanche, les pertes cinétiques de l'ORR sont moins importantes pour l'échantillon P\_NT\_s\_1, en accord avec les activités spécifiques calculées sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et montrées dans le Tableau 2. Les pertes de transport de protons sont plus importantes pour l'échantillon G\_NT\_s\_1 pouvant être dû à une épaisseur de l'électrode plus grande que P\_NT\_s\_1. Cependant, les pertes de transport d'oxygène sont moins grandes pour une géométrie large (G\_NT\_s\_1), deux explications sont possibles : une géométrie moins confinée favorisant le transport de gaz ou bien une surface spécifique de catalyseur plus grande. Ce dernier point a été montré dans le chapitre III.3.c comparant différents chargements d'électrodes Pt/C. Effectivement, pour une même densité de courant, le flux d'oxygène à l'interface GDL/couche active est le même entre les deux électrodes considérées. Ce flux d'oxygène se répartit sur une surface de catalyseur plus faible dans le cas de l'électrode P\_NT\_s\_1, augmentant ainsi les pertes de transport.

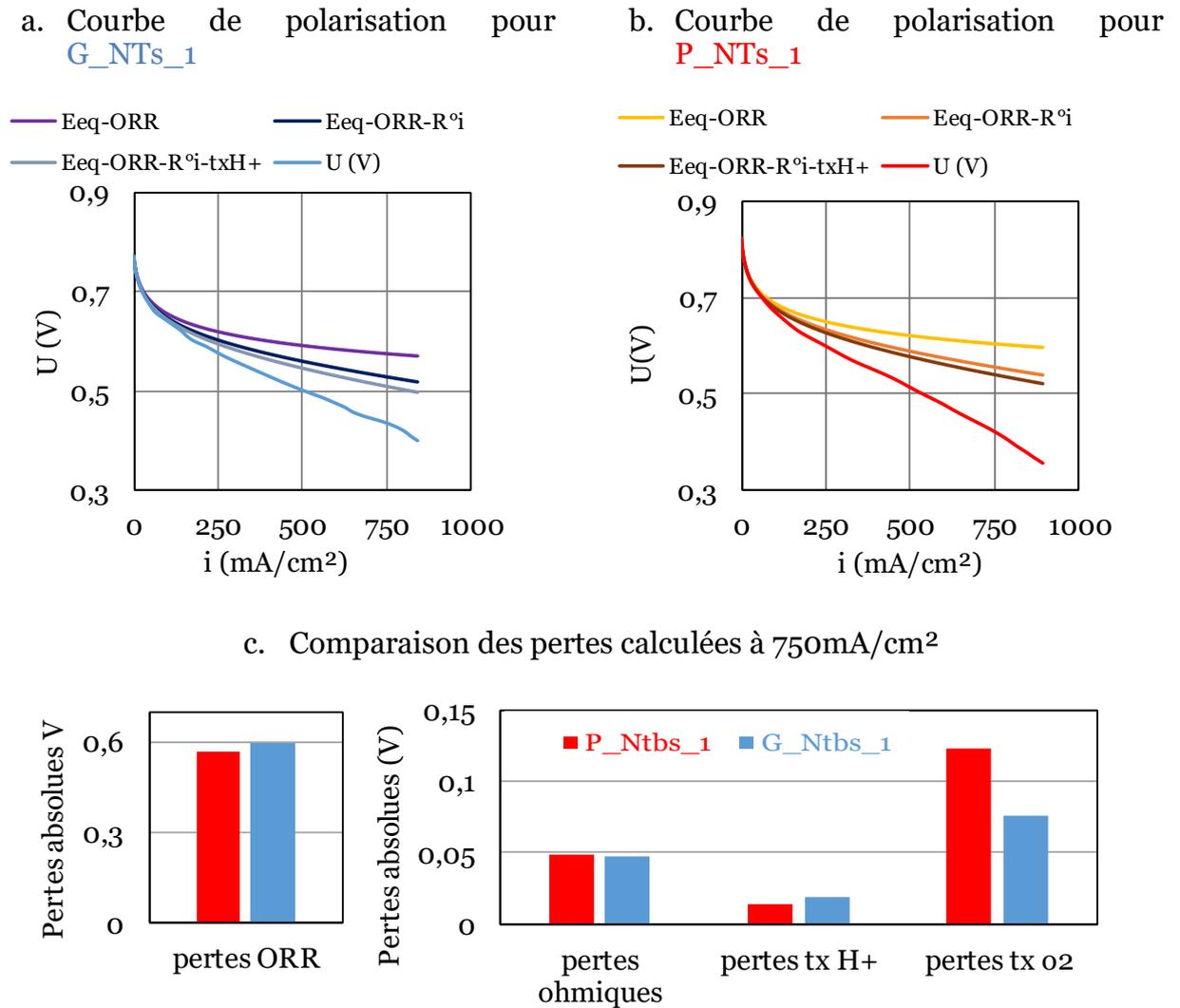


Figure 10 : courbes de polarisations obtenues à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/Air avec représentation des différentes pertes pour l'électrode **G\_NTs\_1** (a) et pour l'électrode **P\_NTs\_1** (b). Comparaison des pertes calculées à 750mA/cm<sup>2</sup> (c).

Un premier modèle de fonctionnement des nanotubes a été présenté, se basant sur un mécanisme réactionnel de l'ORR à la surface du catalyseur présentant une pente d'environ 90mV/décade. Il montre que les pertes cinétiques liées à l'ORR sont plus importantes pour l'échantillon **G\_NTs\_1** que pour l'échantillon **P\_NTs\_1**. Cependant, les pertes de transport d'oxygène étant plus faibles pour **G\_NTs\_1**, les performances globales entre les deux électrodes sont similaires.

Le prochain modèle de fonctionnement de ce type d'électrodes fait l'hypothèse d'une inhomogénéité de l'incorporation de Nafion dans les nanotubes, menant en retour à une sous-estimation de la résistance protonique interne de la couche active.

**Modèle de fonctionnement 2 : Calcul des différentes pertes dans le cas où les résistances protoniques internes sont sous estimées :**

Dans le cas d'une incorporation inhomogène du ionomère dans l'épaisseur des nanotubes, la ligne de transmission présentée dans le chapitre III.2.a peut présenter des capacités et des résistances variables. Ceci peut mener à une mauvaise estimation de la résistance protonique interne  $R_{CL}(PEIS)$  de la couche active mesurée à partir des PEIS sous  $H_2/N_2$ . Un autre moyen de mesurer cette résistance macroscopique est présenté dans ce modèle de fonctionnement en supposant que la pente de Tafel est de 60mV/décade.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre III.2.c, pour des densités de courant plus faibles que 20mA/cm<sup>2</sup>, la résistance effective  $R_{eff}$  de l'AME est constante et est reliée à la résistance ohmique  $R_0$  de l'AME et à la résistance protonique interne à la couche active  $R_{CL}$  par la relation :

$$R_{eff}(i < 20mA /cm^2) = R^o + \frac{R_{CL}}{3}$$

Ainsi, la caractéristique  $U(i)$  sous  $H_2/O_2$  corrigée de la résistance ohmique  $R_0$  pour des courants inférieurs à 20mA/cm<sup>2</sup> est définie par la relation :

$$U(i < 20mA/cm^2) + R^o * i = E_{eq} - b * \log_{10}\left(\frac{i(mA/cm^2) + i_x(mA/cm^2)}{S_{Pt}(cm_{Pt}^2/cm_{geo}^2) * i^o(mA/cm_{Pt}^2)}\right) - \frac{R_{CL}}{3} * i$$

En supposant que la pente est fixée à 60mV/décade (pente obtenue pour toutes les caractérisations d'électrodes de Pt/C montrées dans le chapitre III),  $i_x$ ,  $i^o$  et  $R_{CL}$  peuvent être interpolées. Nous notons la résistance interpolée dans le cadre de ce modèle  $R_{CL}(ORR)$ . La valeur de cette résistance est montrée sur la Figure 11b et comparée avec  $R_{CL}(PEIS)$  (obtenue par PEIS sous  $H_2/N_2$  à 0,4V, Figure 7) pour les deux échantillons. Ces valeurs sont commentées à la fin de la présentation de ce modèle. Nous déterminons ainsi une résistance protonique interne très grande par rapport à celle déterminée par les spectroscopies d'impédance, atteignant 1,8ohm.cm<sup>2</sup> pour l'électrode **G\_NT\_s\_1**. Ces résistances sont utilisées pour calculer la résistance effective de l'AME en fonction de la densité de courant en utilisant le modèle décrit dans le chapitre III.2 (Figure 11c). La caractéristique  $U(i)$  obtenue sous  $H_2/O_2$  est alors corrigée de cette résistance, et nous obtenons les courbes corrigées sur la Figure 11a, nous permettant d'extrapoler l'ORR sur une plus grande plage de courant.

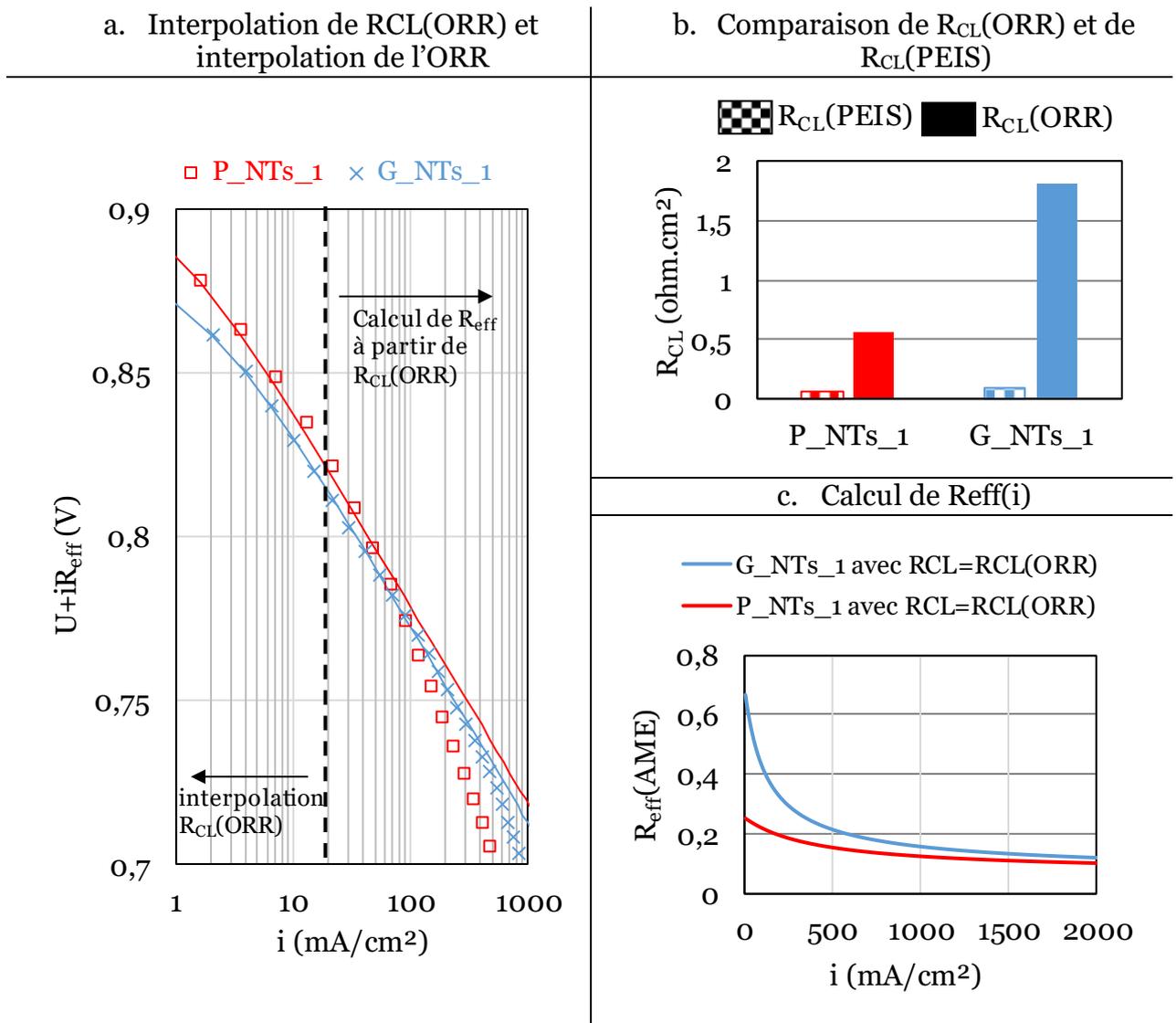


Figure 11 : interpolation de la résistance RCL (ORR) pour  $i < 20 \text{ mA/cm}^2$  et correction de la tension par cette résistance (a). Comparaison de  $R_{CL}(PEIS)$  et  $R_{CL}(ORR)$  (b). Calcul de la résistance effective de l'AME avec  $R_{CL}(ORR)$  pour corriger la tension de la courbe de polarisation (c).

Les paramètres de l'ORR extraits des valeurs expérimentales en utilisant ce modèle de fonctionnement sont montrés dans le Tableau 2. Contrairement au modèle 1 de fonctionnement, les activités spécifiques à 0,9V calculées sont du même ordre de grandeur que celles relevées pour un catalyseur standard de Pt/C. Les pertes cinétiques de l'ORR restent cependant plus faibles pour l'électrode P\_NT<sub>s\_1</sub>, tendance observée en utilisant le modèle 1 de fonctionnement.

Électrode	G_NT <sub>s_1</sub>	P_NT <sub>s_1</sub>	Pt/C ch III
Pente (mV/décade)	60	60	60
Courant d'échange (nA/cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	1,50	3,07	2,04
Activité spécifique @0,9V (μA/cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	76	160	106

Tableau 3 : paramètres intrinsèques de l'ORR en considérant le modèle 2 de fonctionnement des électrodes G\_NT<sub>s\_1</sub> et P\_NT<sub>s\_1</sub> sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 80°C et 100%HR. Comparaison avec un catalyseur standard (AME Solvicoire ch III)

Comme dans le cas du modèle 1, il est possible de calculer pour chaque densité de courant la contribution de chaque perte. Les tendances observées afin de comparer le fonctionnement des nanotubes sont les mêmes que celles observées en utilisant le modèle 1 de fonctionnement. Les pertes de transport de protons sont plus faibles pour une épaisseur d'électrode fine, et les pertes de transport d'oxygène sont plus faibles pour une géométrie large.

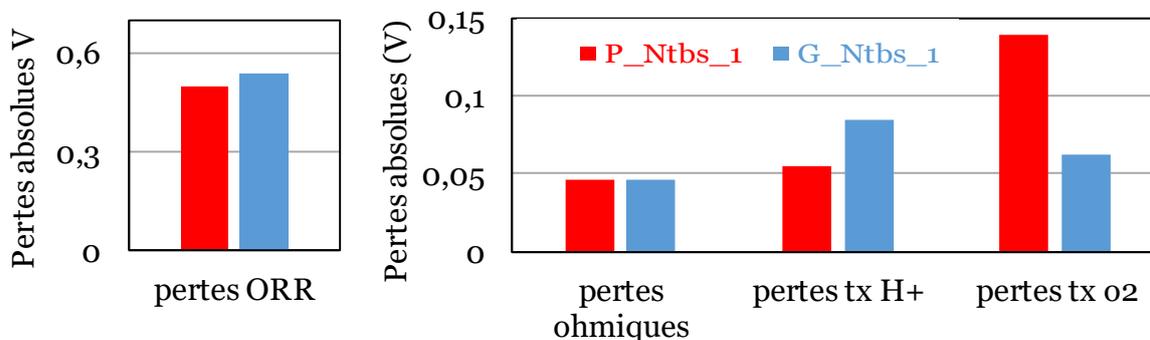


Figure 12 : contributions de chaque perte en considérant le modèle 2 de fonctionnement des nanotubes à 750mA/cm<sup>2</sup> sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR

L'utilisation de ce modèle soulève deux questions :

- ➔ Est-il réaliste que la résistance protonique interne de l'électrode G\_NT<sub>s</sub>\_1 atteigne 1,8 ohm.cm<sup>2</sup> ?
- ➔ Comment expliquer la différence de résistance protonique entre G\_NT<sub>s</sub>\_1 et P\_NT<sub>s</sub>\_1 ?

Le procédé d'intégration utilisé pour ces électrodes consiste à presser à chaud la membrane de Nafion®. La membrane pénètre d'une épaisseur  $e_{pénétration}$  dans le moule d'alumine nanoporeuse. Après dissolution de l'alumine, les tubes sont remplis de Nafion sur une longueur de  $e_{pénétration}$ , et le Nafion n'occupe pas le reste de la longueur des tubes. La Figure 13 schématise ce taux de pénétration du Nafion dans les nanotubes. Il est possible que la résistance mesurée par PEIS ne prenne en compte que la longueur des nanotubes recouvertes de Nafion. En revanche, lorsque nous réalisons les caractérisations sous gaz actifs, toute la surface des nanotubes est utilisée et le transport de protons sur la paroi des nanotubes non recouverte de Nafion est uniquement assuré par l'eau produite ou par la vapeur d'eau, augmentant significativement la résistance protonique interne de la couche active. Sous cette hypothèse, il est possible que  $R_{CL}(ORR)$  atteigne 1,8ohm.cm<sup>2</sup>.

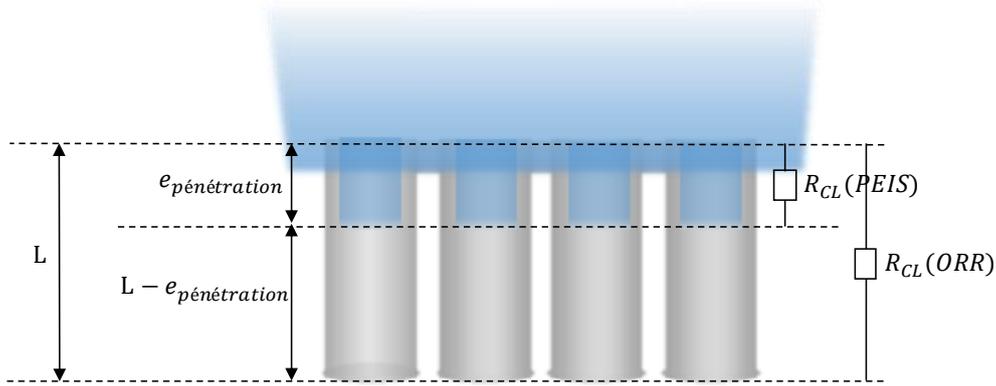


Figure 13 : représentation schématique du taux de pénétration du Nafion dans les nanotubes. Interprétation des résistances protoniques internes mesurées par PEIS et par interpolation de l'ORR

De plus, les moules d'alumine nanoporeuse élaborés pour ces deux échantillons présentant la même porosité, il est raisonnable de supposer que le Nafion pénètre de la même épaisseur dans les pores. De ce fait, une plus grande proportion des parois des nanotubes peut être recouverte par le Nafion pour l'électrode **P\_NTs\_1** que pour l'électrode **G\_NTs\_1**, expliquant l'écart entre les résistances protoniques internes aux électrodes interpolées de l'ORR.

Finalement, en supposant que la résistance protonique réelle est  $R_{CL}(ORR)$ , nous pouvons calculer le pourcentage cumulé de courant produit depuis l'interface membrane/électrode jusqu'à l'épaisseur  $x$  pour une densité de courant de  $750\text{mA}/\text{cm}^2$  (méthode montrée dans le chapitre III.2). Cette caractéristique est tracée sur la Figure 14 pour les deux électrodes et pour les deux valeurs de  $R_{CL}$  calculées.

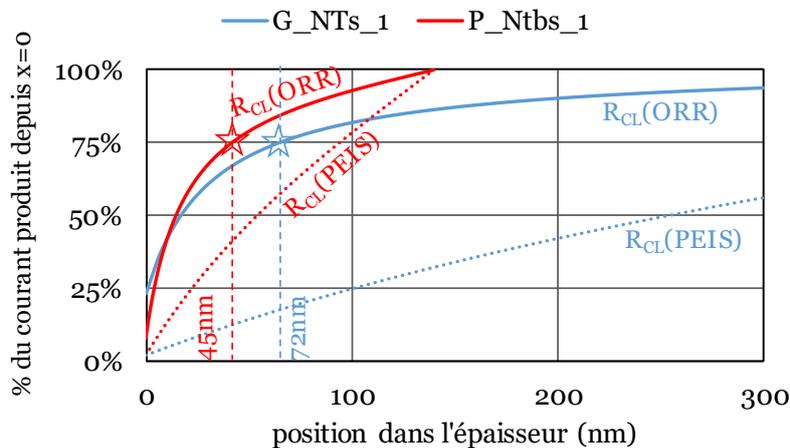


Figure 14 : % de courant produit depuis l'interface électrode/membrane en fonction de la position  $x$  dans l'épaisseur

A  $750\text{mA}/\text{cm}^2$ , le courant est produit à 75% sur une épaisseur de 45nm pour l'électrode **P\_NTs\_1** et sur une épaisseur de 72nm pour l'électrode **G\_NTs\_1** si la résistance protonique interne à l'électrode est celle extraite de l'ORR. Ceci signifie que le courant serait uniquement produit sur une infime partie des nanotubes.

Ce modèle de fonctionnement se basant sur une mauvaise incorporation du Nafion menant à une mauvaise estimation de  $R_{CL}$  par PEIS signifie qu'une très faible longueur des tubes est utile à  $750\text{mA}/\text{cm}^2$ . Le prochain modèle développé prend en compte l'existence d'une résistance électrique interne à la couche active due à l'oxydation du platine.

**Modèle de fonctionnement 3 : l'oxyde de platine induit une résistance électrique supplémentaire :**

Ce modèle repose, comme pour le modèle 2, sur une mauvaise incorporation du Nafion dans les tubes. Sous gaz actifs, l'interface nanotubes/GDL peut être inaccessible aux protons et le mécanisme réactionnel de l'ORR est « bloqué » à l'étape d'adsorption de l'oxygène. De plus, la chute de courant de crossover obtenue sur les voltamétries cycliques montrées sur la Figure 6 tend à confirmer qu'un oxyde de platine existe à la surface des nanotubes pour des tensions supérieures à  $0,6\text{V}$  et est stable au-dessus de  $0,8\text{V}$ . Il a été montré que l'oxyde de platine Pt-O peut se propager au cœur de l'électrode de platine sur plusieurs couches atomiques comme l'ont montré [11], [12]. Ainsi, cet oxyde est susceptible d'augmenter la résistance électrique interne de la couche active, dû à la différence de conductivité électrique entre l'oxyde de platine et le platine pur [13]. Cet oxyde de platine se réduit lorsque le potentiel électrique de l'électrode diminue. Pour des électrodes standards de Pt/C, le catalyseur peut être également oxydé mais la conduction électrique étant assurée par les nanoparticules de carbone support, la résistance électrique de la couche active pour le transfert d'électrons n'est pas affectée par l'oxyde pour ces électrodes.

Nous supposons dans ce modèle que le transport de protons est régi par la résistance protonique interne à la couche interpolée des PEIS. Nous supposons que les pertes internes de transport de protons et les pertes internes électriques sont décorréliées. Pour cette gamme de tension, les pertes internes électriques à la couche active s'apparentent à une chute ohmique de résistance  $R_{PtO}$ . Cette résistance est constante au-dessus de  $0,8\text{V}$  et diminue lorsque la tension diminue, en raison de la désoxydation du platine. En négligeant les pertes de transport d'oxygène, la tension s'écrit pour  $U > 0,8\text{V}$  :

$$U(> 0,8\text{V}) + R_{eff} * i = E_{eq} - b * \log_{10}\left(\frac{i(\text{mA}/\text{cm}^2) + i_x(\text{mA}/\text{cm}^2)}{S_{Pt}(\text{cm}_{Pt}^2/\text{cm}_{geo}^2) * i^0(\text{mA}/\text{cm}_{Pt}^2)}\right) - R_{PtO} * i$$

En supposant que la pente est de  $60\text{mV}/\text{décade}$ , il est possible d'interpoler pour  $U > 0,8\text{V}$  le courant d'échange  $i^0$ , le courant de crossover  $i_x$  et la résistance  $R_{PtO}$ . La tension est corrigée de la résistance effective  $R_{eff}$  de l'AME en utilisant les résistances interpolées des PEIS sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$ .

Les valeurs des interpolations de l'ORR sont rapportées dans le Tableau 3, et se rapprochent des valeurs calculées en considérant le modèle 2 de fonctionnement.

Électrode	G_NTs_1	P_NTs_1	Pt/C ch III
Pente (mV/décade)	60	60	60
Courant d'échange (nA/cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	1,57	3,47	2,04
Activité spécifique @0,9V (μA/cm <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> )	83	180	106

Figure 15 : paramètres intrinsèques de l'ORR en considérant le modèle 3 de fonctionnement des électrodes G\_NTs\_1 et P\_NTs\_1 sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 80°C et 100%HR. Comparaison avec un catalyseur standard (AME Solvicore ch III)

L'interpolation de  $R_{PtO}$  et de l'ORR au-dessus de 0,8V est montrée sur la Figure 16a. Si la résistance  $R_{PtO}$  est gardée constante sur toute la courbe de polarisation, l'interpolation s'éloigne des valeurs expérimentales (traits plein). Effectivement, la résistance  $R_{PtO}$  diminue lorsque la tension diminue, dont la cause est la réduction progressive de l'oxyde de platine. Ainsi, je peux calculer une résistance  $R_{PtO}$  en dessous de 0,8V en fonction de la tension afin que les pertes cinétiques de l'ORR corrigée de la perte ohmique liée à l'oxyde de platine suivent les valeurs expérimentales. L'évolution de cette résistance est montrée en fonction de la tension sur la Figure 16b et en fonction du courant sur la Figure 16c.

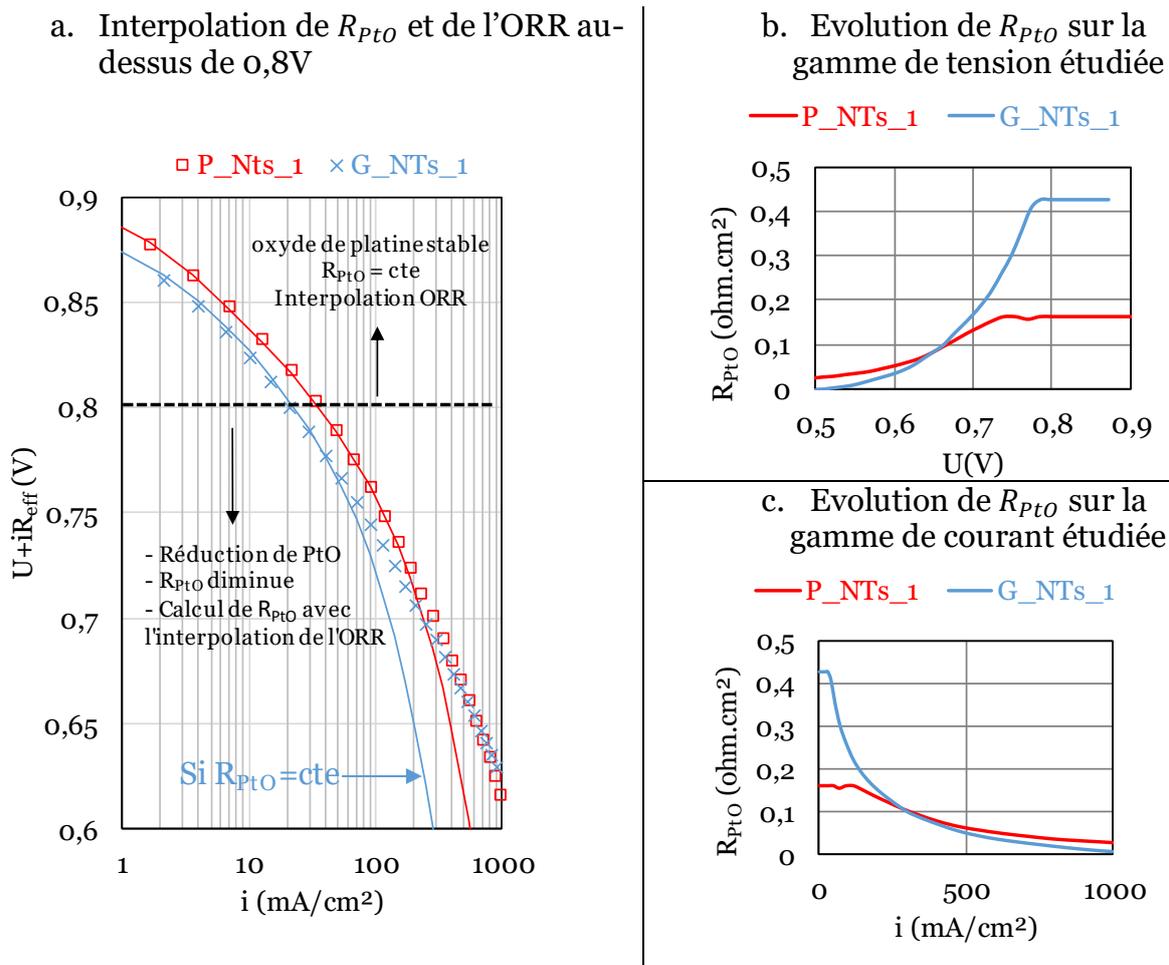


Figure 16 : interpolation de  $R_{PtO}$  et de l'ORR au-dessus de 0,8V (a). Calcul de  $R_{PtO}$  sur la gamme de potentiel étudiée (b). Calcul de  $R_{PtO}$  sur la gamme de courant étudiée.

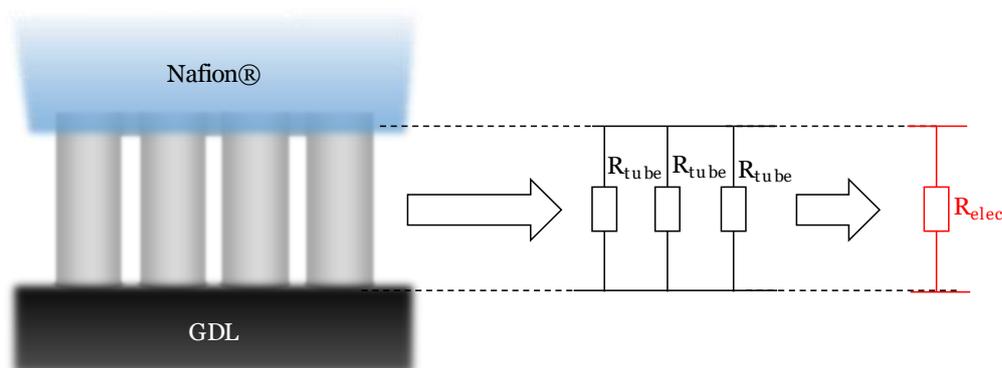
#### IV.1 : Intégration et analyse du fonctionnement en AME de nanotubes composés de platine pur avec des géométries différentes :

Les valeurs interpolées de la résistance électrique interne de la couche active liée à l'oxydation de platine au-dessus de 0,8V sont de **0,42 ohm.cm<sup>2</sup>** pour l'électrode **G\_NTs\_1** et de **0,16 ohm.cm<sup>2</sup>** pour l'électrode **P\_NTs\_1**.

L'utilisation de ce modèle de fonctionnement soulève deux interrogations :

- ➔ Est-il possible que l'oxyde de platine induise une résistance électrique supplémentaire de 0,4 ohm.cm<sup>2</sup> pour  $U > 0,8V$  ?
- ➔ Comment expliquer la différence des résistances induites par l'oxyde de platine entre les deux électrodes ?

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations, un modèle électrique équivalent des électrodes est montré sur la Figure 17 :



**Figure 17 : modèle électrique équivalent d'un réseau de nanotubes en supposant que tous les tubes sont connectés électriquement à la GDL et qu'ils sont tous connectés à l'interface électrode/membrane**

Dans le cas où tous les nanotubes sont connectés électriquement à l'interface avec la membrane ainsi qu'à l'interface avec la GDL, les tubes sont en dérivation et la résistance totale pour 1 cm<sup>2</sup> d'électrode  $R_{elec}$  est définie par la résistance d'un tube unique  $R_{tube}$  et par la densité de tubes  $n_{tubes}$  par cm<sup>2</sup> d'électrode :

$$R_{elec} = \frac{R_{tube}}{n_{tubes} (cm^{-2})}$$

La résistance d'un tube unique est liée à la conductivité électrique du platine  $\rho_{Pt}$  (ou  $\rho_{PtO}$  s'il est oxydé), à l'épaisseur de la paroi  $e_{paroi}$ , au rayon externe du tube  $r_{tube}$  et à la longueur du tube  $l_{tube}$  par la relation :

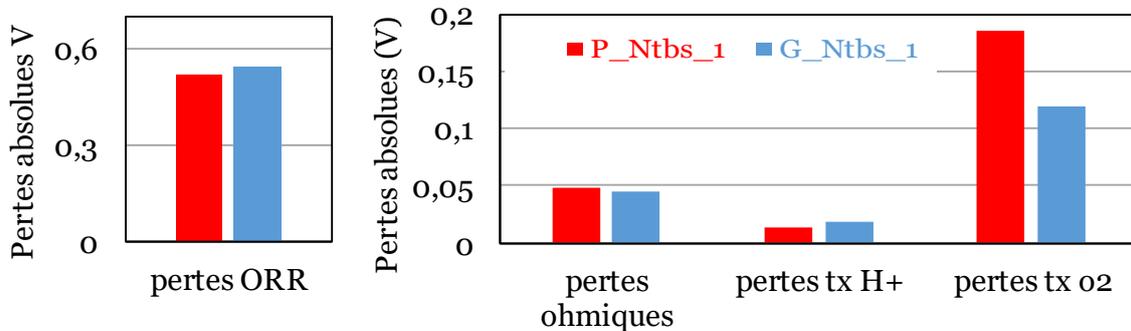
$$R_{tube} = \rho_{Pt} * \frac{l_{tube}}{\pi * (r_{tube}^2 - (r_{tube} - e_{paroi})^2)}$$

Ainsi, en utilisant les paramètres géométriques définis dans le chapitre II.2, nous en déduisons une approximation de la résistance électrique théorique pour les échantillons **G\_NTs\_1** et **P\_NTs\_1** en fonction de la conductivité  $\rho_{Pt}$  exprimée en ohm.cm :

$$R_{elec}(G_{NTs_1})(ohm.cm^2) = 1,2 * 10^{-3} * \rho_{Pt} \text{ Et } R_{elec}(P_{NTs_1})(ohm.cm^2) = 7 * 10^{-5} * \rho_{Pt}$$

Ainsi, ces calculs théoriques nous montrent que la résistance électrique de l'électrode **G\_NT<sub>s\_1</sub>** est plus grande que l'électrode **P\_NT<sub>s\_1</sub>**, correspondant à ce qui est observé expérimentalement, avec le platine complètement oxydé. De plus, afin d'atteindre une résistance électrique de 0,42 ohm.cm<sup>2</sup> pour l'électrode **G\_NT<sub>s\_1</sub>**, il est nécessaire que la conductivité électrique des nanotubes soit de 3,5 \* 10<sup>2</sup> ohm.cm. Knoops et Al [13] ont relevé une conductivité supérieure à 1 \* 10<sup>2</sup> ohm.cm pour un film mince de PtO<sub>2</sub> déposé par ALD. Si ce modèle de fonctionnement est valable, il montre que tout le platine est oxydé au-dessus de 0,8V et qu'il est entièrement désoxydé en dessous de 0,5V.

A 750mA/cm<sup>2</sup> (tension d'environ 0,4V), je considère qu'il n'y a plus d'oxyde de platine et je peux ainsi en déduire chaque perte, indiqué sur la Figure 18 :



**Figure 18 : contributions de chaque perte en considérant le modèle 3 de fonctionnement des nanotubes à 750mA/cm<sup>2</sup> sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR**

Comme pour les deux autres modèles développés, les tendances vérifiées suivant la géométrie sont :

- L'électrode **G\_NT<sub>s\_1</sub>** présente plus de pertes cinétiques que l'électrode **P\_NT<sub>s\_1</sub>**.
- Les pertes de transport de protons sont plus importantes lorsque l'électrode est épaisse (électrode **G\_NT<sub>s\_1</sub>**).
- Les pertes de transport d'oxygène sont plus importantes dans le cas d'une géométrie très confinée (**P\_NT<sub>s\_1</sub>**).

Le prochain paragraphe s'attache à faire une synthèse des trois modèles proposés.

### **Incertitudes sur le fonctionnement des électrodes :**

Trois modèles de fonctionnement des nanotubes ont été présentés dans cette partie. Ces modèles sont basés sur nos interprétations du fonctionnement de ces nouvelles architectures d'électrodes. Les trois modèles ont été traités séparément, et aucun ne décrit parfaitement le fonctionnement de ces électrodes. Ainsi, le fonctionnement n'est pas aussi bien compris que celui d'électrodes standards (Pt/C, chapitre III) mais des

incertitudes ont été calculées pour chaque perte, nous permettant de cibler les phénomènes limitant les performances des nanotubes. Les pertes calculées sont variables suivant les modèles, définissant ainsi une borne supérieure et inférieure pour chaque perte. Les incertitudes de chaque perte sont ici calculées et comparées avec une électrode de Pt/C chargée à  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$  (testée dans le chapitre III.3), dont la surface spécifique est la plus proche à celle des tubes ( $3\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ).

- Les incertitudes sur les pertes cinétiques de l'ORR sont montrées sur la Figure 19. Ces pertes sont maximales en considérant le modèle 1 (pente de  $90\text{mV}/\text{décade}$ ) et sont minimales pour le modèle 3. L'incertitude pour chaque électrode correspond à l'espacement coloré entre chaque courbe.

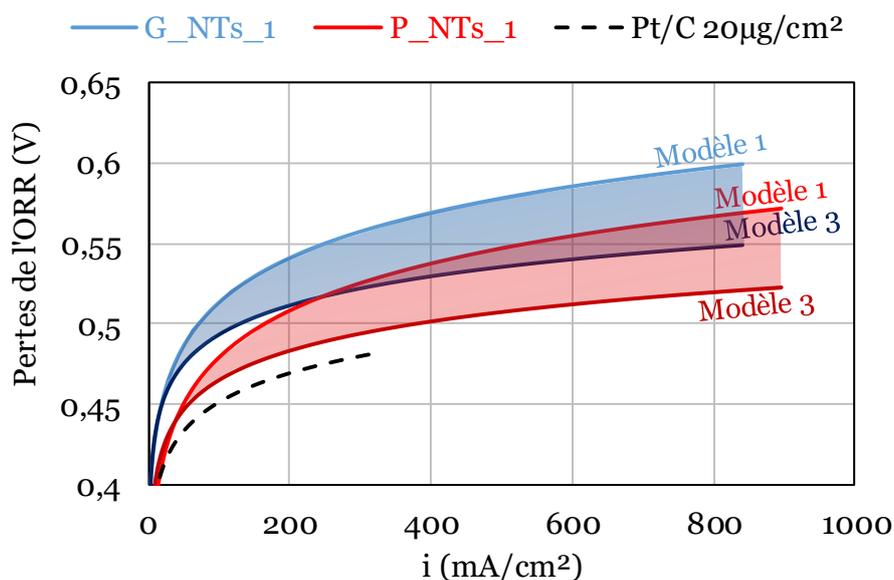


Figure 19 : incertitudes sur les pertes cinétiques de l'ORR pour G\_NTs\_1 et P\_NTs\_1, comparaison avec une électrode standard Pt/C avec un chargement de  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

Ainsi, quel que soit le modèle considéré, l'électrode G\_NTs\_1 présente des pertes cinétiques de l'ORR plus importantes que l'électrode P\_NTs\_1 (écart de  $30\text{mV}$  à  $750\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Pour les deux électrodes nanostructurées, les pertes d'activation de l'ORR sont plus importantes que celles mesurées pour une électrode standard composée de Pt/C avec un chargement de  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$  (chapitre III.3). Ceci peut être expliqué par le fait que dans le cas d'électrodes constituées de nanotubes, seule une partie de la surface spécifique mesurée sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  est active pour la catalyse de la réaction de l'ORR, en raison de l'existence d'un oxyde de platine stable à la surface des nanotubes (modèle 3), d'un mauvais transport de protons (modèle 2) ou d'un mécanisme de l'ORR différent ( $90\text{mV}/\text{décade}$ , modèle 1). Afin de réduire ces pertes cinétiques, deux solutions peuvent être envisagées : augmenter la surface de spécifique de catalyseur ou utiliser des alliages bimétalliques (dont des exemples ont été détaillés dans le chapitre I.4) afin d'augmenter le courant d'échange associé au catalyseur.

- Les incertitudes sur les pertes de transport de protons sont tracées sur la Figure 20. Ce sont pour ces pertes que les incertitudes sont les plus importantes en

relatif. Le modèle 2 détermine la borne supérieure des pertes de transport des protons (résistance protonique interne  $R_{CL}(ORR)$ ) et la borne inférieure est déterminée par les modèles 1 et 3 (résistance protonique interne  $R_{CL}(PEIS)$ ). Cette incertitude provient essentiellement du fait que le Nafion ne peut couvrir qu'une partie des parois des nanotubes.

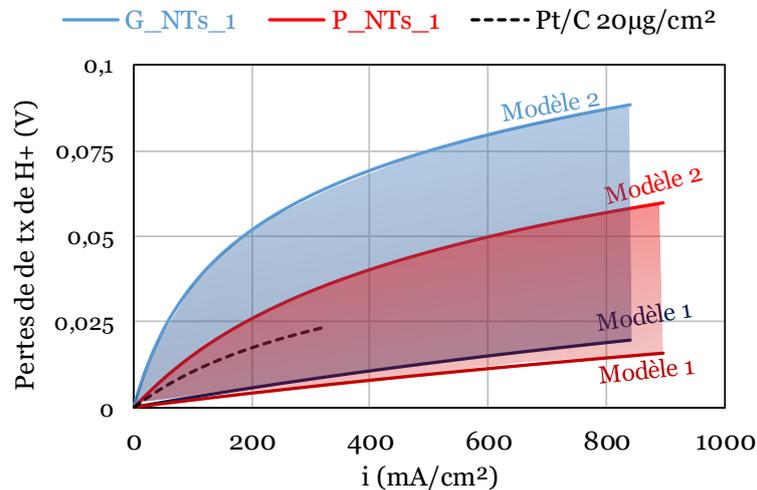


Figure 20 : incertitudes sur les pertes de transport de protons de l'ORR pour G\_NTs\_1 et P\_NTs\_1, comparaison avec une électrode standard Pt/C avec un chargement de 20µg/cm².

Les pertes protoniques relevées pour les nanotubes sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur une électrode de Pt/C chargée à 20µg<sub>Pt</sub>/cm².

- ➔ Les incertitudes sur les pertes de transport d'oxygène sont montrées sur la Figure 21. Pour tous les modèles de fonctionnement étudiés, les pertes de transport d'oxygène sont toujours inférieures à celles obtenues sur une électrode de Pt/C chargée à 20µg<sub>Pt</sub>/cm². La raison principale avancée est que pour de fortes densités de courant, la réaction est délocalisée près de la membrane. Dans le cas d'une électrode conventionnelle constituée de Pt/C, l'oxygène traverse une couche microporeuse composée de nanoparticules de carbone. Dans le cas des électrodes nanostructurées avec des nanotubes de platine, l'oxygène diffuse dans l'air et sur une épaisseur plus faible diminuant ainsi les pertes de transport.

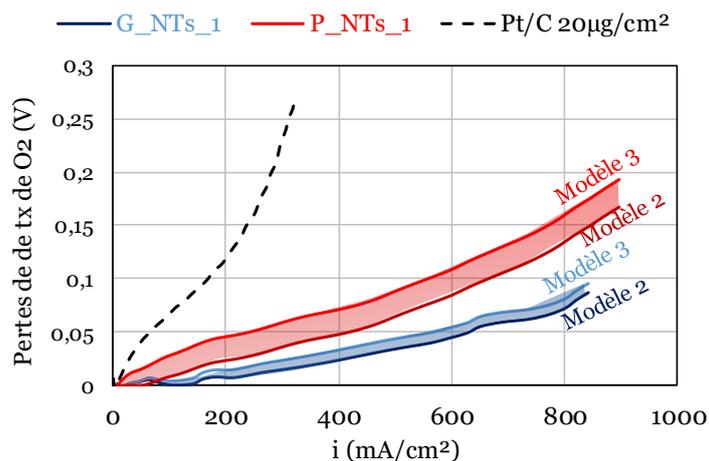


Figure 21 : incertitudes sur les pertes de transport d'oxygène de l'ORR pour G\_NTs\_1 et P\_NTs\_1, comparaison avec une électrode standard Pt/C avec un chargement de 20µg/cm<sup>2</sup>.

**Illustration des incertitudes** et des modèles de fonctionnement sur une courbe de polarisation « aller-retour » :

En réalisant une courbe de polarisation « aller-retour » sur l'échantillon G\_NTs\_1 (Figure 22), nous observons une large hystérésis entre l'aller et le retour. En effet, le courant est trois fois plus important à 0,5V au retour qu'à l'aller. Cet hystérésis est également très marqué dans les travaux précédents, pour lesquels les nanotubes étaient constituées de nanotubes de platine très long réalisés par ALD [2].

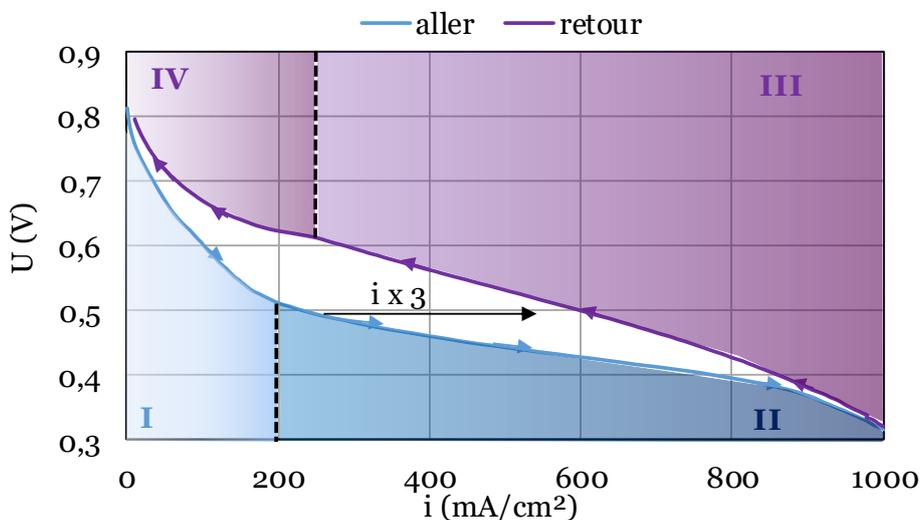


Figure 22 : courbe de polarisation aller-retour sur l'échantillon G\_NTs\_1 à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/Air

Les modèles de fonctionnement des nanotubes permettent d'expliquer ce phénomène d'hystérésis :

- En considérant le modèle 2 de fonctionnement des électrodes, la production d'eau peut modifier les phénomènes de transport de protons au sein de la couche active. Ainsi, au retour de la courbe de polarisation, dû à la production

d'eau importante, la résistance de transport de protons peut être plus faible, augmentant ainsi les performances.

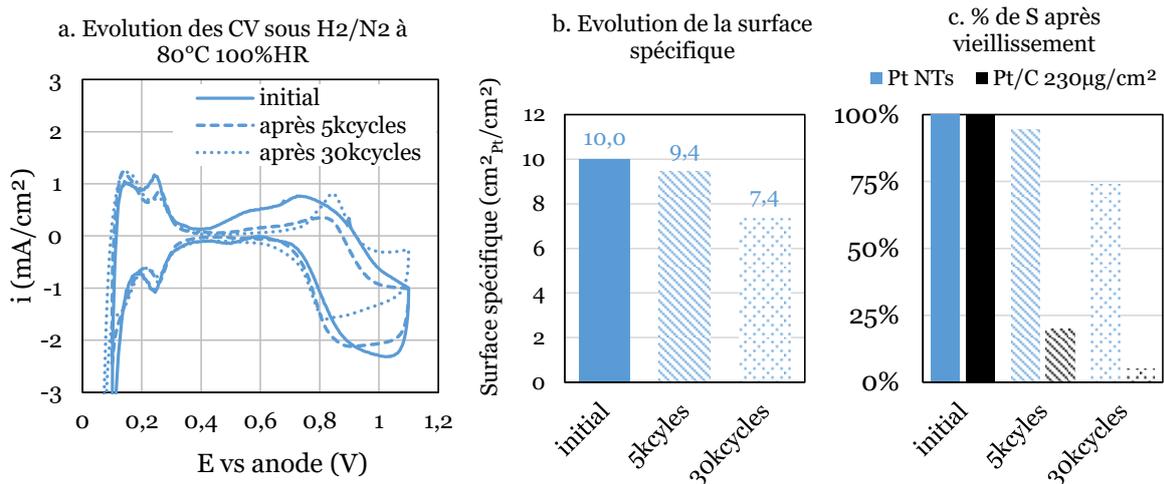
- En considérant le modèle 3 de fonctionnement des électrodes, lorsque la tension atteint 0,3V (régime II montré sur la Figure 22), le catalyseur est complètement désoxydé. Ainsi, la résistance électrique interne de la couche active est plus faible dans le régime III, augmentant les performances. Lors du retour, le catalyseur commence à s'oxyder au-dessus de 0,6V (régime IV).

La prochaine partie montre un test de vieillissement accéléré réalisé sur l'échantillon [G\\_NTs\\_1](#).

#### IV.1.e : test de vieillissement accéléré de l'électrode [G\\_NTs\\_1](#) :

Cette partie s'attache à analyser le test de vieillissement accéléré réalisé sur l'électrode [G\\_NTs\\_1](#). Le protocole utilisé est le même que celui réalisé sur l'électrode Pt/C standard chargée à  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  (chIII.4). Les gaz utilisés sont  $\text{H}_2/\text{N}_2$  à 100%HR et la température de travail est de  $80^\circ\text{C}$ . Des voltamétries cycliques entre 0,6V et 1,1V avec une vitesse de balayage de 100mV/s sont appliquées. Les caractérisations (estimation de la surface active, estimation des pertes cinétiques de l'ORR, mesure de la courbe de polarisation sous  $\text{H}_2/\text{Air}$ ) sont effectuées après 5 000 cycles et après 30 000 cycles.

Les voltamétries cycliques réalisées à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR à une vitesse de balayage de 100mV/s sont tracées en Figure 23a au cours du test de vieillissement. Après 30kcycles, 75% de la surface spécifique des nanotubes est conservée (contre seulement 5% pour une électrode standard de Pt/C), comme indiqué en Figure 23c. Ainsi, les électrodes à base de nanotubes de platine sont plus robustes aux phénomènes de vieillissement que des électrodes standard de Pt/C.



**Figure 23 : évolution des voltamétries cycliques sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  à  $80^\circ\text{C}$  à 100%HR lors du vieillissement pour [G\\_NTs\\_1](#) (a) évolution de la surface active pour l'électrode [G\\_NTs\\_1](#) (b) comparaison du % de surface spécifique au cours du vieillissement entre [G\\_NTs\\_1](#) et Pt/C avec un chargement de  $230\mu\text{g}/\text{cm}^2$**

#### IV.1 : Intégration et analyse du fonctionnement en AME de nanotubes composés de platine pur avec des géométries différentes :

Les courbes de polarisation obtenues sous  $H_2/O_2$  corrigées de la résistance ohmique sont reportées sur la Figure 24 :

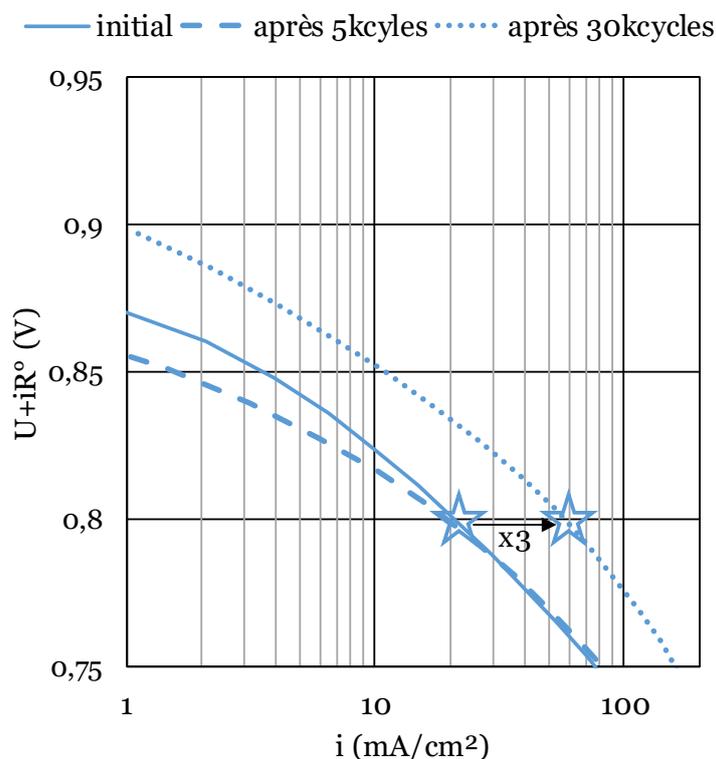
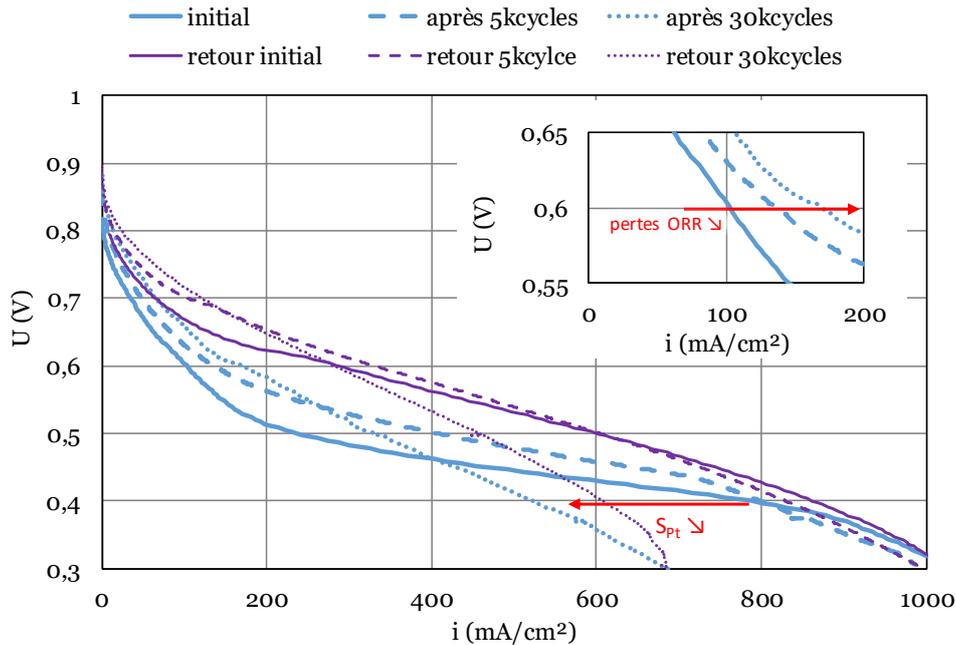


Figure 24 : courbes de polarisation corrigées de la résistance ohmique sous  $H_2/O_2$  au cours du vieillissement pour l'électrode [G\\_NTs\\_1](#)

A 0,8V, le courant surfacique produit est multiplié par 3, soit une activité spécifique à 0,9V 4 fois plus grande après vieillissement. Ce phénomène peut provenir d'une réorganisation structurale des nanotubes, exposant les plans cristallins les plus actifs pour l'ORR. Une éventuelle dépollution du catalyseur au cours du vieillissement ou bien une réorganisation du ionomère au sein de la couche active peuvent être également des raisons à cette augmentation d'activité.

Comme montré dans la partie IV.1.c de ce chapitre, trois modèles de fonctionnement s'offrent à nous afin d'analyser les performances de ce type d'électrodes. L'hystérésis obtenue en réalisant une courbe de polarisation aller-retour permet d'illustrer les incertitudes liées aux différents modèles de fonctionnement. Ces hystérésis sont tracées sur la Figure 25 :



**Figure 25** : évolution des courbes de polarisation sous H<sub>2</sub>/Air durant le vieillissement à 80°C et 100%HR pour l'échantillon G\_NT\_s\_1

Au cours du vieillissement, nous observons que l'hystérésis obtenue sur une courbe de polarisation est moins importante. Deux raisons expliquent cette observation :

- La répartition du ionomère au sein de la couche active évolue au cours du vieillissement, et couvre une plus grande partie du catalyseur diminuant les pertes protoniques et réduisant le taux de couverture d'oxyde de platine.
- Le catalyseur est moins sensible à l'oxydation dû à une réorganisation structurale des nanotubes.

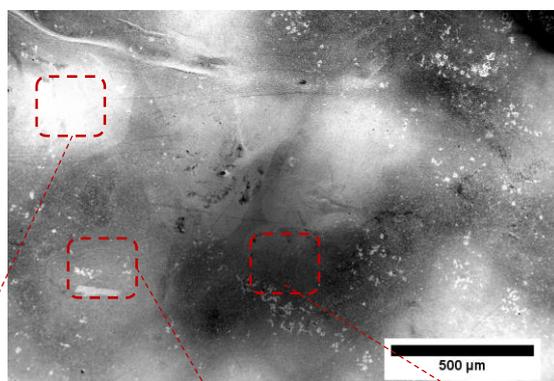
De plus, nous observons que le vieillissement augmente les performances de l'électrode pour des tensions de cellule supérieures à 0,5V. Le courant à 0,6V est de 170mA/cm<sup>2</sup> après vieillissement, soit une augmentation de 70% par rapport à l'état initial. Ceci provient essentiellement des pertes cinétiques moins importantes après vieillissement. En dessous de 0,5V, les performances sont moins bonnes, dont la raison la plus probable est la diminution de la surface spécifique de platine, augmentant les pertes de transport d'oxygène.

**En résumé**, les effets du test de vieillissement accéléré sur les nanotubes sont :

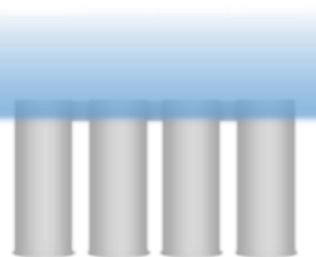
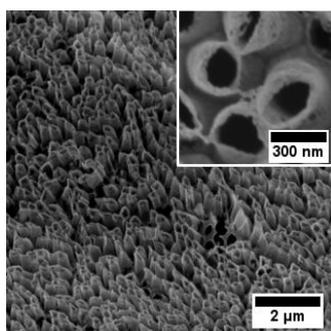
- La réduction de seulement 25% de la surface spécifique (contre 95% pour une électrode de Pt/C, chapitre III.4).
- Une diminution des pertes cinétiques de l'ORR, augmentant les performances au-dessus de 0,5V.
- Une diminution des performances en dessous de 0,5V, à cause de la réduction de surface spécifique augmentant les pertes de transport d'oxygène.

Caractérisation structurale après vieillissement :

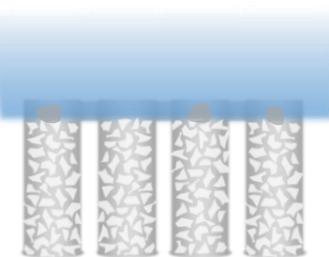
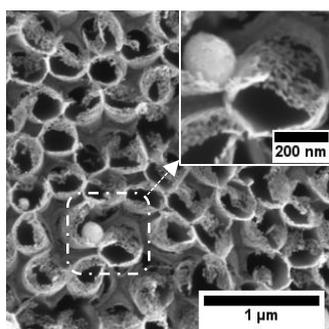
a. Mise en évidence de trois zones de structures différentes



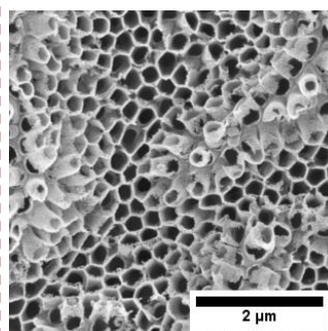
b. Nanotubes non vieillis



c. Nanotubes vieillis poreux + agglomérats



d. Nanotubes cassés



**Figure 26 : observations post mortem en microscopie électronique à balayage : mise en évidence de trois zones différentes d'émission d'électrons secondaires (a). Zone blanche : nanotubes non vieillis (b). Zone grise : nanotubes vieillis (c). Zone noire : nanotubes cassés (d).**

Après vieillissement, nous avons réalisé une analyse post-mortem en microscopie électronique à balayage. La Figure 26a montre une image en électrons secondaires globale de la membrane de Nafion® après vieillissement. L'émission d'électrons secondaires dépend du relief de l'échantillon. Plus un matériau est rugueux et plus il émet d'électrons secondaires. Nous distinguons qualitativement trois zones de contraste d'émission d'électrons secondaires. Des zones brillantes (grande émission d'électrons secondaires) correspondent à une électrode présentant des contours très définis où les nanotubes ne semblent pas avoir subi de vieillissement (Figure 26b).

Les zones grises de la Figure 26a présentent une plus faible densité d'émission d'électrons secondaires que les zones brillantes. Dans ce cas, nous observons une réorganisation structurale du platine (Figure 26c), les parois sont poreuses et des agglomérats de platine sont également visibles au centre de certains nanotubes. Une partie des électrons primaires sont absorbés par le Nafion et moins d'électrons secondaires sont émis par rapport aux zones brillantes. Ceci peut correspondre à un processus de dissolution/dépôt du platine, comme dans le cas du murissement d'Ostwald pour les électrodes standards Pt/C (Ch.III.5). L'augmentation de l'activité spécifique peut être attribuée à une réorganisation cristalline des nanotubes en surface, exposant des plans cristallins plus actifs. Cette observation est confirmée en analysant les voltamétries cycliques (Figure 23). L'intensité du premier pic de désorption augmente (surface cristalline de haut indice [3]) alors que celle du second diminue (plans cristallins ([100], [110])).

Enfin, les zones noires de la Figure 26a montrent une faible émission d'électrons secondaires. Dans ce cas, une grande partie d'électrons secondaires sont absorbés par le Nafion. Ces zones correspondent à des zones où les tubes sont arrachés et ne sont plus sur la membrane (Figure 26d). Ceci peut provenir d'un arrachement lors de la dissolution du moule d'alumine durant le procédé d'intégration des nanotubes en AME ou bien lors du démontage de l'AME de la monocellule après le test. Nous ne savons donc pas si ces zones étaient actives ou non durant le fonctionnement.

Après traitement d'image sur le logiciel ImageJ, les zones brillantes (tubes non vieillis) représentent 20% de la surface totale, les tubes ayant subi un vieillissement 65% de la surface et les zones sans tubes d'environ 15%.

Une inhomogénéité de l'incorporation de Nafion® (ou une inhomogénéité de contact entre les nanotubes et la membrane) est la raison principale expliquant que seule une partie des nanotubes subit le vieillissement. Effectivement, pour que les nanotubes soient sensibles au vieillissement, il est nécessaire qu'ils soient en contact avec l'électrolyte de Nafion® pour que le processus de dissolution/dépôt ait lieu. Une analyse en coupe de cet échantillon a été réalisée par Laure Guetaz du laboratoire LITEN/DEHT. L'AME est enrobé de résine puis poli et métallisé, permettant d'observer en coupe l'échantillon. En réalisant une image en électrons rétrodiffusés, nous sommes sensibles au contraste chimique. Plus le numéro atomique de l'échantillon est grand, plus il réémet d'électrons rétrodiffusés. Une telle image est montrée en Figure 27. La résine enrobant l'AME (faible numéro atomique) apparaît en noir, le Nafion® en gris (numéro atomique moyen intermédiaire) et le platine en blanc (numéro atomique élevé). Nous observons que certains nanotubes ne sont pas incorporés de Nafion® alors que d'autres le sont.

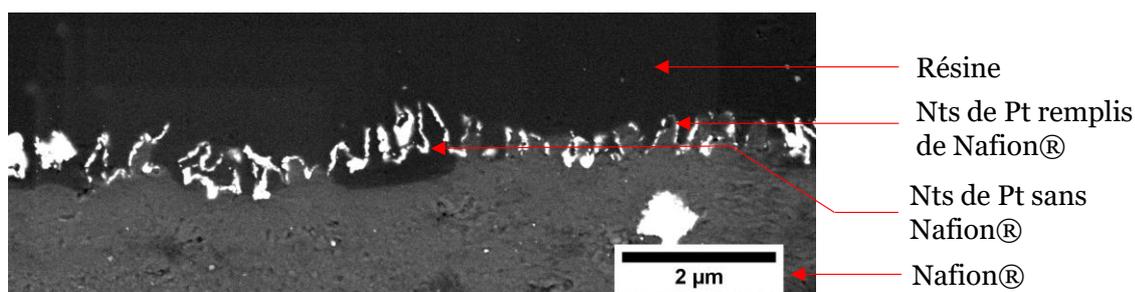


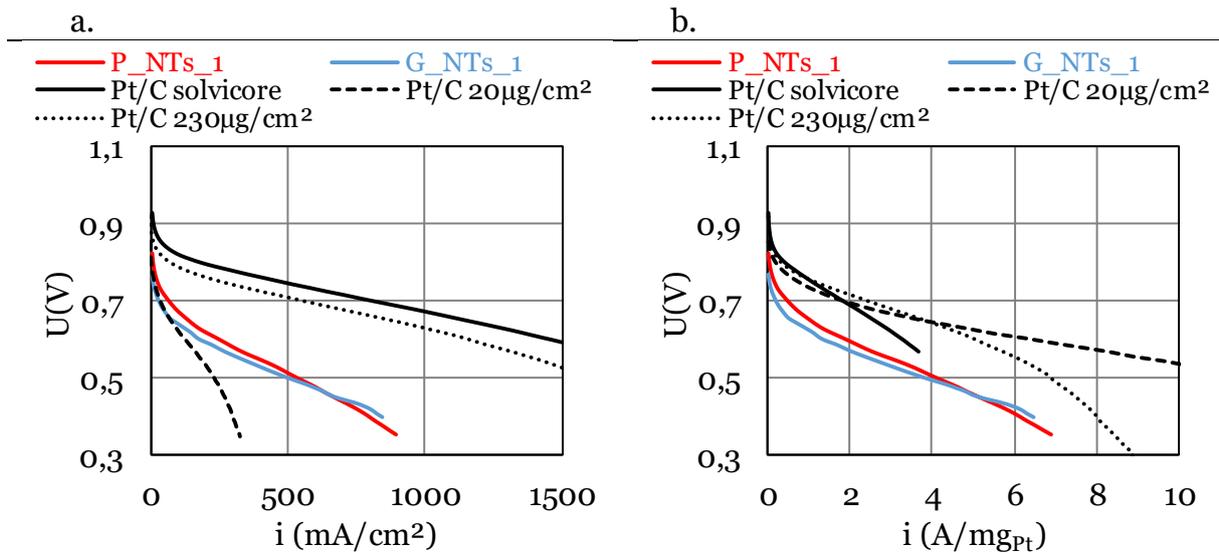
Figure 27 : observation en coupe de 170V\_1 après vieillissement en détection d'électrons secondaires

Une inhomogénéité du contact électrique entre la GDL et les nanotubes peut également expliquer les inhomogénéités de vieillissement. Si certains nanotubes ne sont pas connectés directement à la GDL, le contact électrique avec la GDL est alors réalisé via la couche 2D de platine située contre la membrane à partir de la plus proche zone adjacente connectée. Les nanotubes peuvent être alors oxydés et ne sont pas sensibles au vieillissement. Cependant, cette hypothèse est peu probable. Effectivement, les inhomogénéités de contact électrique peuvent exister entre les canaux et les dents des plaques monopolaires. Les zones blanches auraient donc dû « imiter » la forme des canaux, ce qui n'est pas le cas ici.

#### IV.1.f: conclusion sur les performances des électrodes constituées de nanotubes de platine pur et voies d'amélioration :

Nous avons interprété dans cette première partie de chapitre les performances de deux électrodes constituées de nanotubes de platine autosupportés sur une membrane de Nafion®. Les deux électrodes testées présentent deux géométries distinctes de nanotubes. Nous avons tout d'abord observé que les surfaces spécifiques de platine en AME sont inférieures à celles mesurées avant intégration en AME dans l'acide sulfurique. Trois modèles de fonctionnement des électrodes sous gaz actifs ont été étudiés, montrant qu'une inhomogénéité de l'incorporation du Nafion peut être à l'origine de pertes de transport de protons importantes (modèle 2) et de l'oxydation du platine (modèle 3). Effectivement, le premier intermédiaire de réaction de l'ORR est l'absorption d'oxygène à la surface du catalyseur. En l'absence de protons, le mécanisme de réaction est « bloqué » à cette étape et le catalyseur peut s'oxyder. Le taux d'incorporation de Nafion a moins d'impact sur les nanotubes de faible taille, grâce à une épaisseur de la couche active très faible (140nm).

Ainsi, les performances des nanotubes au-dessus de 0,6V sont similaires à une électrode de Pt/C avec un chargement de 20µg/cm<sup>2</sup> (Figure 28a). Cependant, nous avons montré que les pertes de transport d'oxygène sont moins importantes pour les nanotubes que pour une électrode de Pt/C à 20µg/cm<sup>2</sup> et les performances sont meilleures en dessous de 0,6V (Figure 28a). En normalisant le courant par rapport au chargement (Figure 28b), nous observons une différence de pertes de 100mV à 2A/mg<sub>Pt</sub> entre les nanotubes et des électrodes standards de Pt/C.



**Figure 28 : comparaison des courbes de polarisation obtenue sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR pour les électrodes constituées de nanotubes et les électrodes de Pt/C étudiées dans le chapitre III. Courant surfacique (a) et courant normalisé par le chargement en platine (b)**

Un test de vieillissement a été également réalisé sur l'électrode G\_NTs\_1. Nous avons montré une réorganisation structurale de la paroi des nanotubes (paroi poreuse) diminuant de 25% la surface spécifique de platine. Cette réorganisation permet de réduire significativement les pertes cinétiques de l'ORR ainsi que l'influence de l'oxyde de platine, augmentant les performances de 70% à 0,6V. Une réorganisation du Nafion à l'intérieur des nanotubes peut également être à l'origine de cette augmentation de performances.

Les voies d'amélioration explorées au cours de cette thèse afin d'augmenter les performances des électrodes sont :

- Amélioration de l'intégration des nanotubes sur la membrane de Nafion.
- Augmentation du chargement de catalyseur afin de diminuer la résistance électrique interne des électrodes.
- Réalisation d'alliages bimétalliques composés de PtCu (ch II) afin de réduire les pertes cinétiques de l'ORR.

Ces pistes d'amélioration sont présentées dans la prochaine partie. Des caractérisations supplémentaires permettent d'étudier également plus en détail l'influence de l'oxydation du platine.

## **IV.2 : tests réalisés afin d'améliorer les performances des électrodes composées de nanotubes de platine :**

Comme il a été montré dans la partie précédente, trois raisons majeures limitent les performances des nanotubes :

- Une incorporation inhomogène du Nafion dans les nanotubes.
- L'oxydation du catalyseur.
- Des pertes cinétiques de l'ORR élevées.

Afin de réduire l'impact de ces trois paramètres, des tests complémentaires ont été menés au cours de ces travaux :

- Afin d'étudier l'influence de l'incorporation du Nafion, nous avons fait varier la pression d'assemblage de la membrane et également ajouté à la surface des électrodes un film mince de Nafion® par spin-coating. Cette étude a été réalisée sur une géométrie de nanotubes de faibles dimensions similaire à **P\_NTs\_1**.
- Afin de réduire l'impact de la résistance électrique, nous avons réalisé un échantillon dont la géométrie est la même que l'échantillon **G\_NTs\_1** mais avec un chargement en catalyseur plus important, augmentant l'épaisseur des parois, visant ainsi à diminuer la résistance électrique interne.
- Afin de réduire les pertes cinétiques, nous avons travaillé sur un alliage bimétallique composé de PtCu dont l'élaboration a été exposée dans le chapitre II.4.

La prochaine partie montre l'étude réalisée sur l'incorporation de Nafion dans les nanotubes.

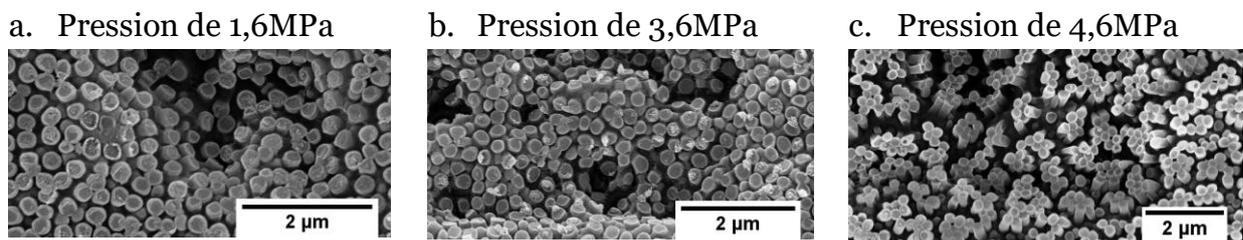
### **IV.2.a : étude de l'incorporation de Nafion dans des nanotubes de platine pur :**

Deux échantillons ont été élaborés. Les deux échantillons sont réalisés par dépôts sous vide de platine sur un moule d'alumine nanoporeuse réalisé sur une feuille d'aluminium. Le moule d'alumine nanoporeuse a les mêmes dimensions que celui utilisé pour la réalisation de l'échantillon **P\_NTs\_1** (même si ce dernier est élaboré sur silicium, les procédés de réalisation d'alumine nanoporeuse sont invariants entre l'anodisation de couche mince sur Si et sur feuilles d'Al). Les caractéristiques géométriques des nanotubes obtenus sont 80nm de diamètre moyen, 140nm de longueur et ils sont espacés de 93nm. Le taux d'incorporation de Nafion est le paramètre étudié ici :

- **P\_NT<sub>s</sub>\_2** : incorporation de Nafion plus faible que **P\_NT<sub>s</sub>\_1**.
- **P\_NT<sub>s</sub>\_3** : incorporation de ionomère avant et après assemblage de la membrane.

Faible taux d'incorporation de Nafion dans les nanotubes : étude de l'échantillon **P\_NT<sub>s</sub>\_2** :

Le premier échantillon **P\_NT<sub>s</sub>\_2** est intégré de la même manière que l'échantillon **P\_NT<sub>s</sub>\_1** mais avec une pression de 1MPa (contre 3,6MPa pour **P\_NT<sub>s</sub>\_1**). Pour cet échantillon, le Nafion pénètre moins dans les nanotubes que pour l'échantillon **P\_NT<sub>s</sub>\_1**. Nous n'avons pas d'estimation de la profondeur de pénétration du Nafion dans les nanotubes pour ces deux échantillons mais nous avons réalisé des expériences « d'impression » des moules d'alumine nanoporeuse de la même géométrie que **G\_NT<sub>s</sub>\_1** sur la membrane pour laquelle l'observation au microscope est facilitée grâce aux grandes dimensions de l'alumine. Après pressage de la membrane de Nafion sur l'alumine, cette dernière est gravée et un dépôt d'or est réalisé sous vide afin de rendre conductrice la surface de la membrane pour l'observation en microscopie électronique à balayage. Les images pour des pressions de la membrane différentes sont montrées sur la Figure 29. Les images sont triés par ordre croissant de la pression et nous observons que des nanofils de Nafion croissent dans les pores et leur longueur augmente avec la pression. Il est cependant difficile d'estimer la longueur des nanofils.

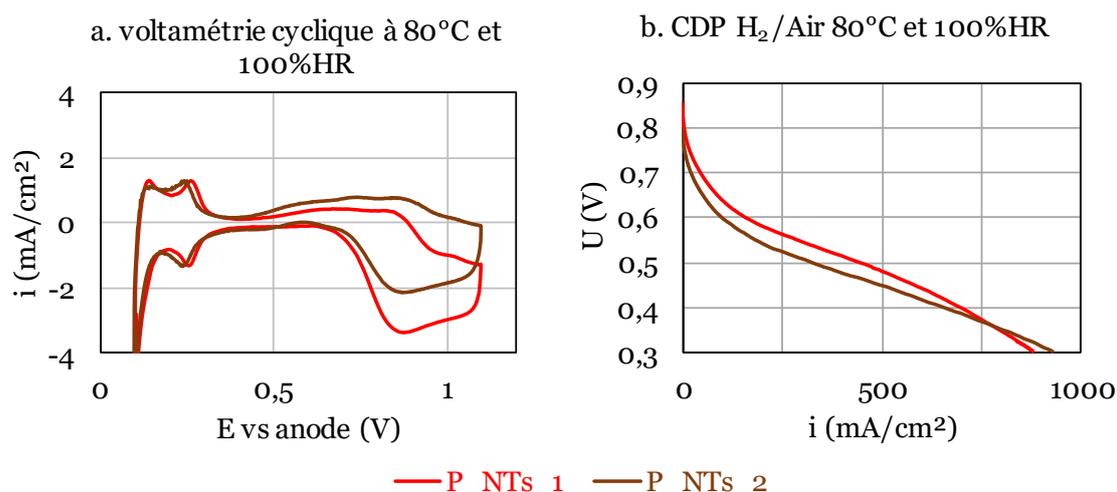


→  
*La profondeur de pénétration du Nafion dans le moule d'alumine augmente*

**Figure 29 : vue de dessus en microscopie électronique à balayage de membrane de Nafion métallisée après pressage pour différentes pressions sur un moule d'alumine nanoporeuse similaire à celui utilisé pour **G\_NT<sub>s</sub>\_1** (grande géométrie). Pressage à 1,6MPa (a) à 3,6MPa (b) et 4,6MPa (c)**

Ces expériences nous confirment que lorsque la pression d'assemblage augmente, le Nafion pénètre plus dans les nanotubes de platine. Ainsi, le platine est moins recouvert de Nafion pour l'électrode **P\_NT<sub>s</sub>\_2** que pour l'électrode **P\_NT<sub>s</sub>\_1**.

Les voltamétries cycliques réalisées à 80°C et 100%HR de l'échantillon **P\_NT<sub>s</sub>\_2** et **P\_NT<sub>s</sub>\_1** sont montrées sur la Figure 30a. Les charges de désorption des protons sont les mêmes pour les deux échantillons menant à la même surface spécifique pour les deux échantillons ( $6\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ).



**Figure 30 : influence de l'incorporation du Nafion dans les nanotubes, comparaison entre **P\_NT\_s\_1** (pressage à 3,6MPa de la membrane) et **P\_NT\_s\_2** (pressage à 1MPa de la membrane). Voltamétries cycliques à 80°C et 100%HR sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (a). Courbe de polarisation obtenue sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR (b).**

Les courbes de polarisation obtenues sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR (Figure 30b) montrent que les performances au-dessus de 0,4V sont moins bonnes lorsque le Nafion pénètre moins dans les tubes (**P\_NT\_s\_2** faible pression d'assemblage de la membrane). En dessous de 0,4V, les pertes de transport d'oxygène sont moins importantes lorsque le Nafion ne couvre pas les nanotubes et les performances sont meilleures pour de faibles tensions de cellule pour l'échantillon **P\_NT\_s\_2**. Ceci va dans le sens des observations faites dans la partie IV.I.3. A la suite de l'analyse des différents modèles de fonctionnement des nanotubes, nous avons vu qu'une inhomogénéité de l'incorporation du Nafion dans les nanotubes peut conduire à :

- Une résistance protonique interpolée par PEIS sous-estimée menant à une erreur sur les pertes de transport des protons (modèle 2)
- Le catalyseur oxydé peut induire une résistance électrique interne supplémentaire (modèle 3).

Un échantillon supplémentaire a été testé, pour lequel du ionomère a été ajouté avant et après l'intégration sur la membrane.

#### Incorporation importante dans les nanotubes : étude de l'échantillon **P\_NT\_s\_3** :

Cet échantillon est réalisé sur feuille d'aluminium, les nanotubes sont de la même géométrie que les échantillons **P\_NT\_s\_1** et **P\_NT\_s\_2**. Avant assemblage à chaud de la membrane, un film mince de ionomère est déposé par spin-coating en utilisant une solution de ionomère diluée à 1% dans l'éthanol et l'eau. La solution est déposée sur l'échantillon mis en rotation à 3000tr/min (spin-coating). Après dépôt, le ionomère est séché de ces solvants durant 5 minutes à 150°C. Un film mince de Nafion de 200nm (caractérisé par ellipsométrie) est déposé de cette manière à la surface de l'échantillon. La membrane est par la suite pressée à chaud dans les mêmes conditions que l'échantillon **P\_NT\_s\_1** (150°C, 3,6MPa). Après gravure dans une solution de NaOH

concentrée à 1mol/L et échange de la membrane dans l'acide sulfurique, un deuxième dépôt de ionomère est effectué dont les conditions sont similaires à celui réalisé avant intégration.

La Figure 31a montre les voltamétries cycliques réalisées à 80°C et 100%HR. La charge de désorption des protons est la même avec ajout de ionomère (P\_NT<sub>s\_3</sub>) que sans (P\_NT<sub>s\_1</sub>), nous déterminons donc une surface spécifique de platine pour l'échantillon P\_NT<sub>s\_3</sub> de 6cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>. Cependant, en ajoutant un film mince de ionomère, nous observons le pic attribué à l'oxydation à 0,8V du platine par l'eau ( $Pt + H_2O \rightarrow Pt - OH + H^+$ ). La chute du courant de crossover est également moins importante pour P\_NT<sub>s\_3</sub>. Il semble donc que l'oxyde de platine dans sa forme totalement oxydée est moins stable. De plus, les spectroscopies d'impédance (Figure 31b) montrent une résistance ohmique R<sup>o</sup> similaire pour les deux électrodes (0,06ohm.cm<sup>2</sup>). La résistance protonique apparaît plus faible pour l'électrode P\_NT<sub>s\_3</sub> que pour l'électrode P\_NT<sub>s\_1</sub> (l'asymptote de la PEIS présente une partie réelle plus faible). Nous attribuons ceci au meilleur recouvrement des tubes par le ionomère et par une meilleure interface membrane/couche active.

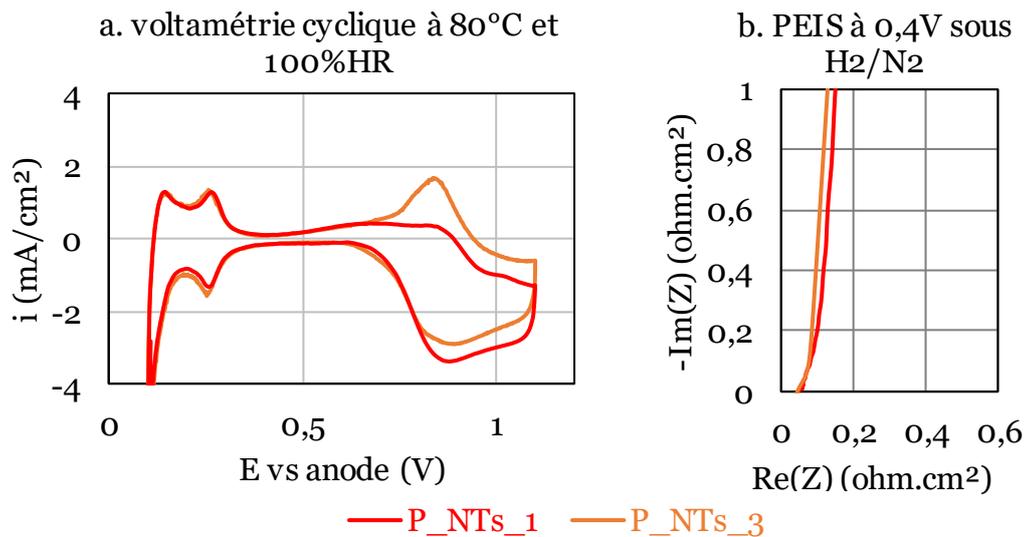


Figure 31 : influence de l'incorporation de ionomère avant et après assemblage (P\_NT<sub>s\_3</sub>). Comparaison avec P\_NT<sub>s\_1</sub>. Voltamétries cycliques sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 80°C et 100%HR (a) et PEIS à 0,4V sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Le transport de protons étant probablement facilité pour l'électrode P\_NT<sub>s\_3</sub> et l'oxyde de platine étant moins stable, les performances sous H<sub>2</sub>/Air sont considérablement améliorées pour des tensions de cellule supérieures à 0,5V comme le montre la Figure 32.

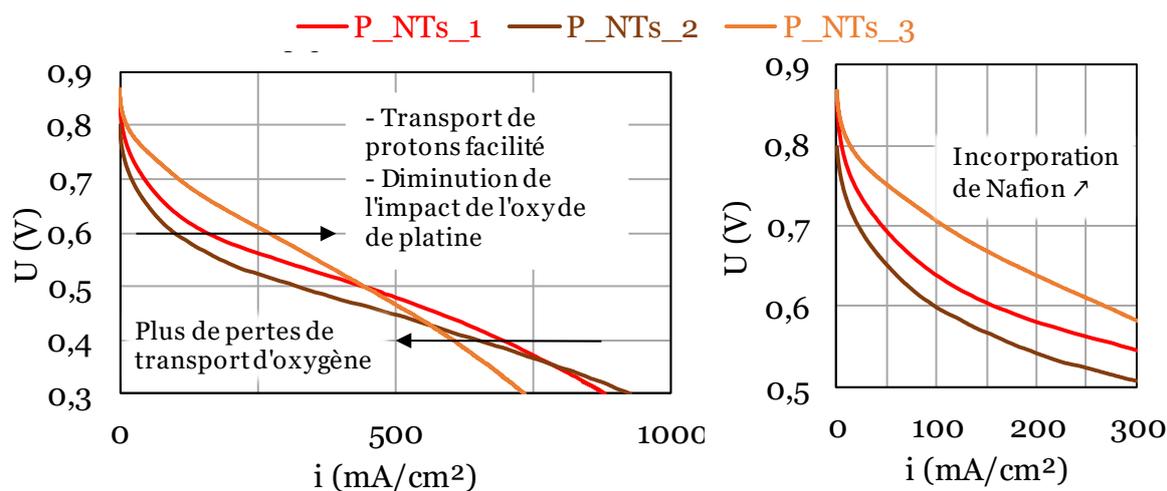


Figure 32 : impact de l'incorporation de Nafion dans les nanotubes sur les performances obtenues sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR

Ainsi, augmenter l'incorporation de Nafion dans les nanotubes permet de multiplier le courant par 2,7 à 0,6V (comparaison entre P\_NT\_s\_3 et P\_NT\_s\_2). Cependant, il semble qu'ajouter du ionomère dans l'électrode augmente les pertes de transport d'oxygène et les performances sont moins bonnes pour de faibles tensions de cellule (inférieures à 0,5V).

Sur l'échantillon P\_NT\_s\_3, le potentiel en circuit ouvert sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 40°C et 100%HR est supérieur à 0,9V. En réalisant une courbe de polarisation (Figure 33, courbe pleine), nous déterminons directement l'activité spécifique du catalyseur à 216μA/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>. Cette activité est cohérente avec les interpolations de l'ORR réalisées sur l'échantillon P\_NT\_s\_1 dans la partie IV.1.c de ce chapitre. En réalisant un palier en tension à 0,5V afin de désoxyder le catalyseur avant de mesurer la courbe de polarisation (Figure 33, courbe pointillée), nous mesurons une activité spécifique de 1,5mA/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>, se rapprochant des valeurs usuellement relevées dans la littérature pour du platine polycristallin de 2,5mA/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub> [14]. Nous en concluons que pour l'électrode P\_NT\_s\_3, malgré l'incorporation de Nafion, le platine reste en partie oxydé. Sans cette oxydation du catalyseur, une diminution des pertes cinétiques de l'ORR serait observée.

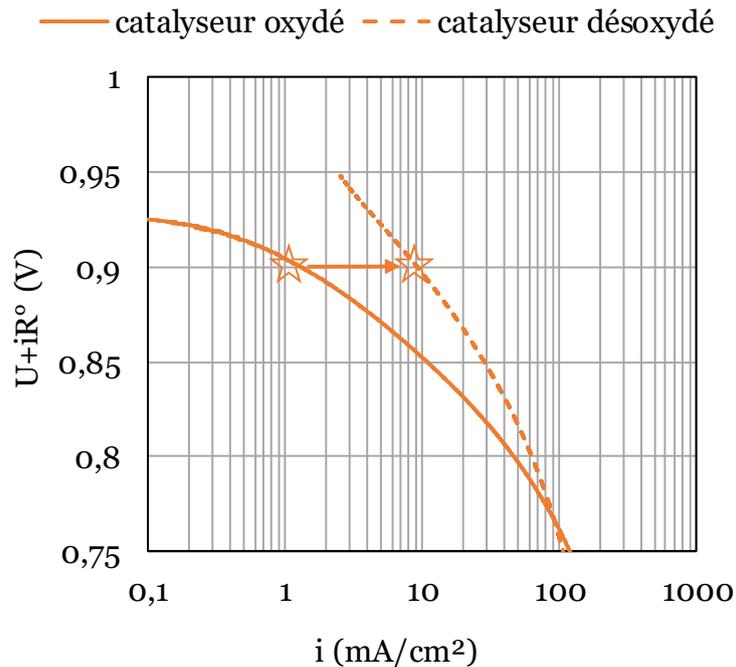


Figure 33 : Courbes de polarisation corrigées de la résistance ohmique à 40°C et 100%HR de l'échantillon avant (a) et après (b) réduction de l'oxyde de platine à 0,5V

Conclusion sur l'incorporation de Nafion :

Ces tests préliminaires testant l'influence de l'incorporation de Nafion montrent l'importance de la répartition de ionomère dans les nanotubes. Effectivement, en ajoutant du ionomère, les performances des électrodes composées de nanotubes augmentent significativement pour des tensions de cellule élevées. Ces observations sont résumées sur la Figure 34.

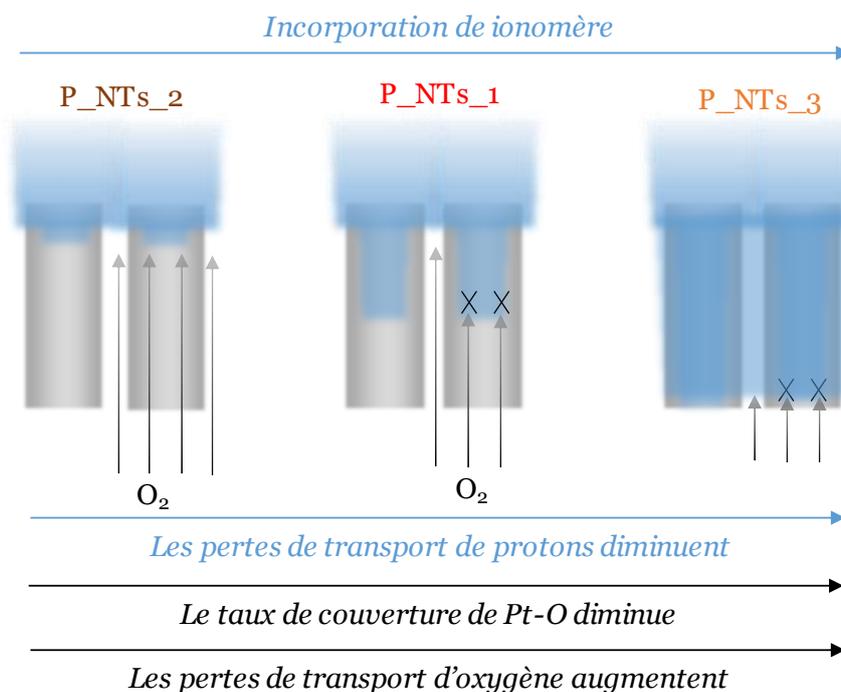


Figure 34 : schéma de l'influence de l'incorporation de Nafion dans les nanotubes.

Cependant, l'incorporation de Nafion n'est pas contrôlée, et dans le cas de l'échantillon **P\_NTs\_3** (dépôt de Nafion après intégration sur la membrane), les nanotubes peuvent être « noyés » dans le ionomère et les pertes de transport d'oxygène augmentent significativement. Le catalyseur reste en partie oxydé au-dessus de 0,6V comme l'attestent les mesures de l'activité spécifique sur l'échantillon **P\_NTs\_3** à 0,9V avant et après désoxydation (Figure 33).

#### Voie d'amélioration :

Un compromis afin d'assurer un bon transport des protons et de l'oxygène serait de couvrir uniquement les parois interne et externe des nanotubes par un film mince de Nafion. Pour cela, il serait envisageable de déposer un film mince de Nafion avant et après dépôt de platine. Afin de limiter les pertes de transport d'oxygène à travers ce film mince, il est nécessaire que son épaisseur soit très faible. Par exemple, en diluant du ionomère à 0,5% et en déposant un film mince par spin-coating à 3000tr/min, l'épaisseur mesurée par ellipsométrie est de 20nm. Lors de l'intégration, le Nafion ne doit pas pénétrer dans les nanotubes, une faible pression d'assemblage de 1MPa suffirait.

La prochaine partie montre l'influence du chargement en platine sur les performances des nanotubes.

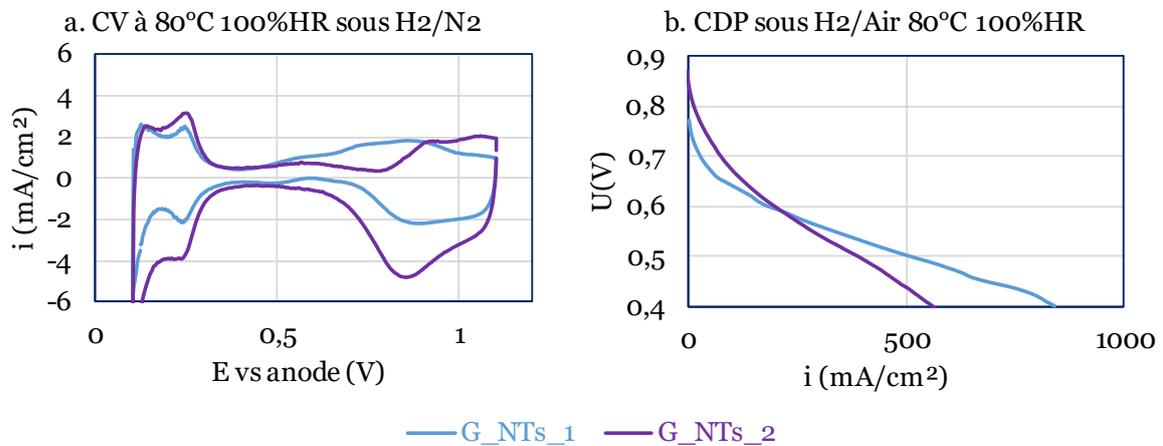
#### **IV.2.b : étude du chargement en platine sur les performances des nanotubes :**

Une deuxième voie d'amélioration explorée est d'augmenter le chargement en platine des nanotubes. L'échantillon testé est composé de nanotubes de platine de grande géométrie similaire à l'électrode **G\_NTs\_1** avec un temps de dépôt de platine 2,5 fois plus grand, soit un chargement en platine 2,5 fois plus important. Nous le nommons **G\_NTs\_2**. Nous avons préféré cette géométrie pour ce test car elle permet un dépôt homogène de platine sur les parois. Pour une petite géométrie (comme **P\_NTs\_1**), le risque est de boucher les pores de l'alumine en déposant une grande quantité de platine.

L'électrode **G\_NTs\_2** réalisée est constituée de nanotubes de 330nm de diamètre, d'une longueur de 780nm et espacés de 380nm. Le chargement en platine de cet échantillon est de 320 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>. Un dépôt de film mince de Nafion de 200nm d'épaisseur est réalisé préalablement au pressage de la membrane à 3,6MPa.

Les voltamétries cycliques obtenues à 80°C et 100%HR montrent une différence de 12% de la charge de désorption des protons entre l'électrode **G\_NTs\_1** et **G\_NTs\_2**. La surface de catalyseur est donc de 12cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup><sub>geo</sub> pour l'électrode **G\_NTs\_2**. Une autre observation importante sur les voltamétries cycliques est que les pics de l'oxydation et de réduction du platine sont plus marqués et plus importants pour l'électrode fortement chargée **G\_NTs\_2**. La surface spécifique de catalyseur étant

similaire pour les deux électrodes, le platine est plus oxydé dans le cas d'une électrode fortement chargée, signifiant que l'oxyde se propage à l'intérieur des parois des nanotubes.



**Figure 35 : comparaison d'une électrode avec un chargement en platine standard de  $130\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , G\_NT\_s\_1) et une électrode de même géométrie avec un chargement de  $320\mu\text{g}/\text{cm}^2$  G\_NT\_s\_2. Voltammétries cycliques à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (a). Courbes de polarisation sous  $\text{H}_2/\text{Air}$  à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR.**

Les parois plus épaisses des nanotubes de l'électrode G\_NT\_s\_2 mènent à une diminution de la résistance électrique interne de la couche active expliquant de meilleures performances pour des tensions élevées (Figure 35b,  $U > 0,6\text{V}$ ), pour lesquelles l'oxyde de platine est stable. Ceci est conforme avec le modèle 3 de fonctionnement des nanotubes décrit dans le paragraphe IV.1.c de ce chapitre stipulant que l'oxydation du catalyseur augmente la résistance électrique interne de la couche active.

Finalement, les pertes de transport d'oxygène sont plus importantes lorsque les parois sont épaisses (performances de l'électrode G\_NT\_s\_2 plus faibles que celle de l'électrode G\_NT\_s\_1 pour des tensions inférieures à  $0,6\text{V}$ ). Ceci peut être expliqué par le fait qu'une partie de l'oxygène diffuse à travers les parois des nanotubes, de l'extérieur du tube vers l'intérieur, à l'interface Pt-Nafion. Les pertes de transport d'oxygène sont donc plus faibles lorsque les parois sont plus fines et plus poreuses (électrode G\_NT\_s\_1).

#### Conclusion sur l'effet du chargement du platine :

Augmenter le chargement en platine mène à une augmentation de 12% de la surface spécifique de catalyseur. Cependant, ce test montre en partie la validité du modèle 3 de fonctionnement des nanotubes, avec l'observation de meilleures performances au-dessus de  $0,6\text{V}$  provenant d'une résistance électrique interne de la couche active plus faible pour une électrode avec un chargement en catalyseur important. De plus, les pertes de transport d'oxygène observées plus importantes pour un chargement élevé peuvent être expliquées par le fait que l'oxygène diffuse à travers les parois des nanotubes.

Voie d'amélioration suggérée :

Ce test montre que le platine est oxydé en profondeur, limitant les performances des électrodes. Une solution qui peut être envisagée pour contrer ce phénomène est de substituer le platine au cœur des parois des nanotubes par un matériau conducteur qui n'est pas sensible à l'oxydation, diminuant les pertes électriques internes à la couche active. Dans le cas d'électrodes conventionnelles constituées de Pt/C le support carboné n'est pas sensible à l'oxydation en dessous de 1,1V et il reste conducteur pour toute la gamme de tension utilisée. Dans le cas de nanotubes, remplacer le cœur des nanotubes de platine par un cœur en or (matériau s'oxydant au-dessus de 1V) pourrait considérablement réduire l'impact de l'oxydation du platine. De plus, Zhang et al [15] ont montré que des nanoparticules de catalyseur composés d'or et de platine ont une meilleure durabilité que des nanoparticules de platine standards.

La prochaine partie montre un test sur une électrode réalisée par déplacement galvanique entre des nanofils de cuivre et un sel de platine.

#### IV.2.c : étude de nanotubes bimétalliques composés de PtCu :

La dernière voie d'amélioration suggérée au début de cette partie est de diminuer les pertes cinétiques de l'ORR en utilisant des alliages bimétalliques. Des exemples de nanoparticules bimétalliques ont été décrits dans le chapitre I.4 de cette thèse, et montrent une diminution significative des pertes cinétiques de l'ORR. De plus, nous avons détaillé dans le chapitre II.4 un procédé d'élaboration de nanotubes de Pt<sub>2</sub>Cu en réalisant un déplacement galvanique confiné dans un moule d'alumine nanoporeuse entre des nanofils de cuivre et un sel de platine. La longueur des nanofils obtenus est d'environ 600nm et le diamètre est de 150nm. Un film mince de Nafion avec le procédé décrit dans la partie IV.2.a de ce chapitre est réalisé et la membrane est pressée à chaud. Nous nommons l'électrode obtenue Pt<sub>2</sub>Cu\_NTs, et la comparons avec l'électrode G\_NTs\_1, électrode dont les dimensions sont les plus proches. La Figure 36 est une image en microscopie électronique à balayage de la membrane de Nafion avec les nanotubes de Pt<sub>2</sub>Cu.

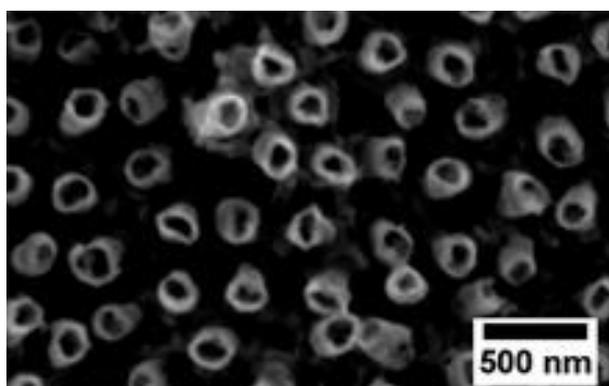
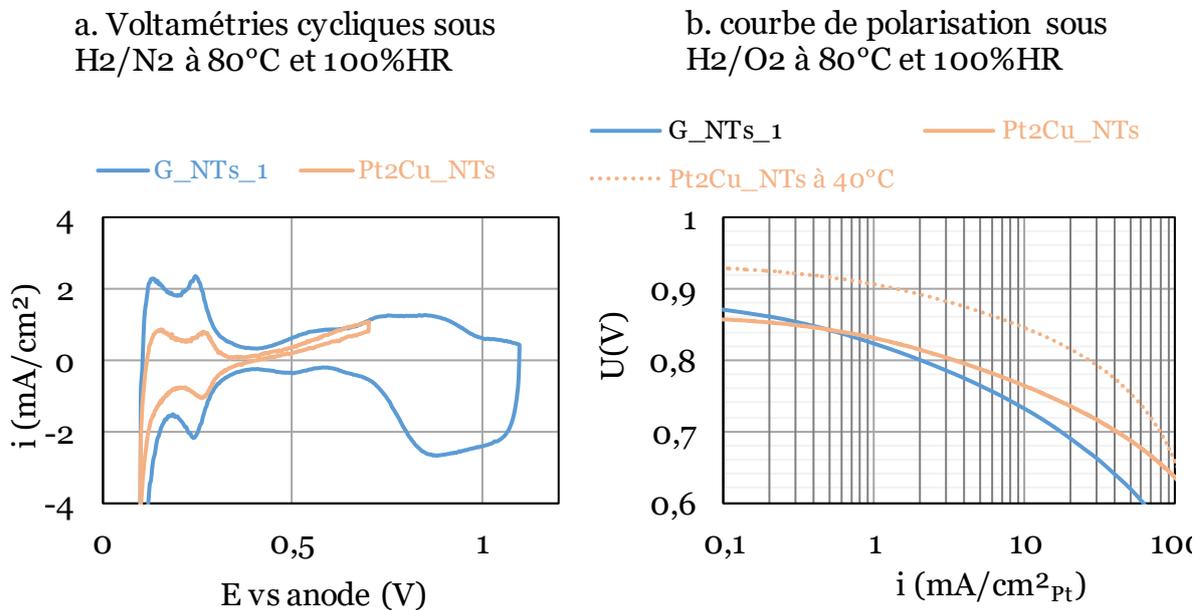


Figure 36 : nanotubes de Pt<sub>2</sub>Cu après intégration sur une membrane de Nafion

Après intégration sur la membrane, l'électrode est assemblée dans la monocellule de test avec une anode standard de Pt/C avec un chargement de  $230\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ . Les voltamétries cycliques réalisées à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  sont tracées sur la Figure 37a. Nous déterminons pour l'électrode composée de nanotubes de platine cuivre une surface spécifique de  $2,5\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  contre  $10\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  pour l'électrode **G\_NTs\_1** (géométrie la plus proche de **Pt2Cu\_NTs**). Cette faible surface de platine pour l'électrode **Pt2Cu\_NTs** est expliquée par :

- Une surface du tube qui n'est pas composée de platine pur pouvant réduire la surface totale de catalyseur.
- Le diamètre moyen des nanotubes de  $\text{Pt}_2\text{Cu}$  est de 150nm contre 330nm pour l'électrode **G\_NTs\_1**, réduisant la surface spécifique de platine.

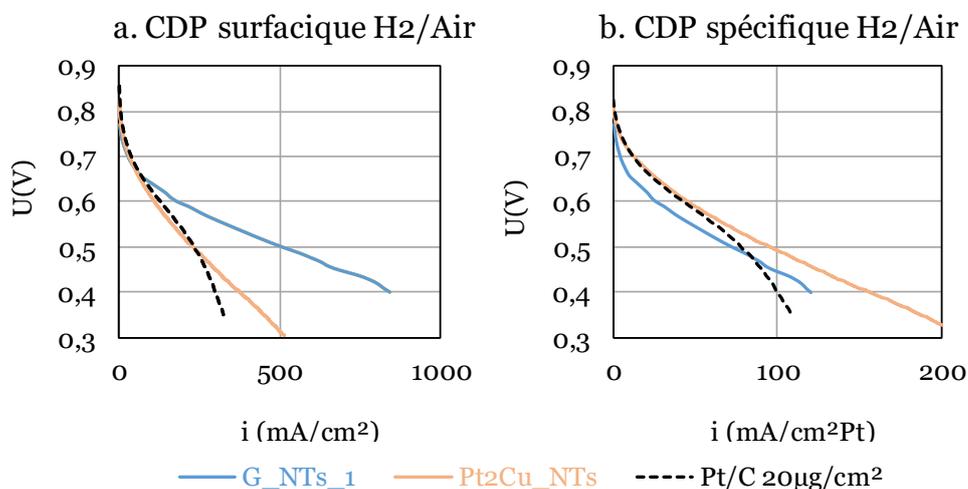


**Figure 37 : comparaison des électrodes **Pt2Cu\_NTs** et **G\_NTs\_1**. Voltamétries cycliques réalisées sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (a) et courbes de polarisation normalisée par la surface spécifique de catalyseur à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR (b)**

La Figure 37b montre les courbes de polarisation normalisées par la surface spécifique de catalyseur obtenue sous  $\text{H}_2/\text{O}_2$  et à  $80^\circ\text{C}$  et 100%HR. Nous observons que  $1\text{cm}^2$  de catalyseur délivre plus de courant pour les nanotubes de  $\text{Pt}_2\text{Cu}$ . De plus, en réalisant la mesure à  $40^\circ\text{C}$  (condition de mesure pour laquelle le crossover d'hydrogène est réduit), nous pouvons mesurer directement l'activité à 0,9V et déterminons  $1,37\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ . Dans le cas de nanotubes de platine pur, l'activité relevée est de  $216\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  (à  $40^\circ\text{C}$ , paragraphe IV.2.a). Ainsi, réaliser des nanotubes d'alliages bimétalliques augmente significativement l'activité du catalyseur, en accord avec celles rapportées en RDE pour des nanotubes composés de platine et de cuivre dans la littérature ( $1,5\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  relevée par [16],  $2,57\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  relevée par [17]).

Cette augmentation d'activité spécifique observée pour l'électrode composée de nanotubes de  $\text{Pt}_2\text{Cu}$  permet de diminuer les pertes cinétiques de l'ORR par rapport à

l'électrode **G\_NTs\_1**, comme l'atteste la courbe de polarisation spécifique obtenue sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR (Figure 38b). La faible surface spécifique ne permet cependant pas d'améliorer les performances absolues (Figure 38a) par rapport à l'électrode **G\_NTs\_1**.



**Figure 38** : courbes de polarisation obtenues sous H<sub>2</sub>/Air à 80°C et 100%HR pour l'électrode **Pt<sub>2</sub>Cu\_NTs**, l'électrode **G\_NTs\_1** et pour une électrode Pt/C avec un chargement de 20µg/cm<sup>2</sup>. Courant normalisé par la surface de l'électrode (a) et par la surface de catalyseur (b)

Ce test utilisant un alliage bimétallique de Pt<sub>2</sub>Cu montre une diminution significative des pertes cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène. Cependant, la faible surface spécifique développée ne permet pas d'augmenter les performances absolues. Afin d'augmenter la surface de catalyseur, il serait possible de réaliser des nanotubes plus longs en réalisant un moule de croissance plus épais.

#### IV.2.d : conclusion sur les voies d'amélioration des performances :

Ces tests supplémentaires ont montré que :

- L'incorporation de Nafion dans les nanotubes permet d'augmenter significativement les performances pour des tensions de cellule supérieures à 0,5V, permettant ainsi de faciliter l'accès des protons à la surface du catalyseur et de diminuer l'impact de l'oxyde de platine.
- Augmenter l'épaisseur des parois des nanotubes en augmentant le chargement permet de réduire les pertes électriques internes de la couche active.
- Réaliser des nanotubes d'alliages bimétalliques permet d'augmenter l'activité spécifique du catalyseur.

La prochaine partie s'attache à conclure sur les avantages et les limitations d'électrodes composées de nanotubes de platine. Un système idéal est présenté afin de maximiser les performances d'électrodes nanostructurées.

### **IV.3 : conclusions sur les performances des nanotubes et proposition d'une nouvelle architecture :**

Ce chapitre a montré dans un premier temps le fonctionnement de deux électrodes composées de nanotubes de platine pur avec des géométries différentes. L'avantage principal de ces électrodes réside dans les faibles pertes de transport d'oxygène pour de fortes densités de courant. Cependant, des limitations demeurent :

- La faible surface spécifique de catalyseur.
- L'incorporation inhomogène de Nafion dans les nanotubes menant à des pertes de transport de protons importantes.
- L'oxydation du platine menant à des pertes électriques internes de la couche active.

Le principal avantage observé pour des électrodes constituées de nanotubes de platine est leur grande stabilité. Effectivement, la perte de surface spécifique au cours du test accéléré de vieillissement est de 25% seulement (contre 95% pour une électrode standard de Pt/C). Cette perte de surface est largement compensée par une augmentation de l'activité spécifique du catalyseur, dont une raison probable est la réorganisation cristalline du platine en surface des nanotubes par un processus de dissolution/dépôt. Les performances de l'électrode après vieillissement sont meilleures au-dessus de 0,5V que celles obtenues dans son état initial.

Des tests supplémentaires visant à augmenter les performances des nanotubes ont montré que l'incorporation de Nafion joue un rôle décisif. Les meilleures performances au-dessus de 0,6V ont été obtenues en « noyant » complètement l'électrode dans le Nafion. Cependant, les pertes de transport de gaz augmentent dans cette configuration et limitent les performances pour de fortes densités de courant. Nous avons également montré que diminuer la résistance électrique des nanotubes en augmentant l'épaisseur des parois permet d'améliorer les performances pour des tensions supérieures à 0,6V. Finalement, la réalisation d'alliages permet de diminuer les pertes cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène.

Ces tests supplémentaires montrent qu'une augmentation significative des performances peut être atteinte :

- En contrôlant avec précision le dépôt de ionomère, le but étant de recouvrir le catalyseur d'un film mince de Nafion de 10nm afin de limiter les pertes de transport de gaz.
- En réalisant une nanostructure conductrice pour toutes les gammes de tension utilisées. Une nanostructure en or peut être envisagée.
- En réalisant des alliages de platine.

Afin d'atteindre le premier objectif, il est nécessaire de travailler sur le dépôt de film mince de Nafion® sur les nanostructures. Pour le deuxième objectif, la meilleure solution serait de déposer le catalyseur (platine ou alliage) sur une structure conductrice en or. Cependant, il est nécessaire de limiter le chargement en or pour des raisons de coût. Pour cela, une forêt de nanofils cœur/coquille (cuivre/or) peut être réalisée par dépôt d'or (par déplacement galvanique par exemple) sur la surface de nanofils de cuivre. Le cœur en cuivre est protégé de l'oxydation par l'or et reste conducteur. La surface d'or peut ainsi être fonctionnalisée par des nanoparticules de catalyseur, composée de platine pur ou d'alliage bimétallique. Une telle structure est présentée sur la Figure 39.

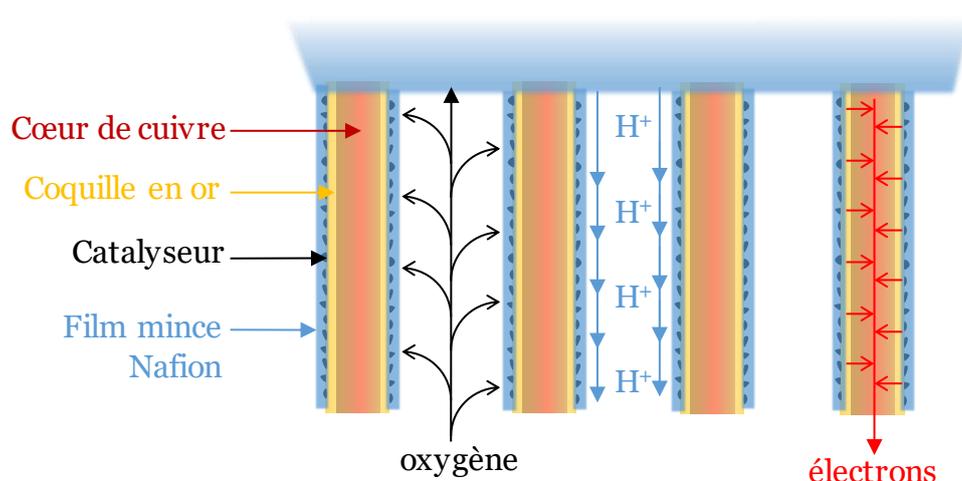


Figure 39 : nanostructure proposée pour l'amélioration des performances

Je pense que toutes les étapes de procédé afin de réaliser une telle structure sont maîtrisées au laboratoire. De plus, des nanofils cœur (cuivre)/coquille (or) sont un matériau idéal pour remplacer les nanoparticules de carbone support dans des électrodes conventionnelles. Une encre contenant ces nanostructures, des nanoparticules de platine et du ionomère pourrait être la première étape de réalisation d'une électrode.

**IV.4 : Bibliographie :**

- [1] S. Galbiati, A. Morin, and N. Pauc, "Nanotubes array electrodes by Pt evaporation: Half-cell characterization and PEM fuel cell demonstration," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, pp. 149–157, 2015.
- [2] S. Galbiati, A. Morin, and N. Pauc, "Supportless Platinum Nanotubes Array by Atomic Layer Deposition as PEM Fuel Cell Electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 125, pp. 107–116, 2014.
- [3] V. Climent and J. M. Feliu, "Thirty years of platinum single crystal electrochemistry," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, pp. 1297–1315, 2011.
- [4] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, and L. Giorgi, "Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry," *J. Power Sources*, vol. 105, pp. 13–19, 2002.
- [5] M. S. Çögenli, S. Mukerjee, and A. B. Yurtcan, "Membrane electrode assembly with ultra low platinum loading for cathode electrode of PEM fuel cell by using sputter deposition," *Fuel Cells*, vol. 15, pp. 288–287, 2015.
- [6] Y. Hang Li, J. Xing, Z. J. Chen, Z. Li, F. Tian, L. R. Zheng, H. F. Wang, P. Hu, H. J. Zhao, & Hua, and G. Yang, "Unidirectional suppression of hydrogen oxidation on oxidized platinum clusters," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2500, 2013.
- [7] S. Jomori, N. Nonoyama, and T. Yoshida, "Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport," *J. Power Sources*, vol. 215, pp. 18–27, 2012.
- [8] X. Yu and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst," *Journal of Power Sources*. 2007.
- [9] A. Rabis, P. Rodriguez, and T. J. Schmidt, "Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges," *ACS Catal.*, vol. 2, pp. 864–890, 2012.
- [10] K. Kinoshita, "Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 118, pp. 45–36, 1990.
- [11] H. Xu, R. Kunz, and M. Fenton, J, "Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, pp. B1–B5, 2007.
- [12] K. Sasaki, M. Shao, and R. Adzic, "Dissolution and stabilization of platinum in oxygen cathodes," in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, 2009.
- [13] H. C. M. Knoops, A. J. M. Mackus, M. E. Donders, M. C. M. Van De Sanden, P. H. L. Notten, and W. M. M. Kessels, "Remote Plasma ALD of Platinum and Platinum Oxide Films," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, pp. 34–36, 2009.
- [14] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, pp. 9–35, 2004.
- [15] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, and R. Adzic, "Stabilization of Platinum Oxygen-Reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters," *Science (80-. )*, vol. 315, pp. 220–222, 2007.
- [16] S. M. Alia, K. Jensen, C. Contreras, F. Garzon, B. Pivovar, and Y. Yan, "Platinum coated copper nanowires and platinum nanotubes as oxygen reduction electrocatalysts," *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 358–362, 2013.
- [17] L. Su, S. Shrestha, Z. Zhang, W. Mustain, and Y. Lei, "Platinum–copper nanotube electrocatalyst with enhanced activity and durability for oxygen reduction reactions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 12293–12301, 2013.

## Conclusions et perspectives :

---

**Le premier chapitre** de cette thèse s'est intéressé dans un premier temps aux verrous technologiques dont la filière hydrogène doit s'affranchir afin d'être déployée à grande échelle. La conversion de l'hydrogène en énergie électrique est une étape clé de cette filière. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons montrent tout leur intérêt pour être la future source d'énergie de nos véhicules. Afin que cette technologie puisse être développée à grande échelle, le « Department Of Energy » des Etats-Unis fixe des cibles quantitatives sur les performances de ces dispositifs. Effectivement, les PEMFCs souffrent actuellement d'une durée de vie insuffisante et d'une utilisation trop importante de platine (métal rare et onéreux), catalyseur utilisé en grande quantité pour la réaction de réduction de l'oxygène. Une première stratégie de recherche à l'étude actuellement est la substitution des nanoparticules de platine conventionnelles par des nanoparticules constituées d'alliages afin d'augmenter le pouvoir catalytique et de réduire par conséquent la quantité de platine utilisée. La deuxième stratégie élaborée est de réaliser des nanostructures de platine. Ces dernières présentent l'avantage de s'affranchir du support du catalyseur composé de nanoparticules de carbone, augmentant de ce fait la durée de vie. De plus, elles permettent d'atteindre des surfaces spécifiques de catalyseur suffisantes, et d'obtenir des performances répondant en partie aux exigences du DOE américain. Les approches de nanostructuration des électrodes sont très prometteuses et sont au cœur de ces travaux de doctorat.

**Le deuxième chapitre** de ce manuscrit détaille les procédés de nanostructuration développés au cours de cette thèse. Le matériau central utilisé est l'alumine nanoporeuse, obtenue par oxydation électrochimique d'aluminium et formant une matrice verticale de nanopores organisés de manière hexagonale dans le plan. Le procédé d'anodisation permet de contrôler précisément la distance moyenne interpore ainsi que le diamètre moyen des nanopores. Des procédés originaux de croissance de nanostructures ont été développés afin de réaliser des nanostructures de platine de dimensions contrôlées. Le premier procédé repose sur l'évaporation de platine sous vide, se déposant sur les parois de l'alumine et formant de ce fait des nanotubes de platine. L'alumine nanoporeuse permet également la croissance confinée de nanofils de métaux (or ou cuivre) par électrodéposition pulsée. Ces techniques sont applicables à d'autres dispositifs électrochimiques comme les biopiles à glucose. Nous avons finalement mis au point un procédé de déplacement galvanique entre un sel de platine et des nanofils de cuivre afin de réaliser des nanotubes confinés dans l'alumine nanoporeuse composés d'un alliage de Pt<sub>2</sub>Cu.

Afin de comprendre le fonctionnement en pile à combustible complète d'électrodes constituées de nanotubes de platine et de réaliser des tests de références pour la comparaison des performances, **le troisième chapitre** de ce manuscrit s'attache à détailler le fonctionnement de trois assemblages membranes/électrodes (AMEs) constituées d'architectures conventionnelles Pt/C, avec des chargements en catalyseur

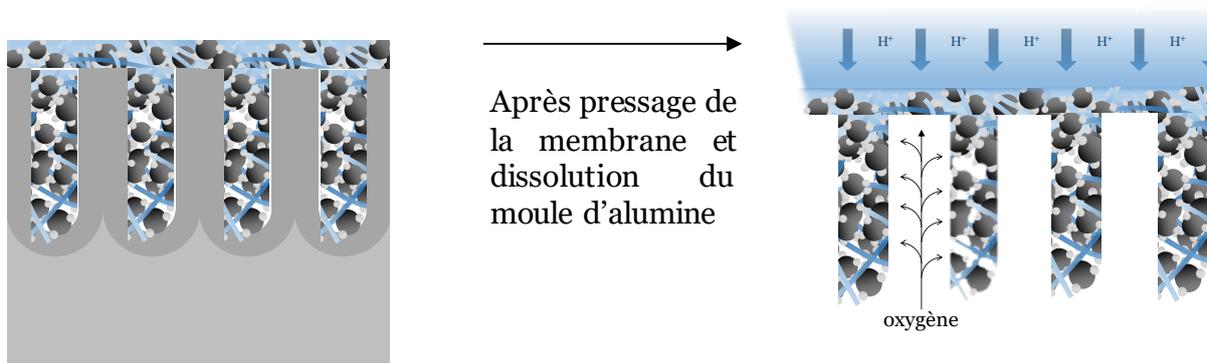
variables ( $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $230\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et un AME commercial de la société Solvicore). En utilisant un modèle de transport de protons par migrations au sein de la couche active, nous pouvons déterminer avec précision les pertes cinétiques associées à la réaction de réduction de l'oxygène, les pertes ohmiques et les pertes de transport de réactifs. Nous avons ainsi prouvé que le transport de protons induit une diminution de l'épaisseur de l'électrode active pour la réduction de l'oxygène. Cette épaisseur diminue lorsque la densité de courant augmente, accroissant de manière significative les pertes de transport d'oxygène. Un test de vieillissement accéléré a été réalisé sur une électrode de Pt/C dont le chargement en catalyseur est de  $230\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Après ce test, la surface spécifique de catalyseur est réduite de 95% menant à une chute très importante des performances.

**Le quatrième chapitre** s'intéresse à l'intégration d'électrodes de nanotubes de platine dans le cœur de pile à combustible et à leur caractérisation en fonctionnement réel. En utilisant un protocole d'assemblage standard sur des électrodes de deux géométries différentes, nous avons montré que la faible surface spécifique de catalyseur développée, une mauvaise répartition de Nafion et l'existence d'un oxyde de platine stable au-dessus de 0,6V peuvent être à l'origine des limitations des performances de ce type d'électrode. Nous avons néanmoins prouvé que les pertes de transport d'oxygène sont considérablement réduites par rapport à des électrodes constituées de Pt/C avec une surface de catalyseur développée similaire. De plus, les pertes cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène sont diminuées pour une électrode constituée de nanotubes de faibles dimensions par rapport à des nanotubes de grande géométrie. Un test de vieillissement accéléré montre une très bonne durabilité des électrodes avec une réduction de la surface spécifique de seulement 25% (contre 95% observé pour une électrode conventionnelle Pt/C). Il a été également démontré que l'incorporation de Nafion permet d'améliorer les performances au-dessus de 0,6V. Nous en avons conclu que contrôler le taux de couverture de catalyseur par un film mince de Nafion de 10-20nm serait une prochaine voie d'amélioration. De plus, augmenter l'épaisseur des parois des nanotubes permet de réduire la résistance électrique interne de l'électrode mais ceci ne permet pas diminuer le chargement en platine. Ainsi, une autre voie d'amélioration est de substituer le platine servant à la conduction électrique par un autre matériau insensible à l'oxydation dans la gamme de tension de fonctionnement des électrodes. L'or apparaît comme le meilleur candidat. Des nanofils cœur/coquille cuivre/or peuvent être envisagé comme support du catalyseur. Finalement, nous avons montré que l'utilisation d'alliages bimétalliques permettent de diminuer les pertes cinétiques de l'ORR.

Le prochain paragraphe décrit les structures d'électrodes qui me semblent pertinentes à développer pour la poursuite de ce projet.

### Perspectives :

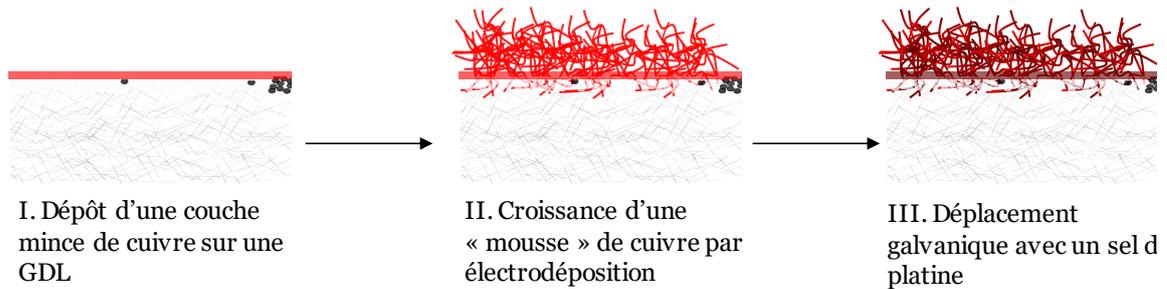
Je pense qu'une première approche de développement serait de réaliser des nanostructures verticales d'une architecture conventionnelle de Pt/C. Le but serait ici d'obtenir des « nanofils » composés de Pt/C et de ionomère afin de contrôler la porosité de l'électrode pour le transport de l'oxygène. Effectivement, je pense que contrôler le chemin de diffusion de l'oxygène est très intéressant. Pour réaliser une telle électrode (schématisée en Figure 1), une encre standard de Pt/C très diluée peut être déposée par spin-coating dans les pores de l'alumine. Cette étape demande du temps pour son optimisation mais je pense qu'elle est réalisable. Suite à cela, la membrane peut être pressée et le moule d'alumine nanoporeuse dissout. Nous obtenons ainsi des « nanofils » constitués de Pt/C et de ionomère plantés sur la membrane de Nafion.



**Figure 1 : proposition d'une électrode de Pt/C avec une porosité contrôlée pour le transport d'oxygène**

Ce type d'architecture apparaît potentiellement intéressant puisque nous combinons ici l'avantage des électrodes standard de Pt/C (grande surface spécifique développée) et des électrodes nanostructurées (transport d'oxygène facilitée). Cependant, ce type d'électrodes présentera toujours l'inconvénient de présenter une faible durabilité.

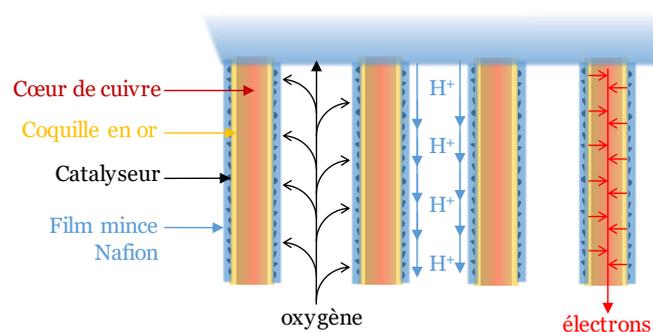
Un deuxième type d'architectures serait de développer une surface spécifique de platine très grande sans utiliser de nanoparticules support en carbone. Effectivement, la faible surface spécifique des électrodes composées de nanotubes de platine augmente considérablement les pertes cinétiques associées à l'ORR. Afin de contourner ce problème, des structures composées de « mousses » d'alliages de platine pourraient être réalisées. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II.3, des structures nanoporeuses d'or ont été réalisées. Des structures similaires en cuivre pourraient être réalisées directement sur une GDL, avec un dépôt préalable de film mince de cuivre par évaporation. La surface de cette structure peut être par la suite fonctionnalisée par du platine par échange galvanique incomplet (très faible concentration en sel de platine, suivant l'étude bibliographique du chapitre II.4.a). Un schéma de procédé pour réaliser une telle électrode est présenté sur la Figure 2.



**Figure 2 : procédé d'élaboration d'une deuxième structure d'électrode proposée, structure de type «mousse» de cuivre supportant le catalyseur**

Ce procédé est réalisable avec les compétences acquises au cours de ces travaux de doctorat. L'optimisation du dépôt de la « mousse » de cuivre reste l'étape à développer. Ce procédé présente l'avantage d'être réalisé sur de grandes surfaces et à moindre coût. Les surfaces développées de catalyseur sont potentiellement importantes. Cependant, le principal inconvénient de ce type d'électrode est l'incertitude sur les pertes de transport des réactifs, qui sont potentiellement conséquentes (grande tortuosité). Une première étape pour évaluer la pertinence de ce type d'électrode serait de réaliser uniquement un déplacement galvanique avec le film mince de cuivre déposé par évaporation.

Enfin, une troisième structure que je propose est de fonctionnaliser des nanofils cœur/coquille cuivre/or (support conducteur et potentiellement résistant aux phénomènes de vieillissement) par des nanoparticules de platine de 3nm (catalyseur standard, grande surface développée). Les nanofils peuvent être organisés verticalement grâce à un moule d'alumine nanoporeuse. Cette structure est présentée dans le chapitre IV.3 et rappelée sur la Figure 3.



**Figure 3 : troisième structure d'électrode proposée pour la suite du projet de nanostructuration**

Cette structure permettrait d'atteindre une durée de vie importante (stabilité de l'or), une surface spécifique de platine importante (peu de pertes d'ORR) et des pertes de transport d'oxygène limitées. Je pense néanmoins que la réalisation de ce type de structure est un grand défi.

## Annexe : Caractérisation en rayonnement synchrotron de films minces d'alumine :

---

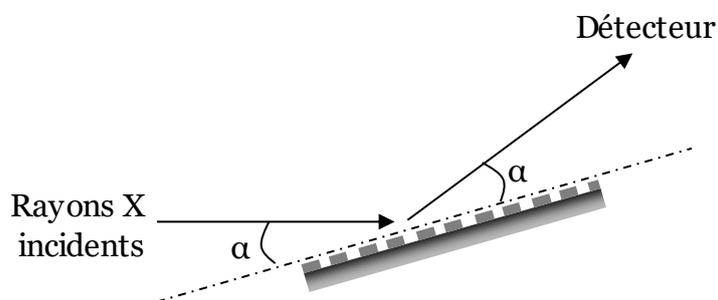
Après soumission de propositions d'expériences à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), nous avons pu réaliser des mesures pendant deux campagnes d'une semaine chacune sur des réseaux d'alumine nanoporeuse en couche mince sur substrat de silicium sur la ligne de lumière BM2 (D2AM). Deux techniques de caractérisation ont été utilisées afin de caractériser ces films minces :

- La réflectivité des rayons X (XRR) nous permet de déterminer l'épaisseur des rayons X ainsi que l'indice de réfraction du matériau.
- La technique de caractérisation de diffusion-diffraction aux petits angles, dénommée GISAXS (« *Grazing Incidence Small Angle Scattering* ») offre des informations sur l'organisation des nanopores dans le plan.

La première partie de cette annexe s'intéresse aux études en réflectivité menées sur des couches minces d'alumine nanoporeuse. La deuxième partie montre le dispositif expérimental mis en place sur la ligne de lumière D2AM afin de réaliser des clichés GISAXS ainsi que leur interprétation.

### A.1 : étude en réflectivité de films minces d'alumine :

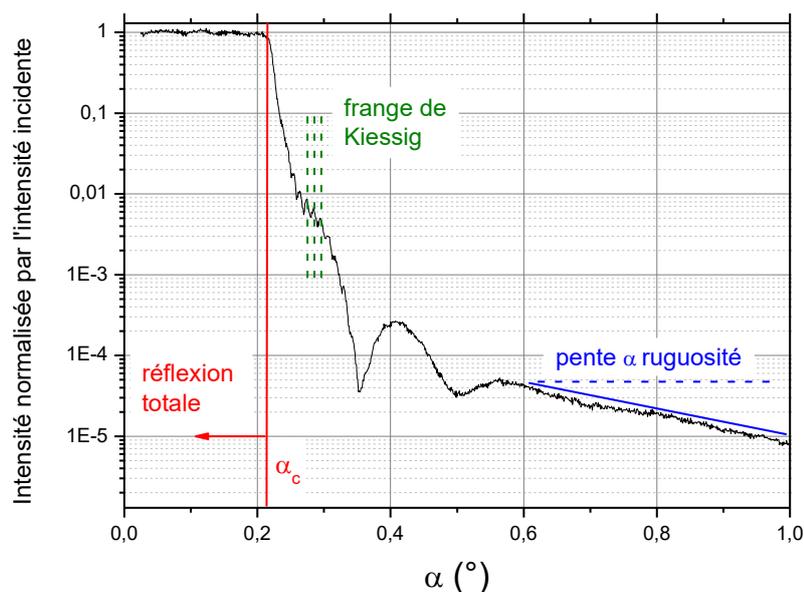
Pour les mesures de réflectivité (XRR : « X-Ray Reflectivity » [1]), l'échantillon est incliné par rapport à l'horizontale (faisceau incident) d'un angle  $\alpha$ . Un détecteur incliné d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'échantillon mesure l'intensité des rayons X réfléchis par l'échantillon. Cette configuration est schématisée sur la Figure 1.



**Figure 1 : représentation schématisée de la géométrie de mesure utilisée pour les mesures de réflectivité**

Dans le cadre de ces mesures de XRR, l'angle  $\alpha$  varie entre  $0^\circ$  et  $1^\circ$  avec un pas de 1,2 millièmes de degré. Un exemple de mesure de XRR est montré sur la Figure 2.

L'intensité est normalisée par l'intensité des rayons X incidentes ainsi que par un facteur géométrique dû aux faibles dimensions de l'échantillon. Effectivement, pour des angles d'incidence très faible, la taille du faisceau projetée dans le plan de l'échantillon est plus grande que l'échantillon et une partie des rayons X entrants n'est pas réfléchi par l'échantillon. Un exemple de courbe de XRR obtenue avec l'intensité corrigée et normalisée est tracé sur la Figure 2. Cette courbe a été obtenue sur un échantillon élaboré sur substrat de silicium par anodisation électrochimique d'une couche mince d'aluminium de 200nm d'épaisseur.



**Figure 2 : exemple de courbe de réflectivité obtenue sur un échantillon élaboré par anodisation à 40V d'une couche mince de 200nm d'aluminium déposée sur silicium**

Pour de très faibles angles, les rayons X ne pénètrent pas dans le matériau et sont totalement réfléchis. L'angle limite de cette réflexion totale est appelé angle critique  $\alpha_c$ . Sa valeur dépend directement de l'indice de réfraction du matériau  $n$ . La partie réelle de cet indice est notée  $1 - \delta$  et sa partie imaginaire traduisant l'absorption est notée  $\beta$ . L'angle critique  $\alpha_c$  est directement relié à la partie réelle de l'indice d'absorption du matériau par la relation :

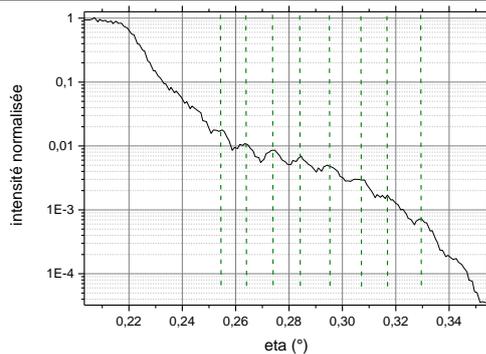
$$\alpha_c = \sqrt{2 * \delta}$$

Au-delà de cet angle critique, l'intensité réfléchi chute et nous observons un double système de franges d'interférences dites de Kiessig entre des rayons X réfléchis aux différentes interfaces. Le  $m^{\text{ième}}$  maxima des franges de position  $\alpha_m$ , est relié à l'épaisseur de la couche étudiée par la relation :

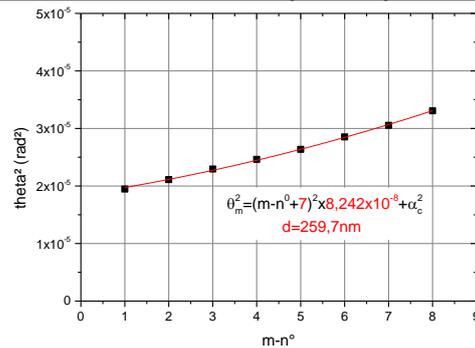
$$\alpha_m^2 = m^2 * \frac{\lambda^2}{4 * d^2} + \alpha_c^2$$

La Figure 3a est une vue élargie des petites franges observées. En relevant la position de ces franges, et en optimisant le nombre entier correspondant à la première frange ainsi que le coefficient directeur, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche (Figure 3b). Nous déterminons ainsi une épaisseur de 260nm lorsque nous anodisons une couche mince d'aluminium de 200nm d'épaisseur sur silicium. Nous déterminons ainsi un coefficient de gonflement de 1,3 au lieu de 1,6 habituellement mesuré pour des anodisations de substrat d'aluminium.

a. Franges de Kiessig



b. Détermination de l'épaisseur

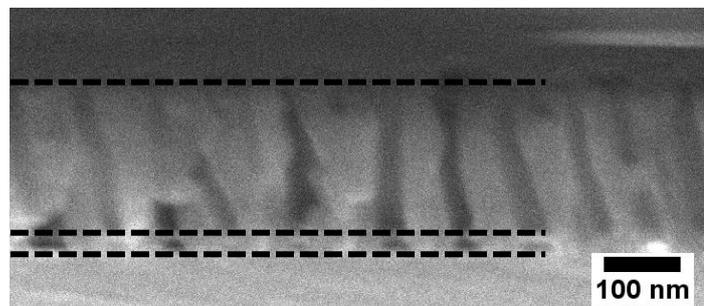


**Figure 3: détermination de l'épaisseur d'un film mince d'AAO par indexation des franges de Kiessig (a) en fonction du nombre entier de la frange (b)**

Nous observons également de larges franges d'épaisseur (Figure 2) attribuées à une couche très fine. Nous attribuons ces oscillations à la couche barrière à l'interface alumine silicium. En considérant que nous sommes loin de l'angle critique, nous pouvons utiliser l'approximation suivante :

$$d \approx \frac{\lambda}{2} * \frac{1}{\alpha_{m+1} - \alpha_m}$$

Nous estimons ainsi l'épaisseur de la couche à 28nm. Ces mesures de réflectivité sont en accord avec les vues de coupe en microscopie électronique à balayage (Figure 4) et nous permettent d'apporter une meilleure détermination de l'épaisseur de la couche barrière. Effectivement, les mesures directes en microscopie électronique ne sont pas aussi précises en raison de la limite de résolution (environ 7nm).



**Figure 4: vue en coupe d'une image en microscopie électronique à balayage d'un film mince d'alumine nanoporeuse**

Nous avons réalisé des mesures de réflectivité sur des échantillons d'alumine anodisés à 40V avec des temps d'élargissement des nanopores différents (0min, 4min, 6min, 8min, 10min) dans l'acide phosphorique 5% à 35°C. Ces mesures sont tracées sur la Figure 4a.

- a. XRR pour différentes porosités (temps d'élargissement différents)      b. Evolution  $\alpha_c$  temps élargissement

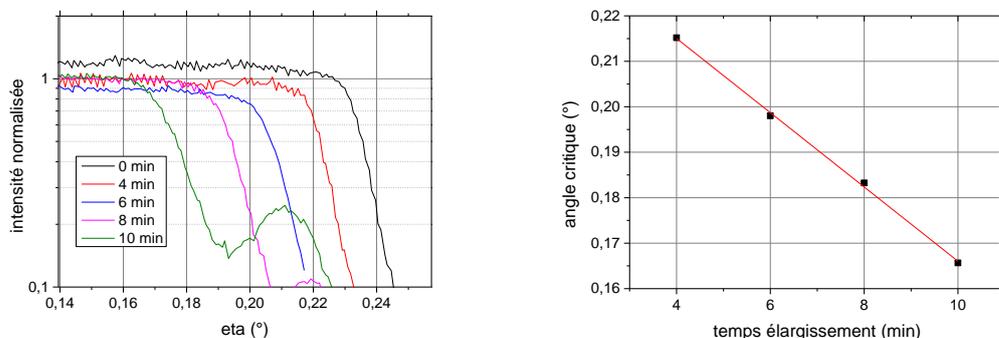


Figure 5 : évolution critique en fonction du temps d'élargissement des nanopores

Nous observons que l'angle critique dépend linéairement du temps d'élargissement des nanopores (Figure 5b). L'angle critique est directement relié à la racine carrée de l'indice de réfraction du matériau  $\delta$ . Cet indice est également proportionnel à la densité  $\rho$ . Dans le cas de l'alumine nanoporeuse, la densité est linéaire en fonction de la porosité  $p$ . Nous trouvons finalement que l'angle critique est linéaire en fonction du diamètre des pores. Ces observations confirment une cinétique de gravure linéaire des diamètres des pores en fonction du temps d'élargissement (chapitre II.1.b).

La détermination de l'angle critique nous permet également de réaliser une approximation sur la densité massique du matériau (Figure 5b). Effectivement, en considérant que seuls les atomes d'oxygène et d'aluminium interagissent avec les rayons X, l'indice  $\delta$  est proportionnel à la densité massique du matériau  $\rho$ . Ces deux grandeurs sont tracées sur la Figure 6.

- a. Indice  $\delta$  du matériau en fonction du temps d'élargissement      b. Densité massique de l'alumine en fonction du temps d'élargissement

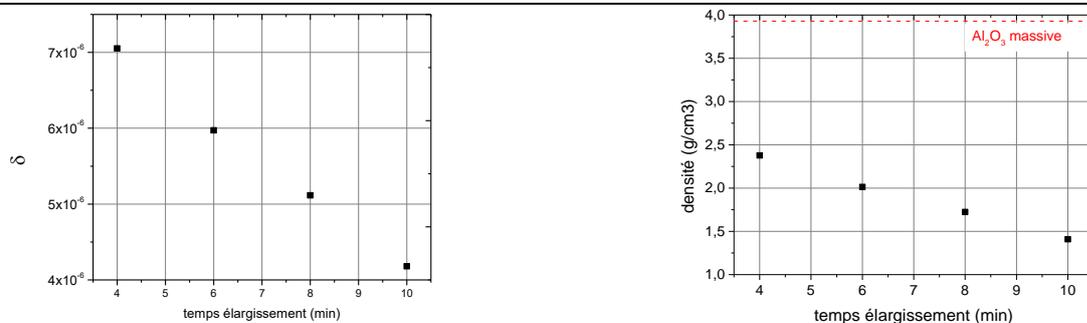
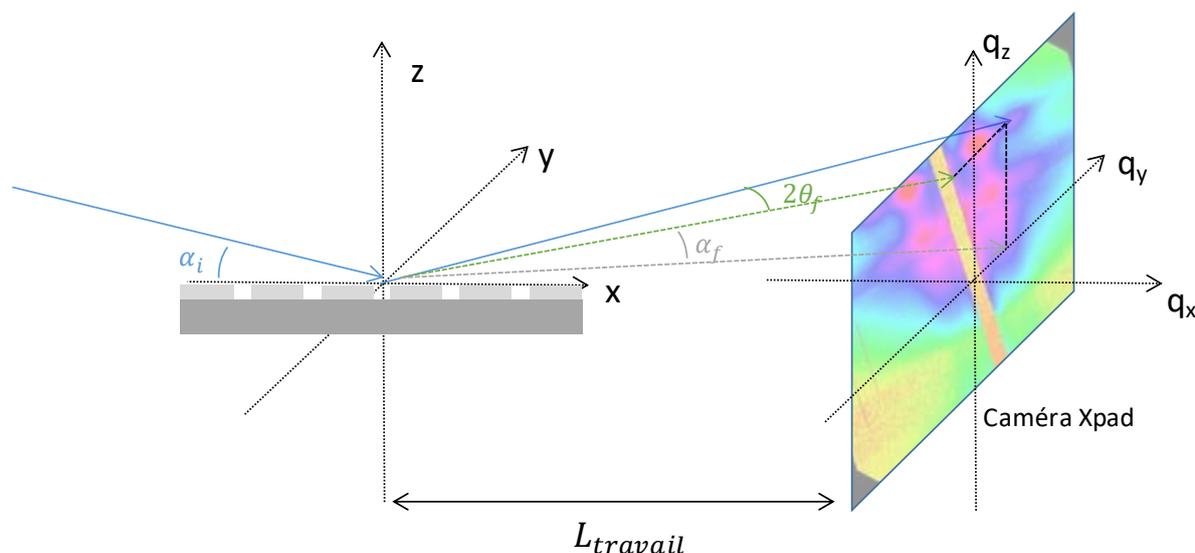


Figure 6 : détermination de l'indice  $\delta$  (a) et de la masse volumique (b) du temps d'élargissement des nanopores

Les densités déterminées sont largement inférieures à l'alumine massive. La porosité seule ne permet pas d'expliquer cet écart. Des autres paramètres seraient à prendre en compte comme l'incorporation d'anions dans la couche d'alumine nanoporeuse ainsi que sa non-cristallinité.

## A.2 : étude en incidence rasante des clichés GISAXS :

La technique de caractérisation GISAXS (« *Grazing Incidence Small Angle Scattering* ») utilisée permet de déterminer l'organisation des nanopores de films minces d'alumine. Les rayons X diffusés par chaque pore de l'alumina interfèrent entre eux. La position des interférences constructives et destructives dépend directement de la période du réseau. De plus, afin d'obtenir un signal nécessaire à la détection d'interférences sur une caméra 2D positionnée à 5m, les rayons X pénètrent en incidence rasante dans l'échantillon. Un schéma de la configuration utilisée est détaillé sur la Figure 7. La taille du faisceau est de  $180\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  et son angle d'incidence  $\alpha_i$  est compris entre  $0,05^\circ$  (en dessous de l'angle critique) et  $0,5^\circ$ . Un détecteur 2D X-Pad est placé à 5m ( $L_{travail}$ ) de l'échantillon pour la mesure des interférences constructives pour de très faibles angles dans le plan (angle noté  $2\theta_f$ ), de l'ordre du millième de degré. La caméra est constituée de pixel dont la taille  $t_{pixel}$  est de  $130\mu\text{m} \times 130\mu\text{m}$ .



**Figure 7 : représentation schématique du dispositif expérimental utilisé sur la ligne D2AM de l'ESRF pour l'obtention de clichés GISAXS**

Afin d'éviter toute diffusion parasite avec l'air, le faisceau traverse un tube sous vide entre l'échantillon et le détecteur. La position du faisceau transmis sur la caméra (image sans échantillon) nous renseigne sur l'origine des axes de l'espace réciproque  $\{q_y, q_z\}$ , afin de pouvoir définir les angles en  $\{\alpha_f, 2\theta_f\}$  par rapport à la position absolue  $\{p_y, p_z\}$  de chaque pixel [2], [3] :

$$\alpha_f = \text{atan}\left(\frac{t_{pixel} * p_z}{L}\right)$$

$$2\theta_f = \text{atan}\left(\frac{t_{pixel} * p_x}{L}\right)$$

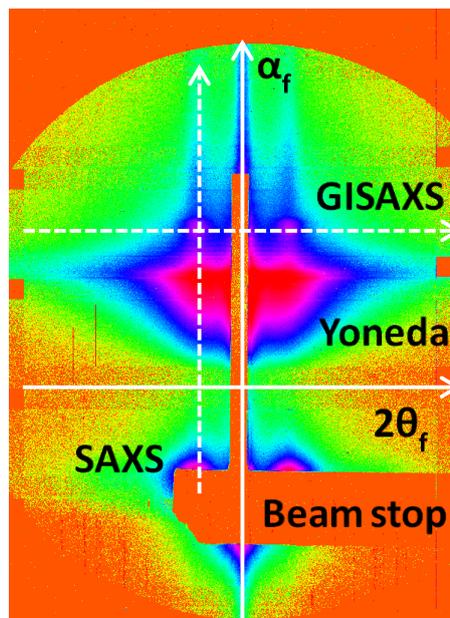
Ces angles nous permettent de définir les coordonnées du vecteur d'onde (espace réciproque représenté sur la Figure 7) en chaque point de la caméra par les relations :

$$q_x = \frac{2 * \Pi}{\lambda} * (\cos(2\theta_f) * \cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i))$$

$$q_y = \frac{2 * \Pi}{\lambda} * \sin(2\theta_f) * \cos(\alpha_f)$$

$$q_z = \frac{2 * \Pi}{\lambda} * (\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i))$$

L'alumine étudiée ici est élaborée en anodisant un film mince d'aluminium de 200nm déposé sur silicium. Les deux tensions d'anodisation étudiées sont 40V et 20V. Un cliché obtenu avec un film mince d'alumine élaboré à 40V et un angle d'incidence de 0,25° est représenté sur la Figure 8.



**Figure 8 : cliché GISAXS obtenu sur de l'alumine élaborée à 40V sur silicium et représentation des informations obtenues**

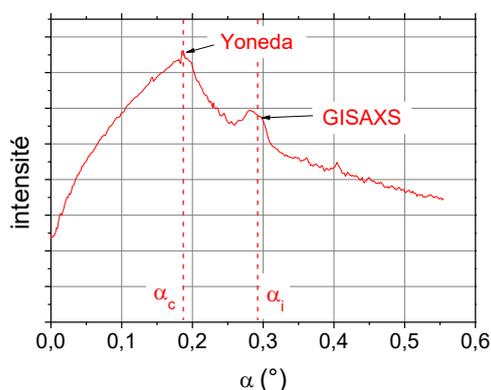
Nous observons sur le cliché GISAXS présenté sur la Figure 8 :

- La forme du « beam stop » permettant de sauvegarder les pixels de la caméra X-Pad du faisceau transmis direct présentant de fortes intensités.
- Un signal de diffusion diffraction en transmission sur le bord de l'échantillon pour des  $\alpha_f$  négatifs communément appelé SAXS (« Small Angle X-rays Scattering »).
- Le signal appelé Yoneda obtenu pour des angles  $\alpha_f$  proches de l'angle critique.

- Le signal GISAXS proprement parlé est situé à un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence (sur l'image, au-dessus du Yoneda).

Afin d'analyser un tel cliché, nous réalisons des coupes suivant la direction hors plan  $\alpha_f$  pour une analyse dans l'épaisseur (Figure 9a) et suivant la direction  $2\theta_f$  dans le plan pour analyser l'organisation dans le plan (Figure 9b) pour analyser l'organisation des nanopores.

a. Coupe hors plan réalisée sur le cliché obtenu sur la Figure 8



b. Coupe hors plan réalisée sur le cliché obtenu sur la Figure 8

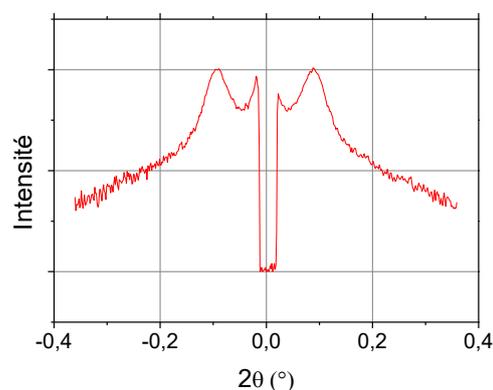


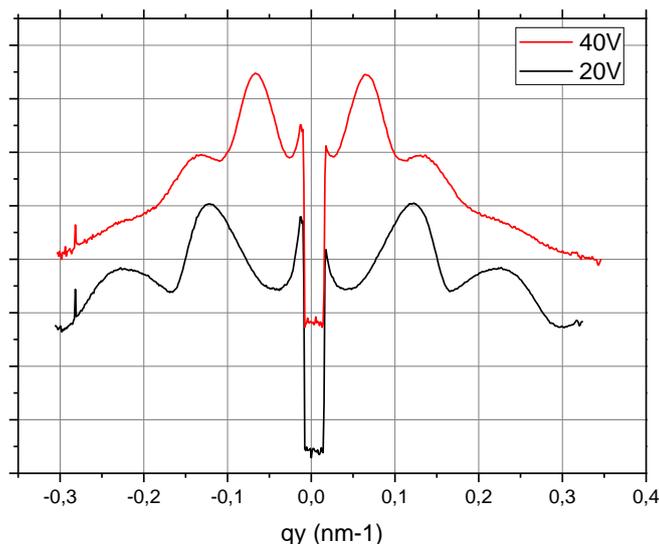
Figure 9 : coupe hors plan (a) et dans le plan (b) réalisées sur le cliché GISAXS présenté sur la Figure 8. Echantillon d'alumine nanoporeuse élaboré à 40V.

Les coupes hors plan (Figure 9a) nous renseignent sur l'angle critique (position du Yoneda) de la couche (dans l'exemple ci-dessus  $0,2^\circ$ ). Il est également possible de distinguer les franges d'épaisseur (dites de Kiessig). Cependant, la résolution de la caméra utilisée ne nous permet pas de réaliser une analyse quantitative. C'est pourquoi nous avons réalisé des mesures de réflectivité (partie A.1).

Les coupes suivant l'axe  $2\theta_f$  des clichés GISAXS (Figure 9b) nous donnent une information sur l'organisation des nanopores. La position du pic de diffraction  $q_{pic}$  est reliée à la période  $p$  du réseau de nanopores par la relation :

$$p = (2 * \Pi) / q_{pic}$$

La largeur à mi-hauteur  $w$  traduit l'organisation des nanopores, suivant les dispersions en période ainsi que la taille des domaines d'auto-organisation. La Figure 10 montre la superposition de deux échantillons d'alumine nanoporeuse élaborés à deux tensions différentes (20V et 40V) avec des temps d'élargissement des nanopores respectifs de 6min et 10 min dans l'acide phosphorique concentré à 5%wt.



**Figure 10 : coupes GISAXS obtenues sur deux échantillons d'alumine nanoporeuse réalisés à des tensions de 20V et 40V**

Les positions des pics de diffraction  $q_y$  et la largeur à mi-hauteur  $w$  des premiers pics de diffraction sont résumés dans le Tableau 1. La période moyenne est ainsi calculée pour les deux tensions. Cependant, il est difficile d'exploiter la largeur à mi-hauteur car cette dernière dépend de la dispersion de période et aussi de la taille des domaines hexagonaux. Afin de pouvoir exploiter ce paramètre, il est nécessaire de réaliser des simulations de clichés GISAXS avec une grande maîtrise. Par exemple, David Babonneau a développé une macro sur le logiciel Igor Pro [4].

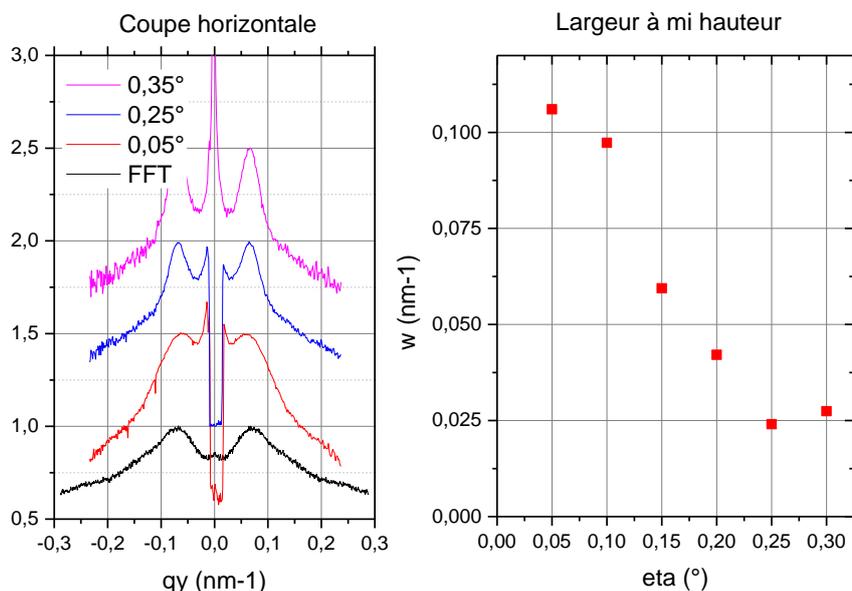
Tension	Espace réciproque		Espace réel
	$q_y$ (nm <sup>-1</sup> )	$W$ (nm <sup>-1</sup> )	$P$ (nm)
20V	0,1312	0,0449	47,9
40V	0,0657	0,0240	95,6

**Tableau 1 : exploitation de la position des pics de diffraction des nanopores et calcul de la période moyenne et de l'écart type obtenu sur la dispersion en période**

Ce type d'analyse permet de quantifier avec une grande précision la période des nanopores sur une large zone d'échantillon ainsi que d'estimer sa dispersion. Ces mesures permettent d'affiner les mesures réalisées en microscopie électronique à balayage (chapitre II.1.b) déterminant par exemple une période moyenne de 93nm pour une tension d'anodisation de 40V.

En analysant les coupes horizontales pour différents angles d'incidence sur un échantillon élaboré à une tension d'anodisation de 40V, nous pouvons également comparer l'organisation en surface (angle d'incidence en dessous de l'angle critique) et

en profondeur (pour des angles d'incidence au-dessus de l'angle critique). Les coupes obtenues sont représentées sur la Figure 11.



**Figure 11 : réalisation de coupes GISAXS pour différents angle d'incidence et représentation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle d'incidence**

Nous observons sur la Figure 11 que la largeur à mi-hauteur du signal GISAXS obtenu diminue avec l'angle d'incidence. Effectivement, lorsque l'angle d'incidence augmente, les pores de l'alumine s'organisent de manière hexagonale diminuant ainsi la dispersion en période. Ceci est à la base des procédés de double anodisation montrés dans le chapitre II.1.b.

### A.3 : conclusions sur les mesures réalisées :

Ces mesures menées à l'ESRF nous ont permis de caractériser des films minces d'alumine nanoporeuse par réflectivité des rayons X et par GISAXS. Les mesures en réflectivité nous ont permis de déterminer un facteur de gonflement de la couche d'alumine nanoporeuse après anodisation de 1,3 contre 1,6 usuellement obtenu. De plus, nous avons pu déterminer une épaisseur de 26nm de l'élargissement des nanopores à l'interface silicium/alumine.

De plus, les clichés GISAXS nous ont permis d'affiner les estimations des périodes obtenues pour des tensions d'anodisation de 40V et de 20V. Nous avons également montré que l'organisation des nanopores s'améliore dans l'épaisseur.

### A.4 : bibliographie :

- [1] F. Jiménez- villacorta, "Basic Principles of X- ray Reflectivity in Thin Films," 2011.
- [2] Z. Jiang, "Theory of GISAXS."

- [3] P. Müller-Buschbaum, “A Basic Introduction to Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering.”
- [4] D. Babonneau, “FitGISAXS : software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro,” *J. Appl. Crystallography*, vol. 43, pp. 929–936, 2012.





**Mots clés** : PEMFC, couche active, nanotubes de platine, alumine nanoporeuse.

**Résumé** :

Actuellement, le développement à grande échelle des piles à combustible à membrane échangeuse de protons est limité par l'utilisation importante de platine ainsi que par une faible durabilité des dispositifs. Les électrodes conventionnelles, dénommées Pt/C, sont constituées de nanoparticules de platine déposées sur un support composé de nanoparticules de carbone. Le but de cette thèse est de proposer, élaborer et tester en pile à combustible complète des nanostructures composées de nanotubes de platine autosupportés afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs et de réduire la quantité de platine utilisée. Afin de réaliser de telles nanostructures, un moule d'alumine nanoporeuse constitué de nanopores verticaux est élaboré par oxydation électrochimique d'aluminium. Cette matrice de nanopores permet de réaliser une croissance confinée de nanotubes de platine par évaporation de métal sous vide ou par des dépôts électrochimiques. Une membrane de Nafion® est par la suite pressée à chaud et l'alumine est dissoute. Des nanotubes de platine autosupportés sont ainsi obtenus à la surface de la membrane. Afin de comprendre le fonctionnement de ces électrodes en pile à combustible complète, une méthode de quantification des pertes limitant les performances d'électrodes standards de Pt/C a été utilisée. La nanostructuration des électrodes permet d'augmenter significativement la durée de vie des dispositifs et de diminuer les pertes de transport d'oxygène. La principale limitation mise en évidence est des pertes cinétiques importantes en raison de la faible surface spécifique de platine développée.

**Key words** : PEMFC, catalyst layer, platinum nanotubes, porous alumina.

**Abstract** :

The two main drawbacks of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) are the low electrode durability and the high platinum loading (electrocatalyst for oxygen reduction reaction). Currently, PEMFC electrodes, named as Pt/C, are made of platinum nanoparticles supported by carbon nanoparticles. The aim of this PhD work is to propose, elaborate and test in complete fuel cell new electrode nanostructure consists in self-supported platinum nanotubes. We target a reduction in the platinum loading and an increase in the electrode durability. In order to control nanostructure geometries, a porous alumina mold is used. This template is obtained by electrochemical anodization and vertically aligned nanopores are obtained. Platinum is subsequently deposited onto pore walls by e-beam evaporation or electrochemical deposition processes. After the hot pressing of the Nafion® proton exchange membrane, the porous alumina mold is etched and platinum nanotubes are stuck and self-supported onto the membrane. A part of this work is dedicated to the quantification of performances losses of Pt/C electrodes and nanostructured electrodes in complete fuel cell test operating conditions. Nanostructured electrodes exhibit high durability and easy oxygen access on catalyst surface compared to Pt/C electrodes. However, some losses kinetics remains due to the low catalyst specific area.