



HAL
open science

Analyse de la structure et des propriétés du conducteur protonique des électrodes de PEMFC par diffusion de neutrons aux petits angles et par électrochimie : impact des cycles accélérés de dégradations

Florian Chabot

► **To cite this version:**

Florian Chabot. Analyse de la structure et des propriétés du conducteur protonique des électrodes de PEMFC par diffusion de neutrons aux petits angles et par électrochimie : impact des cycles accélérés de dégradations. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI085 . tel-04028825

HAL Id: tel-04028825

<https://theses.hal.science/tel-04028825v1>

Submitted on 14 Mar 2023

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 L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Analyse de la structure et des propriétés du conducteur protonique des électrodes de PEMFC par diffusion de neutrons aux petits angles et par électrochimie : impact des cycles accélérés de dégradations

Structure and properties analysis of the proton conductor contained in PEMFC electrodes by small angle neutron scattering and electrochemistry: impact of accelerated stress tests

Présentée par :

Florian CHABOT

Direction de thèse :

Arnaud MORIN

Directeur de Recherche CEA-E5, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Sébastien ROSINI

Ingénieur de recherche CEA, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Julian OBERDISSE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Occitanie Est

Olivier LOTTIN

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lorraine

Thèse soutenue publiquement le **8 décembre 2022**, devant le jury composé de :

Arnaud MORIN

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble

Directeur de thèse

Julian OBERDISSE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Occitanie Est

Rapporteur

Olivier LOTTIN

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lorraine

Rapporteur

Sandrine BERTHON-FABRY

DIRECTRICE DE RECHERCHE, MINES ParisTech

Examinatrice

Antoine BONNEFONT

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP

Examinateur

Cristina IOJOIU

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Présidente

Invités :

Sébastien Rosini

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA-LITEN, UGA

Sandrine LYONNARD

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA IRIG



Remerciements :

Je voudrais remercier les membres du jury qui ont accordé du temps et de l'énergie à juger mon travail de thèse et à donner leur avis d'experts dans leurs domaines respectifs. Merci donc à vous, Dr. Sandrine Berthon-Fabry, Pr. Cristina Iojoiu et Pr. Pierre Antoine-Bonnefont. Merci aussi aux rapporteurs, Pr. Olivier Lottin et Dr. Julian Oberdisse, merci d'avoir examiné mon travail et de m'avoir fait des retours et des critiques particulièrement constructifs. Je souhaiterais aussi te remercier, Sandrine Lyonnard. J'ai été heureux que tu acceptes de participer à la soutenance en tant qu'invitée. Merci pour les échanges que l'on a pu avoir, pour ton intérêt et pour tes compétences qui m'ont toujours inspiré.

Au cours de mon travail de thèse j'ai pu bénéficier d'un encadrement d'exception grâce à la présence de Sébastien et d'Arnaud. Merci donc à toi, Sébastien, qui a eu la patience de m'écouter parler de pentes et d'inflexions pendant des heures et des heures, jusqu'à ce que, finalement, tu acceptes la pilule rouge et que tu finisses, toi aussi, par voir la structure d'une électrode à partir d'un profil de diffusion. Merci pour ta présence, pour ton aide et aussi pour ton humour incisif et sarcastique. Arnaud et toi m'avez transmis votre savoir sur l'électrochimie, et bien qu'il vous soit arrivé d'avoir des désaccords, voire même de vous disputer sur des histoires de résistances protoniques effectives ou de diffusion des gaz, au final, vous finissiez toujours par vous réconcilier, et moi j'arrivais enfin à comprendre vos préceptes. Merci donc à toi aussi, Arnaud, pour ton enthousiasme qui contrastait avec ma perplexité et mes doutes, pour tes enseignements et tes commentaires que j'écoutais attentivement, avant de les oublier, puis de les écouter à nouveau attentivement. Je t'assure que certains enseignements sont restés ! Pas tous, je te l'avoue, mais ne dit-on pas que la base de l'enseignement c'est la répétition ? Bref, ton souci des autres et ta générosité, un peu camouflés derrière ton fort caractère, m'ont beaucoup aidé et je t'en remercie sincèrement.

Durant ma thèse j'ai pu profiter de l'environnement unique du CEA Liten qui met à disposition des ressources matérielles conséquentes pour explorer des sujets de recherche dans de nombreux domaines. C'est une chance pour tous ceux qui peuvent en profiter, cela l'a été pour moi. Cet environnement ce n'est, bien sûr, pas que des moyens, c'est aussi des collègues que je tiens à remercier, et certains en particulier. Merci à toi, Clémence Marty, pour ta bonne humeur, ton aide et ton altruisme au travail. Merci à toi, Tristan, qui a toujours répondu avec une aisance déconcertante à mes questions sombres sur la résolution d'équations ou sur l'informatique. Merci à toi, Fabien, pour la découverte du "casse-pates". Il y en a un que je voudrais remercier tout particulièrement, c'est toi, Florent, Florian ? Je confonds ... Bref, je

suis l'un des rares du LCP qui ait eu la chance de te côtoyer et, honnêtement, je ne sais pas si c'est dû au fait que l'on était dans le même bureau, ou bien parce que l'on a une complicité naturelle. Mais j'aime à penser que c'est la seconde option. En tout cas, merci d'avoir écouté toutes mes histoires farfelues et d'avoir rit à mes blagues, on a partagé toute cette aventure, et maintenant que nous arrivons à son terme, d'autres se profilent à l'horizon. Je te souhaite de t'épanouir dans le chemin que tu choisiras de suivre.

Pour tout le temps que tu m'as consacré, je souhaite te remercier, Laure Guétaz. C'était un réel plaisir de discuter avec toi durant ces heures d'observations microscopiques. Grâce à toi, je sais maintenant différencier un microscope optique, d'un microscope électronique.

Merci à toi, Lionel Porcar, de la ligne D22 de l'ILL Sache que tes conseils m'apparaissent toujours comme des énigmes qu'il fallait résoudre, mais, lorsque je les décodais enfin, alors tout devenait clair.

Merci à toi, Fabrice Micoud, pour ton aide et tes conseils. Merci à toi, Benayad Anass, pour le temps que tu as consacré à l'analyse XPS des électrodes.

Je voudrais aussi te remercier Marian pour ton temps et pour tes conseils, mais aussi pour m'avoir accueilli quelques semaines dans votre laboratoire, toi et les collègues du LEPMI. Je te remercie particulièrement Raphaël pour ton aide.

Merci à mes partenaires de vie, Clémence, Thibaut et Camille qui m'ont accompagné et soutenu au quotidien, surtout lors de cette dernière année de thèse difficile. Merci tout particulièrement à toi, Camille, qui n'est jamais contaminée par mes humeurs moroses et qui reste toujours un rayon de soleil.

Finalement, merci aux membres de ma famille qui m'accompagnent depuis toujours. Je souhaite te remercier Monique, pour avoir passé en revue avec méthode et curiosité toutes les pages de ce manuscrit afin de dénicher les erreurs que j'aurais pu commettre. Heureusement, il y en avait peu. Un dernier remerciement à vous mes parents, pour votre soutien infini, pour votre courage et pour les valeurs que vous m'avez transmises. Merci d'être vous.

Liste des abréviations :

AFM : Atomic Force Microscopy / Microscopie à force atomique

CdC : Capacité de Double Couche

GES : Gaz à effet de serre

HOR : Hydrogen Oxydation Reaction / Réaction d'oxydation de l'hydrogène

ME : Masse Equivalente

MEB : Microscopie Electronique à balayage

ORR : Oxygen Reduction Reaction / Réaction de réduction de l'oxygène

PFSA : Per Fluoro Sulfonic Acid

PTFE : Poly Tétra Fluoro Ethylène

SAS : Small Angle Scattering / Diffusion aux petits angles

SANS : Small Angle X-Ray Scattering / Diffusion de neutrons aux petits angles

SAXS : Small Angle X-Ray Scattering / Diffusion de rayons-X aux petits angles

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell / Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

XPS : X-Ray Photo Electron Spectroscopy / Spectroscopie photo électronique de rayons X

Sommaire

Introduction :	13
Objectif de la thèse	15
1. Chapitre 1 : Rôle du ionomère dans l'électrode de PEMFC	17
1.1. Le vecteur hydrogène.	20
1.1.1. Contexte énergétique français	20
1.1.2. La production d'hydrogène	22
1.1.3. L'hydrogène dans les transports.	22
1.2. La pile à combustible.	25
1.2.1. L'électrochimie appliquée à la PEMFC.	25
1.2.2. Présentation d'une PEMFC.	28
1.2.3. Description de l'électrode.	30
1.3. Structure et propriétés du ionomère.	31
1.3.1. Structure du ionomère.	31
1.3.2. Propriétés des membranes.	33
1.4. Le ionomère dans l'électrode.	35
1.4.1. Structure du ionomère.	35
1.4.2. Propriétés des films fins.	36
1.4.3. Fonctionnement de l'électrode.	37
1.5. Les mécanismes de dégradations du cœur de pile.	38
1.5.1. Catalyseur.	39
1.5.2. Support carboné.	40
1.5.3. Membrane.	40
2. Chapitre 2 : Etude structurelle de l'électrode et du ionomère par SANS.	43
2.1. Caractériser la matière avec les neutrons.	48
2.1.1. Caractéristiques des neutrons.	48
2.1.2. Diffusion de neutrons aux petits angles.	49
2.1.3. Résolution spatiale.	52
2.1.4. Diffusion d'un mélange.	53
2.1.5. Facteur de forme et facteur de structure.	54
2.2. Application pratique de la diffusion aux petits angles.	57
2.2.1. Le facteur de forme des objets diffusants.	57
2.2.2. Diffusion cohérente et informations accessibles.	59
2.2.3. Propriétés de diffusion des matériaux et variation de contraste.	62
2.3. Etat de l'art sur l'étude du ionomère et des couches catalytiques par diffusion aux petits angles.	64
2.3.1. Etude des membranes par diffusion aux petits angles.	65

2.3.2.	Etudes des électrodes par diffusion aux petits angles.	67
2.4.	Protocoles expérimentaux.	68
2.4.1.	Fabrication des électrodes.	68
2.4.2.	Acquisition et réduction des données.	74
2.4.3.	Procédé de mesure SANS.	75
2.5.	Comparaison des profils dans la région du pic ionomère ($5,10^{-3}$ - $2,10^{-2}$ Å ⁻¹)	78
2.5.1.	Extraction du pic ionomère.	80
2.5.2.	Etude du gonflement lamellaire du ionomère.	81
2.6.	Caractérisation des particules primaires de carbone.	85
2.6.1.	Description d'un profil de diffusion caractéristique d'une électrode.	85
2.6.2.	Etude des particules de carbones ($4,10^{-3}$ - $3,10^{-2}$ Å ⁻¹).	87
2.6.3.	Analyse de la structure cœur-coquille ($5,10^{-3}$ - $2,10^{-2}$ Å ⁻¹)	95
2.6.4.	Utiliser la variation de contraste pour confirmer la structure cœur-coquille.	99
2.7.	Etude de la distribution du ionomère dans l'électrode.	101
2.7.1.	Caractérisations des électrodes I/Vulcan et I/Platine.	101
2.7.2.	Distribution en taille de particules.	102
2.7.3.	Enveloppes de ionomère.	106
2.8.	Variation du ratio I/C et structure des électrodes.	109
2.8.1.	Contraste et carbone.	109
2.8.2.	Distribution en taille des particules.	111
2.8.3.	Enveloppes de ionomère.	112

3. Chapitre 3 : Effet de la distribution du ionomère sur les propriétés

électrochimiques. 117

3.1.	Méthodes de caractérisations électrochimiques.	122
3.1.1.	Equilibre thermodynamique.	122
3.1.2.	Limitation des performances en fonctionnement.	125
3.1.3.	Résistances au transport des protons et des électrons.	129
3.1.4.	Phénomènes à la surface des catalyseurs Pt/C.	132
3.1.5.	Adsorption spécifique du monoxyde de carbone	135
3.1.6.	Interface électrode/électrolyte.	136
3.1.7.	Limitations des réactions par les phénomènes de transport.	138
3.2.	Bibliographie.	139
3.2.1.	Résistance au transport des protons dans l'électrode.	140
3.2.2.	Contribution du ionomère aux limitations par le transport d'O ₂ .	141
3.2.3.	Evaluation du taux de couverture du ionomère sur le catalyseur Pt/C.	143
3.3.	Méthodes expérimentales.	144
3.3.1.	Cellule et banc de test.	144
3.3.2.	Protocole de mesure.	146
3.4.	Performances des électrodes.	153

3.4.1.	Limitation au transport de la réaction électrochimique.	153
3.4.2.	Transport des protons dans la membrane et dans le ionomère.	161
3.5.	Surface active de platine.	165
3.5.1.	Accessibilités des sites actifs aux gaz et aux protons.	165
3.5.2.	Surface active de platine pour l'ORR.	169
3.6.	Interface électrode/électrolyte.	172
3.6.1.	Mesures de capacités de doubles couches.	172
3.6.2.	Evolution de l'interface électrode/électrolyte avec la quantité de ionomère.	177

4. Chapitre 4 : Etude de la dégradation des électrodes **183**

4.1.	Bibliographie	185
4.1.1.	Dégradation structurelle	185
4.1.2.	Dégradation chimique	185
4.1.3.	Impact de la dégradation sur le fonctionnement	185
4.1.4.	Bilan de études	186
4.2.	Méthodes expérimentales	187
4.2.1.	Fabrication des AME	187
4.2.2.	Cellules de tests	188
4.2.3.	Protocoles électrochimiques	190
4.2.4.	SANS	192
4.2.5.	Spectrométrie Photoélectronique à Rayons X (XPS)	192
4.2.6.	Microscopie	193
4.3.	Dégradation de la couche active avec les protocoles de vieillissement	193
4.3.1.	Effets des AST-C et AST-M sur le fonctionnement de l'électrode	194
4.3.2.	Modification des particules de carbone évaluée par SANS	197
4.3.3.	Evolution de la morphologie de la couche active avec le vieillissement	204
4.3.4.	Etude de la structure chimique	206
4.4.	Effet de l'AST-M sur les propriétés électrochimiques de la couche active cathodique	212
4.4.1.	Impact de l'AST-M sur les performances en petite cellule	212
4.4.2.	Impact de l'AST-M sur la conductivité protonique dans la membrane et dans l'électrode	215
4.4.3.	Etude de la surface de platine disponible pour la réaction d'ORR	218

Conclusion générale : **229**

Annexes **i**

A.1. Matériel **ii**

A.1.1.	Fabrication des électrodes	ii
A.1.2.	Composants	ii

A.2. Sorption d'eau	iv
A.2.1. Protocole expérimental	iv
A.2.2. Ionomère	v
A.2.3. Nafion/V-D et Nafion/HSA-D	vi
A.2.4. Nafion/V-D – Comparaison I/C	viii
A.2.5. I/Vulcan et I/Platine	ix
A.3. Caractérisations SANS	x
A.3.1. Pic de corrélation corrigé du facteur de forme locale	x
A.3.2. Pic de corrélation : ratio des contrastes	xii
A.3.3. Distribution en taille de particules	xiv
A.3.1.3. Distribution numérique à distribution volumique	xiv
A.3.2.3. Inflexion aux petits angles	xvi
A.4. Mesures électrochimiques :	xviii
A.4.1. Conditions de mesures	xviii
A.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	xix
Références :	xxi
Résumé :	xxx

Introduction :

En moins de 100 ans, les émissions de gaz à effet de serre (GES) mondiales ont été multipliées par 6, passant de 7 500 Mt d'équivalent CO₂ en 1930 à 47 000 Mt en 2015. Ces émissions ne cessent de croître du fait de la demande mondiale en énergie qui est toujours plus importante. Actuellement, la source d'énergie la plus utilisée dans le monde est la combustion des ressources fossiles (gaz, pétrole, charbon), elle représente 65,4% de la consommation mondiale totale. Le pétrole est d'ailleurs une source d'énergie idéale, puisqu'il est présent naturellement dans des gisements, jusqu'à présent en grandes quantités, et qu'il a une grande énergie spécifique, c'est-à-dire une grande quantité d'énergie par masse. Mais la combustion des ressources fossiles émet des quantités importantes de gaz à effet de serre qui dérèglent le climat et détruisent les écosystèmes dont nous dépendons. Sous cette contrainte climatique, les Nations Unies s'engagent dans une transition énergétique pour limiter la consommation des énergies fossiles. Cette transition passe par une réduction de la consommation énergétique globale, individuelle, et par le développement de sources d'énergies qui n'émettent pas de gaz à effet de serre, comme les énergies renouvelables ou le nucléaire. Le poids de l'électricité dans le mix énergétique sera ainsi décuplé.

Cependant, certaines applications technologiques ne peuvent être reliées au réseau électrique. Elles ont besoin d'une source d'énergie facilement transportable et utilisable. Le dihydrogène ou hydrogène (H₂) semble être la solution idéale puisqu'il a une énergie spécifique massique supérieure à l'essence, et qu'il peut être produit à partir d'eau et d'électricité par électrolyse. L'énergie chimique de l'hydrogène est ensuite convertie en énergie électrique grâce à une pile à combustible. La technologie de pile à combustible dite PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est une technologie mature, qui est déjà présente dans des produits commerciaux, notamment des véhicules légers (Hyundai Nexø, Toyota Mirai). A la différence des énergies fossiles, il est nécessaire de produire l'hydrogène à partir de sources de production décarbonées, de la convertir en hydrogène, puis à nouveau en électricité lorsqu'on en a besoin. Les applications de cette technologie sont donc assez spécifiques et ne pourront pas être aussi répandues que celles utilisant des moteurs thermiques et des énergies fossiles.

Pour développer des systèmes de pile à combustible il reste deux enjeux majeurs ; diminuer son coût et étendre sa longévité. Derrière la notion de coût, il faut améliorer les performances, diminuer l'utilisation des matériaux rares. Au cœur de son fonctionnement, les électrodes sont les composants qui limitent les performances de la pile à combustible et qui subissent le plus de dégradations. Les électrodes accueillent les réactions électrochimiques qui permettent

d'oxyder l'hydrogène à l'anode, et de réduire le dioxygène de l'air à la cathode, afin de produire de l'électricité. Le fonctionnement de l'électrode cathodique est schématisé dans la Figure 1. Les électrodes sont des matériaux composites structurés à l'échelle nanométrique, ils sont composés de nanoparticules de catalyseur de platine dispersées sur un support de carbone poreux. Cette structure est couverte par un conducteur protonique aussi nommé ionomère.

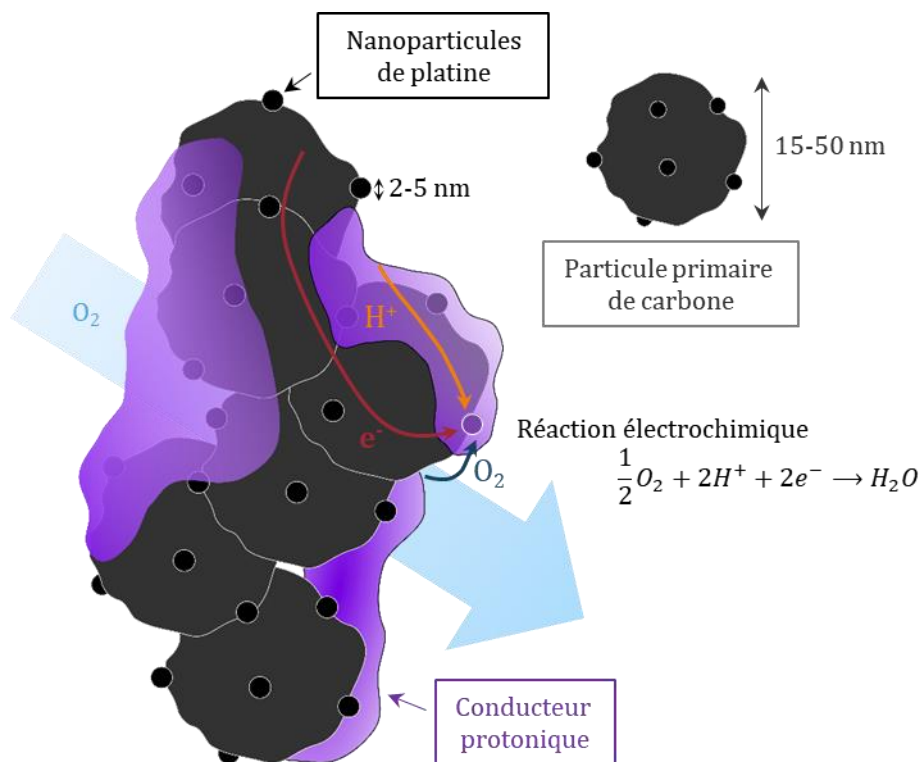


Figure 1 : Représentation schématique des composants d'un agglomérat de catalyseur dans l'électrode. Présentation du fonctionnement de l'électrode cathodique, des flux de réactifs et de la réaction électrochimique mise en jeu.

Objectif de la thèse

Le ionomère permet de transporter les protons à travers l'épaisseur de l'électrode, jusqu'aux sites actifs de platine. Son incorporation est nécessaire mais affecte la diffusion des gaz réactifs, la gestion de l'eau dans l'électrode, ou bien encore la dissipation de la chaleur produite par les réactions électrochimiques. Malgré le rôle majeur du ionomère, il y a encore trop peu d'informations dans la littérature sur sa structure et ses propriétés dans l'électrode, et encore moins sur sa dégradation. Ainsi, ce travail de thèse a pour but d'étudier l'impact du vieillissement sur le ionomère.

Le Chapitre 1 présente le fonctionnement d'une PEMFC et des électrodes, ainsi que les dégradations subies par les composants de l'électrode.

Le Chapitre 2 présente la technique de diffusion de neutrons aux petits angles qui est utilisée pour caractériser la structure du ionomère et celle de l'électrode. Cette technique est employée pour révéler la structure du ionomère en fonction de l'hydratation, ainsi que la distribution de l'eau dans l'électrode et sa localisation. L'analyse des profils de diffusion permet aussi d'étudier les tailles des particules primaires de carbone, leurs rugosités de surface et leurs porosités.

Le Chapitre 3 présente les méthodes électrochimiques mises en place pour caractériser les propriétés du conducteur protonique et de l'électrode. Ces méthodes électrochimiques incluent des mesures de performances, et de la spectroscopie d'impédances pour découpler les phénomènes électrochimiques. L'accessibilité de la surface de platine est étudiée par des mesures de désorption des protons, et d'oxydation du monoxyde de carbone. Une nouvelle méthode de mesure de désorption des protons en fonctionnement sous O₂ dilué est utilisée pour déterminer la surface de platine réellement utilisée pour la réaction de réduction de l'oxygène. Pour finir, les interfaces entre le carbone, le platine et le conducteur protonique sont sondées par des mesures de capacité de double couche avec et sans monoxyde de carbone adsorbé à la surface du platine.

Le Chapitre 4 combine les méthodes électrochimiques et la diffusion de neutrons aux petits angles pour étudier des électrodes dégradées afin d'évaluer l'impact du vieillissement sur la structure chimique et physique du ionomère. Cette approche est associée à des observations par microscopie électronique et à des mesures par spectrométrie photo électronique à rayon X

1. Chapitre 1 : Rôle du ionomère dans l'électrode de PEMFC

Préambule :

C'est un constat universel mondial, le climat se dérègle du fait de l'activité humaine, intrinsèquement émettrice de gaz à effet de serre (GES). La communauté scientifique s'accorde à dire que le réchauffement climatique s'accélère. Le troisième rapport du GIEC est d'ailleurs alarmant. Si nous ne prenons pas maintenant des mesures pour réduire nos émissions de GES, il sera impossible de contenir le réchauffement climatique à la limite de 1,5 °C fixée lors de l'accord de Paris en 2015. Passé ce cap les événements climatiques extrêmes (sécheresses, ouragans...) seront bien plus fréquents à la surface de la terre et affecteront plus sévèrement les régions du monde déjà soumises à ces événements. Il est donc nécessaire de trouver des solutions pour réduire les émissions de GES à l'échelle de la planète, des nations et des individus.

Le France s'oriente ainsi vers une transition énergétique pour réduire les consommations d'énergie et pour développer des sources d'énergie qui n'émettent pas de CO₂. L'objectif majeur est de se passer des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz), actuellement au cœur de l'économie française, mais aussi au cœur des émissions de GES.

Dans la transition énergétique, la filière hydrogène est régulièrement présentée comme une solution énergétique décarbonée, qui n'émet pas de GES. Mais l'hydrogène n'est pas une source d'énergie, seulement un gaz, du dihydrogène (H₂), qui est utilisé en complément d'autres sources d'énergie (ex : renouvelables, nucléaires), pour stocker l'énergie. C'est un vecteur énergétique. Ce chapitre présente l'intérêt d'utiliser l'hydrogène pour stocker de l'énergie dans le contexte de la transition énergétique, ainsi que les applications technologiques de l'hydrogène.

Sommaire – Chapitre 1

1. Chapitre 1 : Rôle du ionomère dans l'électrode de PEMFC	17
1.1. Le vecteur hydrogène.	20
1.1.1. Contexte énergétique français	20
1.1.2. La production d'hydrogène	22
1.1.3. L'hydrogène dans les transports.	22
1.2. La pile à combustible.	25
1.2.1. L'électrochimie appliqué à la PEMFC.	25
1.2.2. Présentation d'une PEMFC.	28
1.2.3. Description de l'électrode.	30
1.3. Structure et propriétés du ionomère.	31
1.3.1. Structure du ionomère.	31
1.3.2. Propriétés des membranes.	33
1.4. Le ionomère dans l'électrode.	35
1.4.1. Structure du ionomère.	35
1.4.2. Propriétés des films fins.	36
1.4.3. Fonctionnement de l'électrode.	37
1.5. Les mécanismes de dégradations du cœur de pile.	38
1.5.1. Catalyseur.	39
1.5.2. Support carboné.	40
1.5.3. Membrane.	40
Résumé – Chapitre 1	42

Nomenclature - Chapitre 1

E^0 : Potentiel standard [V/ESH]

R : Constante des gaz parfaits [$J/mol/K$]

T : Température [K]

F : Constante de Faraday [C/mol]

n_e : Nombre d'électrons échangés

a : Activité des espèces

$\lambda_{SO_3^-}$: Nombre de molécules d'eau par site sulfonique

k_m : Coefficient de perméabilité de la membrane [m/s]

1.1. Le vecteur hydrogène.

1.1.1. Contexte énergétique français

La France est un des pays dont l'électricité est la moins carbonée. La production d'un kWh émet $34 \text{ g}_{CO_2\text{éq.}}$ [1]. Pour comparer, le Royaume-Uni émet $75 \text{ g}_{CO_2\text{éq.}}/kWh$ d'électricité. La faible émission de CO₂ de la production électrique française est majoritairement due à l'utilisation du nucléaire. Les bilans de production de l'entreprise RTE [2] montrent qu'en 2020 l'électricité a été produite en grande majorité par les centrales nucléaires (67,1%), la combustion de ressources fossiles (pétrole et gaz) ne représentait que 7,5% de la production électrique. Le reste de la production d'électricité était assuré par les énergies renouvelables. L'électricité française est donc « propre » en terme d'émission de GES bien qu'il y ait de nombreuses controverses sur l'utilisation du nucléaire, du fait des risques associés, du traitement des déchets, et de l'approvisionnement en matière fissile, l'uranium, qui n'est pas présent en France.

Néanmoins, l'électricité n'est qu'une faible portion de la consommation énergétique française, 25% en 2015 (**Figure 1.1-a**). La majorité de la consommation énergétique française provient des énergies fossiles, le gaz et le pétrole, qui représentent 64% de la consommation totale. C'est la combustion des énergies fossiles qui est responsable des émissions massives de CO₂. L'objectif est de réduire leurs utilisations, notamment par le développement des énergies renouvelables qui ne représentaient que 17 % des consommations énergétiques en 2015. Parmi les sources d'énergie renouvelables, l'hydroélectricité est la principale. Elle représente 53% de la consommation française en énergie renouvelable. Néanmoins, les sites qui permettent l'implantation de grandes centrales de production sont saturés en France, l'hydroélectricité n'y est donc plus développée. Ce sont alors les autres énergies renouvelables qui ont un gros potentiel de développement. Notamment l'éolien et le solaire photovoltaïque, sources de production d'électricité intermittentes, qui produisent selon les conditions climatiques et non pas en fonction de la demande en énergie. Des solutions de stockage énergétique sont donc nécessaires pour gérer la production intermittente des énergies renouvelables. Dans ce contexte énergétique, des associations comme Negawatt [3] ou The Shit Project [4] ont présenté des scénarios pour réduire les émissions de GES. Ces scénarios, promeuvent l'utilisation d'une électricité décarbonée, et cela passe à la fois par le développement des énergies renouvelables et par la réduction des consommations énergétiques. C'est-à-dire par l'efficacité et la sobriété énergétique.

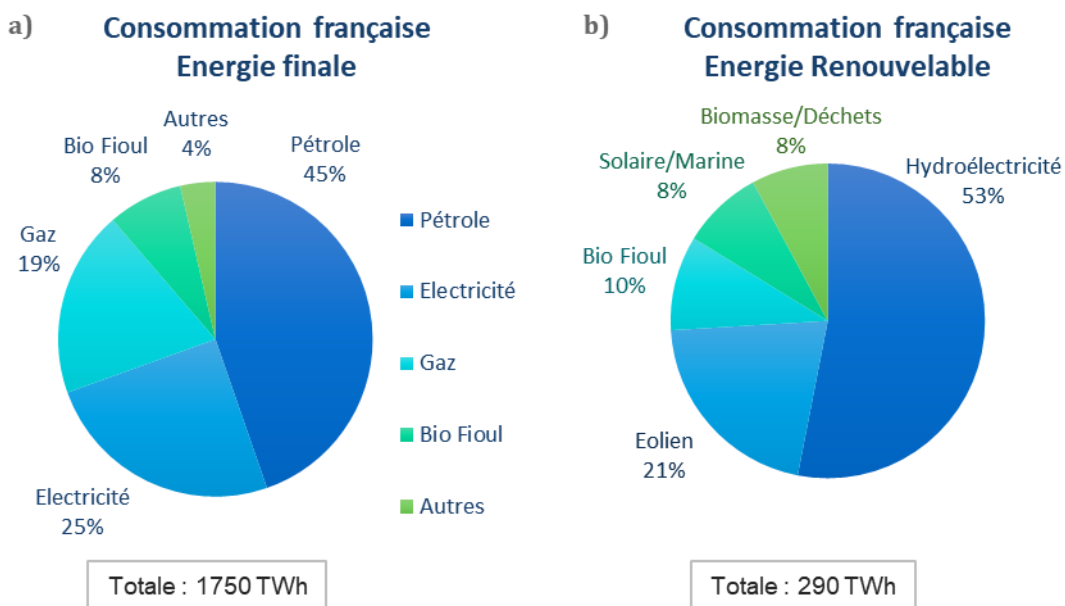


Figure 1.1 : a) Consommation française d'énergie finale par source de production sur l'année 2015. b) Consommation française d'énergie renouvelable sur l'année 2015. Données issues de The Shift Project [4].

La consommation d'énergie finale est présentée en fonction des filières en **Figure 1.2-a**. Presque un tiers (29%) de l'énergie est utilisé dans le domaine des transports individuels, collectifs et de marchandises. Le domaine des transports est un grand consommateur d'énergie et un grand émetteur de GES, puisqu'il représente 30% des émissions de GES en France (**Figure 1.2-b**).

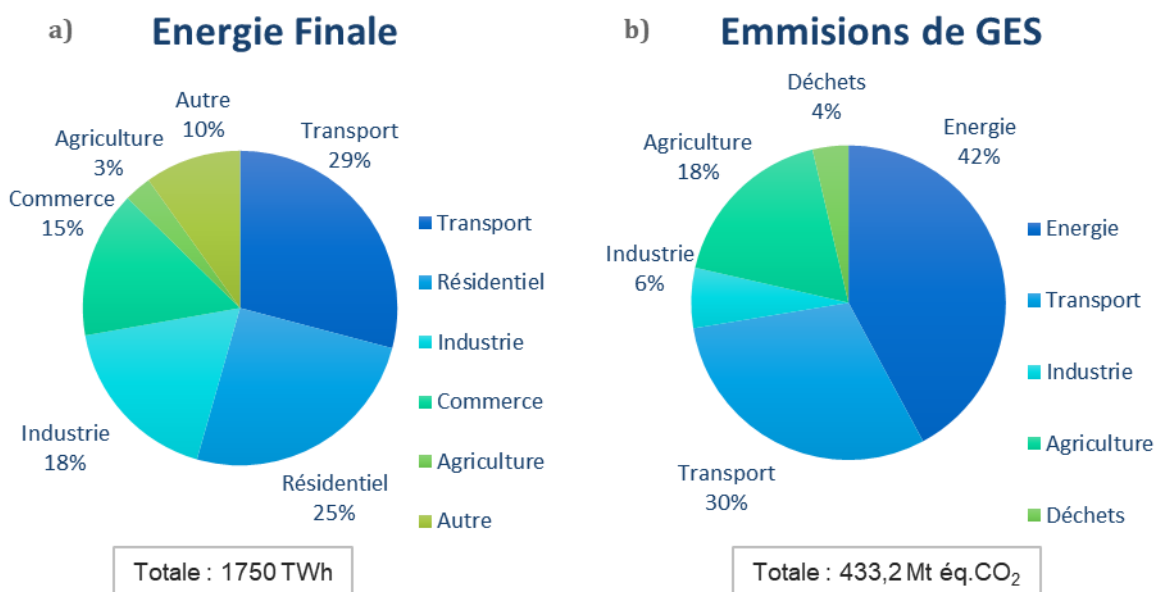


Figure 1.2 : a) Consommation française d'énergie finale par filière sur l'année 2015. b) Emissions de gaz à effet de serre par filière sur l'année 2015. Données issues de The Shift Project [4]

1.1 - Le vecteur hydrogène.

Les transports actuels sont dépendants du pétrole, ils utilisent en majorité des moteurs à combustion interne, qui ont des faibles rendements ($< 30\%$) et des taux d'émission de CO_2 importants. Néanmoins, des solutions alternatives aux moteurs apparaissent, comme le véhicule électrique ou le véhicule hydrogène, qui émettent peu de GES. La suite de ce chapitre présente l'intérêt des véhicules à hydrogène et leur fonctionnement.

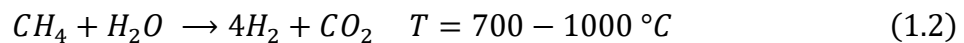
1.1.2. La production d'hydrogène.

L'hydrogène est vu comme un vecteur énergétique, c'est-à-dire comme une solution pour stocker l'énergie. L'électricité décarbonée est utilisée pour produire du dihydrogène à partir d'eau selon la réaction d'électrolyse de l'eau.



L'énergie électrique est récupérée en faisant la réaction inverse dans une pile à combustible. Dans le contexte d'une utilisation massive de l'énergie électrique, la production d'hydrogène semble donc être une bonne solution pour stocker l'excédent d'énergie produite par les énergies renouvelables intermittentes, lorsque la consommation est faible. L'hydrogène peut être stockée sur une longue durée, transportée et utilisée dans des applications qui ne peuvent être reliées au réseau électrique.

Actuellement la France produit environ 880 000 tonnes de H_2 , d'après l'association France Hydrogène [5], dont seulement 5% par électrolyse. La grande majorité est produite par vaporéformage du gaz fossile (principalement composé de méthane), selon la réaction suivante :



Cette façon de produire l'hydrogène émet du CO_2 , mais elle est actuellement 4 à 5 fois moins chère que l'électrolyse. Le dihydrogène est actuellement utilisé dans l'industrie, pour produire des engrais, dans la sidérurgie ou encore en chimie. L'hydrogène produite par électrolyse permettrait de supprimer les GES émis lors des procédés de vaporéformage, et ainsi de décarboner une filière industrielle.

1.1.3. L'hydrogène dans les transports.

Cette thèse se focalise sur l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie, notamment dans le domaine des transports. Actuellement, le véhicule électrique à hydrogène est présenté comme une solution écologique alternative aux véhicules à combustion qui seraient en compétition avec les véhicules électriques. Ces deux véhicules utilisent un moteur électrique

pour se propulser. Ce qui les différencie c'est le stockage de l'énergie. Le véhicule à hydrogène a un réservoir d'hydrogène sous pression (**Figure 1.3**). Ce réservoir alimente une pile à combustible qui permet de convertir l'énergie chimique en énergie électrique pour alimenter le moteur. La pile à combustible la plus courante et la plus performante pour le domaine des transports est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ou PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Elle a une puissance spécifique importante, fonctionne à des températures basses ($\sim 80^{\circ}\text{C}$), et la puissance électrique fournie est modulable selon les besoins.

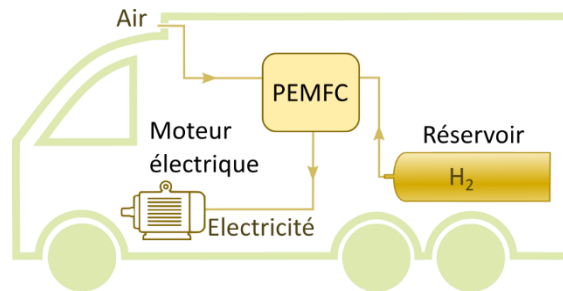
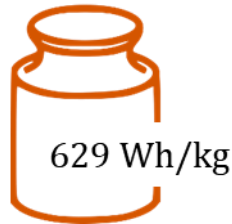


Figure 1.3 : Représentation schématique des composants principaux d'un véhicule électrique qui fonctionne avec de l'hydrogène : le réservoir de H_2 , la pile à combustible (PEMFC) et le moteur électrique.

L'utilisation de l'hydrogène dans le domaine des transports est intéressante car il permet d'emporter une grande quantité d'énergie par kilogramme de gaz. En effet, l'énergie spécifique de l'hydrogène en Wh/kg est plus de deux fois supérieure à celle de l'essence, ce qui permet d'emporter une quantité importante d'énergie sans alourdir le véhicule. L'énergie spécifique emportée dans un véhicule à pile à combustible et dans un véhicule électrique est comparée dans la **Figure 1.4** pour montrer qu'il est plus pertinent d'utiliser un système pile à combustible lorsque l'on a besoin d'une quantité d'énergie importante, c'est-à-dire pour des déplacements longs ou pour des transports lourds.

Pile à combustible
+ réservoir H₂



Batterie
Lithium Ion

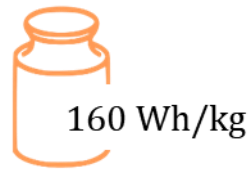


Figure 1.4 : Energie spécifique emportée dans un véhicule à pile à combustible [6] ou à batterie (Renault Zoe, 2022). L'énergie spécifique prend en compte la masse du réservoir de H₂ et de la pile à combustible (de 80 kW).

Cette faible densité d'énergie explique pourquoi une Tesla (Model S) a besoin d'une batterie de 600 kg pour emporter une énergie de 82 kWh, lorsque le poids d'une pile à combustible et du réservoir de H₂ pour la même quantité d'énergie serait inférieur à 100 kg [7]. L'utilisation de véhicules à pile à combustible est donc particulièrement intéressante pour des utilisations qui demandent une grande quantité d'énergie, comme le fret routier par camion par exemple.

Il y a tout de même un frein important au développement de l'hydrogène pour les transports, c'est le rendement de conversion entre l'électricité initialement produite, et celle finalement restituée par la pile à combustible. L'électricité est convertie en H₂ par électrolyse qui a un rendement d'environ 75% (dans les meilleures conditions), puis récupérée par la pile à combustible avec un rendement de 60%. Sans prendre en compte l'étape de compression pour pressuriser le dihydrogène jusqu'à 689 bar (10 000 psi), qui est énergivore, le rendement total de conversion est de 45%. Il sera donc nécessaire de produire au moins 2 fois plus d'électricité que ce qui serait utilisé par le moteur électrique.

Un autre frein au développement est l'utilisation de platine qui est un matériau rare. Les réserves mondiales sont estimées à 105 000 tonnes de platinoïdes [8], dont 29 000 tonnes de platine [9]. Actuellement une pile à combustible utilise environ 0,25 g_{pt}/kW, soit 20 g pour une pile de 80 kW (108 cv) adaptée pour un véhicule léger. Il serait alors possible de produire 1,45 milliards de véhicules avant d'épuiser les réserves mondiales, soit un véhicule pour 5 personnes. Les programmes de recherches [10] visent à réduire par 4 la quantité de platine utilisée afin de minimiser les coûts et de produire massivement des véhicules. Les ressources en platine seront tout de même rapidement épuisées si l'objectif est de remplacer le parc automobile mondial, qui était de 1,28 milliard de véhicule en 2015 [11], par des voitures électriques à hydrogène.

Au vu des besoins en matériaux rares et des besoins en production d'électricité décarbonée, il paraît difficile de dire que, dans un avenir proche, chacun aura un véhicule hydrogène, surtout lorsque l'on considère le poids des véhicules, et les puissances qui sont actuellement utilisées pour transporter une personne ou deux. L'application de l'hydrogène au domaine des transports a du sens pour des applications spécifiques où il y a un besoin important en énergie sur de longues distances, comme le train, le camion ou le bus. Il y a tout de même des axes importants à développer pour promouvoir cette technologie dans le domaine des transports. Notamment le rendement global de conversion, qui passe, entre autres, par l'amélioration du fonctionnement de la pile à combustible dans le véhicule.

La pile à combustible est l'organe qui convertit une énergie chimique en énergie électrique. La production de courant est régie par les lois de l'électrochimie, qui sont présentées succinctement dans cette section.

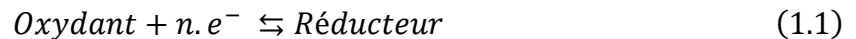
1.2. La pile à combustible.

1.2.1. L'électrochimie appliquée à la PEMFC.

L'électrochimie s'inscrit à la limite entre la Physique et la Chimie. Cette discipline cherche à décrire les transformations de la matière qui impliquent des transferts d'énergie électrique.

Une même espèce chimique peut avoir plusieurs formes selon son potentiel à capter ou à céder des électrons, c'est-à-dire selon son niveau d'oxydation. Une même espèce chimique peut être oxydante, elle peut capter des électrons, ou réductrice, elle peut céder des électrons. L'oxydation est alors une perte d'électrons de l'élément réducteur et la réduction est un gain d'électrons de l'élément oxydant. L'oxydant et le réducteur forment un couple électrochimique d'oxydoréduction.

La réaction électrochimique d'un élément qui met en jeu n électrons peut s'écrire selon l'Equation 1.1. C'est un équilibre thermodynamique, où les deux espèces chimiques coexistent. Leurs concentrations dépendent alors des conditions.



A l'équilibre, la vitesse de réaction dans le sens de l'oxydation est la même que celle dans le sens de la réduction. Le courant global à l'électrode est alors nul. Le potentiel électrochimique atteint à l'équilibre et les concentrations des espèces sont reliées par l'équation de Nernst (Equation 1.2).

$$E_{\acute{e}q.} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_{ox}}{\prod a_{red}} \right) \quad (1.2)$$

Où $E_{ox/red}^0$ est le potentiel standard du couple électrochimique à 25°C, R est la constante des gaz parfaits, T est la température, n est le nombre d'électrons. a_{ox} et a_{red} sont les activités des espèces oxydantes et réductrices. Ce potentiel s'exprime par rapport à une électrode de référence qui est, le plus couramment, l'électrode standard à hydrogène (ESH). Cette électrode implique le couple électrochimique H⁺/H₂. Par convention, son potentiel standard est de 0V.

Prenons le cas simple où une électrode est plongée dans une solution qui contient un couple électrochimique (**Figure 1.5**). A l'équilibre, le potentiel de l'électrode est égal au potentiel électrochimique dans la solution. Les concentrations des espèces sont fixes. Abaisser le potentiel de l'électrode en dessous du potentiel à l'équilibre favorise la réaction dans le sens de la réduction, alors qu'augmenter le potentiel de l'électrode au-dessus du potentiel d'équilibre favorise la réaction dans le sens de l'oxydation.

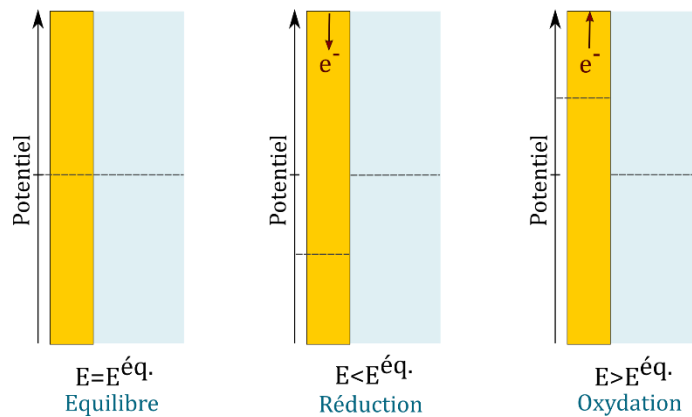
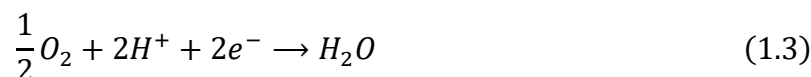


Figure 1.5 : Représentation schématique de l'effet de la variation du potentiel de l'électrode par rapport au potentiel d'équilibre du couple électrochimique en solution.

Hors équilibre, une réaction électrochimique implique une consommation de matière (de l'oxydant ou du réducteur), et la génération d'un courant (positif ou négatif). Une cellule électrochimique est composée de deux compartiments, l'un où se produit une réduction et l'autre une oxydation. Ces deux réactions complémentaires échangent les charges produites, électrons et ions impliqués dans les réactions. Par convention, l'électrode où se passe la réaction de réduction est la cathode, et celle où se passe la réaction d'oxydation est l'anode.

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons est schématisée dans la **Figure 1.6**. Elle est composée de deux électrodes qui sont alimentées en dioxygène et en dihydrogène. Le potentiel de ces deux électrodes dépend des couples électrochimiques présents à leurs

interfaces, de leurs concentrations et des conditions. Les deux couples électrochimiques dans une pile à combustible sont O_2/H_2O ($E^0 = 1,23 V/ESH$) et H^+/H_2 ($E^0 = 0 V/ESH$). Une demi-réaction est associée à chaque couple électrochimique. Ces deux demi-réactions électrochimiques forment une réaction globale. La tension mesurée entre les deux électrodes est la différence de leurs potentiels. Dans un système idéal à l'équilibre, la tension mesurée serait la différence des potentiels électrochimiques calculés à partir de l'équation de Nernst pour les deux demi-réactions (potentiels thermodynamiques).



Dans une pile à combustible, le courant est produit par réduction de l'oxygène et par oxydation de l'hydrogène. Le potentiel de la cathode (alimentée en oxygène) est abaissé en dessous de son potentiel d'équilibre. L'anode (alimentée en hydrogène) sert aussi d'électrode de référence. C'est une électrode réversible à hydrogène (RHE). Son potentiel varie en fonction des conditions de fonctionnement (pression, température). Il est couramment supposé que le potentiel de l'anode est fixe, car la cinétique de la réaction d'oxydation d' H_2 est très rapide et se passe sur une surface de platine importante. En fonctionnement, le courant produit est échangé entre l'électrode cathodique et l'électrode anodique, à travers un conducteur électronique, alors que les protons produits à l'anode sont transférés jusqu'à la cathode à travers la membrane.

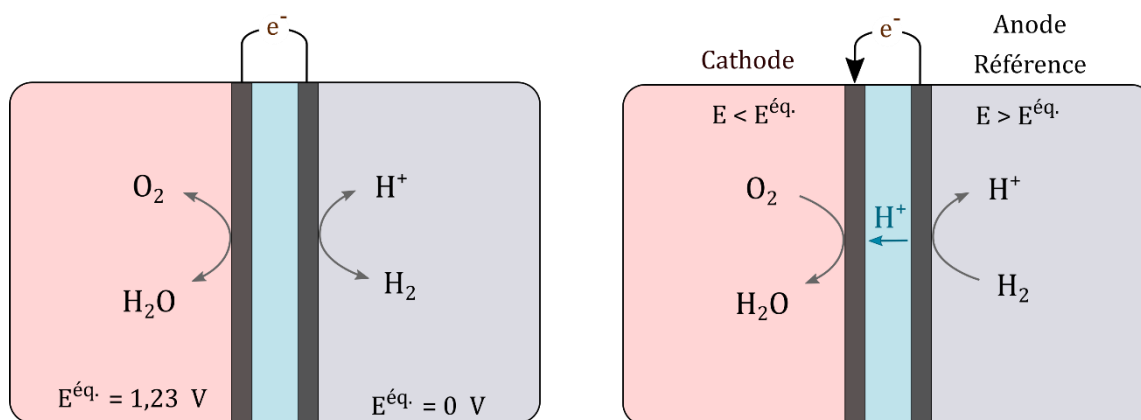


Figure 1.6 : Représentation d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons à l'équilibre et en fonctionnement.

1.2.2. Présentation d'une PEMFC.

La structure d'une cellule de PEMFC est présentée en **Figure 1.7**. Elle est composée de deux plaques mono-polaires, cathodique et anodique, qui distribuent les gaz réactifs jusqu'aux couches de diffusion des gaz. Les couches de diffusion permettent de distribuer de manière homogène les gaz à la surface des électrodes. Les électrodes, ou couches catalytiques, sont des matériaux composites poreux qui accueillent et catalysent les réactions électrochimiques de réduction de l'oxygène (ORR pour Oxygen Reduction Reaction) à la cathode, et d'oxydation de l'hydrogène (HOR pour Hydrogen Oxydation Reaction) à l'anode. Les protons produits lors de la réaction d'HOR à l'anode sont transportés jusqu'à l'électrode cathodique par la membrane, qui est un matériau isolant électronique et imperméable au gaz. Les électrons produits traversent la couche de diffusion et la plaque mono-polaire de l'anode pour rejoindre la cathode par un conducteur externe à la cellule. Le courant généré permet de récupérer une puissance électrique qui peut être utilisée pour diverses applications. Les réactions électrochimiques sont exothermiques. En fonctionnement, la cellule électrochimique produit de la chaleur. Pour limiter la dégradation de la membrane, qui est un polymère, la température de la pile est régulée afin de ne pas dépasser 80°C. Dans les études électrochimiques, et dans les applications de PEMFC, la cathode est alimentée par de l'air, composé à 21% d'O₂, en volume.

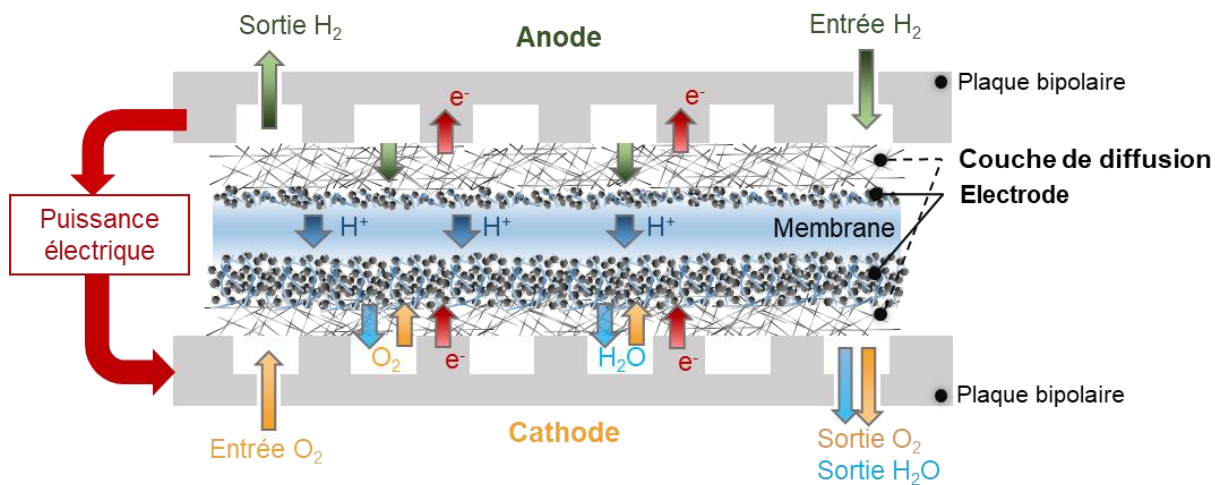


Figure 1.7 : Schéma d'une cellule de PEMFC en tranches et présentation de son fonctionnement. Figure reproduite et adaptée depuis la thèse de Marconot [12].

Pour des applications dans des systèmes de conversion énergétique, les cellules sont assemblées les unes contre les autres en série, comme représenté dans la **Figure 1.8**, en

utilisant des plaques bipolaires entre les cellules. Une face de la plaque bipolaire est utilisée comme cathode d'une cellule et l'autre comme anode de la cellule voisine. Les plaques bipolaires permettent de distribuer les gaz réactifs à la surface des couches de diffusion grâce à un circuit de canaux, de collecter le courant produit et de réguler la température de la pile grâce à une circulation interne de fluide réfrigérant. L'intensité produite par un assemblage de cellules dépend de la surface active de la cellule, c'est-à-dire de la surface de l'AME utilisée pour les réactions électrochimiques, mais aussi des performances électrochimiques. La tension aux bornes de l'assemblage de cellules, est la somme des tensions de chaque cellule. Ainsi, augmenter la surface active ou multiplier le nombre de cellules permet d'adapter la puissance, le courant ou la tension de la pile à combustible en fonction des besoins.

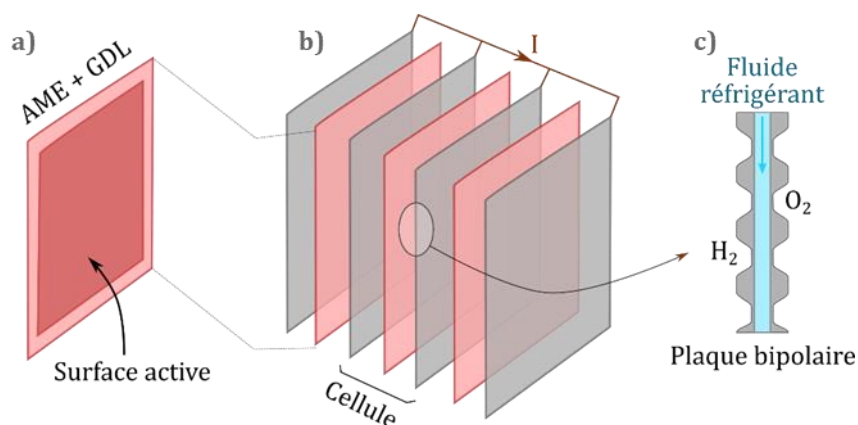


Figure 1.8 : a) Schéma de la surface active utilisée pour les réactions électrochimiques sur un AME. b) Schéma d'un assemblage de cellules électrochimiques en série. c) Schéma en coupe d'une plaque bipolaire, de ses canaux de distribution des gaz et de son circuit de régulation de température.

Les performances d'une pile à combustible dépendent fortement des conditions de fonctionnement. La température d'une pile à combustible est réglée à 80°C pour ne pas dégrader la membrane. Les gaz sont hydratés, car la présence d'eau dans l'électrode et dans la membrane est nécessaire à la conduction protonique entre les sites actifs des deux électrodes. De plus, pressuriser les gaz en entrée de la pile à combustible, permet d'améliorer nettement les performances, principalement grâce à l'augmentation de la pression partielle d'O₂. Des composants auxiliaires sont ajoutés dans un système de PEMFC afin d'hydrater et de pressuriser les gaz, mais aussi de réguler la température. La performance d'un système est donc plus faible que celle d'une pile. Ainsi, un système pile à combustible est un système complexe fait d'assemblages de cellules et de composants annexes, optimisé pour avoir le meilleur rendement de conversion électrochimique possible. L'électrode est d'ailleurs le composant qui joue un rôle critique sur les performances. Ce composant est présenté dans la sous-section suivante.

1.2.3. Description de l'électrode.

Ce travail de thèse étudie spécifiquement l'électrode, qui est aussi nommée couche catalytique. L'étude et le développement des électrodes est un sujet de recherche majeur dans le domaine des piles à combustible [10]. L'électrode a un rôle essentiel pour le fonctionnement de la pile à combustible, elle doit maximiser le nombre de sites actifs disponibles dans son volume pour les réactions électrochimiques. Pour cela elle doit développer une grande surface de catalyseur, permettre le transport des réactifs gazeux (H_2 et O_2) et le transport des charges (électrons et protons) dans son volume. Les produits des réactions électrochimiques sont de l'eau et de la chaleur, qui doivent être évacués de l'électrode pour ne pas affecter les performances.

Bien qu'il y ait de nombreux développements sur l'électrode [10], il existe une structure classique utilisée dans les PEMFC. Une image de cette structure d'électrode est présentée dans la **Figure 1.9**. Une base structurale compose la couche catalytique, c'est un amas de particules de carbone d'une taille approximative de 25 à 60 nanomètres. Ce support de carbone développe une surface importante sur laquelle des nanoparticules de platine sont dispersées (2-5 nm), ce qui crée une importante surface de sites actifs. Le platine est nécessaire pour catalyser la réaction à cette faible température de fonctionnement ($80^\circ C$). L'association du support carboné et du platine est en partie couverte par un film mince [13] de 2 à 20 nanomètres, formé par le conducteur protonique qui crée également des agglomérats plus grands, de plusieurs centaines de nanomètres [14,15]. Habituellement appelé "ionomère", le conducteur protonique joue un rôle crucial dans le fonctionnement de l'AME. Utilisé comme électrolyte solide, il conduit les protons à travers la couche catalytique depuis la membrane. Cependant, le ionomère affecte également les propriétés de transport du gaz dans l'électrode et l'accessibilité des sites actifs [10]. Si l'incorporation du ionomère dans l'électrode est nécessaire pour atteindre de bonnes performances électrochimiques, il y a encore peu d'études dans la littérature sur ses propriétés dans les électrodes et sur l'impact de l'incorporation du ionomère sur le fonctionnement de l'électrode.

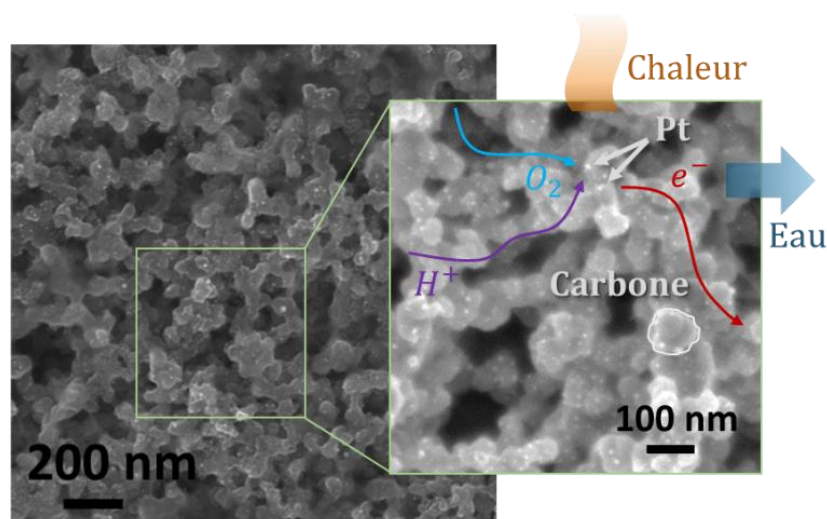


Figure 1.9 : Images d'une électrode par microscopie électronique à balayage. Représentation des flux de réactifs et de produits mis en jeu dans l'électrode cathodique. Une particule primaire de carbone est détournée pour la mettre en évidence. Les particules de platine sont les « points » blancs indiquées par des flèches. Les zones noires sont des porosités.

1.3. Structure et propriétés du ionomère.

1.3.1. Structure du ionomère.

Le transport des protons dans l'électrode est assuré par le même matériau qui compose la membrane, c'est un acide sulfonique per fluoré ou PFSA, pour PerFluo Sulfonic Acid. La formule générale des PFSA est présentée dans la **Figure 1.10-a**, ce sont des copolymères composés d'un squelette de polymère hydrophobe (poly tétra fluoro éthylène, ou PTFE) et de chaînes pendantes latérales qui se terminent par des groupes sulfoniques (SO_3^-) fortement hydrophiles. La présence dans un seul matériau de groupements hautement hydrophobes et hautement hydrophiles conduit à une séparation de phases à l'échelle nanométrique, schématisé par la **Figure 1.10-b**. Les groupes ioniques (SO_3^-), chargés négativement, se lient aux protons, attirent les molécules d'eau polaires, et forment un réseau conducteur de protons qui donne d'excellentes propriétés de transport ionique au PFSA. En effet, la littérature semble s'accorder pour dire que, dans une membrane, les squelettes hydrophobes des polymères s'agrègent entre eux pour former des rubans qui ont une épaisseur caractéristique d'environ 2-3 nanomètres [16], les chaînes pendantes et les groupes sulfoniques sont alors orientés vers l'extérieur des rubans, et forment ainsi des domaines hydrophiles entre les rubans de polymères qui se chargent en eau avec l'humidité relative [17,18]. La quantité d'eau prise par le ionomère est souvent exprimée en nombre moyen de molécules d'eau par site sulfonique ($\lambda_{\text{SO}_3^-}$)

1.3 - Structure et propriétés du ionomère.

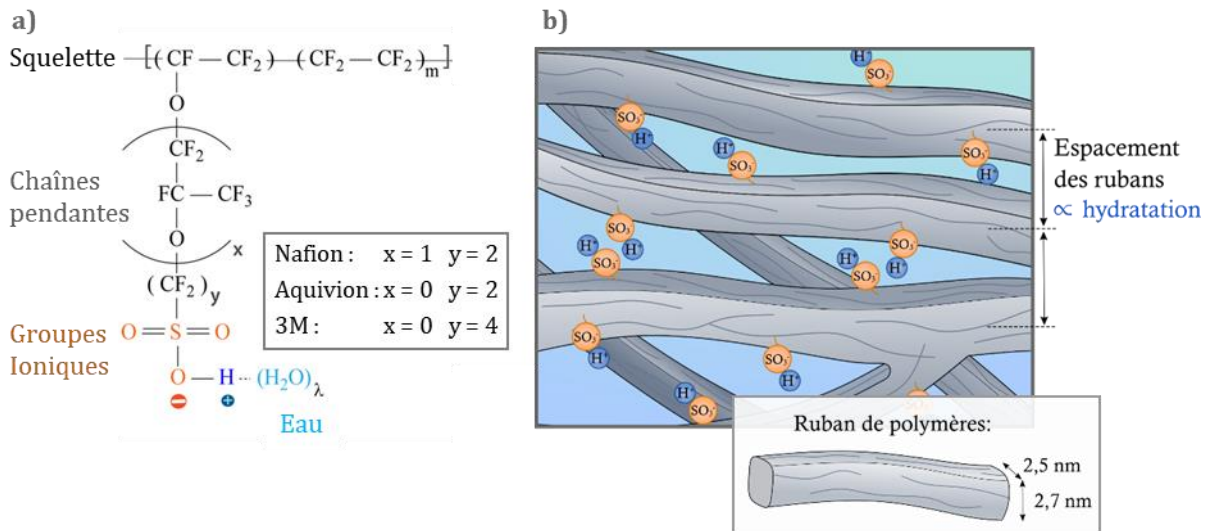


Figure 1.10 : a) Formule chimique générale des PFSA. λ est le nombre moyen de molécules d'eau par site sulfonique. Figure reprise et adaptée depuis la revue de Weber et Kusoglu [18]. b) Représentation schématique de la structure périodique du ionomère à l'échelle nanométrique. Présentation d'un ruban de polymère hydrophobe et de ses dimensions caractéristiques estimées dans une membrane Nafion N115.

Une caractéristique souvent utilisée pour définir les PFSA est la masse équivalente (ME), qui représente la masse de polymère sec nécessaire pour avoir une mole de groupe sulfonique en $\text{g/mol}_{\text{SO}_3^-}$. C'est la masse molaire du ionomère calculée à partir de la formule chimique (**Figure 1.10-a**) lorsque $n=1$. Ainsi, la masse équivalente dépend de la taille des chaînes pendantes et du nombre de répétitions des groupements de PTFE (m). Les masses équivalentes du Nafion et de l'Aquivion sont comparées dans la **Figure 1.11**. L'Aquivion a des chaînes pendantes plus courtes que le Nafion.

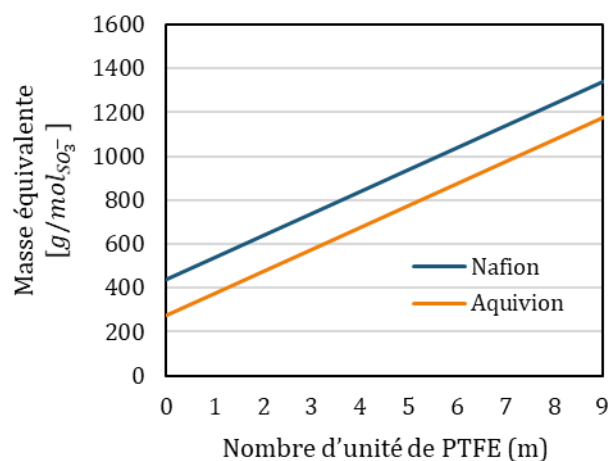


Figure 1.11 : Masse équivalente du Nafion et de l'Aquivion en fonction du nombre de groupements de PTFE dans le squelette entre les chaînes pendantes.

Dans la littérature, de nombreux travaux utilisent la diffusion aux petits angles pour étudier la structure du ionomère dans la membrane [16,17,19,20], et son évolution avec l'hydratation qui dépend du type de ionomère utilisé. Les auteurs s'accordent à dire que l'épaisseur moyenne caractéristique des rubans de polymères est de 27 Å pour une membrane Nafion 1100 ME. Kreuer et Portale [21] ont étudié l'effet de la masse équivalente sur la structure et la prise en eau. Dans un premier temps, les auteurs montrent que l'épaisseur moyenne caractéristique des rubans de polymère est plus faible pour un ionomère avec des chaînes pendantes courtes (24 Å pour une membrane Dow 858 ME), que pour un ionomère avec des chaînes longues (27 Å pour une membrane Nafion 1100 ME). La membrane Dow a la même structure chimique que l'Aquivion. Pour un même PFSA, la fraction volumique d'eau prise par le ionomère augmente lorsque la masse équivalente diminue, et le nombre de sites sulfoniques augmente. La fraction volumique d'eau prise par le ionomère dépend à la fois du type et de la masse équivalente du ionomère [22].

1.3.2. Propriétés des membranes.

La membrane assure le transport des protons entre l'anode et la cathode, ces protons se déplacent dans l'eau dans le réseau de domaines hydrophiles. De nombreux travaux ont mesuré la conduction protonique des membranes. Kusoglu *et al.* [22] ont notamment mesuré la conduction protonique du Nafion 1000 ME et du ionomère 3M 825 ME. Les auteurs montrent une augmentation de la conduction protonique de la membrane avec l'hydratation mesurée en moles d'eau par groupement sulfonique ($\lambda_{SO_3^-}$). La conductivité protonique du ionomère 825 ME (chaînes pendantes courtes) est plus importante que celle du ionomère 1000 ME (chaînes pendantes longues). L'augmentation de la conductivité protonique avec l'hydratation et avec la diminution de la longueur des chaînes pendantes est confirmée par Kreuer *et al.* [21] sur des membranes Dow 858 ME, Dow 1084 ME et Nafion 1100 ME. Leurs mesures sont présentées en **Figure 1.12-a**. Les auteurs ont aussi montré que la conduction protonique est améliorée par l'augmentation de la température (entre 40°C et 80°C).

Une autre propriété importante du ionomère est sa faible perméabilité au gaz qui permet de limiter le flux de gaz qui traverse entre les compartiments cathodique et anodique. La perméabilité des PFSA dépend des gaz et des conditions d'humidité et de température. Broka et Eknundge [23] montrent qu'à 80°C la perméabilité d'une membrane Nafion 1100 ME est 2 fois plus importante pour de l'hydrogène que pour du dioxygène. Leurs mesures sont présentées en **Figure 1.12-b**. Les auteurs mettent aussi en évidence que la perméabilité augmente avec la température et avec l'humidité relative. Giacinti Baschetti *et al.* [24]

1.3 - Structure et propriétés du ionomère.

confirment ces évolutions et montrent que le type de ionomère utilisé a peu d'effet sur la perméabilité aux différents gaz.

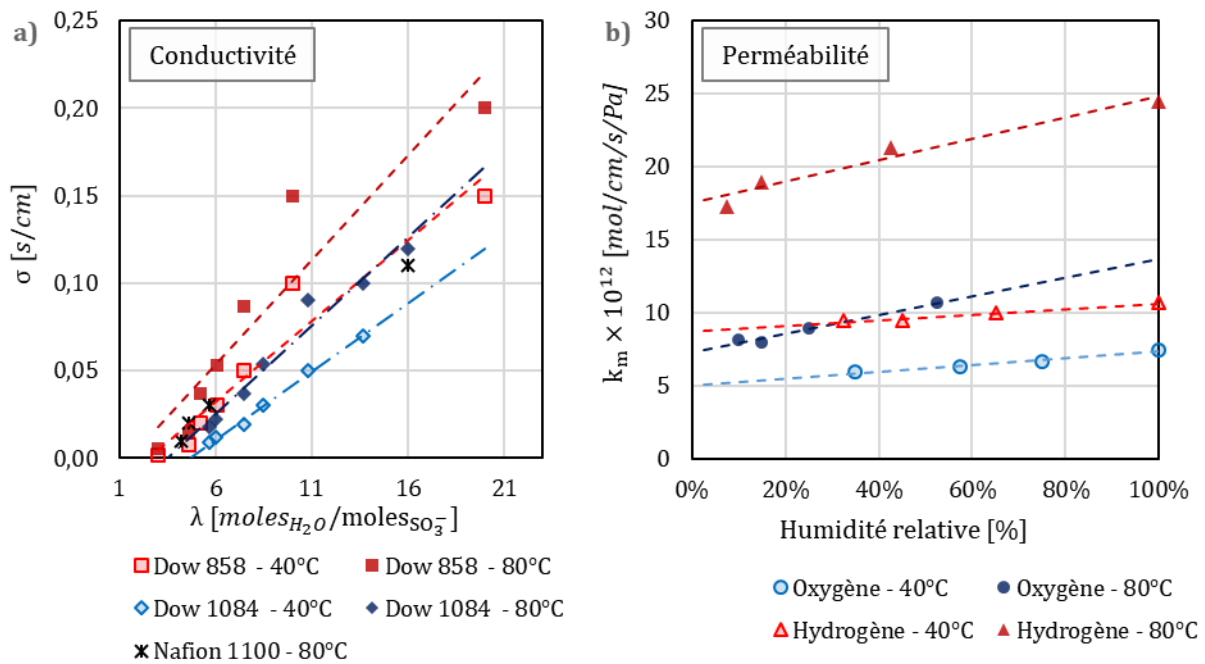


Figure 1.12 : a) Conductivité de deux membranes Dow (chaînes pendantes courtes) 858 ME et 1084 ME et de la membrane Nafion 1100 ME. Mesures faites par Kreuer *et al.* [11] b) Perméabilité (k_m) d'une membrane Nafion 1100 ME à l'oxygène et à l'hydrogène. Mesures faites par Baschetti *et al.* [14].

Pour résumer, la conduction protonique des membranes PFSA augmente avec la température et avec l'hydratation. La perméabilité au gaz, qui est d'ailleurs plus importante pour l'hydrogène que pour l'oxygène, augmente aussi avec la température et avec l'humidité relative. Ces propriétés sont intéressantes pour les membranes des PEMFC, mais aussi pour les électrodes. En effet, les PFSA sont introduits dans les électrodes afin de favoriser la conduction protonique à travers le volume de la couche catalytique.

1.4. Le ionomère dans l'électrode.

La structure et les propriétés des membranes sont bien connues, de nombreux travaux de la littérature caractérisent les différents types de ionomères dans les membranes. Cependant, il y a bien moins d'études sur le ionomère contenu dans l'électrode, alors que son rôle est critique pour le fonctionnement de la PEMFC. Ce manque d'informations provient de la complexité des caractérisations à mettre en place pour étudier spécifiquement le ionomère dans l'électrode.

1.4.1. Structure du ionomère.

La structure du ionomère a tout de même été révélée par différentes techniques. Tout d'abord, Lopez-Haro *et al.*[25] montrent que le ionomère est dispersé sous la forme d'un film fin à la surface du noir de carbone (**Figure 1.13-a**). La distribution du film fin observée sur les reconstructions 3D des images TEM est hétérogène, ne recouvre pas toute la surface du carbone et a une épaisseur moyenne d'environ 7,5 nm. Park *et al.*[14] se servent également de la microscopie électronique pour étudier la distribution du ionomère dans l'électrode. Ils mettent en évidence que le film de ionomère est dispersé de manière plus ou moins homogène sur le catalyseur selon le support carboné utilisé, et que ce film fin mesure environ 1 à 2 nm d'épaisseur (**Figure 1.13-b**). La structure du ionomère dans les électrodes a aussi été étudiée en fonction de l'humidité relative, notamment par AFM. Morawietz *et al.*[15]. Ils montrent que l'épaisseur du film fin de ionomère varie entre 4 à 20 nm à la surface du catalyseur. Le ionomère forme aussi des agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres. Le film fin de ionomère gonfle avec l'augmentation de l'humidité relative. L'épaisseur moyenne du film fin passe de 6 nm à 8 nm lorsque l'humidité relative augmente de 30 à 80%. L'épaisseur du film fin augmente aussi avec la température. Par diffusion de neutrons aux petits angles, Koizumi *et al.*[26] estiment que l'épaisseur du film de ionomère dans une électrode hydratée à saturation est de 5 nm. Ces deux études suggèrent que le film de ionomère se charge en eau comme le ferait une membrane, l'eau serait localisée à l'intérieur du film, dans des régions hydrophiles. Les résultats de ces études montrent donc que le film de ionomère épais de 1 à 20 nm gonfle avec l'humidité relative et avec la température, que sa distribution est hétérogène et qu'elle dépend de la structure du catalyseur.

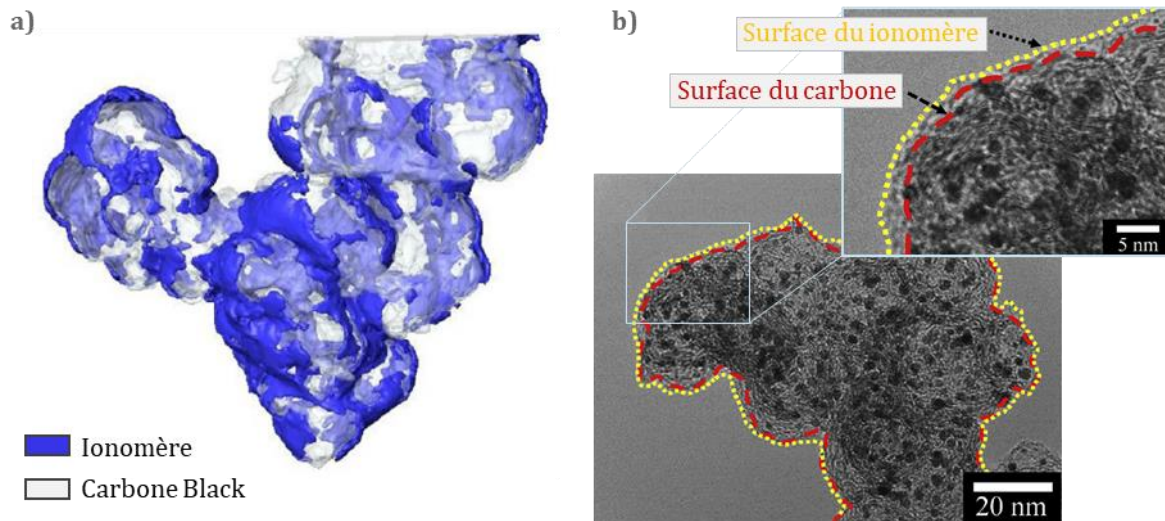


Figure 1.13 : a) Reconstruction 3D de la distribution du Nafion à la surface du noir de carbone à partir d'images par microscopie électronique. Figure reproduite et adaptée depuis la littérature [25] b) Image par microscopie électronique à transmission d'une électrode de Nafion et Pt/Carbone Black. Morphologies du ionomère (détourée en jaune) à la surface du carbone (détourée en rouge). Figure reproduite et adaptée depuis la littérature [14] Copyright © 2022 Elsevier B.V.

1.4.2. Propriétés des films fins.

Il y a de nombreuses études dans la littérature qui caractérisent les propriétés de films fins sur des substrats idéaux afin de se rapprocher de la structure et donc des propriétés du film fin de ionomère à la surface du catalyseur. Paul *et al.*[27] étudient la résistance au transport des protons de films fins de Nafion, épais de 4 à 300 nm, déposés sur un substrat de Silice (SiO_2). Ils montrent que la conductivité protonique augmente avec l'humidité relative, et augmente avec la température, comme le fait une membrane, mais qu'elle est plus faible que celle de la membrane. Pour une humidité relative donnée, plus le film de Nafion est fin, et plus la conductivité protonique est faible. Kudo *et al.*[28] mesurent la perméabilité au dioxygène de films fins de Nafion (20-100 nm) déposés sur une électrode de platine. La perméabilité des films augmente avec l'humidité relative et avec la température, comme pour une membrane. Plus le film de ionomère est fin et moins il est perméable au gaz. Ainsi, les films fins présentent des résistances au transport des protons plus élevées et une perméabilité plus faible que les membranes.

Ces différences de propriétés sont attribuées à une évolution de la structure du ionomère à proximité du substrat. Kusoglu *et al.*[22] montrent aussi que le film fin de ionomère déposé sur un substrat de silice adsorbe trois fois moins d'eau en volume que la membrane. Cette évolution, comme celles des propriétés de transport du ionomère, est attribuée à l'interaction du ionomère avec le substrat. L'interaction entre le substrat et le ionomère modifie

l'organisation de la séparation de phases du ionomère sur une épaisseur de 20 nm. Les propriétés mesurées sur un film fin allant jusqu'à 50 nm d'épaisseur sont alors fortement affectées, puis plus faiblement jusqu'à 100 nm. Pour des films fins plus épais que 100 nm, les propriétés sont proches de celles du ionomère massif dans une membrane. D'ailleurs, Wood *et al.* [29] montrent que la structure du ionomère à l'interface avec le substrat varie selon le matériau utilisé, platine, platine oxydé ou carbone. Une autre étude par GISANS (Grazing Incident Small Angle Neutron Scattering) a mis en évidence la présence d'une couche d'eau de 0,3 nm à l'interface entre le platine et le ionomère [30].

Les propriétés des films fins ne sont pas les mêmes que celles de la membrane, et dépendent fortement de l'interaction du ionomère avec le substrat. Ces évolutions de propriétés et de structure sont largement discutées dans les revues de Woo *et al.* [31] et de DeCaluwe *et al.* [32]. Il est tout de même difficile de savoir si les mesures sur films fins décrivent bien le film fin contenu dans les électrodes.

1.4.3. Fonctionnement de l'électrode.

L'ajout du ionomère dans l'électrode affecte directement son fonctionnement. Les propriétés électrochimiques de l'électrode sont largement étudiées dans la littérature, mais il est difficile d'étudier spécifiquement les propriétés du ionomère indépendamment des autres matériaux de l'électrode et des autres phénomènes électrochimiques.

La vitesse de réaction, aussi nommée cinétique électrochimique, dépend du catalyseur, du nombre de sites actifs disponibles pour la réaction électrochimique et des conditions. L'activité du catalyseur est directement reliée au courant produit par l'électrode en l'absence de limitations par le transport des réactifs, c'est-à-dire aux faibles densités de courant. La cinétique de l'HOR est très rapide devant celle de l'ORR [33], les réactions électrochimiques aux faibles densités de courant sont donc principalement limitées par la cinétique de la réaction d'ORR à la cathode. Le catalyseur de l'état de l'art utilisé en PEMFC pour l'ORR est le platine. Des travaux montrent qu'il y a un optimum dans la taille des particules de platine et l'activité massique du platine. Cet optimum est notamment atteint pour des tailles de particules de platine d'environ 3 nm [34]. En dessous de cette taille, l'activité surfacique diminue plus rapidement que la surface spécifique des particules augmente. D'autres travaux de recherche développent de nouveaux catalyseurs qui ont une activité massique importante. Ce sont notamment des alliages, comme le platine nickel ou le platine cobalt, qui permettent d'améliorer nettement la cinétique de l'ORR [33,35].

La réaction électrochimique implique de transférer des charges, protons et électrons, et de la matière, dioxygène à la cathode et dihydrogène à l'anode. Les flux de charges et de matière augmentent avec le courant, ce qui exacerbe les limitations par le transport des réactifs aux fortes densités de courant. Les électrons sont transportés à travers le support carboné. Sa contribution aux limitations de performances est souvent négligeable. Le transport des gaz se fait à travers les porosités de la couche catalytique. La résistance mesurée par la méthode de *courant-limite* montre que la diffusion de l'hydrogène [36] est plus rapide que celle du dioxygène [37]. La résistance au transport du dihydrogène ne semble pas pour autant être négligeable. La plupart des études dans la littérature s'intéressent aux phénomènes de transport du dioxygène. Les études montrent que la diffusion du dioxygène est améliorée par l'augmentation de la température. De plus, la structure du support carboné a un rôle majeur dans la diffusion du dioxygène [37], et affecte fortement la diffusion de celui-ci. En effet, le support de carbone utilisé détermine la porosité de l'électrode à travers laquelle le dioxygène diffuse pour atteindre les sites actifs qui sont présents à la surface des particules ou dans ses porosités [38].

La diffusion du dioxygène est aussi affectée par l'incorporation du ionomère dans l'électrode. Augmenter la quantité de ionomère favorise la conduction protonique [39], mais cela au détriment du transport du dioxygène. En effet, du fait de sa faible perméabilité au gaz, le ionomère limite la diffusion des gaz à travers l'électrode et peut bloquer l'accès des gaz aux sites actifs [40]. En fonctionnement, il y a des évolutions de la concentration en dioxygène dans l'électrode [41], à travers son épaisseur et à des échelles locales, nanométrique [42]. L'évolution des concentrations locales en dioxygène induit des hétérogénéités de fonctionnement entre les sites actifs. Les réactions électrochimiques sont donc freinées par l'évolution des concentrations en dioxygène, et, plus largement, des conditions locales qui dépendent aussi de l'humidité relative et de la température. La suite de cette étude se focalise sur l'étude du ionomère dans les couches catalytiques et de l'effet du vieillissement sur ses propriétés et sur sa structure.

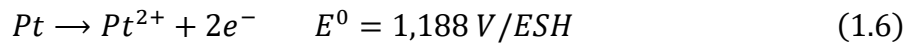
1.5. Les mécanismes de dégradations du cœur de pile.

Avec le fonctionnement, les matériaux du cœur de pile subissent des dégradations. Les phénomènes de dégradation qui affectent le support carboné, le catalyseur et la membrane, sont bien connus. Néanmoins, il y a encore trop peu d'études sur le ionomère dans l'électrode pour

connaître l'évolution de sa structure et de ses propriétés avec le fonctionnement. Les mécanismes de dégradation sont présentés dans cette section pour chaque matériau.

1.5.1. Catalyseur.

Dans une revue sur la durabilité et la dégradation des PEMFC, De Bruijn *et al.* [43] présentent les phénomènes qui conduisent à une perte de surface active. Le potentiel de l'électrode est toujours inférieur au potentiel standard d'oxydoréduction du couple Pt/Pt²⁺ ($E^0 = 1,188 \text{ V/ESH}$).



Dans des conditions standard, le platine ne devrait pas s'oxyder. Néanmoins, les particules de platine sont dans un milieu acide, puisqu'il est recouvert de ionomère qui est un super acide. Ainsi, à potentiel constant, le platine dans l'électrode de PEMFC s'oxyde pour des potentiels d'électrodes compris entre 850 et 950 mV. Cette gamme correspond aux valeurs de tension à l'abandon d'une pile à combustible. La vitesse d'oxydation augmente avec le potentiel jusqu'à 1,15 V, mais aussi avec la température [43]. La dissolution du platine est encore plus rapide lorsque l'électrode est cyclée en potentiel dans des gammes allant de 600 mV à 1,15 mV [44,45]. Le mécanisme de dégradation est notamment attribué à la formation et à la réduction des oxydes en surface du platine.

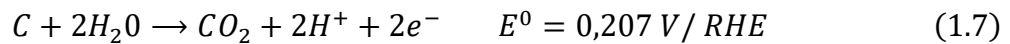
Les études de la littérature mettent en évidence un grossissement de la taille des particules de platine, et une diminution de leur quantité avec le vieillissement. Plusieurs mécanismes peuvent être distingués [44]. Une fois oxydé en Pt²⁺, le cation migre en direction de l'anode. Il peut se redéposer sur une particule de platine plus stable qui se trouve sur son chemin de migration, ce qui augmente la taille de la particule. Si le cation ne se redépose pas dans l'électrode, il sera alors réduit dans la membrane par le flux de dihydrogène qui provient de la perméation. Un autre mécanisme de dégradation est connu sous le nom d'Ostwald ripening. Une petite particule voisine d'une plus grosse sur le support carboné aura tendance à s'oxyder puis à se réduire à la surface de la plus grosse particule pour minimiser son énergie de surface.

Dans ce contexte, il est nécessaire d'améliorer la stabilité des particules de platine dans l'électrode. Holby *et al.* [46] montrent que la stabilité dépend de la taille des particules ; plus les particules sont petites et plus elles sont sensibles à la dégradation. Ainsi, des particules de 5 nm sont peu affectées par le vieillissement, alors que celle de 2 nm sont rapidement dégradées. Padgett *et al.* [38] mettent en évidence que les nanoparticules de platine sont plus

stables lorsqu'elles sont situées dans les méso-porosités du support carboné, ce qui souligne le rôle important du carbone dans le vieillissement.

1.5.2. Support carboné.

Le potentiel standard du couple électrochimique CO_2/C est bas en potentiel, 0,207 V/RHE à 25°C, le support de carbone à la cathode est donc continuellement oxydé lors du fonctionnement de la pile à combustible. Néanmoins, la cinétique de l'oxydation du carbone est lente et son oxydation n'apparaît qu'à partir de 0,8 V/RHE [47]. Le taux d'oxydation du noir de carbone n'est significatif qu'à partir des potentiels supérieurs à 1 V [48]. Le carbone est donc relativement stable dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC.



Les carbones utilisés en support de catalyseur comme le Vulcan ou le Ketjen Black ne sont pas des carbones graphitiques purs. Kangsaniemi *et al.* [47] présentent les différentes espèces chimiques du carbone Vulcan, et montrent qu'avec le vieillissement, il y a une augmentation des oxydes en surface du carbone. En comparaison d'un maintien en potentiel à 1,2 V, la dégradation du support carboné est bien plus importante lorsque l'électrode est cyclée en potentiel dans la région de fonctionnement (0,4 V à 0,95 V), comme le montrent Macauley *et al.* [49]. Dans cette gamme de potentiels, le platine catalyse la réaction d'oxydation du carbone. Les auteurs décrivent un mécanisme qui fait intervenir les oxydes de platine formés en surface (Pt(OH) et PtO) comme intermédiaires réactionnels.

Castanheira *et al.* [48] comparent l'effet du vieillissement sur différents supports carbonés, et mettent en évidence que le carbone graphitique est plus stable que les carbones qui ont des défauts, comme le Vulcan ou le Haute surface spécifique. L'oxydation du carbone vise donc préférentiellement les défauts des carbones plutôt que les structures graphitiques.

1.5.3. Membrane.

L'effet du vieillissement sur la membrane a été largement étudié. De nombreux travaux [19] mettent en évidence une dégradation chimique du ionomère. La littérature s'accorde à dire que le ionomère est attaqué par des espèces radicales (OOH^\bullet et OH^\bullet). Du fait de la perméation des gaz entre la cathode et l'anode, hydrogène et oxygène se retrouvent en présence dans la couche catalytique cathodique ou anodique, et produisent du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par voie chimique ou électrochimique. Le peroxyde d'hydrogène se décompose en radicaux lorsqu'il rencontre des cations métalliques (ex : Fe^{2+} , Pt^{2+}), et attaque le ionomère à proximité [50].

D'après la littérature, les radicaux peuvent dégrader les groupements carboxyliques en fin des chaînes de polymères et des chaînes pendantes [51,52]. Plusieurs mécanismes de dégradation sont discutés dans la littérature, comme le résumé Zaton *et al.* [53].

La mesure du taux de Fluor émis par une pile à combustible est largement utilisée pour caractériser la dégradation chimique du ionomère. Mittal *et al.* [54] montrent que des AME sous atmosphère opérante (O_2/H_2) émettent des espèces fluorées, ce qui confirme la dégradation chimique subie par le ionomère. Cette perte de matière s'accompagne d'une diminution importante de l'épaisseur de la membrane, comme le montrent Healy *et al.* [55]. Lors de leurs essais, Healy *et al.* retrouvent des espèces chimiques fluorées dans les effluents, qui sont des produits de la dégradation du ionomère. D'après la revue de Zaton *et al.* [53], la dégradation de la membrane dépend fortement de la perméation au gaz, puisque augmenter la température et l'humidité favorise la dégradation, or ce sont les conditions qui favorisent la perméation des gaz.

La membrane est aussi fortement sollicitée mécaniquement par les variations de conditions de fonctionnement, en particulier par les variations d'humidité relative. Huang *et al.* [56] étudient la dégradation de la membrane après des cyclages en humidité relative qui induisent d'importantes contraintes dans le matériau, et affectent ses propriétés mécaniques. Les auteurs mettent en évidence la formation de défauts, de craquelures. Les dégradations chimiques et mécaniques de la membrane sont fortement liées, car la dégradation chimique [19] est favorisée dans les zones où il y a des défauts.

L'assemblage membrane-électrode est soumis à de nombreux phénomènes de dégradation, qui sont maintenant bien connus dans la littérature. De nombreuses études mettent en avant l'effet des conditions, du maintien ou du cyclage en potentiel sur la dissolution du platine ou l'oxydation du carbone. Bien qu'il y ait encore de nombreuses discussions sur le mécanisme de dégradation chimique de la membrane, les études montrent que la formation de H_2O_2 est une étape nécessaire à la dégradation, et donc que la dégradation du ionomère est accélérée par la perméation au gaz.

La dégradation des électrodes et de la membrane a été largement étudiée dans la littérature. Ce travail de thèse a pour but d'étudier la dégradation du ionomère dans l'électrode, qui est encore peu connue. Les travaux déjà menés dans la littérature sont résumés dans le Chapitre 4 qui présente les résultats sur la structure et les propriétés du ionomère dans des électrodes dégradées.

Résumé – Chapitre 1

Dans le but de se passer des ressources fossiles, la France souhaite réduire les consommations énergétiques et développer la production d'électricité « propre », sans émission de GES. L'hydrogène serait alors utilisé comme système de stockage de l'énergie pour des applications spécifiques. Son application est notamment intéressante pour celles qui nécessitent d'emporter des quantités d'énergie importantes, comme par exemple les bus et les camions. Le composant qui permet de convertir l'hydrogène en énergie électrique est la pile à combustible. La technologie prometteuse pour le domaine des transports est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ou PEMFC.

De nombreuses études cherchent à améliorer les performances des PEMFC, encore trop faibles par rapport à la quantité de platine utilisée, mais aussi à prolonger la durée de vie de la pile. Ces deux points sont des freins au développement de cette technologie. Au cœur du fonctionnement de la pile à combustible, les électrodes accueillent les réactions électrochimiques qui génèrent le courant électrique. L'électrode cathodique, alimentée en air, est un composant critique puisqu'il pilote les performances du système et sa durée de vie. L'électrode couramment utilisée est un matériau composite structuré à l'échelle nanométrique ; il est composé de nanoparticules de catalyseur de platine dispersées sur un support de carbone, poreux. Cette structure est couverte par un conducteur protonique dispersé sous la forme d'un film fin qui affecte directement le fonctionnement de l'électrode. Le conducteur protonique ou ionomère est le même matériau que dans la membrane, mais, d'après des études de la littérature, les propriétés du ionomère dans l'électrode et du ionomère massif dans la membrane diffèrent et dépendent fortement de l'interaction avec le catalyseur et le support carboné.

Le ionomère joue un rôle crucial dans le fonctionnement de l'électrode. Son incorporation est nécessaire pour atteindre de bonnes performances électrochimiques. Pourtant, il est difficile de faire le lien entre les performances électrochimiques et le ionomère, car ses propriétés dans l'électrode sont difficilement accessibles. Bien que les mécanismes de dégradation du catalyseur, du support carboné et de la membrane, soient largement étudiés, il y a très peu d'études quant à l'effet du vieillissement sur le ionomère contenu dans les électrodes. Or la dégradation du ionomère dans l'électrode doit avoir un impact important sur les performances. Les chapitres suivants visent à caractériser la structure et les propriétés du ionomère, directement dans les électrodes, afin d'étudier l'effet de la dégradation du ionomère sur le ionomère dans l'électrode, et sur les performances électrochimiques.

2. Chapitre 2 : Etude structurelle de l'électrode et du ionomère par SANS.

Préambule :

Les mesures de diffusion aux petits angles (SAS pour Small Angle Scattering) sont des outils précieux pour l'analyse des composants structurés à l'échelle nanométrique. Elles sont réalisées à partir de sources de rayons-X ou de neutrons. Les rayons-X sont largement utilisés pour étudier des matériaux denses, comme les catalyseurs, du fait de leurs fortes interactions avec les atomes lourds. De nombreuses études caractérisent ainsi la structure des nanoparticules de catalyseurs dans les électrodes de PEMFC [57–60]. Néanmoins, du fait de la forte contribution des atomes lourds à la diffusion des rayons-X (SAX), il est difficile d'obtenir des informations sur la structure du ionomère ou du support carboné directement dans l'électrode. De plus, le faisceau de rayon-X incident dégrade le ionomère au cours de la mesure. Afin d'étudier spécifiquement le ionomère dans les couches catalytiques de PEMFC, nous avons réalisé des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). La diffusion de neutrons aux petits angles est la technique de choix pour étudier la structure de la matière molle à l'échelle nanométrique, puisque le faisceau ne dégrade pas l'échantillon, et permet d'étudier des tailles de structures caractéristiques, allant du nanomètre jusqu'à quelques centaines de nanomètres. De plus, les neutrons interagissant avec le noyau des atomes et non pas avec les nuages électroniques (à la différence des rayons-X), leur interaction ne dépend pas directement de la masse des atomes. Ainsi, la capacité du platine à diffuser les neutrons ne sera pas plus importante que celle du carbone. L'intensité de diffusion des neutrons sera principalement due au carbone et au ionomère, qui représentent environ 30% et 45% du volume de l'électrode sèche, alors que la contribution du platine (~5%) sera négligeable. A cela s'ajoute la diffusion significative de l'eau, qui augmente avec l'hydratation de la couche catalytique, ce qui permet d'évaluer la quantité d'eau dans les électrodes.

Ce chapitre décrit une méthode d'analyse des mesures SANS afin d'extraire de nombreuses informations sur la structure des électrodes, notamment sur la dispersion du ionomère dans les couches catalytiques, sur la distribution en taille des particules de carbone, sur leur rugosité de surface ou bien sur la localisation de l'eau dans l'électrode. Cette méthode d'analyse est appliquée à plusieurs électrodes qui seront ensuite étudiées par électrochimie dans le Chapitre 3, afin de relier les propriétés électrochimiques des électrodes à leurs structures.

Sommaire – Chapitre 2

2. Chapitre 2 : Etude structurale de l'électrode et du ionomère par SANS.	43
2.1. Caractériser la matière avec les neutrons.	48
2.1.1. Caractéristiques des neutrons.	48
2.1.2. Diffusion de neutrons aux petits angles.	49
2.1.3. Résolution spatiale.	52
2.1.4. Diffusion d'un mélange.	53
2.1.5. Facteur de forme et facteur de structure.	54
2.2. Application pratique de la diffusion aux petits angles.	57
2.2.1. Le facteur de forme des objets diffusants.	57
2.2.2. Diffusion cohérente et informations accessibles.	59
2.2.3. Propriétés de diffusion des matériaux et variation de contraste.	62
2.3. Etat de l'art sur l'étude du ionomère et des couches catalytiques par diffusion aux petits angles.	64
2.3.1. Etude des membranes par diffusion aux petits angles.	65
2.3.2. Etude des électrodes par diffusion aux petits angles.	67
2.4. Protocoles expérimentaux.	68
2.4.1. Fabrication des électrodes.	68
2.4.1.1. Effet du support carboné et du procédé de fabrication.	68
2.4.1.2. Distribution du ionomère sur catalyseur Pt/C.	72
2.4.2. Acquisition et réduction des données.	74
2.4.3. Procédé de mesure SANS.	75
2.5. Comparaison des profils dans la région du pic ionomère ($5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$).	78
2.5.1. Extraction du pic ionomère.	80
2.5.2. Etude du gonflement lamellaire du ionomère.	81
2.6. Caractérisation des particules primaires de carbone.	85
2.6.1. Description d'un profil de diffusion caractéristique d'une électrode.	85
2.6.2. Etude des particules de carbones ($4 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$).	87
2.6.3. Analyse de la structure cœur-coquille ($5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$).	95
2.6.4. Utiliser la variation de contraste pour confirmer la structure cœur-coquille.	99
2.7. Etude de la distribution du ionomère dans l'électrode.	101
2.7.1. Caractérisations des électrodes I/Vulcan et I/Platine.	101
2.7.2. Distribution en taille de particules.	102
2.7.3. Enveloppes de ionomère.	106
2.8. Variation du ratio I/C et structure des électrodes.	109
2.8.1. Contraste et carbone.	109
2.8.2. Distribution en taille des particules.	111
2.8.3. Enveloppes de ionomère.	112

Nomenclature – Chapitre 2

E_c : Energie cinétique [J]

h : Constante de Planck = $6,34.10^{-34}$ [$m^2.kg.s^{-1}$]

m : Masse [kg]

λ : Longueur d'onde [m]

θ : Angle de diffusion [rad]

q : Vecteur de diffusion [Å^{-1}]

$d\Omega$: Angle solide [sr]

Σ : Section efficace de diffusion macroscopique [cm^{-1}]

$\frac{d\Sigma}{d\Omega}$: Section efficace de diffusion différentielle [cm^{-1}]

I : Intensité de diffusion = Section efficace de diffusion différentielle macroscopique [cm^{-1}]

σ : Section efficace de diffusion microscopique [barn = 10^{-24} cm^2]

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$: Section efficace de diffusion différentielle microscopique [barn = 10^{-24} cm^2]

b : Longueur de diffusion [fm]

V : Volume [m^3]

v : Volume molaire [m^3/mol]

ρ : Densité de longueur de diffusion [Å^{-2}]

F : Facteur d'échelle [Å^3]

V_{objet} : Volume d'un objet diffusant élémentaire [Å^3]

V_p : Volume d'une particule [Å^3]

$P(q)$: Facteur de forme

$S(q)$: Facteur de structure

Q_v : Invariant

φ : Fraction volumique

D_f : Dimension fractale

$\lambda_{SO_3^-}$: Molécules d'eau par groupement SO_3^-

D_a : Epaisseur moyenne des lamelles [Å]

d_0 : Espacement moyen des lamelles [Å]

A : Intensité maximale du pic ionomère [cm^{-1}]

Q_0 : Position correspondant à l'intensité maximale du pic ionomère [Å^{-1}]

σ_h : Largeur à mi-hauteur du pic ionomère [Å^{-1}]

B : Pré-facteur de la pente d'intensité

n : Coefficient logarithmique de la pente d'intensité

ϕ_0 : Flux [neutrons/s]

N : Nombre de neutrons mesurés

2.1. Caractériser la matière avec les neutrons.

Cette section présente les propriétés des neutrons qui rendent ces particules particulièrement intéressantes pour l'étude de la matière. Parmi les nombreux grands instruments qui utilisent une source de neutrons, la diffusion de neutrons aux petits angles permet d'étudier la structure de la matière à des échelles nanométriques. Le principe de cette technique est décrit dans cette section.

2.1.1. Caractéristiques des neutrons.

Un neutron est une particule élémentaire de matière non chargée. Sa masse de $1,675.10^{-27}$ kg est proche de celle d'un atome d'hydrogène ($1,674.10^{-27}$ kg). La découverte de cette particule fut attribuée à James Chadwick qui démontre son existence en 1932 [61]. Les neutrons suivent les lois de la physique quantique. Ils présentent à la fois des propriétés corpusculaires et ondulatoires. Ainsi, les neutrons qui interagissent avec la matière sont absorbés ou diffusés et peuvent alors interférer entre eux. D'après la définition de l'énergie cinétique (non-relativiste) et la loi de De Broglie, l'énergie des neutrons est reliée à la longueur d'onde par la relation suivante (Equation 2.1) :

$$E_c = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (2.1)$$

Où m est la masse (kg), h la constante de Planck ($6,34.10^{-34}$ m².kg/s) et λ la longueur d'onde (m). Grâce à ses propriétés intrinsèques uniques, le neutron est une particule particulièrement intéressante pour l'étude de diverses caractéristiques de la matière. Ce sont les neutrons thermiques qui sont principalement utilisés pour cela. Ils ont une énergie qui varie autour de 25 meV, et une longueur d'onde associée d'environ 1,8 Å, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Ils permettent donc de sonder la structure de la matière jusqu'à l'échelle atomique. Ce sont des particules non chargées et de faible énergie ; elles peuvent ainsi pénétrer profondément dans des matériaux denses sans détériorer les échantillons. Au sein de la matière les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques des différents éléments rencontrés : leurs interactions ne sont donc pas reliées directement à la masse des atomes sondés mais à la structure du noyau atomique. Les neutrons interagissent donc de manière radicalement différente entre plusieurs éléments d'un même isotope. Un exemple typique est celui de l'eau et de l'eau lourde, qui est discuté plus tard, dans la section 2.2.3 de ce chapitre. D'autre part, le niveau d'énergie des neutrons est proche de celui des excitations classiques dans la matière condensée. Il est donc possible de mesurer des changements d'énergie

relativement importants une fois les neutrons diffusés, permettant ainsi d'étudier les forces interatomiques.

2.1.2. Diffusion de neutrons aux petits angles.

La diffusion de neutrons est la mesure du taux de neutrons diffusés après interaction avec l'échantillon, en fonction de trois paramètres : la variation d'énergie, la variation du moment dipolaire (spin) ou la déviation de direction. C'est la variation de direction des neutrons qui permet d'étudier la structure du matériau sondé, son organisation atomique pour les plus grands angles de déviation, ou sa structure à l'échelle de quelques centaines de nanomètres aux plus petits angles. Dans cette gamme d'angles, la diffusion est élastique, c'est-à-dire sans variation d'énergie.

Un faisceau de neutrons ayant des énergies proches peut être décrit par un vecteur d'onde unique (\vec{k}_i) (**Figure 2.1-a**). Après interaction avec l'échantillon, les neutrons sont diffusés, et le vecteur d'onde (\vec{k}_s) décrit la trajectoire des neutrons déviés de leur trajectoire initiale. Cette déviation est traduite par le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$. Sa norme est alors reliée à l'angle de diffusion (θ), et à la longueur d'onde (λ), par l'Equation 2.2. Pour les petits angles de déviation mesurés en SANS, la norme du vecteur de diffusion peut être simplifiée (Equation 2.3). Par la suite, la norme du vecteur de diffusion sera simplement nommée q ou angle de diffusion.

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2.2)$$

$$q \cong \frac{2\pi\theta}{\lambda} \quad (2.3)$$

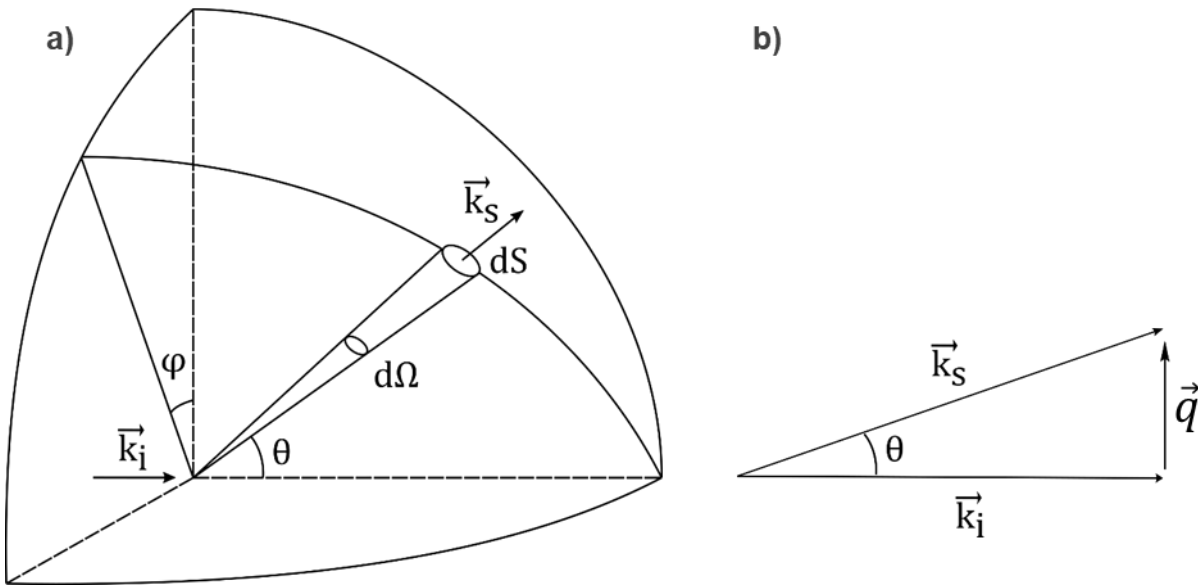


Figure 2.1 : **a)** Représentation vectorielle des neutrons incidents (\vec{k}_i) et diffusés (\vec{k}_s) dans un angle solide ($d\Omega$) dans un espace à 3 dimensions. **b)** Définition du vecteur de transfert (\vec{q}) et de l'angle de diffusion (θ) des neutrons par rapport à l'axe de déplacement des neutrons incidents.

Lorsque les objets diffusants sont aléatoirement orientés, les neutrons sont diffusés de manière symétrique par rapport à l'axe du faisceau incident, comme le schématise la **Figure 2.1-b**, c'est-à-dire indépendamment de l'angle azimutal φ . Expérimentalement, ces neutrons diffusés sont collectés sur un détecteur, qui mesure l'intensité des neutrons dans une gamme d'angle de diffusion qui dépend de sa taille et de sa distance à l'échantillon. L'intensité des neutrons diffusés pour chaque valeur de q est obtenue en intégrant l'intensité pour chaque valeur de q (soit pour chaque valeur d'angle θ) selon l'angle azimutal φ . On obtient ainsi la section efficace différentielle de diffusion, $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$, où Σ est la section efficace de diffusion de l'échantillon, et $d\Omega$ l'angle solide correspondant à la surface de chaque pixel du détecteur selon sa position.

Pour mieux comprendre cette notion de section différentielle de diffusion, un cas simple est pris pour exemple. Considérons un atome illuminé par un flux de neutrons ϕ_0 (en neutrons/s). L'intensité totale diffusée (en nombre de neutrons) sur un détecteur sphérique englobant l'atome serait alors :

$$I_{\text{dét.}} = \phi_0 \cdot t \cdot \sigma \quad (2.4)$$

Où t est le temps de comptage, et σ la section efficace microscopique de l'atome (barn = 10^{-24} cm²) qui est sa surface apparente lors de la diffusion. La section efficace microscopique (σ) dépend directement de la longueur apparente de l'atome (b en barn = 10^{-24} fm) :

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (2.5)$$

En prenant le cas présenté par Cousin [62], où n atomes espacés d'une distance r diffusent n ondes sphériques interférant les unes avec les autres, l'intensité finale mesurée sur un détecteur s'exprime selon l'Equation 2.6, en fonction de la norme du vecteur de diffusion, soit pour chaque angle de diffusion.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \sum_i^n \sum_j^n b_i b_j \cdot \exp(i \cdot \vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \quad (2.6)$$

La **Figure 2.2** représente le cas simplifié où deux atomes espacés d'une distance r diffusent.

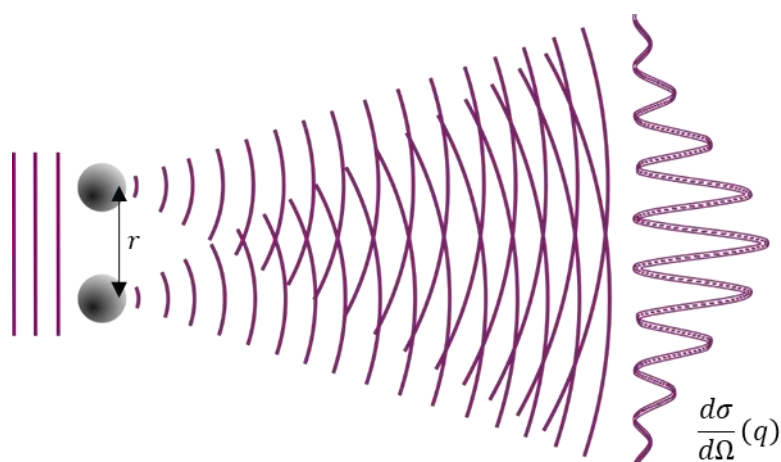


Figure 2.2 : Schéma de la diffusion de deux atomes espacés d'une distance r menant à une intensité de diffusion finale en fonction du moment du vecteur de diffusion (q).

Pour chaque valeur de q la section efficace différentielle microscopique ($\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ en cm^2) dépend de la distance $r_i - r_j$ séparant deux atomes de longueurs de diffusion b_i et b_j . Expérimentalement, c'est la section différentielle macroscopique (en cm^{-1}) qui est mesurée, c'est-à-dire par unité de volume d'échantillon illuminé (V). Par simplicité, elle sera nommée intensité de diffusion et notée $I(q)$ par la suite.

$$I(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \quad (2.7)$$

Pour écrire l'équation 2.6., il a fallu faire l'hypothèse que tous les atomes d'un même élément ont une même longueur de diffusion (b). En réalité, l'interaction entre l'atome et le neutron dépend fortement des différents isotopes en présence, ou du spin des atomes. La longueur de diffusion de plusieurs atomes identiques dans un échantillon fluctue, sans être liée à la position de chacun. Cela engendre une contribution supplémentaire à l'intensité de diffusion indépendante de la structure de l'échantillon. L'intensité de diffusion se réécrit par

l'Equation 2.8, qui prend en compte la diffusion cohérente, dépendante de la position des atomes, et la diffusion incohérente ($b_{incoh.}^2$), indépendante de la position des atomes les uns par rapport aux autres.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = b_{incoh.}^2 + b_{coh.}^2 \sum_i^n \sum_j^n \exp\left(i \cdot \vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\right) \quad (2.8)$$

La diffusion incohérente est indépendante de la structure de l'échantillon et du vecteur de diffusion (q), c'est une constante uniquement reliée à la longueur de diffusion incohérente des éléments en présence. La diffusion cohérente dépend à la fois de la longueur de diffusion cohérente des éléments, et de la structure des échantillons ; elle varie avec q .

2.1.3. Résolution spatiale.

D'après l'expression de l'intensité de diffusion (Equation 2.8), la diffusion cohérente de deux atomes en fonction du vecteur d'onde (q) dépend directement de la distance qui les sépare. Cousin [62] a ainsi présenté les deux conditions suivantes :

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| < q^{-1} \Rightarrow \exp\left(i \cdot \vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\right) \approx 1 \quad (2.9)$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| > q^{-1} \Rightarrow \exp\left(i \cdot \vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\right) \approx 0 \quad (2.10)$$

De celles-ci découlent des propriétés importantes de la diffusion de neutrons aux petits angles. Tout d'abord, lorsque q^{-1} est supérieur à la distance qui sépare deux atomes (aux petits q), le déphasage entre les ondes de diffusion est nul ($\exp\left(i \cdot \vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\right) \approx 1$). Les interférences des ondes de diffusion sont donc constructive, et leurs amplitudes s'ajoutent. Dans cette condition, la diffusion d'un atome ne peut être dissociée de celle de son voisin. Au contraire, lorsque la distance qui sépare deux atomes est inférieure à q^{-1} , les interférences entre les ondes de diffusions dépendent du déphasage entre celles-ci, et donc de la distance entre les atomes. Ainsi, l'intensité de diffusion sonde des variations de densité de longueur de diffusion dans des domaines de tailles en q^{-1} . Selon la norme du vecteur de diffusion (q), l'intensité de diffusion sonde la structure de l'échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de q^{-1} .

Jusqu'ici, les objets diffusants qui ont été utilisés pour présenter la diffusion de neutrons étaient des atomes. En réalité, les faisceaux de neutrons sont couramment utilisés pour étudier de plus gros objets, comme des molécules ou des particules. L'intensité de diffusion cohérente totale d'une molécule composée d'atomes individuels est la somme des intensités de diffusion

cohérentes de chaque atome lorsque la taille de la molécule est supérieure à q^{-1} . Selon la gamme de q il sera possible de sonder différents objets, comme le schématise la **Figure 2.3**.

Un objet diffusant constitué de plusieurs atomes n'a plus une seule longueur de diffusion associée mais plusieurs. La probabilité que cet objet diffuse des neutrons est alors reliée à la densité de longueur de diffusion (ρ en \AA^{-2}), usuellement nommée SLD pour Scattering Length Density. C'est une longueur de diffusion par unité de volume qui se calcule selon les longueurs de diffusion de chacun de ses constituants (Equation 2.11).

$$\rho = \frac{1}{v} \sum_i^n b_i \quad (2.11)$$

Où $v = m \cdot N_{av} / d$ est le volume molaire, m la masse, d la densité et N_{av} le nombre d'Avogadro.

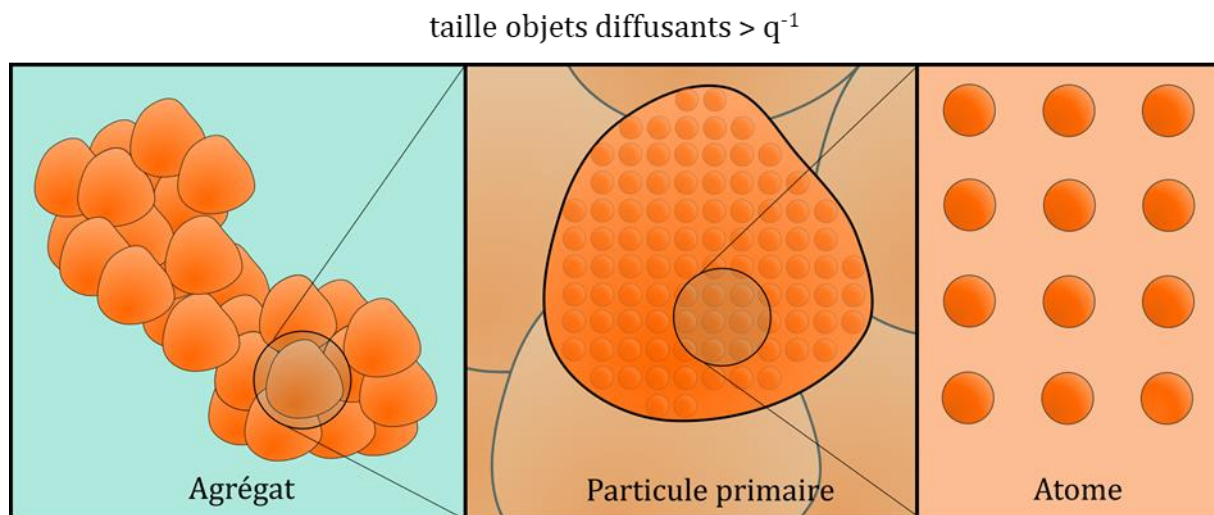


Figure 2.3 : Schéma d'un objet sondé à différentes échelles de taille selon la gamme de q . Un agrégat dans un milieu continu est constitué de particules primaires, puis de molécules, et enfin d'atomes.

2.1.4. Diffusion d'un mélange.

La diffusion exprimée dans l'Equation 2.8 peut se réécrire pour un mélange de $\alpha = 1, 2, \dots, m$ objets diffusants élémentaires, ayant chacun une longueur de diffusion b_α . La particule diffusante formée de n éléments a une longueur de diffusion qui est la moyenne pour chaque position des longueurs de diffusion des objets élémentaires la constituant. Cette notion est exprimée par la notation crochet ($\langle \rangle$) dans l'Equation 2.12.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \sum_\alpha^m n_\alpha b_{inc.}^\alpha + \sum_{\alpha,\beta}^m \langle b_{coh.}^\alpha \rangle \langle b_{coh.}^\beta \rangle \sum_{i,j}^{n_\alpha n_\beta} \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\beta)} \rangle \quad (2.12)$$

2.1 - Caractériser la matière avec les neutrons.

La contribution de la diffusion cohérente se réexprime souvent par l'Equation 2.13 afin de révéler la contribution du facteur de structure partielle des différents éléments diffusants.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)_{coh.} = \sum_{\alpha,\beta}^m \langle b_{coh.}^{\alpha} \rangle \langle b_{coh.}^{\beta} \rangle S_{\alpha,\beta}(\vec{q}) \quad (2.13)$$

Dans le cas d'un système isotrope et incompressible à deux phases, constitué d'un environnement continu (phase 1) englobant des objets identiques diffusants (phase 2), la diffusion cohérente du système est alors exprimée simplement selon l'Equation 2.14.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)_{coh.} = (\rho_2 - \rho_1)^2 V_{objet}^2 S_{22} \quad (2.14)$$

Le facteur de structure partielle S_{22} , associé à la phase 2, dépend de la structure de la particule diffusante constituée par des objets diffusants ayant un volume élémentaire V_{objet} . Le terme $(\rho_2 - \rho_1)^2$ est le facteur de contraste. Il est possible de faire varier l'intensité de diffusion cohérente en modifiant la densité de longueur de diffusion de l'environnement continu.

2.1.5. Facteur de forme et facteur de structure.

En considérant toujours la diffusion d'un système à deux phases de N particules identiques, constitués chacun de n éléments diffusants dans un environnement continu, l'intensité de diffusion cohérente peut être découpée en deux composantes (Equation 2.15), l'une associée aux interférences dans l'objet diffusant, et l'autre entre les objets diffusants comme le représente la **Figure 2.4**. Ces deux composantes sont respectivement nommées facteurs de forme ($P(q)$) et facteur de structure ($S(q)$).

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{coh.} = \frac{1}{V} (\Delta\rho)^2 \cdot V_{objet}^2 \left(N \sum_{i,j}^n \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_j^{\alpha})} \rangle + N^2 \sum_{i,j,\alpha \neq \beta}^n \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_j^{\beta})} \rangle \right) \quad (2.15)$$

Où les facteurs de forme et de structure normalisés sont :

$$P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{i\alpha}^n \sum_{j\alpha}^n \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_j^{\alpha})} \rangle \quad (2.16)$$

$$S(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{i\alpha}^n \sum_{j\beta}^n \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_j^{\beta})} \rangle \quad (2.17)$$

L'Equation 2.15 peut alors se réécrire :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{coh.} = \frac{N}{V} (\Delta\rho)^2 \cdot V_p^2 \cdot (P(q) + N \cdot S(q)) \quad (2.18)$$

Où $V_p = n \cdot V_{objet}$ est le volume de la particule et V est le volume illuminé.

Dans le cas d'objets rigides centrosymétriques l'intensité de diffusion peut s'écrire selon l'Equation 2.19, comme décrit par Cousin F. [62].

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{coh.} = \frac{N}{V} \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V_p^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (2.19)$$

Où les facteurs de forme et de structure normalisés sont :

$$P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{i\alpha}^n \sum_{j\alpha}^n \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \quad (2.20)$$

$$S(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{i\alpha}^n \sum_{j\beta}^n \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{i\alpha j\beta}} \rangle \quad (2.21)$$

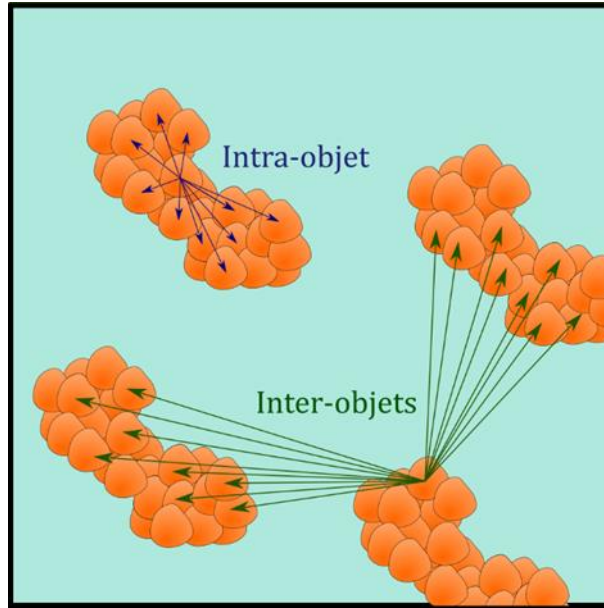


Figure 2.4 : Illustration des interférences des neutrons diffusés au sein d'un objet diffusant (facteur de forme) et entre les objets diffusés (facteur de structure).

Expérimentalement, on mesure une section différentielle macroscopique (par unité de volume), que l'on nomme « intensité de diffusion », par simplicité. Dans le cas d'un système à deux phases, cette intensité peut s'exprimer par l'Equation 2.22.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = I(q) = \frac{N}{V} \cdot V_p^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) + incohérent \quad (2.22)$$

Où N sera nommé facteur d'échelle.

2.1 - Caractériser la matière avec les neutrons.

Dans notre cas, selon la gamme d'angles, il est possible de sonder les agrégats de carbone, les particules primaires de carbone, ou le ionomère comme le montre la **Figure 2.5** qui schématise un profil de diffusion aux petits angles d'une électrode.

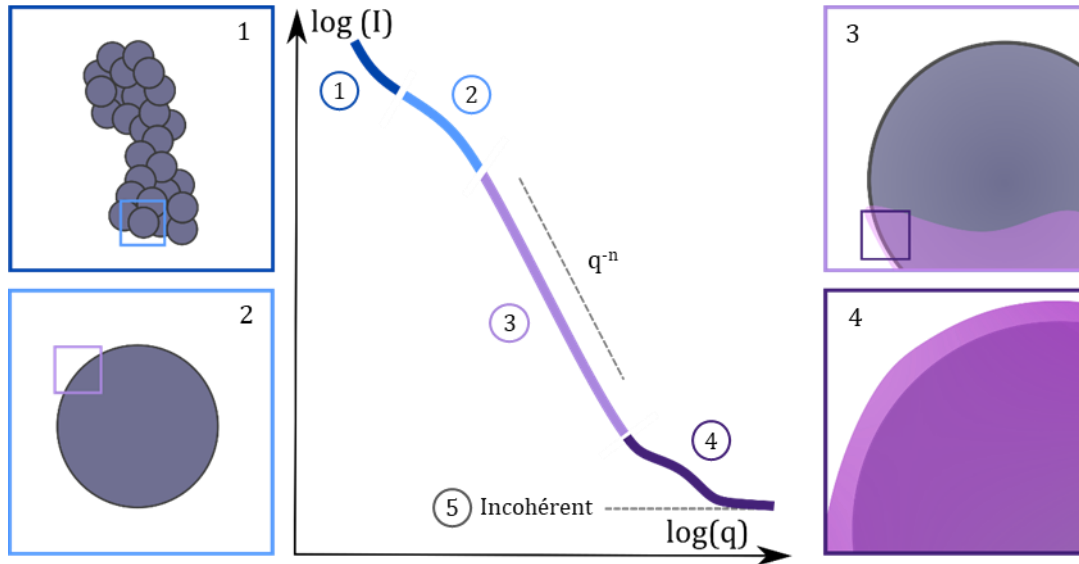


Figure 2.5 : Illustration d'un profil de diffusion et contribution des éléments sondés en fonction de l'angle de diffusion. Dans une électrode, l'intensité de diffusion sonde les agrégats de carbone (zone 1), les particules primaires individuelles (zone 2), et leurs interfaces avec le milieu (zone 3). Aux plus grands q , l'intensité de diffusion provient des interférences entre deux constituants, le ionomère et le carbone (zone 4). Le plateau finalement atteint en zone 5, correspond à la diffusion incohérente de tous les constituants.

La diffusion de neutrons aux petits angles permet de sonder la structure d'un échantillon à différentes échelles de taille. En effet, en fonction de la norme du vecteur de diffusion (q), les profils de diffusion sondent soit la forme des objets individuellement (facteur de forme), soit leurs positions les uns par rapport aux autres (facteur de structure). La condition est la suivante :

- $q^{-1} < \text{taille de l'objet diffusant} \Rightarrow \text{facteur de forme}$
- $q^{-1} > \text{taille de l'objet diffusant} \Rightarrow \text{facteur de structure}$

La structure des électrodes sera étudiée à l'échelle des agrégats, des particules primaires puis aux échelles de quelques nanomètres, en se servant des principes développés dans la sous-section suivante.

2.2. Application pratique de la diffusion aux petits angles.

La structure de l'électrode est majoritairement composée de particules de carbone sphériques formant des agrégats ou des agglomérats, et du ionomère qui est dispersé, soit sous la forme de films minces à la surface du carbone, soit sous la forme d'agrégats. Du fait de la faible fraction volumique occupée par le platine, et de sa densité de longueur de diffusion proche du carbone ($6.35 \cdot 10^{-6}$ contre $6.7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), la contribution du platine à l'intensité de diffusion totale est négligeable et confondue avec celle du carbone. Les profils de diffusion sont analysés en utilisant plusieurs facteurs de forme afin de se rapprocher de la structure réelle de l'électrode, selon les tailles caractéristiques des objets sondés.

2.2.1. Le facteur de forme des objets diffusants.

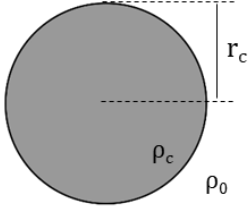
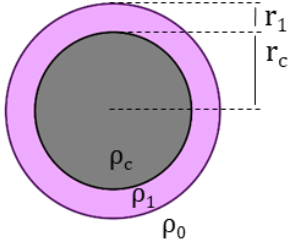
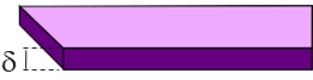
Lorsque les objets diffusants n'ont pas d'orientation préférentielle, leur facteur de forme est calculé par la formule de Debye (Equation 2.23) qui dérive de l'Equation 2.16 :

$$P(q) = \frac{1}{n^2} \iint \frac{\sin(\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \cdot dr_i \cdot dr_j \quad (2.23)$$

Où n est le nombre d'objets élémentaires diffusants. Il est possible de calculer l'intensité de diffusion de nombreuses particules ayant des formes géométriques simples [62]. Les facteurs de forme utilisés par la suite sont présentés dans le **Tableau 2.1**. Ils peuvent être retrouvés dans le livre de Hammouda [63], ou dans la documentation du logiciel SAS View [64] utilisé dans ce travail pour l'analyse des mesures de diffusion aux petits angles. Il est courant de prendre en compte le volume des particules (V_p) et le facteur de contraste ($\Delta\rho$) dans l'expression du facteur de forme.

2.2 - Application pratique de la diffusion aux petits angles.

Tableau 2.1 : Intensité de diffusion cohérente d'objets idéaux utilisés dans l'analyse des résultats expérimentaux. Schémas des particules et modèles de diffusions associés. Le modèle cœur-coquille peut prendre en compte n enveloppes, seule une est représentée sur le schéma associé.

Modèles	$V_p^2 \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(Q)$
<p>Sphère</p> 	$\left[3V_c(\rho_c - \rho_0) \frac{\sin(q \cdot r_c) - q \cdot r_c \cos(q \cdot r_c)}{(q \cdot r_c)^3} \right]^2$
<p>Cœur-coquille</p> 	$\frac{3}{V_{s1}} \cdot \left[3V_c(\rho_c - \rho_1) \frac{\sin(q \cdot r_c) - q \cdot r_c \cos(q \cdot r_c)}{(q \cdot r_c)^3} + \sum_{s=1}^{\infty} 3V_s(\rho_s - \rho_{s+1}) \frac{\sin(q \cdot r_s) - q \cdot r_s \cos(q \cdot r_s)}{(q \cdot r_s)^3} \right]^2$
<p>Lamelle</p> 	$\frac{4\Delta\rho^2}{q^2} \sin^2\left(\frac{q\delta}{2}\right)$

Le facteur de forme d'objets ayant une géométrie simple et un rayon défini est donc calculable assez facilement. Il donne dans le cas d'une sphère de rayon $r = 100 \text{ \AA}$ un profil de diffusion avec de nombreuses oscillations (interférences), comme le montre la **Figure 2.6-a**. Expérimentalement, la taille des objets diffusants n'est pas parfaitement définie. Pour prendre en compte cela, la taille caractéristique d'une population d'objets diffusants est représentée par une distribution de taille Gaussienne. Cette loi associe à chaque valeur de taille une fraction de particules ayant cette taille. Elle est caractérisée par le facteur de polydispersité (P_{dis}) :

$$P_{dis} = \frac{\sigma}{\mu} \quad (2.24)$$

Où μ est la taille moyenne des particules et σ l'écart type. Afin de prendre en compte la distribution en taille des sphères de l'exemple précédent, un facteur de polydispersité de 0.2 est

utilisé pour simuler le profil de diffusion de la **Figure 2.6-b**. Le profil ne présente plus les oscillations observées précédemment, mais conserve les mêmes tendances globales : pente et inflexion aux petits angles.

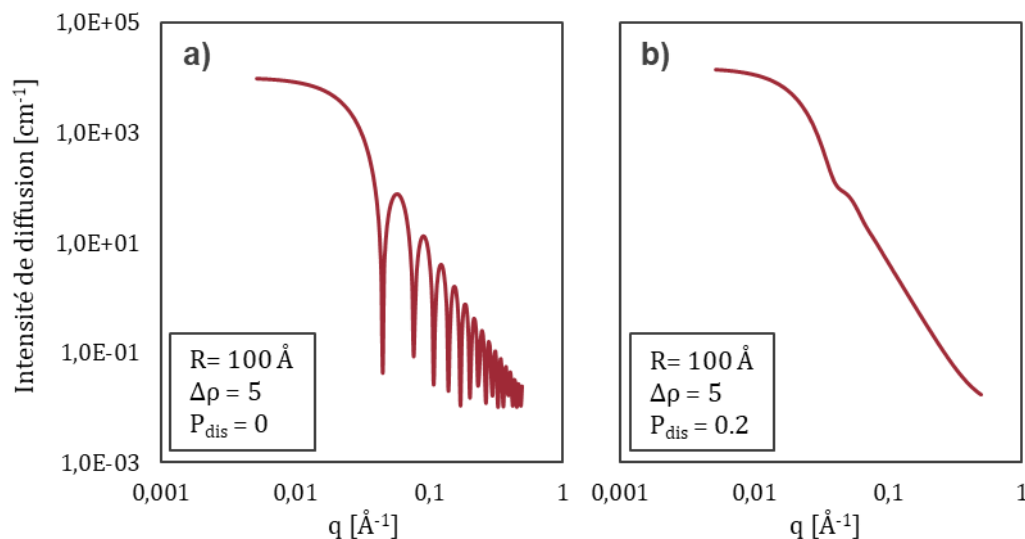


Figure 2.6 : Effet du facteur de polydispersité sur les profils de diffusion d'une sphère considérant a) soit une polydispersité (P_{dis}) nulle, b) soit $P_{dis} = 0,2$.

Les paramètres de taille des facteurs de forme présentés sont couplés à des facteurs de polydispersité afin de prendre en compte la distribution en taille des objets étudiés dans l'électrode.

Les modèles de structures idéales permettent d'analyser les profils de diffusion de structures qui ont des formes proches. Ces modèles sont utilisés car ils se rapprochent de la structure des électrodes et permettent ainsi d'extraire des informations à partir des profils SANS des électrodes. Il est aussi possible d'accéder à des informations structurales, en exploitant directement les profils de diffusion sans passer par des modèles de diffusion, mais en se servant de la théorie de la diffusion aux petits angles comme le montre la sous-section suivante.

2.2.2. Diffusion cohérente et informations accessibles.

En se basant sur la théorie de la diffusion de neutrons, il est possible d'avoir de nombreuses informations sur la structure d'un échantillon. Les lois qui sont utilisées par la suite sont présentées dans cette partie. Initialement démontré par Porod [65], le pouvoir diffusant d'un échantillon isotrope d'un volume illuminé (V) est seulement lié aux proportions volumiques des matériaux utilisés et à leurs densités de longueur de diffusion, et ce, quelle que soit sa géométrie. Cette valeur est appelée invariant, elle est présentée dans l'Equation 2.25 [66] :

$$Q_v = \langle \rho - \langle \rho \rangle \rangle^2 \cdot V = (\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2) \cdot V \quad (2.25)$$

En pratique, cette valeur est calculée selon l'Equation 2.26 sur toute la gamme d'angles du profil de diffusion, soit au moins sur trois ordres de magnitude assurant une bonne approximation de la valeur de l'invariant. A l'intensité de diffusion doit être préalablement soustrait l'incohérent. Cette relation est obtenue en intégrant l'expression de la diffusion cohérente (Equation 2.6), comme décrit par Ryong-Joone Roe [67], sans considérer la forme des objets diffusants.

$$Q_v = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} q^2 \cdot I(q) \cdot dq \quad (2.26)$$

Cette relation est particulièrement intéressante lorsque les profils de diffusion sont en valeurs absolues d'intensité, c'est-à-dire lorsque l'intensité est corrigée par le volume d'échantillon traversé. Dans le cas d'un système à deux phases, il est facile de retrouver la proportion volumique de chacune des phases (φ_1 et φ_2) comme le montre l'Equation 2.27.

$$Q_v = V \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (2.27)$$

V est le volume d'échantillon illuminé. Cette relation peut être appliquée à un plus grand nombre de phases, ce qui ajoute à chaque fois une inconnue à l'équation, une fraction volumique supplémentaire. En ce qui concerne l'étude de la structure des électrodes, on peut considérer que celles-ci sont composées de 4 éléments seulement, à savoir le carbone, le ionomère, l'air et l'eau, puisque la contribution du platine est négligeable en regard des autres composants. Puisque le ratio ionomère/carbone est connu, et que la somme des fractions volumiques est égale à 1, il faudrait 2 valeurs d'invariants correspondant à 2 contrastes afin de pouvoir résoudre le système à 4 inconnues, et extraire les fractions volumiques. Par la suite, l'invariant ne sera pas utilisé pour cela, mais pour connaître le volume des électrodes sondées. Etant donné que les échantillons sondés sont des poudres, la quantité de matériaux traversée (et donc l'épaisseur équivalente utilisée pour normaliser les spectres expérimentaux) varie d'un échantillon à l'autre. L'intensité de diffusion mesurée est alors relative, et non pas absolue, mais peut être corrigée par la valeur de l'invariant, afin de pouvoir comparer les profils des différentes électrodes.

D'autre part, la théorie prédit que dans un système idéal à deux phases, l'intensité $I(q)$ décroît proportionnellement à une fonction en q^{-4} : c'est la loi de Porod (Equation 2.28) qui permet aussi d'accéder à la surface développée par les particules (S_p). Cette loi provient du

développement du facteur de forme d'une sphère. Elle peut être dérivée de divers facteurs de formes comme le montre Hammouda [63] dans son livre.

$$I(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{2\pi \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot S_p}{q^4} \cdot \frac{1}{V} \quad (2.28)$$

Ainsi, lorsque que le domaine de taille sondé (q^{-1}) est inférieur à la taille des objets diffusants, une pente décroissante en q^n ayant un $n=4$ caractérise une surface lisse. La surface spécifique des particules est alors déterminée de manière relative lorsque $q \rightarrow \infty$, c'est-à-dire lorsque q^{-1} est environ 10 fois inférieur à la taille caractéristique des objets diffusants sondés. La mesure est relative car les profils proviennent de poudres d'électrodes qui sont poreuses et pour lesquelles la quantité de matériaux illuminés n'est pas connue mais corrigée par l'invariant (sous-section 2.4.3).

Les objets étudiés dans le cas présent n'ont pas forcément une interface bien définie. Ce sont des objets fractals caractérisés par leurs dimensions fractales (D_f). Deux types d'objets fractals sont à distinguer : les fractals de masse et de surface, comme représentés sur la **Figure 2.7**. La surface spécifique de ces objets augmente alors avec la dimension fractale qui est comprise entre 2 et 4. Cette valeur est directement accessible à partir du coefficient logarithmique (n) de la pente des profils de diffusion (q^{-n}) selon la formule $D_f = 6 - n$. En sondant des fractals de surface, les mesures de diffusion aux petits angles permettent alors de caractériser la rugosité de la surface des objets.

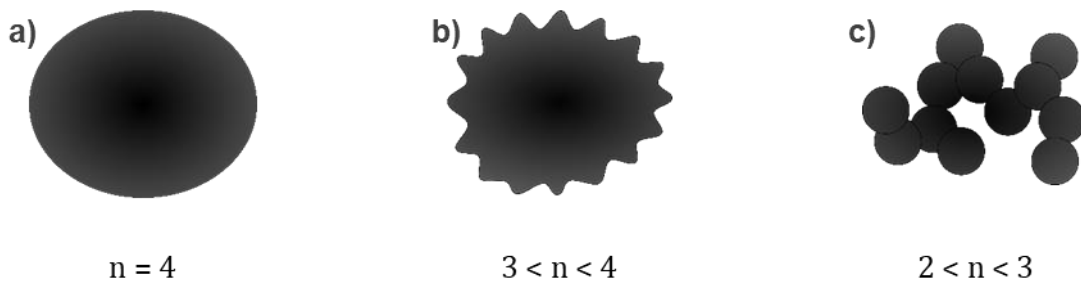


Figure 2.7 : Illustration de la structure des particules primaires sondées en fonction du coefficient n de la pente en q^{-n} des profils SANS ; **a)** particule ayant une surface lisse, **b)** fractal de surface et **c)** fractal de masse.

Ainsi, pour un domaine de taille sondé inférieur à la taille des objets, le facteur de forme $P(q)$ devient [62] :

$$P(q) \propto q^{-(6-D_f)} \quad (2.29)$$

Où D_f est la dimension fractale.

Le facteur de forme de l'objet diffusant provient de l'intensité de diffusion de chaque élément considéré comme ponctuel. Lorsque q^{-1} est proche de la taille des éléments, alors il n'est plus possible de les considérer ponctuels. Ainsi, en suivant la même démarche appliquée pour dissocier le facteur de forme du facteur de structure (Equation 2.15), le facteur de forme d'un objet diffusant peut être séparé en deux. Le premier terme P_{global} de l'Equation 2.30 est le facteur de forme global, considérant les éléments diffusants ponctuels, et le second P_{local} est le facteur de forme local des éléments diffusants en considérant leurs dimensions.

$$P(q) = P_{global}(q) \cdot P_{local}(q) \quad (2.30)$$

Dans notre cas, il est possible de découpler la contribution à la diffusion d'une particule sphérique comme étant le produit d'un facteur de forme d'une sphère, qui correspond au facteur de forme global (P_{global}), et d'un facteur de forme de sa surface fractale, qui correspond au facteur de forme local (P_{local}).

2.2.3. Propriétés de diffusion des matériaux et variation de contraste.

L'intensité de diffusion cohérente d'un échantillon est reliée aux densités de longueur de diffusion de chacun de ses constituants. Une électrode est composée de plusieurs composants. La variation de contraste nous permettra de faire évoluer le contraste entre les différents composants afin d'analyser leurs structures. En effet, dans le cas simplifié où des objets diffusants (phase 1) sont dispersés dans un milieu (phase 2), l'intensité de diffusion est proportionnelle au facteur de contraste $(\Delta\rho)^2$, qui est l'écart de densité de longueur de diffusion (SLD pour Scattering Length Density) entre les deux phases (Equation 2.22). Il est donc possible de faire varier l'intensité de diffusion cohérente en modifiant la propriété de diffusion d'une phase.

Lorsque le facteur de contraste est nul, l'intensité de diffusion est nulle aussi. La sensibilité des neutrons aux différents isotopes est d'un grand intérêt pour faire varier le contraste entre les composants d'un échantillon, ou entre l'échantillon et le milieu.

Dans cette thèse, les couches catalytiques sont hydratées avec du H₂O et du D₂O afin de faire varier la densité de longueur de diffusion de l'eau entre $-0.56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $6.34 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, et de modifier le contraste dans l'échantillon. Dans le cas de matériaux composites comme les électrodes, il existe un contraste entre chaque composant. Il n'est donc pas possible de supprimer la diffusion cohérente de tout l'échantillon. Néanmoins, changer la SLD de l'eau permet de varier le contraste entre l'eau et les différents composés, y compris l'air, comme

illustré sur la **Figure 2.8**. Le contraste entre l'eau et l'air est quasiment éteint en utilisant de l' H_2O , celui entre l'eau et le ionomère est nul en réalisant un mélange H_2O et D_2O ayant la même SLD que le ionomère, et le contraste entre le carbone (ou le platine) et l'eau est quasiment éteint en utilisant du D_2O .

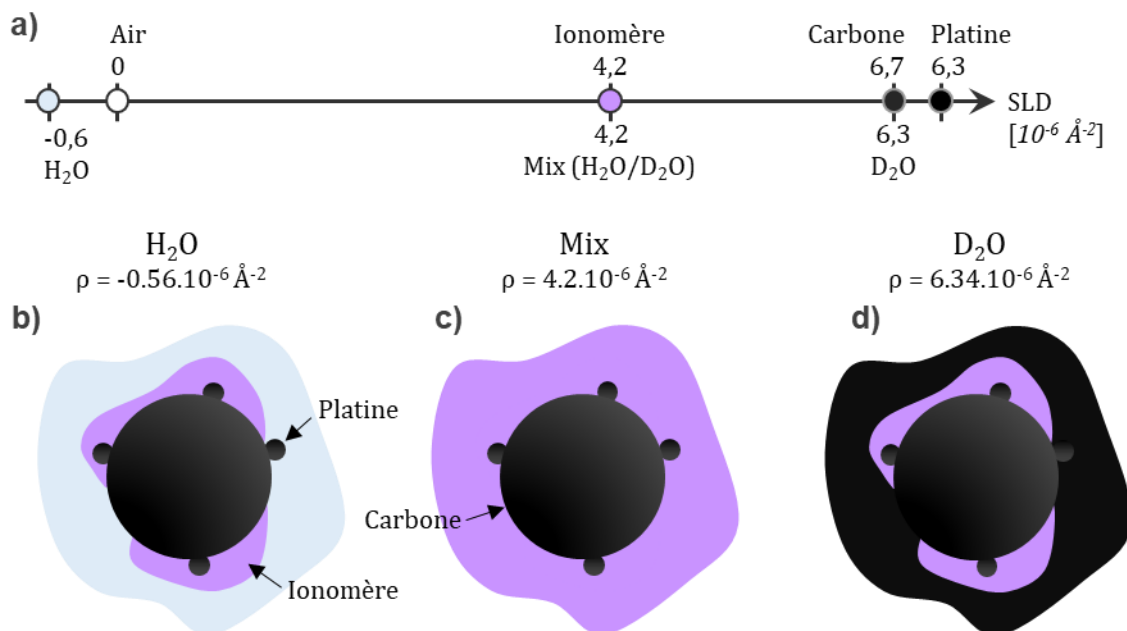


Figure 2.8 : a) Densité de longueur de diffusion (SLD) des matériaux d'électrodes et des solvants utilisés pour faire de la variation de contrastes. Illustration d'une particule primaire d'électrode entourée b) de H_2O , c) d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, et d) de D_2O . Chaque couleur représente une densité de longueur de diffusion pour mettre en évidence le contraste « vue » par les neutrons entre l'eau et les composants.

L'utilisation de H_2O ou D_2O aura une influence sur la diffusion cohérente et incohérente de l'échantillon. Le **Tableau 2.2** présente les propriétés de diffusion cohérente et incohérente de H_2O et de D_2O ainsi que des composants de l'électrode. Les valeurs sont calculées à partir du calculateur du NIST [68]. Il est intéressant de noter que la diffusion est majoritairement incohérente pour H_2O et cohérente pour D_2O . Hydrater un échantillon avec H_2O conduit donc à une augmentation de la diffusion incohérente. Les propriétés de diffusion du ionomère sont calculées pour un Nafion 1000 $\text{g/mol}_{\text{SO}_3^-}$. Ces propriétés varient selon le type de ionomère et selon son chargement en eau. Par la suite, un ρ de $4.2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ sera utilisé pour le ionomère sec.

2.3 - Etat de l'art sur l'étude du ionomère et des couches catalytiques par diffusion aux petits angles.

Tableau 2.2 : Résumé des propriétés de diffusion des composés étudiés.

	Densité [g/cm ³]	Densité de longueur de diffusion ρ [10 ⁻⁶ Å ⁻²]	Section efficace de diffusion cohérente Σ_{coh} [cm ⁻¹]	Section efficace de diffusion incohérente Σ_{incoh} [cm ⁻¹]
H ₂ O	1,00	-0,56	0,004	5,62
D ₂ O	1,10	6,34	0,508	0,137
Carbone	2,00	6,67	0,557	0,000
Platine	21,4	6,34	0,765	0,009
Ionomère	2,01	4,21	0,305	0,115

Cette section décrit les principes théoriques de la diffusion aux petits angles. Ces principes sont utilisés dans la suite de ce chapitre pour analyser les profils de diffusion des électrodes. Dans la littérature, des auteurs se sont déjà servi de la diffusion aux petits angles pour caractériser la structure de la membrane et du ionomère dans les électrodes. Ces études sont présentées dans la section suivante.

2.3. Etat de l'art sur l'étude du ionomère et des couches catalytiques par diffusion aux petits angles.

Les spécificités des techniques de diffusion aux petits angles qui ont été décrites dans les sections précédentes font de cette technique un outil particulièrement bien adapté à l'étude des couches catalytiques et du ionomère. En SANS, l'intensité de diffusion est proportionnelle au volume de l'échantillon et aux facteurs de contraste entre les constituants de l'échantillon. Or, une électrode est composée d'environ 40% de ionomère, en fraction volumique, et sa densité de longueur de diffusion, de $4.2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ diffère significativement de celle des autres constituants (carbone et platine). La contribution du ionomère à la diffusion totale est donc importante, ce qui fait du SANS un outil particulièrement intéressant pour étudier le ionomère directement dans les couches catalytiques. Dans les sections suivantes, nous verrons comment les études de la littérature utilisent la diffusion aux petits angles pour étudier la structure du ionomère massif et celle du ionomère dispersé dans l'électrode.

2.3.1. Etude des membranes par diffusion aux petits angles.

De nombreuses études dans la littérature utilisent la diffusion aux petits angles afin de caractériser la structure du ionomère massif dans la membrane, et en particulier l'évolution de sa structure avec l'hydratation [69–73]. En effet, comme présenté précédemment (Chapitre 1, sous-section 1.4.1), le ionomère s'organise à l'intérieur de paquets de plusieurs centaines de nanomètres. Dans ces paquets, le ionomère peut être décrit comme un empilement de rubans hydrophobes de polymères en parallèles, séparés périodiquement par une phase aqueuse contenant les groupements sulfoniques hydrophiles. Ainsi, au passage d'un faisceau de rayons-X ou de neutrons, cette organisation périodique des objets diffusants (rubans) induit des interférences constructives et l'apparition d'un pic de diffraction connu sous le nom de « pic ionomère ». Lorsque le ionomère est hydraté, ce pic augmente en intensité et se décale vers les petits angles. Ce comportement est lié au gonflement du ionomère en raison de l'augmentation des dimensions caractéristiques de la phase aqueuse, donc à une augmentation de la distance entre lamelles.

La loi de Bragg prévoit que la position d'un pic (q_0) est directement reliée à l'espacement (d_0) entre les objets lamellaires diffusants par la relation suivante [63] :

$$d_0 = \frac{2\pi}{q_0} \quad (2.31)$$

A partir de cette équation, il est possible d'avoir accès à la distance entre deux domaines hydrophobes depuis la position des pics de diffraction. La **Figure 2.9-a** présente le profil de diffusion de la membrane DOW 1084 pour différentes humidités relatives. On observe que la position du pic augmente en intensité et se déplace vers les petits angles lorsque l'hydratation augmente. Sur la figure, la valeur de λ est le nombre moyen de molécules d'eau par groupement SO_3^- qui a été calculée aux différentes humidités relatives (HR), elle sera nommée $\lambda_{\text{SO}_3^-}$ dans cette thèse. L'évolution du pic est caractéristique d'une structure qui gonfle : les domaines hydrophiles se chargent en eau et augmentent en taille, ce qui induit un accroissement de l'espacement moyen entre les lamelles de polymère. Dans son étude sur une membrane Nafion, Gebel [70] utilise cette propriété pour étudier l'évolution de la taille des domaines hydrophiles en fonction de l'humidité relative. Kreuer *et al.* [71] se sont ensuite servis d'un isotherme de sorption pour relier la fraction volumique d'eau dans la membrane à la distance moyenne des lamelles hydrophobes. Cette évolution, présentée **Figure 2.9-b**, est spécifique à chaque membrane : c'est sa loi de gonflement. Elle peut aussi être exprimée en

2.3 - Etat de l'art sur l'étude du ionomère et des couches catalytiques par diffusion aux petits angles.

fonction de $\lambda_{SO_3^-}$. La taille des lamelles de polymères hydrophobes est, quant à elle, déterminée en extrapolant les points de mesure pour du ionomère sec, c'est-à-dire en l'absence des domaines hydrophiles lorsque l'espacement d_0 est nul.

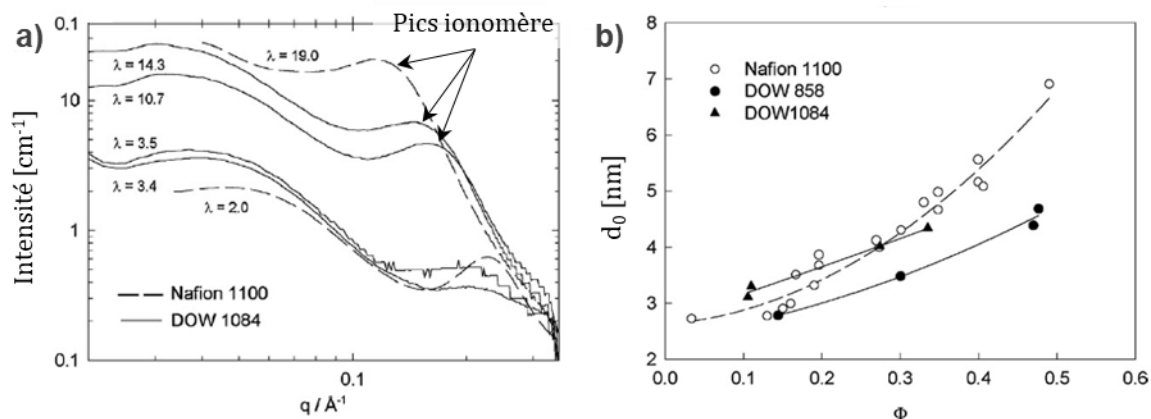


Figure 2.9 : a) Profils de diffusion d'une membrane Nafion 1100 ME et d'une membrane DOW 1084 pour plusieurs niveaux d'hydratation. b) Lois de gonflement obtenues à partir d'isothermes de sorptions et de mesures SAXS sur des membranes Nafion 1100 ME, DOW 1084 ME et DOW 858 ME. Les deux figures sont reproduites et adaptées depuis la littérature[71], Copyright © 2007 Elsevier B.V.

Suite à ces études, il a été montré que les objets individuels des domaines hydrophobes paraissent être des rubans ayant une épaisseur de 27 Å pour le cas d'une membrane Nafion 1000 [74,75]. De plus, le comportement du ionomère massif à l'hydratation semble suivre une loi lamellaire de gonflement [75], comme schématisée sur la **Figure 2.10**.

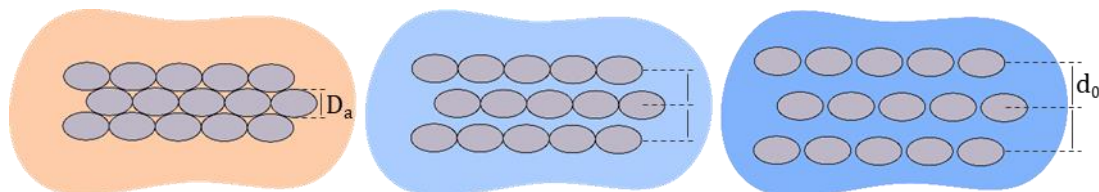


Figure 2.10 : Représentation schématique du gonflement lamellaire des rubans de polymères hydrophobes dans les ionomères perfluorosulfonés hydratés avec de l'eau. Ces lamelles, représentées en coupe, ont une épaisseur moyenne d_a et sont séparées périodiquement par une distance d_0 avec l'hydratation.

En se basant sur les études précédentes, Kreuer *et al.* [71] ont comparé la morphologie et les lois de gonflement de membranes de différentes masses équivalentes (ME en $g/mol_{SO_3^-}$). Ils ont mis en évidence que le pic ionomère se décale vers les grands angles lorsque la masse équivalente décroît. Ils ont aussi montré que la taille caractéristique des domaines hydrophobes décroît, de 27 Å pour une membrane Nafion 1100 ME, à 24 Å pour une membrane DOW 835 ME. Pour une même humidité relative, la fraction volumique d'eau absorbée est plus grande pour le ionomère ayant des chaînes pendantes plus petites (DOW 835).

Puisque l'évolution du pic ionomère suit une loi de gonflement lamellaire, cette loi sera utilisée par la suite pour étudier les profils de diffusion des électrodes qui présentent un pic ionomère. L'intensité du pic de diffraction du ionomère, ou pic ionomère, est proche du modèle de diffusion de structures lamellaires (Equation 2.32) qui est le produit d'un facteur de forme (Equation 2.33) et d'un facteur de structure (Equation 2.34) [66].

$$I(q) = \left(\frac{N}{V}\right)(\Delta\rho)^2 \cdot V_p \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (2.32)$$

$$P_{lamelle}(q) = \frac{4}{q^2} \sin^2\left(\frac{D_a q}{2}\right) \quad (2.33)$$

$$S(q) = z\left(\frac{d_0 q}{2\pi}\right) \quad (2.34)$$

Où z est une fonction qui vaut 1 lorsque la condition de Bragg est remplie, c'est-à-dire à la position (Q_0) où l'intensité du pic est maximale (I_{pic}^{max}). L'épaisseur des lamelles (D_a) varie autour d'une valeur moyenne selon le facteur de polydispersité. L'augmentation de la dispersion en épaisseur conduit à un étalement du pic de diffraction. En Q_0 , la relation 2.31 se simplifie en l'Equation 2.35 : l'intensité est reliée à la position du pic selon un facteur d'échelle ($A = 4 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V_p$) et l'épaisseur moyenne caractéristique des lamelles hydrophobes (D_a). Cette fonction sera nommée « fonction du gonflement lamellaire » par la suite.

$$I_{pic}^{max}(Q_0) = \frac{A}{Q_0^2} \sin^2\left(\frac{D_a Q_0}{2}\right) \quad (2.35)$$

Après extraction des pics ionomère des profils d'électrode, l'Equation 2.35 sera utilisée pour ajuster l'évolution de leurs intensités et de leurs positions avec l'hydratation afin d'obtenir la taille moyenne des domaines hydrophobes. La quantité d'eau incorporée dans le ionomère est estimée par la fraction de l'épaisseur d'eau sur l'épaisseur totale.

2.3.2. Etudes des électrodes par diffusion aux petits angles.

Il existe quelques études de la structure des électrodes par diffusion de neutrons aux petits angles, qui se focalisent en particulier sur le ionomère. Plusieurs auteurs dans la littérature ont utilisé la technique SANS pour étudier le ionomère utilisé comme conducteur protonique dans les couches catalytiques. Yoshimune *et al.* [76,77] ont étudié l'interaction ionomère/catalyseur dans des encres catalytiques par SANS. Grâce à la variation de contraste, ils ont découplé les contributions des différents matériaux aux profils de diffusion en facteurs de forme partiels. Ainsi, en utilisant des modèles de diffusion de structure cœur-coquille, ils ont montré qu'il y

avait déjà une interaction entre le ionomère et le catalyseur Pt/C dans l'encre, et que l'épaisseur du film de ionomère à la surface du catalyseur (Pt/C) augmentait avec la proportion de platine dans le catalyseur. D'autre part, Koizumi *et al.* [59] ont, eux aussi, utilisé un modèle de diffusion de structure cœur-coquille afin d'étudier la distribution du ionomère, mais cette fois dans des couches catalytiques. Avant les mesures SANS, l'électrode avait été hydratée avec un solvant ayant la même densité de longueur de diffusion que le ionomère (SLD de $4.2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$). Ainsi, il devient impossible de distinguer les contributions du ionomère et de l'eau dans le profil de diffusion. En ajustant les profils avec la diffusion d'une structure modèle faite d'une particule de carbone et d'une enveloppe de ionomère hydraté (eau + ionomère), les auteurs ont déterminé que le film d'ionomère avait une épaisseur moyenne de 50 Å. Ces études montrent donc que le ionomère se disperse à la surface du support carboné, en formant une enveloppe autour des particules de carbone. Cette enveloppe semble déjà se former dans les encres catalytiques.

Malgré les quelques études SANS qui caractérisent la structure du ionomère dans les électrodes, il n'existe pas encore de méthode directe qui permette d'exploiter les mesures par diffusion de neutrons aux petits angles afin d'extraire les informations structurales du catalyseur (Pt/C), ainsi que la distribution du ionomère et de l'eau dans l'électrode. Il y a d'ailleurs très peu d'informations sur l'eau contenue dans l'électrode, alors que son rôle est primordial pour le fonctionnement de la pile à combustible. Ce chapitre présente donc une méthode d'analyse permettant d'accéder à toutes ces informations.

2.4. Protocoles expérimentaux.

2.4.1. Fabrication des électrodes.

2.4.1.1. Effet du support carboné et du procédé de fabrication.

Le premier objectif de cette étude est de déterminer quelles informations structurales sont accessibles grâce au SANS. Pour ce faire, il est nécessaire d'étudier des électrodes dont les structures diffèrent significativement. Ainsi, trois lots d'électrodes ont été réalisés en modifiant le procédé de fabrication, le type de support carboné et le type d'ionomère. Le **Tableau 2.3** présente les spécificités principales des composants et des procédés de fabrication des électrodes. Les poudres d'électrodes sont directement récupérées à partir d'AME ou de dépôts sur un substrat. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la structure des couches catalytiques en

fonction des méthodes de fabrications et des composants utilisés. Aucune distinction n'est faite entre cathode et anode. Aucune des électrodes n'a fonctionné en pile.

Lot n°1 : Deux électrodes sont fabriquées et sont nommées « Nafion/V- ND » et « Aquivion/V- ND ». Cette dénomination représente le ionomère utilisé (Aquivion et Nafion), le support carboné (V pour Vulcan) et la dispersion du ionomère dans l'électrode (ND pour Non Dispersé). L'encre a été préparée en utilisant le catalyseur TEC10V50E qui se compose de 47,2% w/w de platine supporté sur du carbone Vulcan (fournisseur Tanaka Kikinzo), avec une dispersion de Nafion® D2020 (ME = 1000 m_{eq}/g) ou d'Aquivion™ D83-24B (ME = 835 m_{eq}/g) fournis respectivement par Dupont De Nemours et Sigma-Aldrich. Le ratio ionomère/carbone (I/C) est fixé à 0.67. La teneur massique en matière sèche de l'encre est de 17%. Le catalyseur Pt/C est introduit dans de l'eau ultra-pure, puis la dispersion de ionomère (Nafion ou Aquivion) est ajoutée, suivie de l'éthanol pur. Le solvant de la dispersion du Nafion est un mélange eau/2-propanol (20/75%), et celui de l'Aquivion est de l'eau. L'encre a ensuite été laissée vingt-quatre heures sous agitation magnétique. Puis elle a été déposée sur un substrat en PTFE par enduction. Enfin, l'assemblage membrane-électrode (AME) a été obtenu en pressant à chaud l'électrode sur la membrane N115 à 160°C et 2 MPa pendant 10 minutes.

Lot n°2 : Ce lot, « Nafion/V- D » est composé de trois électrodes ayant différents ratios I/C, D signifie que le ionomère est dispersé dans l'électrode (D pour Dispersé). L'encre a été préparée avec le catalyseur TEC10V50E et une solution de Nafion D2020. Afin d'améliorer la dispersion du ionomère par rapport au lot n°1, le catalyseur est d'abord dispersé dans un mélange d'alcool diacétonique, nommée DAA, et d'eau ultrapure. La dispersion de Nafion est ensuite ajoutée. L'encre catalytique est mélangée avant et après l'ajout du ionomère avec un mélangeur planétaire (Kurabo). Des billes de broyage sont ensuite ajoutées dans le flacon (billes ZrO₂, 3 mm de diamètre), puis l'encre est placée sur un mélangeur à rouleaux pendant 24 heures. Le dépôt est réalisé en pulvérisant l'encre sur une feuille de PTFE. La teneur en matière sèche de l'encre est de 2% massique. Trois encres sont réalisées pour trois ratios I/C (0,47 ; 0,67 et 0,87) à partir de la dispersion de Nafion. Les électrodes I/C = 0,47 et I/C = 0,87 seront étudiées en section 2.8. Seule l'électrode « Nafion/V- D » I/C = 0,67 est étudiée dans cette section. Les électrodes ne sont pas pressées à chaud, elles sont récupérées directement depuis le substrat pour les mesures SANS.

Lot n°3 : Ce lot est composé d'une seule électrode appelée « Nafion/HSA- D », HSA est le support carboné utilisé (HSA pour High Specific Area). L'AME a été fabriquée et fournie par

2.4 - Protocoles expérimentaux.

Toyota Motor Europe (TME) dans le cadre du projet européen Further-FC [28]. L'encre a été préparée à partir de Nafion D2020 et du catalyseur TEC10E50E (Tanaka Kikinzoku), qui est un catalyseur avec 50% en poids de platine supporté sur du carbone à haute surface spécifique (HSA). Le catalyseur est introduit dans de l'eau, ultra-pure d'abord, puis mélangée avec un mélangeur planétaire. Ensuite, l'encre est mélangée à nouveau après lui avoir ajouté la dispersion de Nafion et le DAA. La ratio massique I/C est de 0.8. La teneur en matière sèche massique est de 10%. La couche catalytique a été préparée par induction sur un substrat PTFE puis transférée par pressage à chaud sur une membrane NC700 de Dupont De Nemours.

Tableau 2.3 : Résumé de la composition et des méthodes de fabrication des électrodes étudiées dans la première partie de ce chapitre.

	Lot n°1		Lot n°2	Lot n°3
Nom	Nafion/V- ND	Aquivion/V- ND	Nafion/V- D	Nafion/HSA- D
Ionomère	Nafion 1000 g/molSO ₃ ⁻	Aquivion 835 g/molSO ₃ ⁻	Nafion 1000 g/molSO ₃ ⁻	Nafion 1000 g/molSO ₃ ⁻
Catalyseur	TEC10V50E		TEC10V50E	TEC10E50E
I/C	0,67	0,67	0,47- 0,67 -0,87	0,8
Solvant	Eau/Ethanol		Eau/DAA	Eau/DAA
Ratio massique H ₂ O/Solvant	4,81		1,3	1,3
Teneur en matière sèche de l'encre	17%		2%	10%
Ordre d'insertion	1) Eau 2) Catalyseur 3) Ionomère 4) Ethanol		1) Eau 2) Catalyseur 3) DAA 4) Ionomère	
Mélange	Pas de mélange		Mélangeur planétaire	
Agitation	Barreau magnétique 24 heures		Billes de Zircone (24h)	Broyage à billes 5 heures
Technique de dépôt	Pulvérisation		Pulvérisation	Enduction
Conditions de transfert	2 MPa - 160°C 10 mn		Pas de transfert	1 MPa – 140°C 3 mn
Membrane	Nafion N115		Nafion NC700	

Chargement en Pt [$mg_{Pt}/$ $cm^2_{géo}$]	0,15 – 0,2	0,15-0,2	0,22	0,17
---	------------	----------	------	------

2.4.1.2. Distribution du ionomère sur catalyseur Pt/C.

Le second objectif de ce chapitre est de caractériser l'interaction entre le ionomère et le catalyseur Pt/C. Pour ce faire, trois taux I/C (0,47, 0,67, 0,87) ont été utilisés pour les électrodes Nafion/V- D. Par ailleurs, comme l'interaction entre le ionomère et le catalyseur Pt/C dépend des propriétés du platine et du carbone, des électrodes ont été réalisées à partir de ionomère dispersé seulement sur du carbone Vulcan ou sur du noir de platine. Les spécificités principales de fabrication des électrodes sont présentées dans le **Tableau 2.4**. Les spécificités de l'électrode Nafion/V- D ont déjà été présentées (**Tableau 2.3**) mais sont rappelées ici pour simplifier la comparaison entre les électrodes.

AME Nafion/V- D: « I/C=0,47 », « I/C=0,67 », « I/C=0,87 ». Le procédé de fabrication de l'électrode « Nafion/Vulcan-D » est décrit en sous-section 2.4.1.1. Les trois AME sont fabriqués selon le même procédé. L'électrode anodique utilisée est faite selon le même procédé de fabrication mais avec le catalyseur TEC10E50E de Tanaka (50%Pt/Carbone Haute Surface Spécifique) et un ratio I/C de 0,8. Toutes les électrodes sont assemblées sur une membrane Gore 820.15 par pressage à chaud à 2 MPa, 160°C pendant 10 minutes.

AME I/Vulcan : l'encre est préparée à partir du carbone Vulcan et de la dispersion de Nafion D2020. Le Diméthyl Formamide (DMF) a été utilisé car il permet de bien disperser le carbone. Une partie du solvant est initialement introduite avant d'ajouter le carbone Vulcan. Le reste de DMF est ensuite ajouté, puis finalement la dispersion de Nafion. L'encre est mélangée avec un mélangeur planétaire avant et après introduction du Nafion, puis laissée pendant 24 heures sur un mélangeur à rouleaux après introduction de billes de Zircone. L'encre est ensuite déposée par pulvérisation ultrasonique sur un substrat de PTFE. L'anode utilisée a été fabriquée selon le protocole de l'électrode I/C = 0,67 avec le catalyseur TEC10V40E (40%Pt/Vulcan) et un chargement de 0,165 mg_{Pt}/cm^2 . Les électrodes sont assemblées sur une membrane Gore 820.15 par pressage à chaud à 2 MPa, 160°C pendant 10 minutes.

AME I/Platine : l'encre est préparée à partir de noir de platine (99.9%) fourni par Sigma Aldrich et de la dispersion de Nafion D520. Le procédé de fabrication diffère des électrodes précédentes car ce lot d'électrodes a été fabriqué pour une campagne de mesure SANS plus ancienne. La dispersion de Nafion a un taux en matière sèche de 5% dans un mélange eau/1-

propanol (45%/55%). Le ratio I/C de 0,07 utilisé est calculé pour avoir un ratio volumique ionomère/platine égal ratio volumique ionomère/Vulcan de l'électrode I/Vulcan. Lors de la fabrication, le catalyseur est introduit dans l'eau ultra-pure, la dispersion de Nafion est ensuite ajoutée puis l'éthanol pur. L'encre est laissée sous agitation magnétique pendant 24 heures avant d'être déposée sur un substrat de PTFE par pulvérisation ultrasonique. L'anode utilisée est la même que pour l'électrode I/Vulcan.

Pour toutes les électrodes, la couche de diffusion des gaz utilisée est la H23C7 de Freudenberg ayant une épaisseur de 235 μm . Elles sont déposées directement sur l'AME lors du montage en cellules sans pressage à chaud.

2.4 - Protocoles expérimentaux.

Tableau 2.4 : Résumé de la composition et des méthodes de fabrication des électrodes cathodiques et des AME étudiées dans la seconde partie de ce chapitre, et par électrochimie dans le chapitre 3.

Nafion/V- D					
Nom	I/C = 0,47	I/C = 0,67	I/C = 0,87	I/Vulcan	I/Platine
Ionomère	Nafion D2020				Nafion D520
Catalyseur	50%Pt/Vulcan TEC10V50E			Carbone Vulcan	Noir de platine
I/C massique	0,47	0,67	0,87	0,67	0,057 (I/Pt)
I/C volumique	0,43	0,61	0,79	0,61	0,58
Solvant	Eau/DAA			DMF	Eau/Ethanol
H ₂ O/Solvant massique	1,3			-	0,5
Teneur en matière sèche dans l'encre				2%	
Ordre d'insertion	1) Eau 2) Catalyseur 3) DAA 4) Ionomère			1) DMF 2) Catalyseur 3) DMF 4) Ionomère	1) Eau 2) Catalyseur 3) Ionomère 4) Ethanol
Dispersion	Mélangeur planétaire			-	
Agitation	Billes de zircone (24h)			Barreau magnétique (24 h)	
Technique de dépôt	Pulvérisation				
Conditions de transfert	2 MPa – 160°C 10 min				
Membrane	Gore 820.15				
Chargement en Pt [$mg_{Pt}/cm_{géo}^2$]	0,22	0,22	0,21	0,22	0,16

2.4.2. Acquisition et réduction des données.

Le schéma de la configuration des mesures SANS est présenté sur la Figure 2.11. Les neutrons émis par la source ont des énergies différentes. Un sélecteur permet donc de filtrer les neutrons

incidents et de sélectionner la longueur d'onde souhaitée pour le faisceau. La collimation, composée de deux diaphragmes, réduit la taille du faisceau et permet de contrôler sa divergence. Le collimateur se déplace en amont de l'échantillon. Lorsqu'il est loin, la divergence est réduite, mais le flux de neutrons est, lui aussi, plus faible. Lorsqu'il est proche, le flux est grand ainsi que la divergence. Un compromis est donc à trouver entre le flux de neutrons et la divergence du faisceau. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau de neutrons diffusé est collecté sur un détecteur. Ce détecteur mobile permet de mesurer de grands angles de diffusion lorsqu'il est proche de l'échantillon, et de petits angles lorsqu'il est éloigné. Il est important d'avoir une bonne collimation aux petits angles afin que les angles de diffusion mesurés soient plus importants que la divergence du faisceau incident, ce qui minimise l'erreur sur la mesure. Il y a donc un équilibre à trouver entre résolution des mesures et vitesse d'acquisition (liée au flux) pour chaque configuration utilisée.

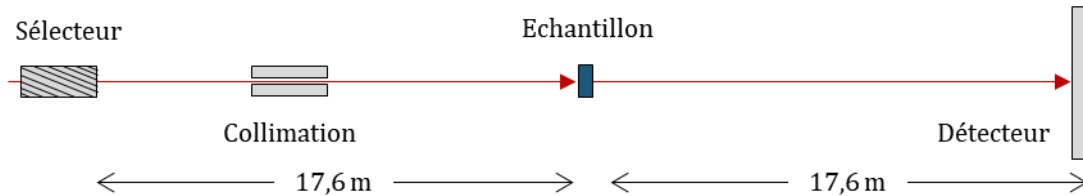


Figure 2.11 : Schéma des principaux composants d'une installation de mesure de diffusion de neutrons aux petits angles, avec en exemple une distance détecteur/échantillon de 17.6 m.

Le nombre de neutrons mesurés ($N_{éch.}$) doit être corrigé de la cellule vide (N_{CV}) et de l'épaisseur d'échantillon traversé ($e_{éch.}$), afin d'obtenir l'intensité de diffusion en valeur absolue (Equation 2.36) [62]. Les indices « éch. » et « CV » sont utilisés pour échantillon et cellule vide.

$$I(q) = \frac{1}{e_{éch.}} \cdot \frac{N_{éch.}(q)}{\phi_0 \cdot \Delta\Omega(q) \cdot Tr_{éch.} \cdot t_{éch.}} - \frac{N_{CV}(q)}{\phi_0 \cdot \Delta\Omega(q) \cdot Tr_{CV} \cdot t_{CV}} \quad (2.36)$$

Où ϕ_0 est le flux de neutrons incident (*neutrons/s*), $\Delta\Omega$ (*sr*) l'angle solide et Tr le coefficient de transmission ($Tr = I_{incident}/I_{Transmis}$, adimensionnel).

2.4.3. Procédé de mesure SANS.

Les campagnes de mesure SANS ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin (Grenoble) sur l'instrument D22 [78,79].

Plusieurs configurations expérimentales ont été utilisées afin d'obtenir les profils présentés dans ce chapitre. Elles permettent de couvrir une large gamme d'angles et sont optimisées pour

2.4 - Protocoles expérimentaux.

avoir une bonne résolution dans les domaines d'angles souhaités. Ces configurations sont présentées dans le **Tableau 2.5**. Les profils de diffusion acquis avec les différentes configurations sont corrigés puis recoupés entre eux pour obtenir un profil couvrant une large gamme d'angles avec une bonne résolution.

Tableau 2.5 : Configurations utilisées pour l'acquisition des profils SANS des électrodes.

Electrodes	Nafion-V/ND		Nafion/V- D		
	Aquivion-V/ND		Nafion/HSA- D		
	I/Platine		I/Vulcan		
Configuration	1 st	2 nd	1 st	2 nd	3 rd
Longueur d'onde [Å]	5	5	6	6	11
Distance collimateur-échantillon [m]	2	17,6	2,8	17,6	17,6
Distance échantillon-détecteur [m]	2,8	17,6	3,1	17,6	17,6
Temps de comptage [min]	2	5	5	5	5

Les couches catalytiques analysées sont récupérées en grattant la surface du substrat ou d'un assemblage membrane-électrode avec une lame chirurgicale. La poudre récupérée est ensuite placée dans des emplacements cylindriques de 3 mm de diamètre et 200 µm d'épaisseur. Le diamètre du faisceau mesure 3 mm de diamètre. La cellule conçue pour les mesures SANS est présentée sur la **Figure 2.12**. Elle est faite en titane, possède 5 emplacements et est contrôlée en température et en humidité relative. L'humidité relative est contrôlée grâce à un banc de test maison permettant de balayer la cellule, avec un mélange d'azote sec et d'azote saturé en eau afin d'atteindre avec précision l'humidité relative souhaitée.

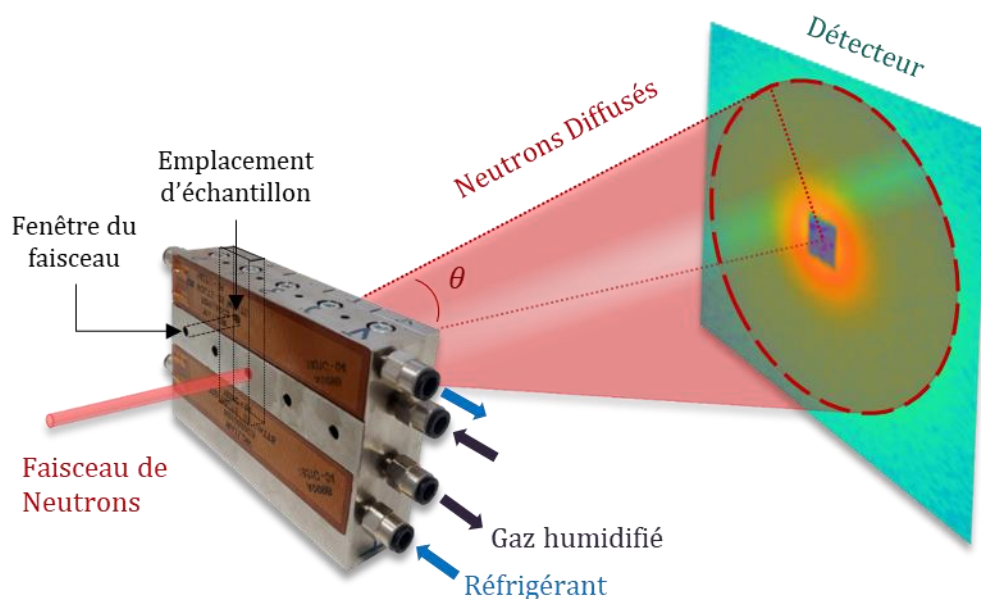


Figure 2.12 : Représentation du montage expérimental pour l'acquisition de profils SANS. Un faisceau de neutrons traverse une fenêtre de la cellule, interagit avec l'échantillon et diffuse sur un détecteur.

Lors de la réduction des données, l'épaisseur des échantillons est fixée par la profondeur des emplacements (200 μm). Puisque ce sont des poudres, le volume d'électrode réellement traversé n'est pas connu et peut varier d'un échantillon à l'autre. Afin de comparer les intensités des profils de diffusion des différentes électrodes, l'invariant de chaque échantillon sec est calculé. Comme discuté en sous-section 2.2.2, l'invariant est directement relié à la quantité de poudre d'électrode. Ainsi, chaque profil est divisé par le rapport de son invariant sec sur celui d'un échantillon désigné comme référence (Equation 2.37).

$$I_{normalisé}(q) = \frac{Q_v^{ref.}}{Q_v^{éch.}} \cdot I_{mesuré}(q) \quad (2.37)$$

Les profils de diffusion corrigés de cette manière sont en intensité relative mais peuvent être comparés les uns aux autres, et analysés en détail. L'intensité mesurée provient de la diffusion cohérente et incohérente. Il a été montré en sous-section 0 que la diffusion incohérente n'est pas reliée à la structure de l'échantillon, mais seulement aux fractions volumiques de ses constituants et de leurs diffusions incohérentes.

La valeur de l'incohérent est une constante indépendante de la norme du vecteur de diffusion (q). Sa contribution à l'intensité de diffusion est plus importante aux grands angles où il y a peu de diffusion cohérente. En effet, le facteur de forme des objets diffusants tend vers 0 aux grands angles (Equation 2.38).

$$\lim_{q \rightarrow \infty} P(q) = 0 \quad (2.38)$$

L'intensité de la diffusion cohérente est donc mesurée entre 0,4 et 0,55 Å⁻¹. A ce profil d'intensité est soustrait le plateau d'intensité atteint aux plus grands angles, qui correspond à la diffusion incohérente de l'échantillon.

2.5. Comparaison des profils dans la région du pic ionomère (5.10⁻³-2.10⁻² Å⁻¹)

Comme énoncé précédemment (sous-section 2.3.1), la structure des membranes a été largement étudiée par diffusion aux petits angles [69–73]. La séparation de phases à l'échelle nanométrique structure le ionomère massif au sein de paquets de plusieurs centaines de nanomètres (Chapitre 1, section 1.4.1). L'espacement périodique des lamelles de polymère induit une diffraction des neutrons à un angle spécifique, créant ainsi le pic ionomère observable sur les profils SANS de membranes hydratées. Son analyse permet d'obtenir des informations sur la structure des domaines aqueux et hydrophobes selon l'hydratation. Ainsi, afin d'estimer s'il y a présence d'agrégats d'ionomère massif dans les électrodes, on peut tout d'abord comparer qualitativement l'allure des profils de diffusion dans la gamme d'angles qui correspond au pic ionomère (**Figure 2.13**) entre la membrane Nafion N117 et les trois électrodes, Nafion-V/ND, Aquivion-V/ND et Nafion/V-D (I/C=0,67). Une fois hydratée, la membrane Nafion N117 présente un pic de diffraction qui augmente en intensité et se décale aux petits angles avec l'augmentation de l'humidité relative. Les profils des électrodes Nafion/V- ND et Aquivion/V- ND présentent un pic situé dans la même gamme d'angles que le pic ionomère, et ayant la même forme. Sur les profils de l'électrode Nafion/V- D, le pic étalé est décalé vers les plus petits angles. Dans tous les cas, ce pic augmente en intensité et se déplace vers les petits angles quand augmente l'humidité relative. Or, le ionomère se charge en eau avec l'hydratation. De ce fait, il est fortement probable que ce pic soit relié au ionomère. Dans le cas des électrodes Nafion/V- ND et Aquivion/V- ND, la position du pic correspond à des tailles d'objets diffusants de l'ordre de 5 nm, ce qui est proche des espacements moyens de lamelles de polymère, présentés en **Figure 2.9**. Le pic observé sur ces deux électrodes semble donc être un pic de diffraction, résultant de la présence de ionomère massif dans l'électrode, sous forme d'agrégats. Néanmoins, étant donné la différence de forme et de position du pic observé sur l'électrode Nafion/V- D par rapport aux deux autres électrodes, et par rapport au pic ionomère, il semblerait qu'il ne soit pas dû à un phénomène de diffraction, bien que celui-ci soit relié à la structure du ionomère. Cette hypothèse semble raisonnable dans la mesure où l'on sait que le procédé de fabrication de l'encre n'est pas optimisé pour la dispersion du ionomère. Par la suite, le pic des électrodes Nafion/V- ND et Aquivion/V- ND sera étudié

comme un pic ionomère, et celui de l'électrode Nafion/V- D sera étudié plus en détails en section 2.6.

Par ailleurs, sur la Figure 2.13, la position du pic à 95% HR est déplacée vers les grands angles lorsque la masse équivalente du ionomère contenu dans l'échantillon diminue, passant de 0.168 \AA^{-1} pour la membrane Nafion117 (1100ME), à 0.196 \AA^{-1} pour l'électrode V-ND, fabriquée avec du Nafion (1000 ME), puis à 0.209 \AA^{-1} pour l'électrode contenant de l'Aquivion (835 ME). Cette évolution de la position du pic avec la masse équivalente a été mise en évidence sur des membranes, notamment dans les travaux de Kreuer *et al.*[71]. L'évolution similaire de la masse équivalente avec la position du pic pour les électrodes et pour les membranes constitue une indication supplémentaire suggérant que le pic observé sur les profils des électrodes Nafion/V- ND et Aquivion/V- ND est un pic ionomère. Dans les électrodes non dispersées, il y a donc des agrégats d'ionomère qui présentent la même structure que le ionomère massif.

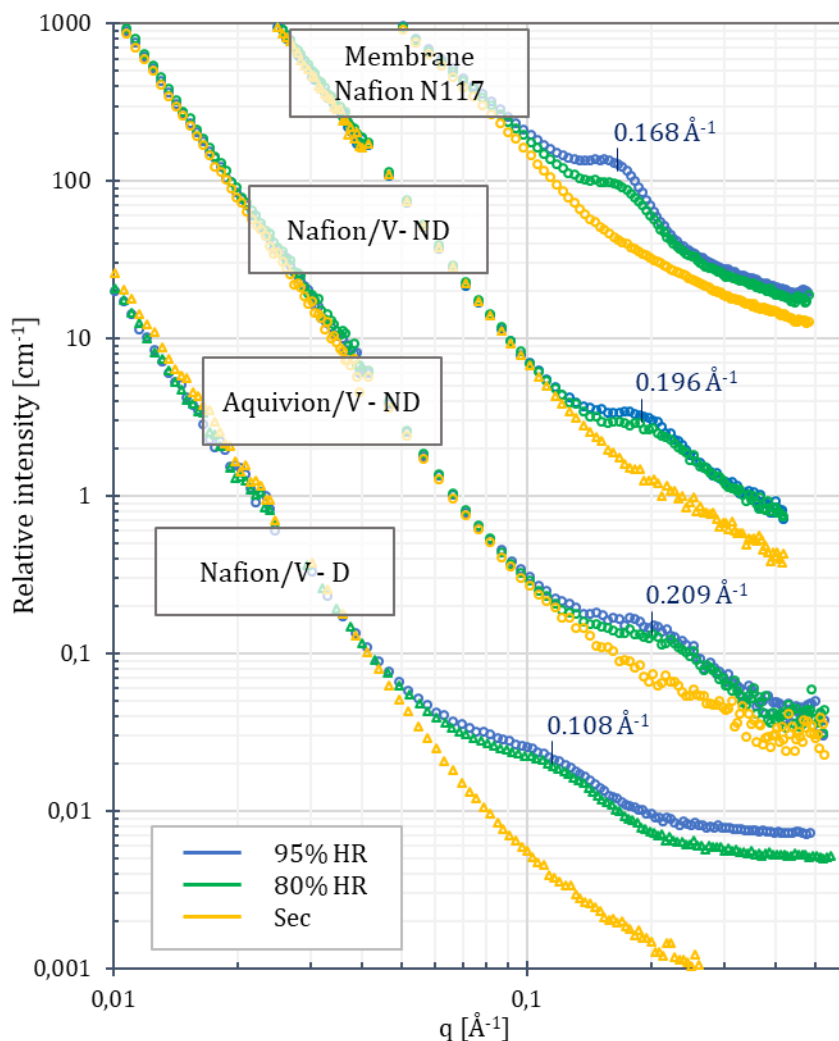


Figure 2.13 : Profils de diffusion d’une membrane N117 et des électrodes Nafion/V- ND, Aquivion/V- ND, Nafion/V- D dans le domaine de q correspondant au pic ionomère. Les profils correspondent aux échantillons secs et hydratés à 80% et 95% HR.

2.5.1. Extraction du pic ionomère.

Afin d’étudier les pics ionomère observés sur les profils des électrodes Nafion/V- ND et Aquivion/V- ND, il est nécessaire de les extraire des profils de diffusion de l’électrode. En effet, l’intensité diffusée est la somme de la diffusion due au ionomère et de celle du catalyseur Pt/C. Une fois le pic extrait, l’évolution du pic ionomère avec l’hydratation est analysée en utilisant un modèle de gonflement lamellaire qui décrit bien la structure du ionomère massif (2.3.1). Pour cela, les pics sont extraits des profils de diffusion selon la méthode présentée sur la **Figure 2.14-a**. Dans la gamme d’angles correspondant au pic ionomère, l’intensité de diffusion est la somme de trois contributions : le pic de diffraction du ionomère, la diffusion du catalyseur Pt/C, et la diffusion incohérente (Equation 2.39).

$$I(q) = A. \exp\left(\frac{-(q - q_0)^2}{2. \sigma_h^2}\right) + B. q^{-n} + \text{incoherent} \quad (2.39)$$

L'incohérent mesuré entre 0,4 et 0,55 Å⁻¹ est donc soustrait au profil. Ensuite, la pente sous le pic en partie due à la diffusion du catalyseur, est ajustée avec une fonction B.q⁻ⁿ, puis elle aussi soustraite au profil de diffusion. En dessous de 0,1 Å⁻¹, le ionomère participe toujours à l'intensité de diffusion, mais bien plus faiblement que le carbone (Figure 2.13). Finalement, le pic extrait est présenté sur la **Figure 2.14-b**. Ce pic est alors ajusté avec une fonction Gaussienne décrite par l'Equation 2.40 de façon à en extraire sa position (q₀) et sa largeur à mi- hauteur σ_h.

$$I_{\text{pic}}(q) = A. \exp\left(\frac{-(q - q_0)^2}{2. \sigma_h^2}\right) \quad (2.40)$$

Où q₀ est la position du pic à son intensité maximale A, et σ est sa largeur à mi-hauteur.

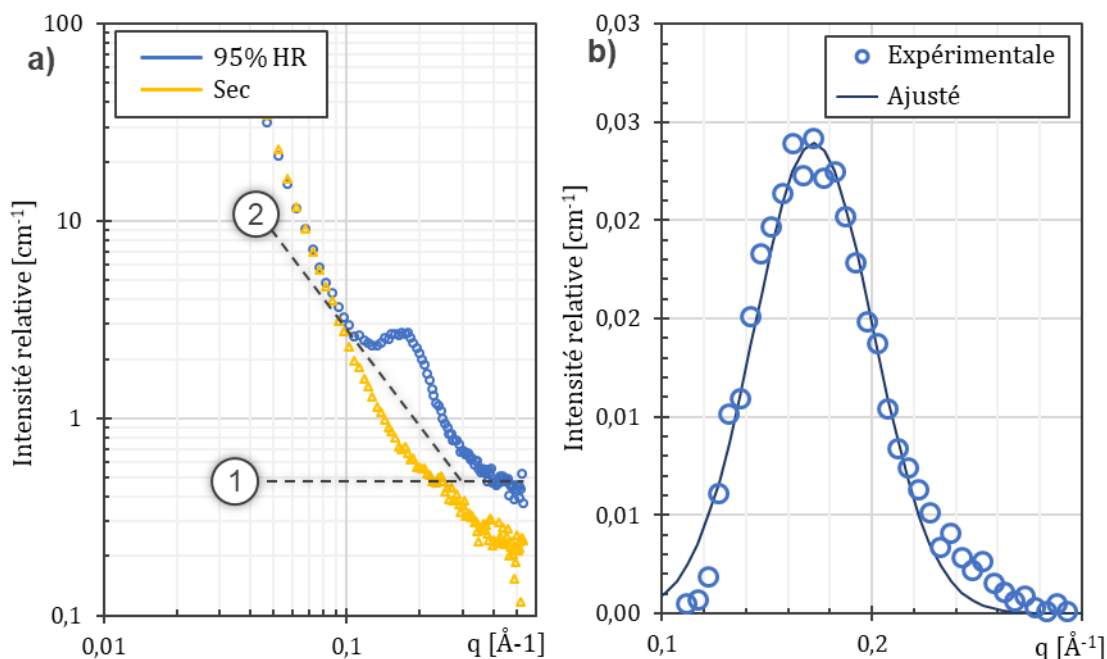


Figure 2.14 a) Profils de diffusion de l'électrode Nafion/V- ND sèche et à 95% HR. Exemple d'extraction du pic ionomère avec (1) soustraction de l'incohérent et (2) de la pente en q⁻ⁿ associée au facteur de forme de la surface des particules primaires de catalyseur. b) Ajustement du pic extrait avec une fonction Gaussienne.

2.5.2. Etude du gonflement lamellaire du ionomère.

L'évolution du pic avec l'hydratation est respectivement présentée en **Figure 2.15-a –b et -c** pour la membrane Nafion N115 et les électrodes Nafion/V- ND et Aquivion/V- ND. Pour chacune des électrodes, la courbe correspondant à l'intensité maximale du pic en fonction de sa

position pour les différentes humidités est ajustée avec la fonction du gonflement lamellaire présentée à la section 2.3.1. Sur la **Figure 2.15-b**, l'augmentation d'intensité et le déplacement de la position du pic suit bien une loi de gonflement de structure lamellaire pour la membrane, mais aussi pour les deux électrodes étudiées (**Figure 2.15-c et -d**). L'ajustement des données permet de retrouver l'épaisseur moyenne des lamelles de polymères hydrophobes (D_a) du modèle de diffusion lamellaire. Ainsi, on constate que l'épaisseur des domaines hydrophobes diminue avec la masse équivalente du ionomère utilisé : elle passe de 31.7 Å pour la membrane Nafion (1100 ME) à 25.8 Å pour l'électrode Nafion (1000 ME), puis à 22.3 Å pour l'électrode Aquivion (835 ME). Dans leur publication, Kreuer *et al.*[71] calculent une épaisseur moyenne des lamelles d'une membrane Nafion 1100 ME de 27 Å. De plus ils observent une diminution de l'épaisseur de ces lamelles hydrophobes avec la taille des chaînes pendantes en étudiant des membranes DOW 1084 et 858. Ainsi, il apparaîtrait que l'on surestime l'épaisseur moyenne des rubans de polymères pour la membrane. Néanmoins, l'épaisseur des rubans de polymère dans l'électrode Nafion-D/Vulcan est, quant à elle, proche de la littérature, et l'épaisseur des rubans diminue avec la taille des chaînes pendantes (Aquivion-D/Vulcan). Ces résultats corroborent l'hypothèse selon laquelle le pic observé sur les profils de diffusion des électrodes est un pic de diffraction qui sonde la structure d'un ionomère au comportement proche du matériau massif. D'après la littérature, les propriétés et la structure du ionomère en film fin divergent du matériau massif [80]. Le pic de diffraction résulte donc des agrégats contenus dans l'électrode, dont les dimensions sont très probablement supérieures à 50 nm (>50 nm). Il est ainsi possible d'analyser plus en détails le comportement de ces agrégats d'ionomère avec l'hydratation des électrodes.

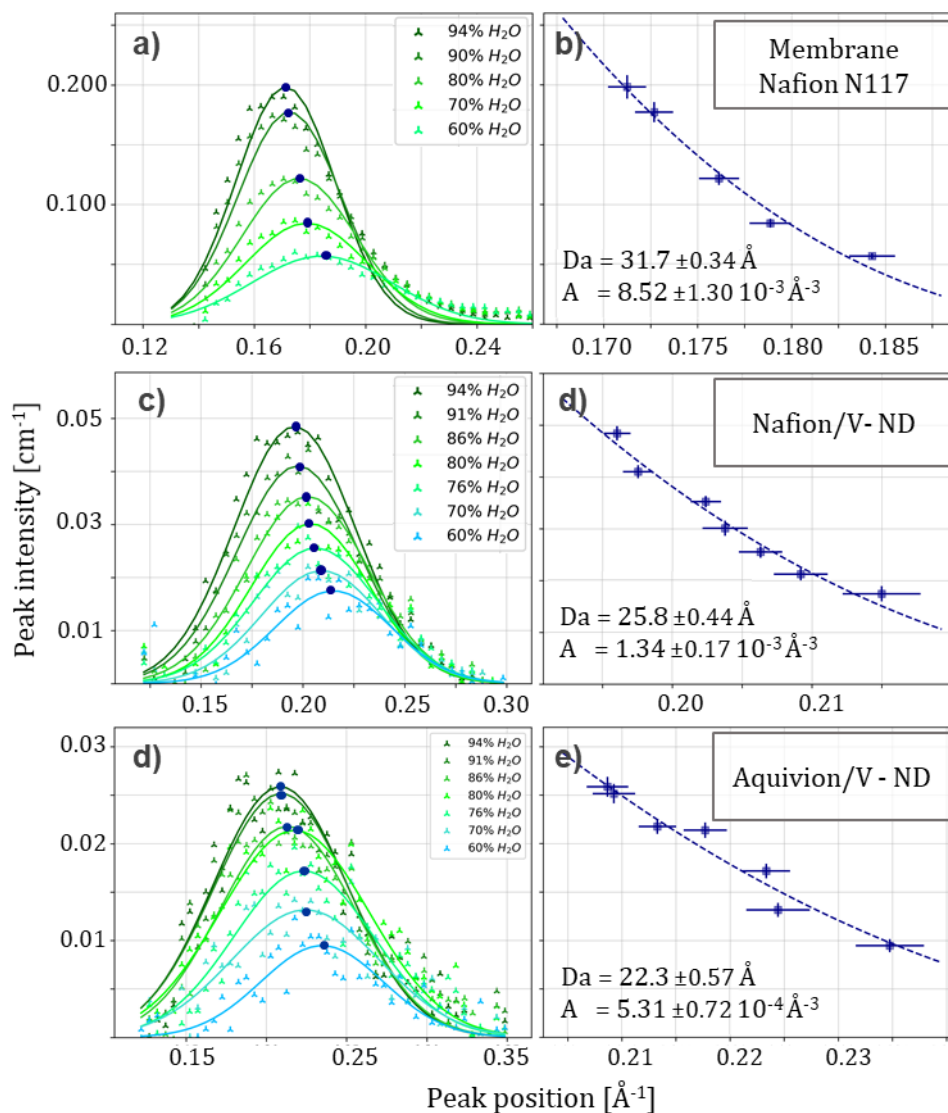


Figure 2.15 : Evolution avec l'humidité relative du pic ionomère extrait des profils de diffusions de **a)** la membrane Nafion, **b)** l'électrode Nafion/V- ND et **c)** Aquivion/V- ND. Ajustement de l'évolution de l'intensité maximale et de la position des pics avec la fonction de gonflement lamellaire pour **d)** la membrane Nafion, **e)** l'électrode Nafion/V- ND et **f)** Aquivion/V- ND. Les paramètres D_a et A sont l'épaisseur moyenne des rubans et le facteur d'échelle.

La position du pic est reliée à l'espacement moyen des domaines hydrophobes (d_0) par l'équation de Bragg (Equation 2.31). La fraction volumique d'eau dans le ionomère peut alors être calculée avec la taille moyenne caractéristique des rubans (D_a) et de leur distance moyenne (d_0) par l'Equation 2.41.

$$\%_{eau} = \frac{d_0 - D_a}{d_0} \quad (2.41)$$

Ainsi, d'après les fractions volumiques présentées sur la **Figure 2.16**, il apparaît que la fraction volumique d'eau augmente bien avec l'humidité relative pour les deux ionomères contenus dans les électrodes Nafion/V- D et Aquivion/V-D, mais est toujours supérieure pour l'Aquivion. Cette conclusion rejoint les travaux menés sur des membranes [19]. Les membranes synthétisées avec des ionomères ayant des chaînes courtes ont une plus grande fraction volumique d'eau que les ionomères classiques, (comme le Nafion 1000 et 1100 ME), pour une même humidité relative. Cela montre à nouveau que la structure et le comportement du ionomère dans les électrodes Nafion/V- D et Aquivion/V-D suivent celles du ionomère massif d'une membrane.

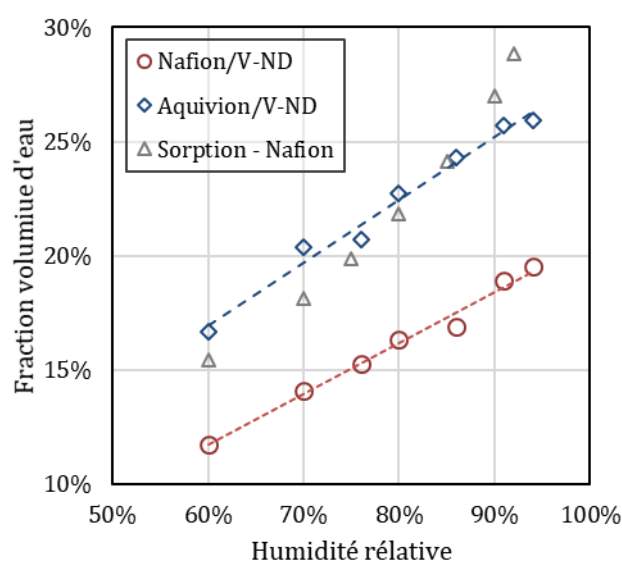


Figure 2.16 : Evolution avec l'humidité relative de la fraction volumique d'eau calculée à partir de la fonction de gonflement lamellaire du pic ionomère dans les électrodes Aquivion/V- ND et Nafion/V- ND. Mesures d'un isotherme de sorption à 25°C, pression atmosphérique sur du Nafion 1000 ME.

Les profils de diffusion de l'électrode Nafion/V- D (**Figure 2.13**) qui a la même composition que l'électrode Nafion/V- ND, mais obtenue avec un procédé de fabrication différent, présentent un pic ayant une forme et une position qui diffèrent de ceux observés avec les électrodes Nafion/V- ND et Aquivion/V- ND. Ce pic augmente en intensité et se déplace vers les petits angles avec l'augmentation de l'humidité relative, tout comme le « pic ionomère ». D'une manière générale, cette évolution caractérise le gonflement des objets avec l'hydratation. Analysons-le tout d'abord comme un pic ionomère résultant de la diffraction des neutrons sur la structure périodique du ionomère massif. La position du pic sur l'électrode Nafion/V- D est décalée vers les petits angles (0,108 Å⁻¹ à 95%HR) par rapport à l'électrode Nafion/V- ND (0,178 Å⁻¹). De plus, l'aire du pic est bien plus faible pour l'électrode Nafion/V- D (3,8.10⁻⁵ Å⁻² contre 13.10⁻⁵ Å⁻² à 95% HR). En considérant la position du pic de l'électrode

Nafion/V- D et la taille moyenne des lamelles initialement mesurée sur l'électrode Nafion/V- ND (25,8 Å), la fraction volumique d'eau contenue dans le ionomère pour l'électrode Nafion/V- D serait de 56%. Une telle quantité d'eau absorbée n'a jamais été mesurée sur des PFSA à cette humidité. Il semblerait donc qu'un autre type d'objet associé à l'eau, et donc très probablement au ionomère, soit sondé ici. Sur la base des connaissances actuelles de la structure des électrodes et des analyses SANS sur les électrodes et les encres précédemment publiées, il est raisonnable de supposer que ce pic est associé à l'hydratation d'un film ionomère recouvrant les agrégats de catalyseur Pt/C, comme suggéré par plusieurs travaux de la littérature [59,76,77,81]. Dans ce cas particulier, plutôt que de former des paquets au sein de l'électrode, l'ionomère serait mieux dispersé en raison du solvant et/ou du procédé de fabrication employé. Le facteur de forme de cette enveloppe de ionomère sur les particules sphériques de carbone induirait un pic sur les profils de diffusion. Par la suite, nous allons nous intéresser à ces électrodes dans lesquelles le ionomère semble bien dispersé. Les profils seront observés sur toute la gamme d'angles pour étudier la structure de l'électrode à différentes échelles de taille.

2.6. Caractérisation des particules primaires de carbone.

Afin d'étudier l'influence du support carboné sur la structure de l'électrode et sur la dispersion du ionomère, deux électrodes fabriquées avec un procédé de dispersion amélioré sont comparées. L'une est faite à partir de carbone Vulcan (Nafion/V- D), et l'autre à partir de carbone Haute Surface Spécifique (Nafion/HSA- D). Les profils de diffusion seront analysés en utilisant des modèles de sphères et de cœur-coquilles, afin de reproduire la structure des électrodes aux différentes échelles de tailles sondées par la gamme d'angles allant de $5 \cdot 10^{-3}$ à $0,5 \text{ \AA}^{-1}$.

2.6.1. Description d'un profil de diffusion caractéristique d'une électrode.

La **Figure 2.17** présente les profils SANS de l'électrode Nafion/V- D. L'analyse des profils permet d'avoir des informations sur la structure de l'électrode, et plus précisément sur l'organisation des différents constituants, à savoir le support carboné, l'ionomère et l'eau. En effet, la participation du catalyseur de platine aux profils de diffusion est très faible, comme discuté en section 2.3.2. La diffusion aux petits angles permet de sonder des structures à différentes échelles de taille. Il est donc possible de découper les profils d'électrodes en plusieurs régions associées aux tailles caractéristiques des différents constituants. Ces

différentes régions seront étudiées indépendamment des autres par la suite. On fait l'hypothèse que le ionomère se disperse sous forme de film mince sur le catalyseur Pt/C.

- En dessous de $1.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$: le profil sonde les agrégats de Pt/C, et donc l'arrangement des particules primaires de catalyseur les unes par rapport aux autres. Ainsi, la remontée aux petits angles observée résulte du facteur de structure associé aux particules primaires.
- Entre 1.10^{-3} et $6.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$: l'inflexion dans cette région est liée à la distribution en taille des particules primaires de carbone, plutôt sphériques. Dans cette gamme d'angles, l'intensité de diffusion mesurée est régie par le facteur de forme des particules primaires.
- Entre 5.10^{-3} et $6.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$: la pente caractérise principalement la rugosité de la surface des particules du catalyseur Pt/C (le Pt étant pour partie en surface du support carboné, il peut jouer un rôle sur la rugosité apparente du Pt/C).
- Entre 5.10^{-2} et $3.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$: le pic de corrélation qui apparaît en hydratant l'électrode est lié à la présence d'eau liquide dans l'électrode. Il sonde l'enveloppe de ionomère hydraté à la surface du Pt/C. Cette structure paraît augmenter en taille avec l'humidité relative.
- Au-dessus de $3.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$: l'intensité mesurée provient majoritairement de la diffusion incohérente des éléments constituant l'échantillon. Elle dépend seulement des matériaux utilisés et de leurs quantités. Lors de l'hydratation de l'électrode, la contribution majeure à la diffusion incohérente est H_2O . Ainsi, la variation de l'incohérent avec l'humidité relative est une information sur l'hydratation de l'électrode.

Il est important de préciser que nous nous intéressons aux particules primaires de carbone du catalyseur Pt/C, qui sont les objets diffusants. Ces particules sont constituées du catalyseur Pt/C et du ionomère qui les recouvre. Les profils SANS sondent l'enveloppe de ionomère hydraté au-dessus de $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, puis la structure des particules primaires de carbone en dessous. En effet, dans cette gamme d'angles, la contribution du ionomère hydraté à la surface du carbone est faible par rapport à celle du carbone. La taille des particules de carbone (entre 20 et 50 nm) est bien supérieure à l'épaisseur du film de ionomère hydraté de quelques nanomètres d'épaisseur. De plus, la densité de longueur de diffusion élevée du carbone ($6,7.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) implique que le facteur de contraste est plus important que celui du ionomère, et donc la contribution majeure à l'intensité diffusée est celle du carbone avec le milieu. Il est aussi

important de prendre en compte la structure hétérogène des particules primaires de carbone. Certaines particules peuvent être totalement couvertes par un film de ionomère hydraté, et d'autres non. Celles n'ayant pas d'enveloppe ne participeront pas au pic de corrélation mais diffuseront comme des particules sphériques et rugueuses, ayant une surface libre pour l'adsorption d'eau. Les mesures de diffusion aux petits angles rendent compte de la structure « moyenne » des objets diffusants.

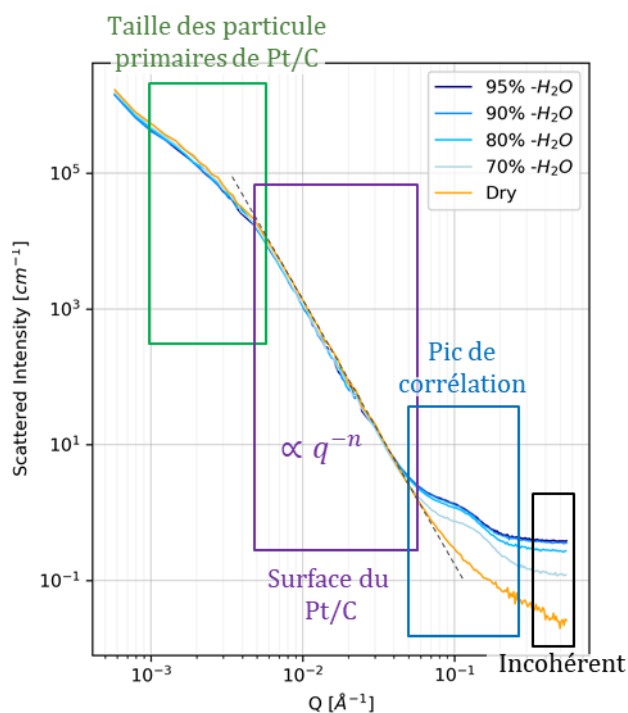


Figure 2.17 : Profils SANS de l'électrode Nafion/V-D sèche et hydratée à différentes humidités relatives. Présentation des structures sondées par les profils de diffusion des électrodes selon les différentes gammes de q .

2.6.2. Etude des particules de carbone ($4 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$).

Cette section présente la méthode d'analyse des profils permettant de caractériser la surface des supports carbonés à l'échelle des particules primaires, en particulier grâce à la variation de contraste (sous-section 2.2.3). Les profils des électrodes Nafion/V-D et Nafion/HSA-D hydratées avec de l'eau ou de l'eau lourde sont présentés sur les **Figure 2.18-a** et **Figure 2.18-b**, respectivement.

Dans le cas du carbone Vulcan, la pente observée, qui est caractéristique de la rugosité de surface du carbone, décroît avec un facteur 4 en échelle logarithmique (en q^{-4}), et cela quel que soit le solvant d'hydratation. Les particules primaires du carbone Vulcan semblent donc présenter une interface relativement lisse (sous-section 2.2.2).

Pour l'électrode Nafion/HSA- D hydratée avec H₂O, l'intensité de diffusion décroît en $q^{-3.4}$. L'eau ayant une densité de longueur de diffusion proche de l'air, les neutrons sont donc principalement diffusés par la surface du carbone en contact avec le ionomère hydraté ou l'air, sans distinction entre l'air et l'eau. Ainsi, cette pente témoigne de la rugosité importante des particules primaires du carbone HSA. Cette plus grande rugosité résulte probablement de la grande porosité que présente le carbone HSA en comparaison du carbone Vulcan [82]. La pente correspondant à l'électrode Nafion/HSA- D hydratée avec du D₂O décroît en q^{-4} . Cette pente, moins raide, indique que la surface sondée devient moins rugueuse. Cette évolution peut s'expliquer par l'adsorption d'eau par condensation capillaire dans les micro ou méso pores de surface du carbone. Le D₂O adsorbé à la surface du carbone et dans les pores crée une surface lisse de D₂O. Puisque la densité de longueur de diffusion entre le carbone et le D₂O sont proches, l'intensité de diffusion cohérente des deux matériaux en contact est alors confondue. L'ensemble D₂O-carbone apparaît alors comme une sphère lisse.

L'analyse de ces profils suggère donc que l'eau s'adsorbe à la surface du carbone, et principalement sur celle du carbone HSA, en remplissant ses aspérités de surface. L'effet de l'adsorption de l'eau à la surface du carbone sur la rugosité « vue » par les neutrons est schématisé sur la **Figure 2.19**. La présence d'eau liquide à la surface du carbone est encore peu discutée dans la littérature, alors qu'elle doit avoir un rôle important, notamment dans le transport des protons.

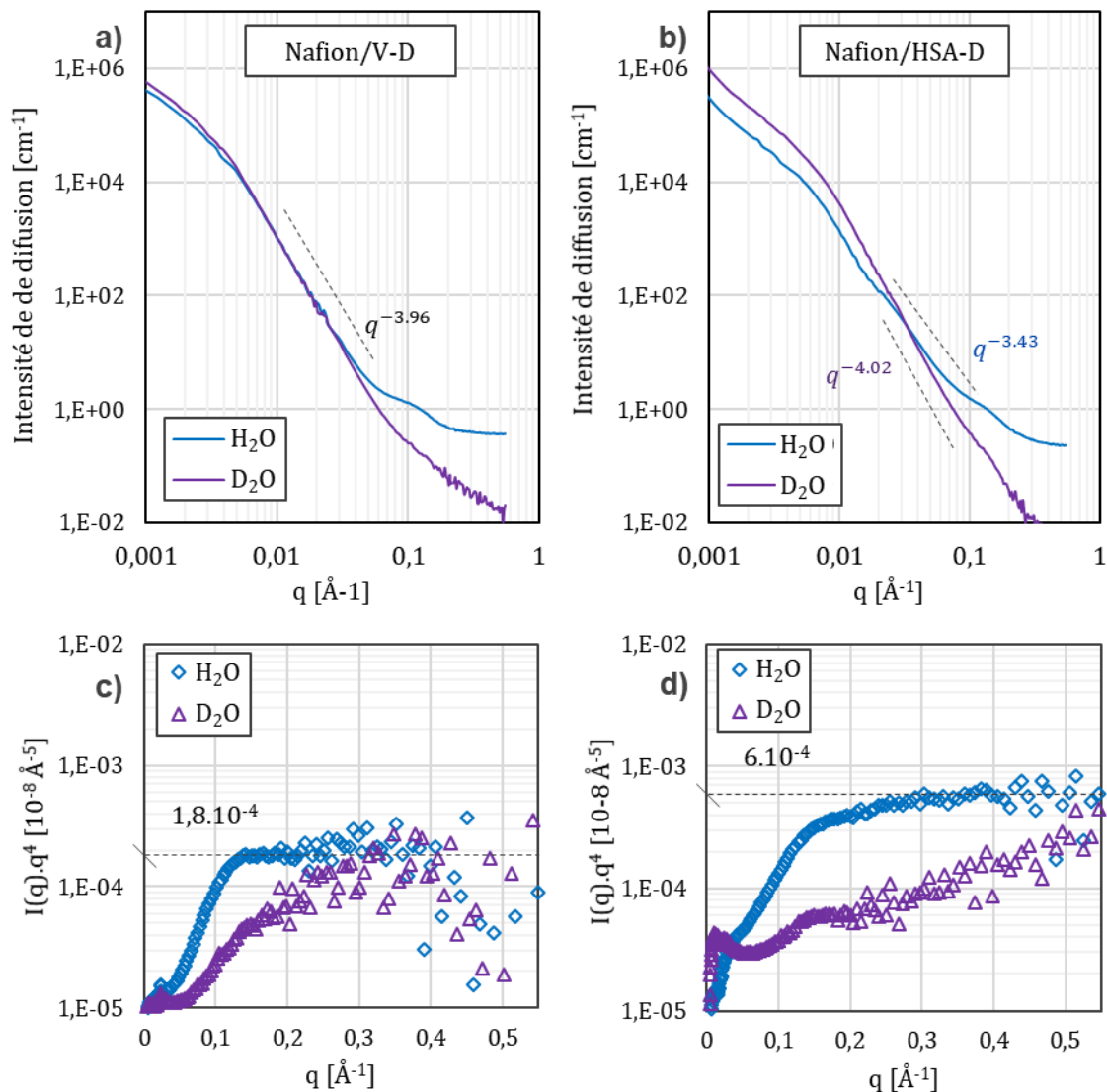


Figure 2.18 : Effet de la variation de contraste sur l'interface sondée par les neutrons. Profils SANS des électrodes **a)** Nafion/V- D et **b)** Nafion/HSA- D hydratées avec du H₂O ou du D₂O (profils non soustraits de l'incohérent pour visualisation). Tracés de l'intensité des profils en $I(q)q^4$ soustraits de l'incohérent pour les électrodes **c)** Nafion/V- D et **d)** Nafion/HSA- D.

D'après la loi de Porod[83] présentée en sous-section 2.2.2, il est possible de retrouver la surface spécifique d'objets dispersés dans un système à deux phases. Les **Figure 2.18-c et -d** présentent les profils soustraits de l'incohérent tracés en multipliant $I(q)$ par q^4 . On observe de manière assez claire que l'intensité atteint un plateau en présence de H₂O. La valeur d'intensité du plateau est reliée à la surface de l'interface. En considérant que la principale contribution provient de l'interface entre le carbone et l'air ou l'eau, il est alors possible de relier l'intensité du plateau à la surface développée par le carbone. En effet, la densité de longueur de diffusion du ionomère sec est inférieure à celle du carbone. La contribution du ionomère à l'intensité du plateau atteint est donc plus faible et supposée négligeable devant celle du carbone. Il n'est pas

2.6 - Caractérisation des particules primaires de carbone.

possible de relier directement l'intensité du plateau à la valeur absolue de la surface spécifique (S/V) développée par le carbone, car l'intensité de diffusion n'est pas mesurée en valeur absolue. En effet, puisque les mesures sont faites sur des poudres, le volume d'échantillon traversé n'est pas connu. Néanmoins, il est possible de comparer les résultats des différentes électrodes entre eux. L'intensité mesurée pour l'électrode Nafion/V- D ($1.8 \cdot 10^{-12} \text{ \AA}^{-5}$) est 3.3 fois plus faible que celle de l'électrode Nafion/HSA- D ($6 \cdot 10^{-12} \text{ \AA}^{-5}$), ce qui correspond au rapport des surfaces spécifiques du carbone HSA ($880 \text{ m}^2/\text{g}$) et Vulcan ($230 \text{ m}^2/\text{g}$) mesurées par BET. De plus, bien qu'il soit difficile de connaître l'intensité exacte du plateau sur les profils hydratés avec du D_2O , il apparaît que les plateaux d'intensité H_2O et D_2O sont proches pour l'électrode Nafion/V- D, alors qu'ils diffèrent significativement pour l'électrode Nafion/HSA- D. Cela indique que la diminution de surface spécifique apparente résultant de l'adsorption du D_2O à la surface du carbone, ou dans les micropores, est plus importante pour le HSA que pour le Vulcan.

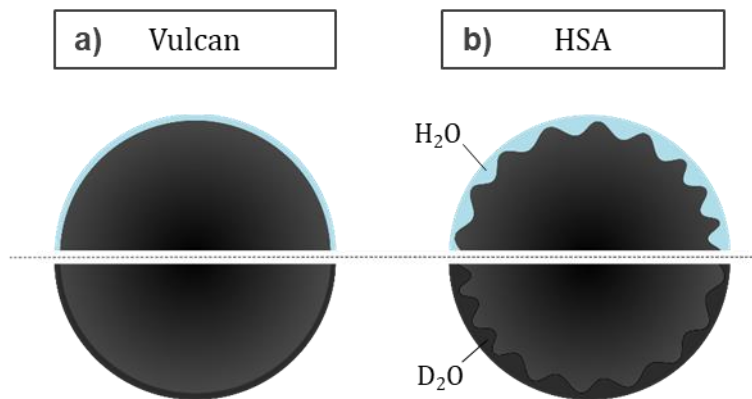


Figure 2.19 : Illustration schématique d'une couche d'eau (H_2O ou D_2O) adsorbée à la surface **a)** d'une particule de carbone Vulcan (surface lisse) et **b)** d'une particule de carbone HSA (surface rugueuse).

Aux valeurs de q inférieures à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$, la contribution principale à la diffusion des neutrons provient principalement des particules de carbone. Ainsi, il est possible d'utiliser le facteur de forme d'une sphère afin de décrire les profils de diffusion dans cette gamme de q . Comme discuté dans la sous-section 2.2.2, le facteur de forme d'une sphère peut être séparé en deux composantes (Equation 2.30), l'une associée au facteur de forme global de l'objet diffusant et l'autre à son facteur de forme local, c'est-à-dire à la structure de surface de l'objet. Ce facteur de forme local est associé à la pente d'intensité de diffusion en q^{-n} déterminée entre 2 et $4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, c'est-à-dire pour des tailles caractéristiques bien inférieures à celles de la taille des particules primaires de carbone. Pour les structures idéales, l'interface entre les phases est lisse et le facteur n est égal à 4, alors que le facteur n décroît avec la rugosité des particules de

carbone. Afin de s'affranchir de l'effet de la rugosité des particules de carbone sur les profils de diffusion, l'intensité des profils sera multipliée par q^{-n} , avec n le coefficient de la pente associé à chaque profil. Au final, la **Figure 2.20** présente les profils de l'électrode Nafion/V- D après correction de la pente en q^{-n} . Deux régions apparaissent :

- En dessous de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$: les bosses sont reliées à la distribution en taille des particules primaires de carbone considérées sphériques à cette échelle de taille.
- Vers $0,2 \text{ \AA}^{-1}$: le pic observé est relié à l'enveloppe de ionomère et d'eau à la surface du catalyseur Pt/C.

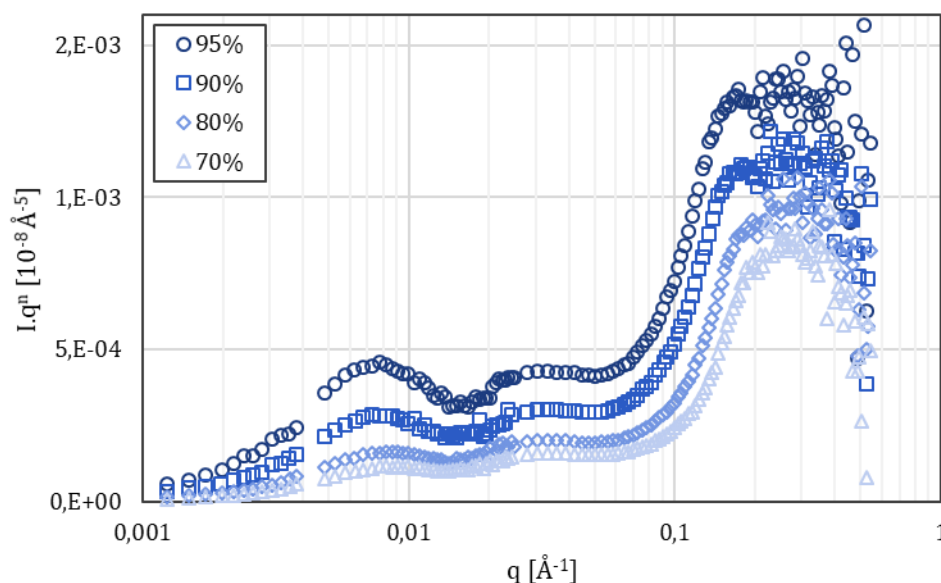


Figure 2.20 : Profils d'intensité corrigés de la pente en q^{-n} obtenus avec l'électrode Nafion/V- D hydratée sous H_2O pour quatre humidités relatives.

Il est alors possible d'ajuster les profils expérimentaux avec le modèle de sphère idéale multiplié par q^4 . La multiplication par q^4 permet de soustraire la contribution du facteur de forme locale des particules sphériques lisses à l'intensité de diffusion totale, afin de ne garder que le facteur de forme global des particules primaires. Les inflexions des profils expérimentaux sont alors ajustées par le facteur de forme global des sphères idéales afin d'estimer la distribution en taille des particules de carbone. Les profils de diffusion de l'électrode Nafion/V- D corrigés de la pente en q^{-n} sont présentés sur la **Figure 2.21-a** pour trois contrastes : atmosphère sèche, 95% HR H_2O , puis 95% D_2O . Afin de reproduire la large bosse observée aux petits angles, les profils sont ajustés avec deux populations de particules. En effet, une seule population ne permet pas d'expliquer cette bosse aux petits angles, même avec une grande polydispersité. Finalement, les données sont ajustées dans la gamme de q

comprise entre 4.10^{-3} et 2.10^{-2} Å pour ne pas prendre en compte la diffusion due aux agrégats (aux plus petits angles), ou à la diffusion de l'enveloppe de ionomère hydraté (aux plus grands angles). Néanmoins, il est important de souligner que le facteur de structure résultant de l'agencement des particules primaires les unes par rapport aux autres n'est pas pris en compte, ce qui doit impacter l'estimation des tailles de particules. Une analyse des données plus approfondie serait nécessaire pour prendre en compte ce facteur de structure et mesurer plus précisément la distribution en taille de particules. Pour ajuster les courbes, les paramètres de taille de particules et de polydispersités sont laissés libres. Finalement, le modèle met en évidence deux populations de particules centrées autour de rayons moyens de $127 (\pm 4.68)$ Å et $288 (\pm 4.31)$ Å. Les résultats de l'ajustement des courbes sont donnés en section A.3.2.3 de l'annexe.

A partir de la valeur du rayon et du facteur de polydispersité, il est possible d'obtenir la distribution en taille de particule pour chaque population puis de la convertir en fraction volumique associée à chaque taille de particule. Comme le facteur d'échelle de chaque population est proportionnel au volume occupé par chaque population, la distribution en taille de particule est exprimée en tenant compte des proportions volumiques des deux populations. Le détail des calculs est donné en section A.3.1.3 de l'annexe. Le résultat de la distribution en taille de particule est présenté sur la **Figure 2.21-b** pour l'électrode Nafion/V- D en condition d'hydratation sèche. On obtient des résultats similaires pour les deux autres contrastes. A partir de l'analyse des profils SANS il est possible d'accéder à la distribution en taille des particules de carbone. Cependant, il semblerait que les tailles de particules retrouvées ainsi soit plus larges que celles estimées par analyse d'images MEB (Microscopie électronique à balayage). En effet, Ferraro *et al.* [84] ont montré une distribution bi-modale de taille de particules, l'une centrée sur $125 (\pm 7,8)$ Å de rayon et l'autre autour de $316 (\pm 26)$ Å. Il est difficile de comprendre d'où cet écart d'estimation peut provenir. Il est tout de même important de souligner que les observations par microscopie électronique donnent des informations locales sur les particules de carbone bien définies, alors qu'un profil SANS résulte de la diffusion de toutes les particules illuminées, et donc résulte de la structure d'un échantillon d'électrodes entier. Nous allons tout de même utiliser cette méthode d'analyse sur une autre électrode pour comparer les résultats.

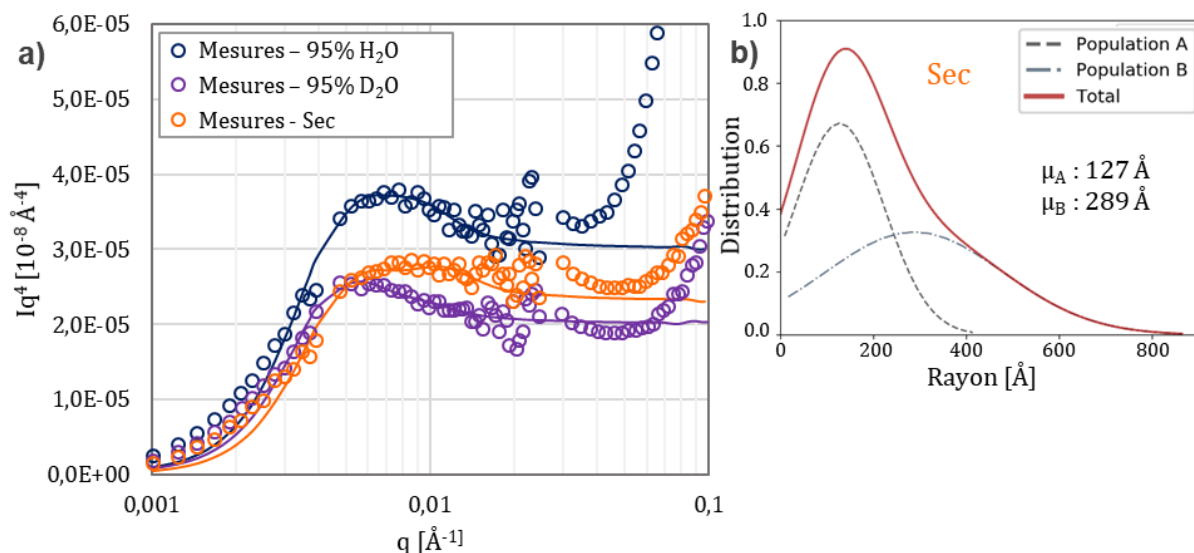


Figure 2.21 : Profils de diffusion corrigés de la pente en q^{-1} obtenus avec l'électrode Nafion/V- D **a)** Ajustement de la bosse des profils SANS liée à la distribution en taille des particules de carbone avec un modèle de diffusion de sphères idéales (trait pleins) selon trois contrastes. **b)** Distribution en taille des particules de carbone, somme de deux populations distinctes.

La même méthode d'analyse est appliquée aux profils de l'électrode Nafion/HSA- D en condition sèche. Les profils SANS présentés en **Figure 2.22-a** montrent deux bosses qui semblent associées à deux populations de particules ayant des tailles caractéristiques distinctes. Les inflexions sont ajustées avec deux populations de particules idéales sphériques. La première inflexion, aux plus petits q , correspond à une population de particules centrée autour d'un rayon de $231 (\pm 12.9) \text{ \AA}$, la seconde est centrée autour de $40 (\pm 3.66) \text{ \AA}$. Les distributions en taille de particules obtenues à partir des résultats du modèle sont présentées sur la **Figure 2.22-b**. La bosse autour de $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ est analysée comme étant des sphères mesurant en moyenne 40 \AA de rayon. Ces sphères paraissent trop petites pour être des nanoparticules de carbone. Par ailleurs, cette bosse disparaît une fois hydratée sous D_2O . Or, le D_2O a une densité de longueur de diffusion proche du carbone. Cela montre clairement que ce n'est pas une population de particules de carbone. Le principe de Babinet [63] appliqué à cette étude dit qu'il n'est pas possible de différencier une sphère de carbone entourée d'air, d'un pore rempli d'air dans du carbone. Nous supposons donc qu'il ne s'agit pas de particules de carbone entourées d'air, mais plutôt de pores au sein du carbone HSA accessibles à l'eau. Lorsqu'ils se remplissent de D_2O le facteur de contraste entre ces pores et le carbone est quasiment nul. Ces pores remplis d'eau sont schématisés dans la **Figure 2.23**. Le profil sous D_2O , effaçant la contribution de ces pores, est donc utilisé pour ajuster la bosse aux environs de 0.1 \AA^{-1} sur le profil aux plus petits angles, avec deux populations en taille de particules de carbone. Au final, la distribution en taille de particules de carbone présentée en **Figure 2.22-c** montre deux

2.6 - Caractérisation des particules primaires de carbone.

populations plus proches en taille que pour le support carboné Vulcan. Leurs rayons moyens sont centrés autour de $100 (\pm 0.425) \text{ \AA}$ et $173 (\pm 32.3) \text{ \AA}$. Ces résultats sont globalement en accord avec les travaux de Padgett *et al.*[82] qui ont trouvé des rayons moyens de 125 et 150 \AA . Ces travaux montrent aussi qu'une partie des nanoparticules se retrouvent à l'intérieur des particules de carbone, ce qui confirme l'analyse des profils montrant qu'il y a des pores accessibles à l'eau, d'environ 80 \AA , plus grands que les nanoparticules de platine (20-30 \AA). Ces pores accueillent les nanoparticules de platine comme l'a montré Padgett *et al.*[85]. La proximité des valeurs obtenues dans cette étude avec celles de la littérature confirme qu'il est possible d'utiliser la méthode d'analyse des profils SANS pour obtenir la distribution en taille des particules primaires de carbone et des porosités du carbone.

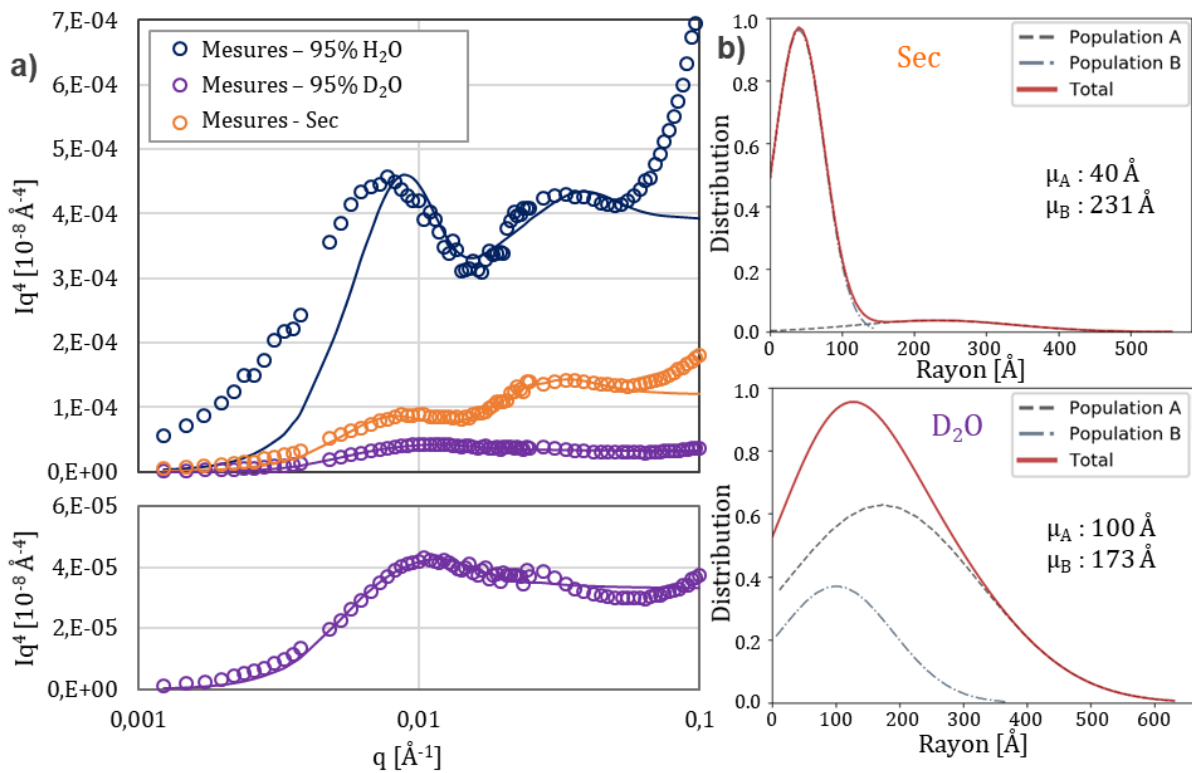


Figure 2.22 : Analyse des profils de l'électrode Nafion/HSA- D **a)** Ajustement de la bosse des profils SANS liée à la distribution en taille des particules de carbone avec un modèle de diffusion de deux populations de sphères idéales (trait pleins) selon trois contrastes. **b)** Distribution en taille des particules de carbone, somme de deux populations.

Après correction des profils par la pente liée au facteur de forme local des particules, il est possible d'étudier la distribution en taille des particules de carbone dans les électrodes en ajustant les profils SANS aux petits angles, avec des modèles de sphères idéales. Pour les deux électrodes étudiées, une distribution bi-modale en taille de particules est mise en évidence. Avec le support carboné Vulcan, les particules de carbone sont plus grandes que pour le HSA.

De plus, il a été montré que le support carboné HSA a des porosités internes accessibles à l'eau, mesurant 80 Å de diamètre.

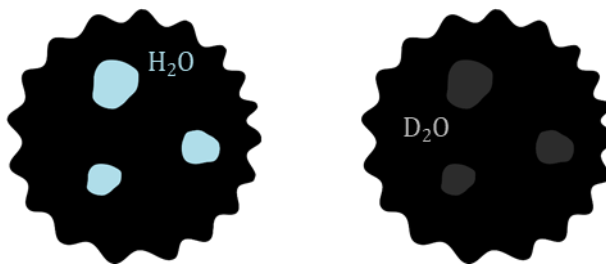


Figure 2.23 : Illustration schématique des particules primaires du carbone HSA vue par les neutrons. Les méso-pores internes au carbone remplis par H₂O ont un fort contraste avec le carbone qui est effacé lorsqu'ils sont remplis de D₂O.

2.6.3. Analyse de la structure cœur-coquille ($5 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ Å⁻¹)

Sur les profils de diffusion de l'électrode Nafion/V-D et Nafion/HSA-D aux plus grands angles, entre $1 \cdot 10^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-1}$ Å⁻¹, un pic apparaît, il augmente en intensité et se décale vers les petits angles avec l'hydratation, comme décrit précédemment dans la **Figure 2.13** pour l'électrode Nafion/V-D. Ce pic n'est pas lié au gonflement des agrégats de ionomère mais à celui du film fin dispersé à la surface du carbone. D'après la littérature, ce film de ionomère sec mesure 2-3 nm [86], s'hydrate et gonfle avec l'humidité relative [87]. Des études de films fins sur substrat modèle plan montrent aussi que l'organisation structurelle du ionomère à l'interface du substrat varie selon le matériau du substrat [31,32,80]. Il est donc très probable qu'il y ait une accumulation d'eau à l'interface entre l'électrode et le ionomère selon les interactions entre le conducteur électronique (platine et carbone) et le ionomère. En se basant sur la littérature, trois modèles de diffusion de structures cœur-coquille (schématisés sur la **Figure 2.24-a**) sont utilisés pour simuler les profils expérimentaux présentés sur la **Figure 2.24-b et -c** dans cette gamme d'angles :

- Ionomère hydraté : dans ce modèle, les particules de carbone sphériques sont recouvertes d'un film de ionomère hydraté ayant une densité de longueur de diffusion et une épaisseur variable afin de simuler son gonflement avec l'eau. La densité de longueur de diffusion est libre mais bornée par celle de l'eau et du ionomère.
- Couche d'eau interne : l'enveloppe recouvrant les particules de carbone est composée de deux parties. Un film d'eau à la surface du carbone puis un film de ionomère.
- Surface poreuse : dans le cas du support carboné HSA, nous avons démontré que sa surface rugueuse présente des porosités pouvant être remplies par de l'eau. Ainsi, pour prendre en compte cette porosité de surface, le modèle simule une enveloppe

supplémentaire où la couche externe a une épaisseur et une densité de longueur de diffusion variable, comprises entre celle de l'eau et celle du carbone, selon la fraction volumique de pores en surface.

Sur la base des résultats précédents (sous-section 0) et de l'étude de Padgett *et al.* [82], le rayon moyen des particules de carbone est fixé à 135 Å pour le support carboné HSA et le carbone Vulcan. Bien que la taille moyenne des particules primaires de carbone varie selon le support carboné et les populations, ces variations ont peu d'impact sur l'analyse des profils dans la gamme d'angles étudiée ici, puisqu'elle correspond à des tailles d'objets bien inférieures à celles des particules de carbone.

Les profils corrigés de la pente sont ajustés sur la plage de q correspondant au pic de corrélation ($0,07-0,5 \text{ \AA}^{-1}$), avec les facteurs de forme cœur-coquille multipliés par q^4 pour s'affranchir du facteur de forme local des particules de carbone, et n'avoir que le pic de corrélation. Ce pic de corrélation résulte des interférences entre les enveloppes et le carbone, c'est-à-dire entre différents objets diffusants. C'est donc un facteur de structure suivant la définition présentée en sous-section 2.1.5. Lors des ajustements, le rayon des particules de carbone est un paramètre fixé à 135 Å qui correspond à la taille moyenne mise en évidence dans la littérature[82]. La taille des particules de carbone a peu d'effet sur l'estimation des épaisseurs de films fins de ionomère car ces objets ont des tailles caractéristiques bien plus faibles ($< 30 \text{ \AA}$ pour ces études). Les résultats de l'ajustement des profils avec les différents modèles sont présentés en section 2.3.1 de l'annexe. Les profils de Nafion/V- D et Nafion/HSA- D ajustés sont respectivement présentés sur la **Figure 2.24-b et -c**. Le modèle « ionomère hydraté » ne permet pas de reproduire les profils expérimentaux pour les deux électrodes, comme le montre la courbe grise en pointillés qui correspond au meilleur ajustement obtenu du profil de l'électrode à 95% HR. Pour cet ajustement la SLD de la couche de ionomère hydraté pouvait varier entre la SLD de l'eau et du ionomère sec. Les pics de corrélation expérimentaux sont reproduits seulement en considérant un film d'eau à l'interface entre le support carboné et le film de ionomère, c'est le modèle « couche interne d'eau ». Les épaisseurs du film d'eau et du film de ionomère sont variables, et la SLD du film de ionomère peut varier entre la SLD de l'eau et celle du ionomère pour simuler son hydratation. Finalement, les épaisseurs des enveloppes d'eau et de ionomère extraites des profils de l'électrode Nafion/V- D sont présentées sur la **Figure 2.24-d**. L'épaisseur du film d'eau condensée augmente avec le HR de 10 à 15 Å. L'épaisseur du film ionomère est estimée à environ 21 Å, et il ne semble pas adsorber d'eau puisque sa densité de longueur de diffusion ne

diminue pas en dessous de $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, qui est sa valeur lorsque sec. Lors de l'ajustement du modèle, la densité de longueur de diffusion du ionomère pouvait varier entre 0 et $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$. En effet, avec l'adsorption d'eau (H_2O), la densité de longueur de diffusion du ionomère hydraté devrait diminuer lorsque le volume d'eau adsorbée augmente du fait de la densité de longueur de diffusion de l'eau ($-0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$).

Afin de prendre en compte la rugosité de la surface du carbone HSA et l'adsorption d'eau à l'intérieur de cette porosité surfacique, les profils expérimentaux sont ajustés avec le modèle « surface poreuse ». Dans ce modèle, on considère que l'eau pénètre dans les porosités surfaciques, ce qui modifie la densité de longueur de diffusion sur une épaisseur variable. L'ajustement des profils avec ce modèle donne les paramètres présentés sur la **Figure 2.24-e**. L'épaisseur du film d'ionomère semble augmenter avec l'hydratation de 16 à 24 \AA , alors qu'il reste apparemment sec ($\rho = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Cela pourrait s'expliquer par la déformation du film d'ionomère lors de l'hydratation du catalyseur : lorsque les pores sont progressivement remplis d'eau, celle-ci repousserait une partie du ionomère qui recouvre la structure poreuse à la surface. Le film d'eau pure à l'interface catalyseur/ionomère est estimé à environ 8 \AA , alors que la profondeur des méso-pores de surface remplis d'eau est d'environ 32 \AA , avec un SLD de $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ à 95% d'humidité relative. Ainsi, si la méso-porosité de surface est entièrement remplie de H_2O à 95% d'humidité relative, alors les pores représentent 42% en volume de la couche externe de carbone. Grâce à ces résultats, nous pouvons estimer la fraction volumique d'eau ($V_{\text{eau}}/V_{\text{total}}$), qui est respectivement de 17% et 23% pour les électrodes Nafion/V- D et Nafion/HSA- D. Les isothermes de sorption présentées en annexe (sous-section A.2.3) donnent une fraction volumique d'eau de 12% et 25% pour les électrodes Nafion/V- D et Nafion/HSA- D respectivement. Les mesures de sorption et de SANS sont proches pour les deux électrodes ; ainsi, la totalité de l'eau semble être localisée à la surface du catalyseur Pt/C.

2.6 - Caractérisation des particules primaires de carbone.

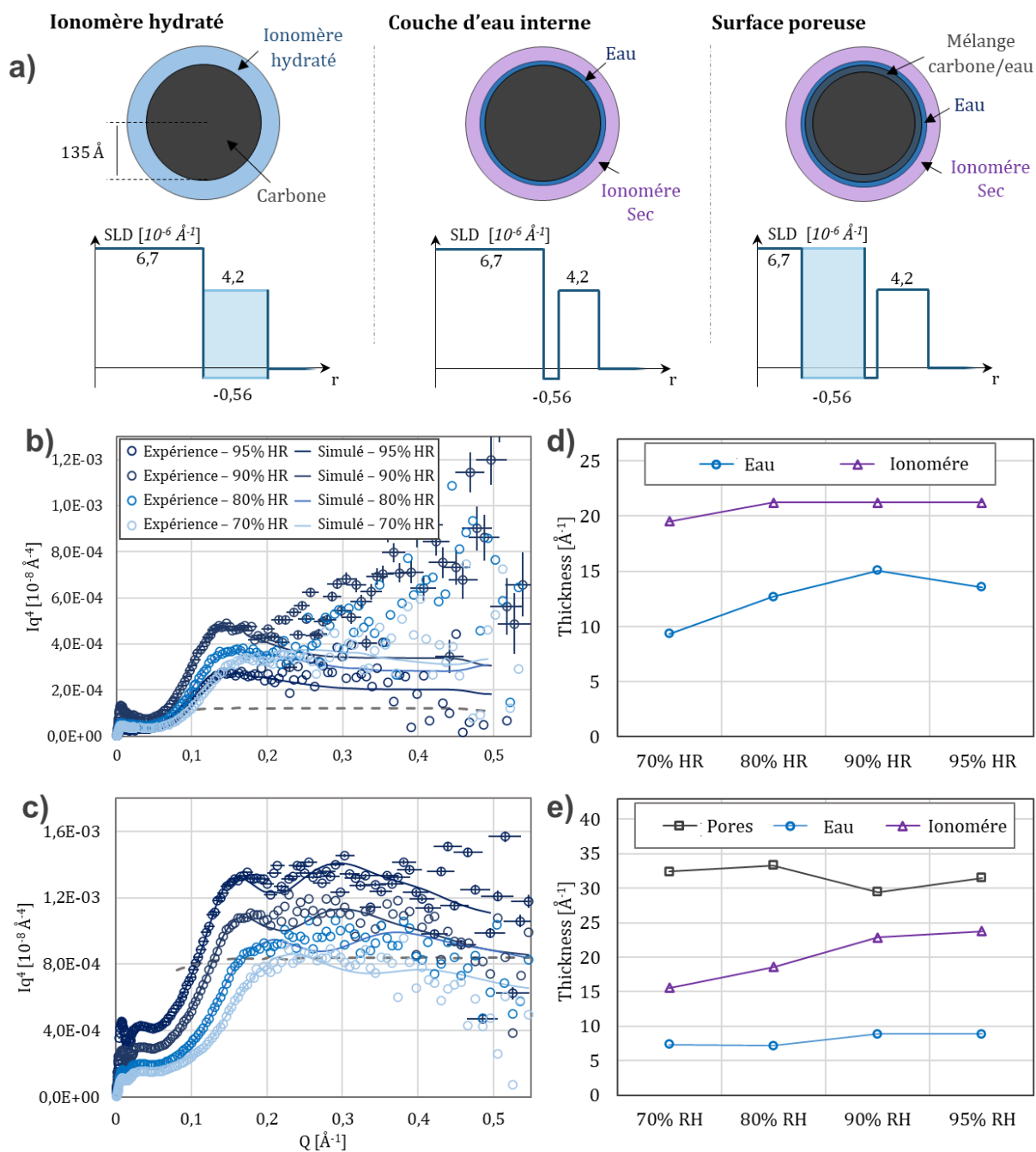


Figure 2.24 : a) Présentation des trois modèles utilisés dans ce chapitre pour ajuster le pic de corrélation de la structure cœur-coquille des particules primaires des électrodes : représentations schématiques des structures cœur-coquilles et évolutions de la densité de longueur de diffusion (SLD) avec le rayon. La zone bleu clair représente une valeur SLD variable entre deux bornes. b) Ajustement des profils de diffusion corrigés de la pente en q^{-n} avec le modèle de « couche interne » d'eau pour l'électrode Nafion/V- D. La courbe en pointillé gris est le meilleur ajustement du profil 95% HR obtenu à partir du modèle « ionomère hydraté ». c) Ajustement des profils de diffusion corrigés de la pente en q^{-n} avec le modèle de « surface poreuse » d'eau pour l'électrode Nafion/V- HSA. La courbe en pointillé gris est le meilleur ajustement du profil 95% HR obtenu à partir du modèle « ionomère hydraté ». Evolutions des épaisseurs des films fins dans d) l'électrode Nafion/V- D et dans e) l'électrode Nafion/HSA- D en fonction de l'humidité relative.

Il est intéressant de noter que l'épaisseur de l'enveloppe de ionomère recouvrant les supports carbonés Vulcan et HSA sont proches, respectivement 21 et 24 Å à 95% HR. Ces valeurs sont inférieures à l'épaisseur moyenne de 27 Å des rubans de polymère hydrophobes de la membrane Nafion 1100 EW. Cependant, Loppinet et Gebel [73,88] ont étudié la dispersion de ionomères dans différents milieux par SAXS, en considérant que les domaines hydrophobes étaient des structures cylindriques (au lieu de lamelles). Ils estiment qu'en moyenne le rayon des domaines hydrophobes est compris entre 17 et 25 Å selon le ionomère étudié, ce qui correspond aux épaisseurs de coquilles d'ionomère sec mesurées dans cette étude. Or les études [59,76,77,81] montrent que le ionomère se dépose sous forme de film fin à la surface du catalyseur Pt/C dans l'encre. Ces résultats expliquent donc que l'eau est située entre le catalyseur Pt/C et l'ionomère puisqu'elle ne peut pas être adsorbée à l'intérieur des rubans hydrophobes qui forment ce film de ionomère. L'épaisseur totale du film de ionomère et d'eau de 34 Å, estimée sur l'électrode Nafion/Vulcan-D à 95% d'humidité relative, est plus fine que les 50 Å estimés par Koizumi et al.[59] et par SANS, car ils n'ont pas pris en compte la contribution de diffusion de la surface poreuse du carbone. En outre, l'épaisseur du film d'eau au niveau du catalyseur Pt/C est plus importante que celle de 3 Å estimée par Ueda *et al.* [89] sur un film mince de Nafion reconstitué (400 Å d'épaisseur) sur du platine. Cependant, l'étude d'un film mince sur un substrat plan de platine n'est pas représentative *du comportement* du film de ionomère dans l'électrode, puisque l'absorption d'eau à l'interface substrat/ionomère dépend grandement de l'interaction substrat/ionomère [80]. Par conséquent, l'analyse des profils SANS présentée ici fournit de nouvelles informations sur la distribution de l'eau et du ionomère dans la couche de catalyseur.

Les pics de corrélation sur les profils H₂O ont été analysés en utilisant des modèles de diffusion de structures cœur-coquille pour représenter la distribution de l'eau et du ionomère à la surface du catalyseur Pt/C. Ces modèles décrivent bien l'intensité de diffusion des profils des électrodes sous H₂O. Dans la sous-section suivante nous utiliserons les mêmes modèles de diffusion, afin de voir s'ils permettent d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus ici, lorsque l'on utilise les profils des électrodes hydratées sous H₂O et D₂O.

2.6.4. Utiliser la variation de contraste pour confirmer la structure cœur-coquille.

Dans cette section, nous utiliserons la variation de contraste pour étudier l'enveloppe d'eau et de ionomère à la surface du catalyseur Pt/C, et ainsi valider les résultats précédents en utilisant une autre méthode d'analyse des profils. Afin de mettre en valeur le pic de corrélation de la structure cœur-coquille, les profils de diffusion H₂O sont divisés par les profils D₂O pour les

2.6 - Caractérisation des particules primaires de carbone.

électrodes Nafion/V- D et Nafion/HSA- D. Cela permet aussi de s'affranchir de la pente en q^{-n} due au facteur de forme local de la surface du carbone. Les **Figure 2.25-a** et **Figure 2.25-b** présentent respectivement les ratios des profils expérimentaux obtenus pour les électrodes Nafion/V- D et Nafion/HSA- D. Les courbes sont ensuite ajustées avec le rapport des facteurs de forme, en utilisant le modèle de « couche interne d'eau » pour l'électrode Nafion/V- D, et le modèle « surface poreuse » pour l'électrode Nafion/HSA- D. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans la section A.3.2 de l'annexe. Là encore, les profils expérimentaux ne peuvent pas être reproduits par le modèle si l'on considère que le film de ionomère est hydraté (ligne grise en pointillés). Cependant, ils sont bien ajustés par leurs modèles respectifs et donnent des résultats en accord avec ceux obtenus dans la section 2.6.4. A 95% d'humidité relative, l'épaisseur de l'enveloppe de ionomère est estimée à 25,3 Å ($\pm 0,177$ Å) pour l'électrode Nafion/V- D, et à 19,3 Å ($\pm 0,306$ Å) pour l'électrode Nafion/HSA- D, alors que la mésoporosité est estimée à 29,9 Å ($\pm 1,68$ Å) que précédemment. Pour rappel, la méthode d'analyse utilisée dans cette section se base sur les profils de l'électrode hydratée sous D₂O et sous H₂O à 95%HR. D. Elle diffère donc de celle utilisée précédemment (sous-section 2.6.3) qui se base sur l'analyse des profils sous H₂O à différents HR. Pourtant, les deux méthodes permettent de trouver des résultats proches sur l'épaisseur du film d'eau et de ionomère, ce qui confirme que les modèles de structures cœur-coquille sont bien adaptés pour décrire la structure des particules primaires de carbone couvertes d'eau et de ionomère.

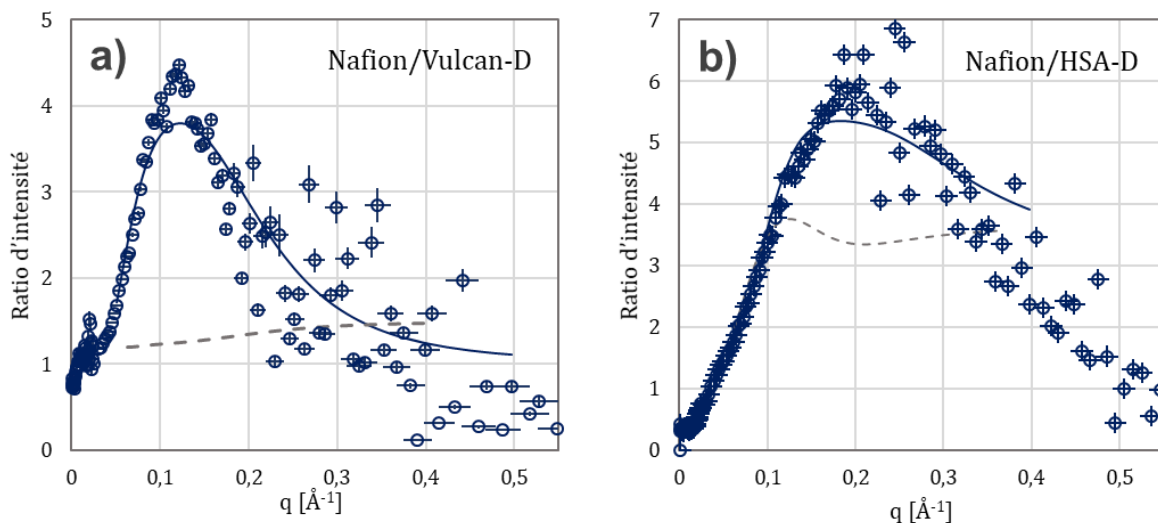


Figure 2.25 : Ajustement du ratio des profils expérimentaux de a) l'électrode Nafion/V- D avec le ratio du modèle « couche interne d'eau » à 95%HR sous H₂O et D₂O et b) l'électrode Nafion/HSA-D hydratée à 95% avec le ratio du modèle « surface poreuse » sous H₂O et D₂O. La courbe en pointillés est le meilleur ajustement des données obtenues en considérant un film de ionomère hydraté.

La méthode d'analyse des profils SANS qui a été développée permet de décrire la structure de la couche catalytique à des échelles de taille allant de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Grâce au SANS, il est possible d'étudier la taille des particules primaires de carbone, leurs formes, la distribution du ionomère (film mince ou agrégat) ou l'accumulation d'eau dans l'électrode. Lorsque le ionomère est bien dispersé, il est possible d'étudier la structure du film fin de ionomère hydraté qui se forme à la surface du catalyseur Pt/C. Ce film de ionomère se disperse largement à la surface du catalyseur et de manière assez homogène puisque les profils de diffusion présentent un pic de corrélation. La surface du catalyseur ne doit pas être pour autant entièrement couverte par du ionomère. Ces informations, extraites directement à partir des couches catalytiques, ne sont pas accessibles par d'autres techniques de caractérisation.

Dans la section suivante, cette méthode d'analyse est appliquée à des électrodes qui seront caractérisées par électrochimie dans le Chapitre 3, dans le but de relier la structure de l'électrode à ses propriétés électrochimiques.

2.7. Etude de la distribution du ionomère dans l'électrode.

Afin d'étudier l'influence de la nature du substrat, platine ou carbone, sur le recouvrement par le ionomère, des électrodes ont été préparées avec du ionomère et du carbone seul (Vulcan), ou du ionomère avec du platine seul (noir de platine). Pour rappel, ces électrodes sont respectivement nommées I/Vulcan et I/Platine. Ces électrodes sont étudiées par diffusion de neutrons aux petits angles. L'analyse des profils SANS suit la méthode présentée en sections 2.5 et 2.6. La fabrication des électrodes étudiées par SANS dans cette section est présentée dans le Tableau 2.4.

2.7.1. Caractérisations des électrodes I/Vulcan et I/Platine.

La **Figure 2.26-a** présente les profils de l'électrode I/Vulcan hydratée sous H₂O et D₂O. Sur le profil H₂O, un pic de corrélation est observé autour de $0,12 \text{ \AA}^{-1}$. Avec le changement de contraste, le pic disparaît et le profil varie aux plus petits angles ($<0,04 \text{ \AA}^{-1}$). La pente qui caractérise la surface rugueuse du carbone ($q^{-3.67}$) augmente sous D₂O, ainsi que l'intensité aux plus petits angles ($<4.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Cette tendance est due à l'adsorption d'une fine couche d'eau à la surface du carbone. Ce résultat a été discuté à la section 2.6.2 pour l'électrode Nafion/V-HSA, pour laquelle cette évolution de pente et d'inflexion aux petits angles était particulièrement marquée (**Figure 2.18**). Ainsi, d'après le pic de corrélation et l'évolution des

profils avec le contraste, il apparaîtrait que l'eau et le ionomère forment une enveloppe à la surface du carbone Vulcan, et que la surface de ce carbone, qui n'est pas totalement lisse, adsorbe de l'eau en surface.

Les profils de l'électrode I/Platine, présentés sur la **Figure 2.26-b**, sont assez différents des profils obtenus avec l'électrode I/Vulcan. Le pic de corrélation est situé aux plus grands angles, ce qui indique que l'épaisseur totale de l'enveloppe est plus petite. De plus, la pente due aux particules sphériques de platine est en q^{-4} ce qui montre que les particules de noir de platine ont une surface lisse. En dessous de $1.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, les profils H₂O et D₂O sont confondus. Cela montre que la surface des particules de platine n'adsorbe pas d'eau, ou très peu.

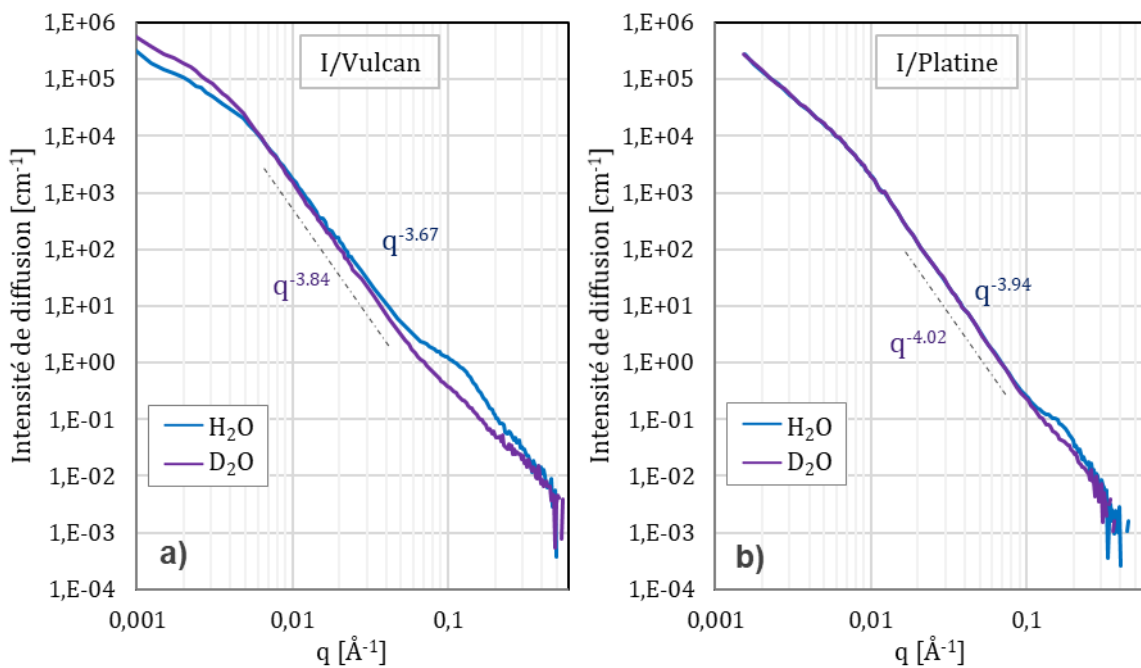


Figure 2.26 : a) Profils de diffusion de l'électrode I/Vulcan hydratée sous H₂O et D₂O à 95% HR b) Profils de diffusion de l'électrode I/Platine hydratée sous H₂O et D₂O à une humidité supérieure à la saturation. La pente calculée pour chaque profil entre 0,02 et 0,04 Å⁻¹ est indiquée sur les figures et représentée visuellement par la ligne en pointillés.

2.7.2. Distribution en taille de particules.

Les profils d'intensité sont multipliés par la pente en q^{-n} pour soustraire la contribution de la structure locale des particules aux profils de diffusion. Les inflexions des profils expérimentaux présentés sur la **Figure 2.27 a) et b)** sont ajustées comme décrit en sous-section 2.6.3. L'hydratation de l'électrode I/Vulcan avec du D₂O induit un déplacement de l'inflexion vers les plus petits angles, ce qui traduit un grossissement apparent en taille de particules. Les distributions de taille de particules associées à chaque électrode sont présentées sur la **Figure 2.27 c) et d)**. Elles sont extraites à partir des profils SANS des électrodes. Les tailles moyennes

des particules de carbone (116 Å) et de platine (133 Å) sont proches. Elles présentent toutes deux des dispersions en taille de particules primaires importantes. Pour ajuster l'inflexion aux petits angles, deux populations de taille ont été utilisées, car des populations de grosses particules contribuent de manière importante aux profils de diffusion. Bien qu'il y en ait peu en nombre, comme le montre les distributions en taille des particules, la fraction volumique qu'elles occupent dans l'électrode est importante et donc leur contribution à l'intensité de diffusion est elle aussi importante. Les profils expérimentaux aux petits angles sont modifiés par la variation de contraste pour l'électrode I/Vulcan. En hydratant avec D₂O, le rayon moyen des particules augmente de 66 Å et de 51 Å respectivement pour les populations A (r_A : 105 Å → 171 Å) et B (r_B : 243 → 293 Å). Cette augmentation est due à la taille apparente « vue » par les neutrons, qui est la somme des particules de carbone et du film de D₂O. A l'opposé, la variation du contraste de l'électrode I/Platine n'impacte pas l'inflexion des profils aux petits angles. Il semblerait donc que l'eau ne s'accumule pas sensiblement à la surface du platine.

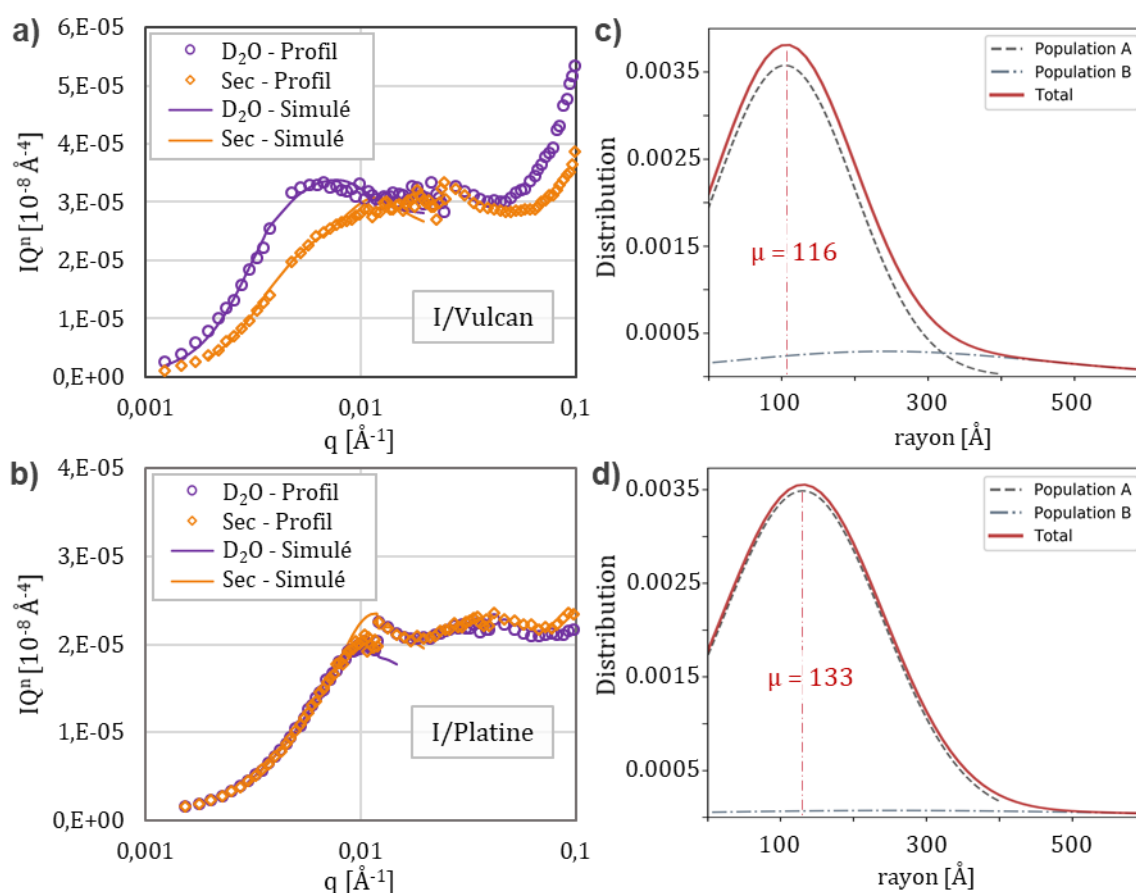


Figure 2.27 : Profils SANS en Iq^n pour a) l'électrode I/Vulcan hydratée à 95%HR sous H₂O et D₂O et pour b) l'électrode I/Platine hydratée sous H₂O et D₂O sous gaz saturé en HR. Distribution en taille de particules extraite des profils expérimentaux de c) l'électrode I/Vulcan et de d) l'électrode I/Platine.

A partir de cette distribution en taille de particules, il serait intéressant de calculer la surface spécifique développée par le carbone et par le platine. La surface totale développée est la somme des surfaces développées par chaque particule. Dans le cas où la distribution en taille est décrite par une fonction Gaussienne, le nombre de petites particules est sous-estimé puisqu'elle autorise certaines à avoir des rayons négatifs. Or, ce sont les petites particules qui développent la plus grande surface spécifique. A cette fin, il aurait été plus judicieux d'utiliser une loi LogNormale. Bien qu'il ne soit pas possible de retrouver une surface spécifique, il est tout de même possible d'étudier la distribution en taille des particules.

Une autre approche pour étudier la surface développée est d'utiliser la loi de Porod décrite en sous-section 2.2.2. La **Figure 2.28** présente les tracés des profils hydratés sous H₂O en Iq^4 en fonction de q . En considérant que la contribution du ionomère à l'intensité de diffusion est négligeable, du fait de sa plus faible densité de longueur de diffusion, le plateau d'intensité atteint à $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ est alors proportionnel à la surface spécifique du carbone et du platine (surface par unité de volume en m^2/m^3). Ici, la surface spécifique volumique serait 3,1 fois plus faible pour le noir de platine, qui a une interface lisse, que pour le Vulcan, qui a une interface rugueuse. En utilisant la surface BET de $230 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le Vulcan, et les densités respectives du carbone ($\rho_c = 2 \text{ g/cm}^3$) et du platine ($\rho_{pt} = 21,4 \text{ g/cm}^3$), on calcule alors la surface de platine selon l'Equation 2.42. I^{Porod} est l'intensité du plateau atteint à $0,2 \text{ \AA}$ sur le tracé des profils en Iq^4 (**Figure 2.28**), elle est proportionnelle à la surface développée par le support conducteur (platine ou carbone). La surface spécifique du platine calculée ($S.spé.platine$) s'exprime dans les mêmes unités que la surface spécifique du Vulcan ($S.spé.vulcan$ en m^2/g).

$$S.spé.platine = \frac{I_{pt}^{Porod}}{I_c^{Porod}} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_{pt}} \cdot S.spé.vulcan \quad (2.42)$$

Si le plateau d'intensité de Porod sonde la surface spécifique totale du carbone, alors la surface BET de $234 \text{ m}^2/\text{g}$ du Vulcan peut être utilisée pour calculer la surface spécifique du platine. La surface spécifique du platine mesurée est alors de $7 \text{ m}^2/g_{pt}$, ce qui est plus faible que la surface de $12 \text{ m}^2/g_{pt}$ estimée à partir de la taille des particules mesurées par MEB (Annexe, sous-section 0). La mesure MEB était déjà plus faible que la surface mesurée par BET de $29 \text{ m}^2/g$. Pourtant, cette valeur de $29 \text{ m}^2/g$ est très surprenante au vu de la taille des particules de platine observées en MEB. Ces particules observées doivent donc être plus complexes que des simples sphères. Ce sont sûrement des agrégats de particules de platine plus petites, qui ne

sont pas distinguables sur les images MEB, mais qui contribuent fortement à la surface spécifique développée.

Considérons maintenant que la surface spécifique déterminée par le plateau d'intensité est celle des particules primaires considérées sphériques. La surface développée par des sphères de carbone lisses peut être calculée à partir de la distribution en taille des particules [90], et vaut $205 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface de platine serait alors de $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$. En comparant cette valeur à celle mesurée par microscopie ($12 \text{ m}^2/\text{g}$) et par BET ($29 \text{ m}^2/\text{g}$), il semble raisonnable de conclure que la surface spécifique calculée à partir de la loi de Porod n'est pas la surface développée totale, mais celle des particules assimilées à des sphères idéales. La surface de platine mesurée par SANS semble tout de même sous-estimée par rapport aux mesures MEB. Il est possible que cette différence provienne de la correction initiale. En effet, chaque profil de diffusion est corrigé de l'invariant afin de pouvoir les comparer entre eux. Cette correction par l'invariant n'est valable que lorsque la composition des électrodes est la même. Or, ici, du carbone est utilisé dans un cas, et du platine dans l'autre. Bien que les fractions volumiques ionomère/carbone et ionomère/platine soient conservées, et que la densité de longueur de diffusion du platine soit proche de celle du carbone, l'écart de densité de longueur de diffusion entre les deux matériaux peut avoir un rôle important dans l'intensité de diffusion du plateau de Porod.

Il est tout de même intéressant de noter que l'électrode Nafion/D-Vulcan (section 2.6.2), préparée avec le même support carboné, sur lequel étaient dispersées des nanoparticules de platine et du ionomère avec le même ratio I/C, atteignait un plateau proche de l'électrode I/Vulcan, c'est-à-dire $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ \AA}^{-5}$. Les données sont représentées par des marqueurs noirs (-) sur la **Figure 2.28**.

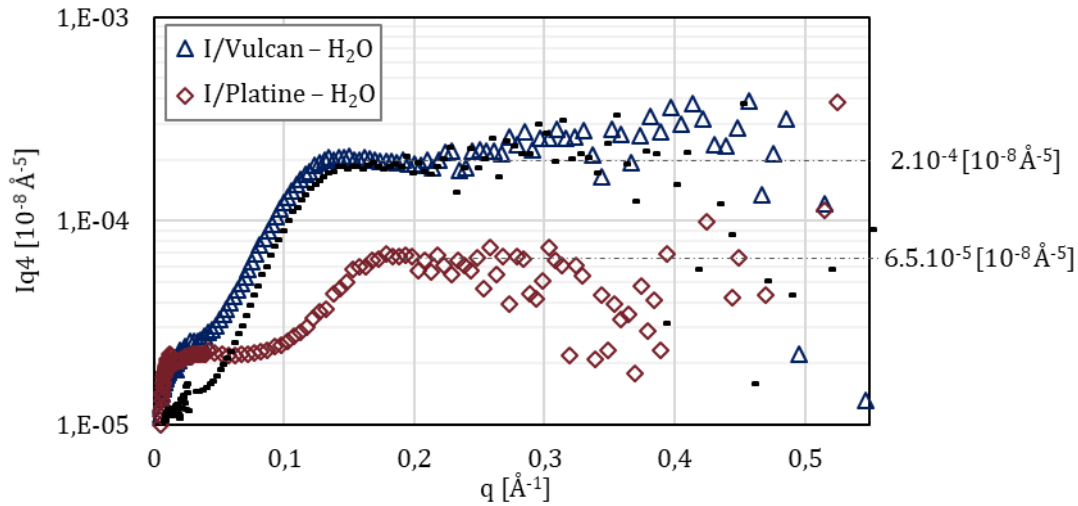


Figure 2.28 : Profils des électrodes I/Vulcan et I/Platine hydratées respectivement sous H₂O à 95% HR et au-dessus de la saturation. L'intensité est multipliée par q^4 pour remonter à la surface spécifique grâce à la loi de Porod. Les marqueurs (-) noirs sont ceux de l'électrode Nafion/V- D I/C = 0,67.

Finalement, il apparaît que le comportement sous hydratation des électrodes I/Vulcan est bien différent de celui des électrodes I/Platine puisque l'eau ne semble pas s'accumuler à la surface des particules de platine.

2.7.3. Enveloppes de ionomère.

Intéressons-nous à présent au pic de corrélation afin d'étudier la structure de l'enveloppe de ionomère et d'eau à la surface du carbone et du platine. Les profils présentés sur la **Figure 2.29-a** pour l'électrode I/Vulcan sont ajustés en considérant des particules sphériques recouvertes d'une couche d'eau puis d'une couche de ionomère sec. Il s'agit du modèle «couche interne d'eau» utilisé en sous-section 2.6.3. Le rayon des particules de carbone est fixé à 135 Å. Les épaisseurs d'eau et de ionomère à la surface du carbone sont obtenues en ajustant les profils expérimentaux ; les données sont présentées sur la **Figure 2.29-b**. A la surface du carbone, l'épaisseur d'eau augmente avec l'humidité relative de 16 à 20 Å, tandis que l'épaisseur de ionomère estimée à 13 Å paraît assez faible.

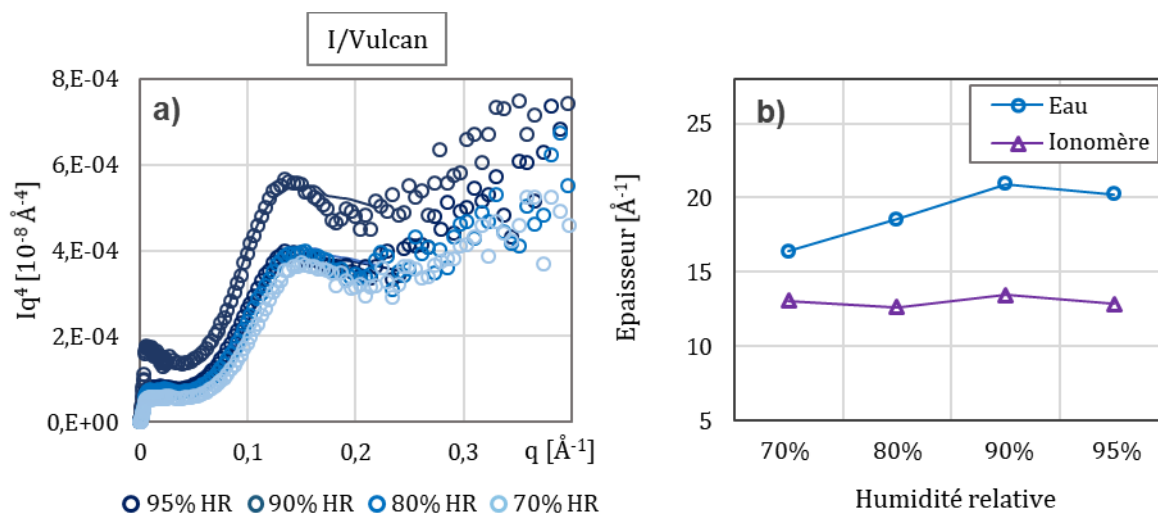


Figure 2.29 : a) Profils SANS en Iq^n pour l'électrode I/Vulcan hydratée sous H_2O pour quatre conditions d'humidité relative. Profils ajustés avec le modèle « couche interne d'eau » (traits pleins). b) Epaisseur d'eau et de ionomère extraite par ajustement des profils SANS.

La même analyse a été faite à partir des profils expérimentaux de l'électrode I/Platine (**Figure 2.30-a**). Le rayon des particules de platine a été fixé à 110 \AA , en se basant sur la taille moyenne des particules de platine mesurées sur des images MEB de l'électrode (section 2.4.1 de l'annexe). Cependant, le pic qui apparaît sur les profils est situé aux plus grands angles de diffusion, en comparaison des pics de corrélation qui ont été observés précédemment (section 2.6.2) dans la gamme d'angles correspondant au pic ionomère. En ajustant les pics avec le modèle « Couche d'eau interne », l'épaisseur de ionomère calculée est faible (10 \AA). De plus, le pic observé est très étroit, plus étroit que ce qui est observé pour un film mince. En effet, il est possible de l'ajuster seulement avec un facteur de polydispersité inférieur à 0,5 pour l'épaisseur des enveloppes d'eau et de ionomère. Les facteurs de polydispersité déterminés précédemment varient majoritairement entre 0,8 et 1, du fait de la large distribution des épaisseurs d'enveloppes à la surface du catalyseur Pt/C. Ainsi, ces résultats suggèrent que ce pic est un pic de diffraction dû à des agrégats de ionomère au sein de l'électrode I/Platine. Les pics de diffraction extraits des profils expérimentaux sont alors présentés sur la **Figure 2.30-b**. La variation de leur position et de leur intensité avec l'humidité relative est ajustée avec le modèle de gonflement lamellaire, présenté en section 2.5.3. Il permet de reproduire l'intensité de diffusion de la structure du ionomère au sein des agrégats, qui présente une séparation de phases à l'échelle nanométrique. Bien qu'il y ait seulement trois pics de diffraction, il y a une importante variation d'intensité et de position avec l'humidité relative. Cela permet d'ajuster correctement les données sur une plage assez large et d'obtenir des résultats assez précis. La taille moyenne des rubans de polymère a ainsi été estimée à $25,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$, ce qui correspond à

la taille des rubans caractéristiques dans une membrane. De plus, la fraction massique d'eau déterminée à 95% HR dans les agrégats est alors de 11%. Cette valeur est inférieure à ce qui a été mesuré par sorption d'eau (17%) sur du Nafion 1100 ME (Annexe, sous-section 0). Bien qu'il y ait des agrégats dans l'électrode I/Platine, il est fortement probable que le ionomère se disperse aussi sous forme de film fin, sans que sa contribution à l'intensité de diffusion soit visible, puisqu'il ne semble pas y avoir beaucoup d'eau à l'interface platine/ionomère. En effet, le ratio volumique I/Pt est de 0,6, tout comme le ratio I/C utilisé pour les électrodes préparées avec un support carboné Vulcan. Mais, la surface spécifique du platine disponible pour l'adsorption du ionomère est faible ($12 \text{ m}^2/\text{g}$). Si le ionomère recouvrait intégralement les particules de platine, alors l'enveloppe aurait une épaisseur de 40 nm. Il est donc raisonnable de conclure que le ionomère recouvre le platine et forme des agrégats.

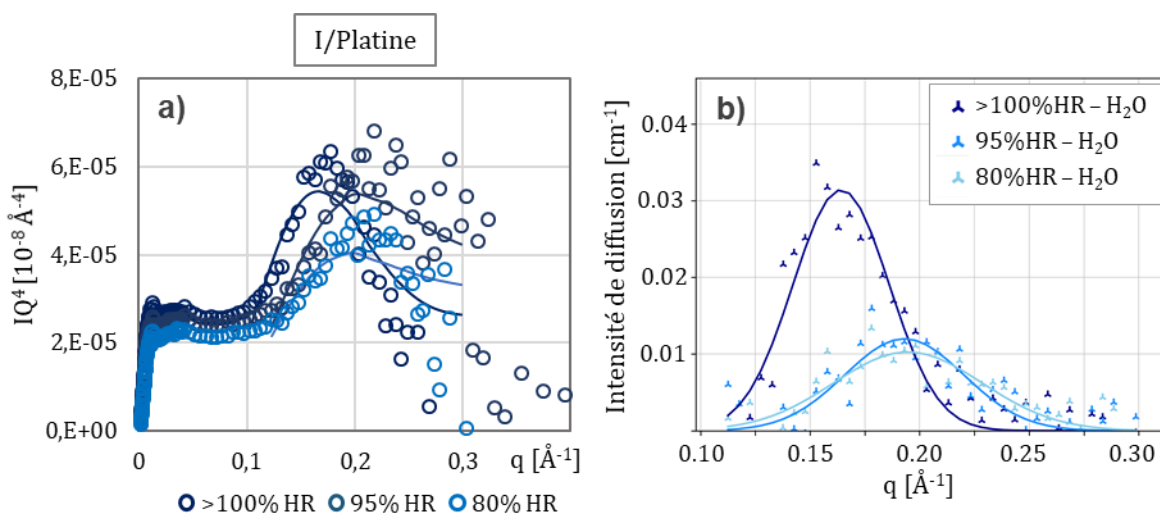


Figure 2.30 : a) Profils SANS en Iq^n pour l'électrode I/Platine hydratée sous H_2O dans trois conditions d'humidité relative. Profils ajustés avec le modèle « couche interne d'eau » (traits pleins). b) Evolution du pic ionomère extrait des profils avec l'humidité relative. Ajustement des données expérimentales avec une fonction Gaussienne (traits pleins).

D'après les isothermes de sorption présentés en annexe (sous-section A.2.5), l'électrode I/Platine a une fraction volumique d'eau environ quatre fois plus importante que l'électrode I/Vulcan. Le platine est bien plus hydrophile que le carbone, néanmoins, seulement une faible fraction d'eau est contenue dans les agglomérats de ionomère. Il ne semble pas non plus y avoir d'eau à l'interface entre le ionomère et le platine. La majorité de l'eau doit donc être à la surface du ionomère.

Ainsi, les électrodes I/Vulcan et I/Platine présentent des structures assez différentes. Tout d'abord, la surface spécifique développée par le Vulcan est 20 fois plus grande que celle du Platine, alors que la taille moyenne des particules est proche. Il est possible que la différence

de surface spécifique mesurée soit due aux petites particules qui sont sous-estimées en utilisant des distributions Gaussiennes de taille de particules. La plus grande surface développée du carbone Vulcan est aussi en partie expliquée par sa surface rugueuse.

D'autre part, les analyses SANS mettent en évidence que les interactions du ionomère avec le platine ou avec le carbone sont radicalement différentes. Le ionomère est dispersé sous forme de film fin à la surface du carbone Vulcan, et de l'eau s'accumule à l'interface entre le carbone et le ionomère. Pour l'électrode de platine, le ionomère forme des agrégats. Néanmoins, le ionomère doit être aussi dispersé sous la forme d'un film mince à la surface du platine sans que l'eau s'accumule à l'interface ionomère/platine pour autant. La plus grande quantité d'eau absorbée par l'électrode de platine par rapport à l'électrode de carbone doit être localisée à la surface du ionomère.

2.8. Variation du ratio I/C et structure des électrodes.

Il est maintenant intéressant de caractériser la structure des électrodes préparées avec le catalyseur Pt/C qui seront étudiées en électrochimie. Les trois électrodes Nafion/V- D ont été réalisées selon le même procédé de fabrication et avec les mêmes composants (**Tableau 2.4**). Seule la quantité de ionomère dans l'électrode varie. Le ratio I/C de ces électrodes est de : 0,47, 0,67 et 0,87.

2.8.1. Contraste et carbone.

Les profils SANS de ces électrodes hydratées sous H₂O et sous D₂O à 95% HR sont présentés sur la **Figure 2.31**. Sur les profils H₂O, un pic de corrélation apparaît clairement à la même position pour les trois électrodes, autour de 0,12 Å⁻¹. Il semble donc que l'épaisseur de l'enveloppe d'eau et de ionomère à la surface des trois électrodes soit similaire. L'analyse du pic de corrélation permettra de mieux comprendre l'effet du ratio I/C sur l'enveloppe de d'eau et de ionomère.

En regardant les profils H₂O aux plus petits angles, entre 5.10⁻³ et 5.10⁻² Å⁻¹, il apparaît que la pente du carbone est quasi identique pour toutes les électrodes. Cela montre bien que cette pente sonde la surface des particules primaires de carbone, et que la contribution de l'enveloppe de ionomère est minime, du fait de sa faible épaisseur et de sa densité de longueur de diffusion plus faible. Le facteur n de la pente en q⁻ⁿ est de 3,6 ce qui caractérise la surface rugueuse du carbone Vulcan puisqu'il est inférieur à celui d'une surface lisse (n=4).

L'inflexion autour de $2.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ne varie pas non plus avec la quantité de ionomère dans l'électrode. Cela montre à nouveau que c'est seulement la distribution en taille des particules primaires de carbone qui participe à cette inflexion, et que la contribution du ionomère est négligeable.

Néanmoins, on observe des différences sur les profils D_2O des électrodes. Plus il y a de ionomère, plus la pente est faible, et plus la surface sondée apparaît rugueuse. Ainsi, pour l'électrode $I/C=0,87$ ($n=3,67$), la surface du carbone apparaît rugueuse alors que pour l'électrode $I/C=0,47$ ($n=3,95$), la surface apparaît quasiment lisse. Cela est sûrement dû à la surface de catalyseur recouverte par le ionomère. Il y a très peu de contraste entre le D_2O et le carbone. Le carbone et l'eau adsorbés en surface contribuent à la diffusion comme un seul et même objet. Ainsi, le carbone et le film de D_2O adsorbés semblent être une seule et même particule lisse. Lorsque le catalyseur est couvert par du ionomère, la surface ne paraît plus lisse. Il semblerait donc que, lorsque la quantité de ionomère est plus importante, le ionomère recouvre plus de particules de carbone, ce qui augmente la rugosité apparente des particules. Le ionomère a un effet complexe sur l'adsorption d'eau à la surface du carbone et sur sa localisation dans l'électrode.

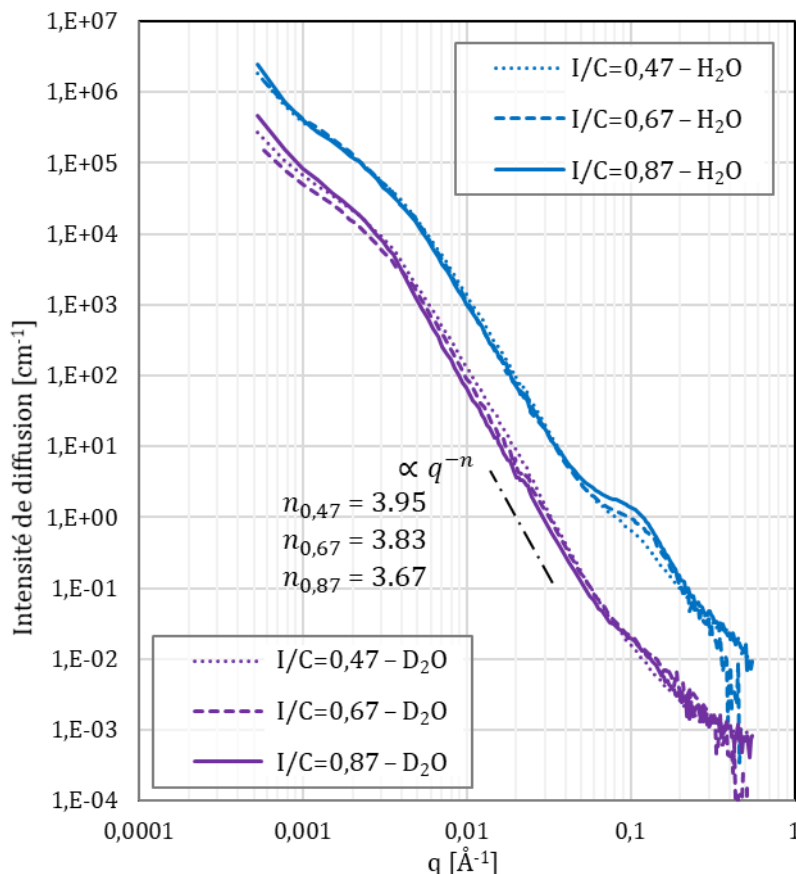


Figure 2.31 : Profils SANS des trois électrodes I/C hydratées à 95% d'humidité relative sous H₂O et D₂O. Le coefficient de la pente en q^{-n} est calculé sur les profils D₂O dans le domaine d'angles indiqué par les traits en pointillés mixtes. Les profils D₂O sont décalés sur l'axe des abscisses pour avoir une meilleure visibilité.

2.8.2. Distribution en taille des particules.

La distribution en taille des particules est étudiée seulement sur les profils secs des trois électrodes I/C, en ajustant deux populations de tailles de particules sphériques. La **Figure 2.32** présente la distribution numérique en taille obtenue pour chacune des électrodes. Elle prend en compte les deux populations de particules comme présentées en section 0 de l'annexe. Le rayon moyen des particules de carbone est exprimé pour les trois électrodes à partir de la distribution numérique. Des variations assez faibles sont observées entre les électrodes. Ainsi, cela confirme que la taille des particules sondées par les neutrons dépend peu ou pas de l'enveloppe de ionomère lorsque les électrodes sont sèches.

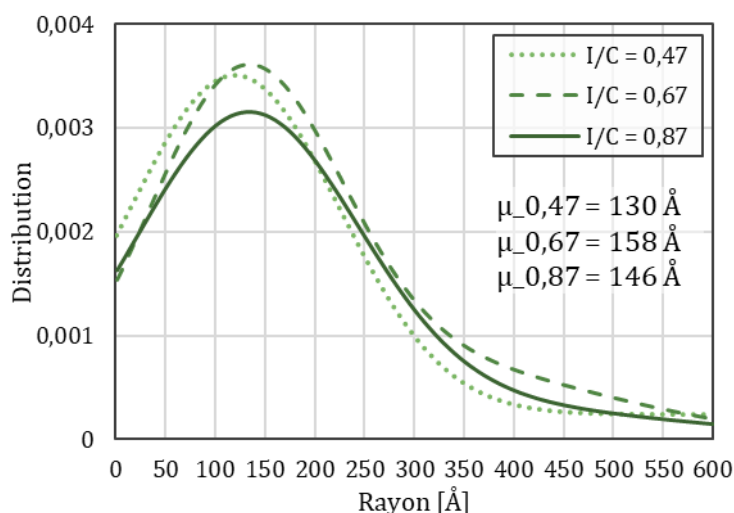


Figure 2.32 : Distribution numérique en taille des particules calculée à partir des profils SANS obtenus en condition sèche des trois électrodes I/C. μ correspond au rayon moyen des particules de carbone.

2.8.3. Enveloppes de ionomère.

Cette enveloppe de ionomère et d'eau contribue aux profils vers $0,12 \text{ \AA}^{-1}$ en formant un pic de corrélation (**Figure 2.31**). Ces pics de corrélation sont ajustés avec le modèle de diffusion « couche interne d'eau ». Les paramètres d'épaisseur d'eau et de ionomère ainsi estimés pour plusieurs humidités relatives sont présentés sur la **Figure 2.33-a** et **b** respectivement. Il est clair que plus il y a de ionomère et plus l'épaisseur d'eau estimée à la surface de l'électrode est importante. Cette épaisseur augmente de 7 \AA à 18 \AA entre l'électrode I/C = 0,47 et I/C = 0,87. Cependant, il n'y a pas de lien direct entre le ratio I/C, et l'épaisseur de l'enveloppe de ionomère qui est comprise entre 15 et 21 \AA . Un dernier paramètre qui varie fortement est le facteur d'échelle : il passe de 0.23 pour l'électrode I/C = 0,47 à 0,63 pour l'électrode I/C = 0,87. Ce facteur, qui est relié au volume sondé, augmente avec la quantité de ionomère contenue dans l'électrode. Cela suggère qu'il y aurait une plus grande quantité de structure cœur-coquille sondée lorsque le ratio I/C augmente, et que le ionomère se répand à la surface du catalyseur Pt/C sans former un film plus épais. Ainsi, augmenter la quantité de ionomère dans une électrode permet de recouvrir une plus grande surface du catalyseur Pt/C.

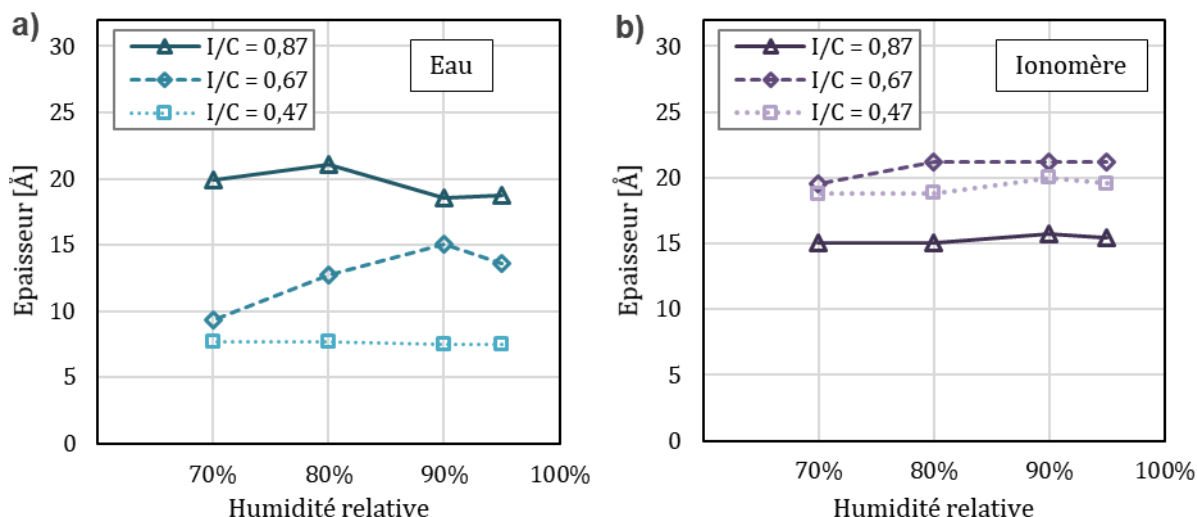


Figure 2.33 : a) Epaisseurs moyennes de l'enveloppe d'eau et b) de l'enveloppe de ionomère à la surface du carbone calculées en ajustant le pic de corrélation des profils SANS des trois électrodes à partir du modèle «couche interne d'eau ».

Il est donc pertinent de calculer la surface développée par le film de ionomère à la surface du carbone à partir de son épaisseur et de sa fraction volumique ($I/C : ratio_{I/c}$). La surface développée par le ionomère ($S_{développée}^{Ionomère}$) sera alors comparée à la surface spécifique du carbone (234 m²/g), elle est exprimée en mètres par gramme de carbone comme suit :

$$S_{développée}^{Ionomère} = \frac{ratio_{I/c}}{\rho_I \cdot e_I} \quad (2.43)$$

Où ρ_I et e_I sont respectivement, la densité du ionomère et l'épaisseur du film fin.

D'après la **Figure 2.34-a**, la surface développée par le ionomère augmente avec le ratio I/C . L'électrode $I/C = 0,87$ pourrait développer une surface de film de ionomère plus grande que la surface offerte par le carbone. Ainsi, une fraction de ionomère ne doit pas être dispersée sous forme de film fin à la surface du catalyseur, mais sous une autre forme qui n'est pas mise en évidence par les mesures SANS.

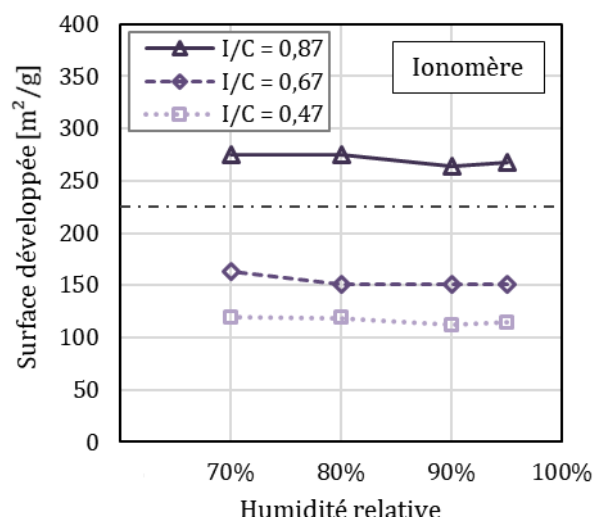


Figure 2.34 : Surface de ionomère développée par gramme de carbone. Les lignes en pointillés mixtes correspondent à la surface spécifique du carbone Vulcan (234 m²/g).

L'étude des électrodes de Pt/C pour 3 I/C montre qu'en augmentant la quantité de ionomère, le film fin qui se forme à la surface du carbone ne s'épaissit pas de manière importante ($\pm 25\%$), mais s'étend sur une plus grande surface de carbone, jusqu'à une certaine limite où il forme localement des agrégats. De plus, la présence de ce film fin semble affecter la quantité d'eau adsorbée à la surface du carbone. La quantité d'eau adsorbée à la surface du catalyseur Pt/C sans ionomère est plus grande que celle adsorbée à l'interface catalyseur/ionomère d'après les isothermes de sorption et l'analyse des profils SANS. La variation du ratio I/C impacte donc directement la quantité d'eau adsorbée par l'électrode.

Ces résultats seront utilisés par la suite pour l'analyse des caractérisations électrochimiques afin de relier structure et caractéristiques électrochimiques de la couche catalytique.

Résumé – Chapitre 2

En résumé, la technique du SANS a permis de caractériser la structure du carbone et du ionomère dans l'électrode, ainsi que de fournir de précieuses informations concernant l'accumulation d'eau et sa localisation dans la couche catalytique.

Plus précisément, grâce à l'analyse des spectres de diffusion, il a été possible de caractériser la distribution en taille des particules de carbone, de leur forme et de leur porosité (interne et surfacique), de la distribution du ionomère au sein de l'électrode (sous forme de film mince ou d'agrégats), et, dans le cas d'un film mince, de l'épaisseur de ce film de ionomère. Les différentes analyses ont montré que le procédé de fabrication des électrodes a un rôle capital dans la dispersion du ionomère afin d'obtenir un film mince et non des agrégats. De plus, le type de support carboné détermine la structure de l'électrode et son adsorption d'eau. Le SANS est la seule technique qui permette d'avoir des informations structurales quantitatives sur l'eau et le ionomère dans l'électrode. Cette étude met en évidence que le film fin à la surface du carbone semble plus fin ($\sim 25 \text{ \AA}$) que ce qui est majoritairement décrit dans la littérature ($\sim 50 \text{ \AA}$). De plus, d'après cette étude, le film de ionomère est sec, et l'eau s'accumule à l'interface entre le carbone et le ionomère formant un film d'eau nanométrique qui est discuté dans la littérature sur les films minces [80,89], mais pas dans les études sur les électrodes [87,91]. L'analyse des profils SANS permet aussi d'accéder à la structure des particules du carbone Vulcan et du carbone Haute Surface Spécifique (HSA) qui diffèrent de manière importante entre les deux supports carbonés. En effet, les particules primaires du carbone Haute Surface Spécifique ont une interface fortement rugueuse et des méso-porosités internes accessibles à l'eau, ce qui lui permet d'avoir une plus grande surface développée et une plus forte hydratation que le carbone Vulcan. Les particules du carbone Vulcan sont plus grandes que celles du carbone Haute Surface Spécifique et semblent être aussi plus grandes que ce qui est rapporté dans la littérature.

Par ailleurs, l'étude des électrodes « modèles » avec uniquement du ionomère et du carbone, ou du ionomère et du platine, a permis de montrer que l'enveloppe de ionomère et d'eau était différente à la surface des deux matériaux. Le ionomère se disperse à la surface du carbone sous forme de film mince, et probablement aussi à la surface du platine, mais dans le cas du platine, l'eau semble s'accumuler préférentiellement à la surface du ionomère et non pas à l'interface platine/ionomère. L'électrode platine adsorbe d'ailleurs bien plus d'eau que l'électrode de carbone. En augmentant la quantité de ionomère des électrodes Pt/Vulcan, le film de ionomère, qui mesure entre 16 et 21 \AA , ne s'épaissit pas mais recouvre une plus grande

surface de catalyseur. L'électrode faite avec du Pt/Vulcan est comparée à une électrode faite avec du Pt/HSA. L'épaisseur du film de ionomère est similaire entre les deux électrodes, environ 21 Å. Mais l'électrode Pt/HSA adsorbe une plus grande quantité d'eau que l'électrode Pt/Vulcan du fait des porosités surfaciques du support carboné et des porosités internes qui se remplissent d'eau.

Cette étude sur la structure du ionomère dans l'électrode met en avant un point important qui contraste avec la littérature. Lorsqu'il est dispersé sous forme de film mince dans l'électrode, le ionomère forme un film qui a une épaisseur proche des objets individuels de polymère, et l'eau est localisée à l'interface entre le carbone et le ionomère ou à la surface du carbone « libre ». Le ionomère ne gonfle plus avec l'augmentation de l'humidité relative, mais la quantité d'eau accumulé à l'interface carbone/ionomère augmente. Dans le chapitre suivant, les électrodes font l'objet de caractérisations électrochimiques dans l'optique d'évaluer le rôle du ionomère dans le fonctionnement de la pile à combustible.

3. Chapitre 3 : Effet de la distribution du ionomère sur les propriétés électrochimiques.

Préambule.

L'analyse des profils de diffusion permet de décrire avec précision la structure d'une électrode à différentes échelles. Il est possible de connaître la taille moyenne des particules de carbone, la structure du ionomère (film ou agrégats), ainsi que la quantité d'eau adsorbée par l'électrode. Les caractéristiques structurelles de l'électrode doivent être reliées à ses propriétés électrochimiques puisqu'elles déterminent la surface d'interface entre l'électrode et l'électrolyte (eau et ionomère), la quantité de sites actifs accessibles aux protons ou au dioxygène, ainsi que la résistance au transport du dioxygène et la résistance au transport des protons. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de faire le lien entre la structure de l'électrode, révélée par les mesures SANS, et les propriétés électrochimiques. L'objectif final est de mieux comprendre le rôle du ionomère dans le fonctionnement de l'électrode. Plusieurs méthodes sont développées dans ce chapitre pour comprendre l'effet du ionomère sur les propriétés électrochimiques de l'électrode. Les pertes de performance globale mesurées sur les courbes de polarisation sont découplées par spectroscopie d'impédance électrochimique pour mettre en évidence les limitations dues au transport du dioxygène et des protons. La surface de platine accessible aux protons et aux électrons est sondée en utilisant la désorption des protons ou l'oxydation du monoxyde de carbone, afin de mesurer la surface accessible par les gaz, et celle réellement utilisée par l'ORR sous O₂ dilué. Finalement, l'interface entre l'électrode et l'électrolyte est étudiée par des mesures de capacité de double couche, avec et sans monoxyde de carbone absorbé.

Ces méthodes de caractérisation sont appliquées à des électrodes faites d'un catalyseur Pt/C ayant 3 ratios I/C afin d'étudier l'impact du ionomère sur les propriétés des couches catalytiques. Deux électrodes « modèles », réalisées uniquement avec du ionomère et du platine ou du ionomère et du carbone, sont étudiées pour mieux comprendre les mesures de capacité de double couche et les propriétés de l'interface électrode/électrolyte qui sont étroitement liées aux propriétés du support conducteur (platine ou carbone).

Sommaire – Chapitre 3

3.Chapitre 3 : Effet de la distribution du ionomère sur les propriétés

électrochimiques.	117
3.1. Méthodes de caractérisations électrochimiques.	122
3.1.1. Equilibre thermodynamique.	122
3.1.2. Limitation des performances en fonctionnement.	125
3.1.3. Résistances au transport des protons et des électrons.	129
3.1.4. Phénomènes à la surface des catalyseurs Pt/C.	132
3.1.4.1. Capacité de double couche.	133
3.1.4.2. Oxydation/réduction en surface du platine et du support carboné.	134
3.1.4.3. Adsorption/désorption des protons.	134
3.1.5. Adsorption spécifique du monoxyde de carbone	135
3.1.6. Interface électrode/électrolyte.	136
3.1.7. Limitations des réactions par les phénomènes de transport.	138
3.2. Bibliographie.	139
3.2.1. Résistance au transport des protons dans l'électrode.	140
3.2.2. Contribution du ionomère aux limitations par le transport d'O ₂ .	141
3.2.3. Evaluation du taux de couverture du ionomère sur le catalyseur Pt/C.	143
3.3. Méthodes expérimentales.	144
3.3.1. Cellule et banc de test.	144
3.3.2. Protocole de mesure.	146
3.3.2.1. Courbes de polarisation.	146
3.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.	146
3.3.2.3. Surface active sous O ₂ dilué.	149
3.3.2.4. Surface active et capacité de double couche.	151
3.4. Performances des électrodes.	153
3.4.1. Limitation au transport de la réaction électrochimique.	153
3.4.1.1. Courbes de polarisation.	153
3.4.1.2. Effet du transport sur l'activité de l'électrode.	156
3.4.1.3. Limitations au transport du proton et du dioxygène.	159
3.4.2. Transport des protons dans la membrane et dans le ionomère.	161
3.4.2.1. Résistance haute fréquence (RHF)	161
3.4.2.2. Résistance protonique (RH+)	162
3.5. Surface active de platine.	165
3.5.1. Accessibilités des sites actifs aux gaz et aux protons.	165
3.5.2. Surface active de platine pour l'ORR.	169

3.6.	Interface électrode/électrolyte. _____	172
3.6.1.	Mesures de capacités de doubles couches. _____	172
3.6.2.	Evolution de l'interface électrode/électrolyte avec la quantité de ionomère. _____	177
Résumé – Chapitre 3	_____	180

Nomenclature – Chapitre 3

U : Tension [V]

E : Potentiel [V]

j : Densité de courant [$A/cm_{géo.}^2$]

I : Courant [A]

P_i : Pression partielle de l'espèce chimique i [Pa]

d : Densité [g/cm^3]

A : Aire [m^2]

e_m : Epaisseur de la membrane [m]

k_m : Perméabilité de la membrane [m/s]

k^0 : Constante de vitesse standard [$1/s$]

η : Surtension [V]

R_{HF} : Résistance haute fréquence [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

R_{H+} : Résistance protonique [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

$R_{ionique}$: Résistance ionique de la membrane [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

$R_{e-}^{cond.}$: Résistance des conducteurs électroniques [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

$R_{H+}^{eff.}$: Résistance protonique effective [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

R_e : Résistance électronique [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

R_{TC} : Résistance au transfert de charge [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

R_{ORR} : Résistance de l'ORR [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

Z_{ORR} : Impédance de l'ORR [$\Omega \cdot cm_{géo.}^2$]

j_0 : Densité de courant d'échange [$A/cm_{géo.}^2$]

I_0 : Courant d'échange [A]

ρ_{pt} : Rugosité de l'électrode [$cm_{pt}^2/cm_{géo.}^2$]

σ_{pt} : Densité de sites surfacique [$1/cm_{pt}$]

$S_{spé.}$: Surface spécifique [m^2/g]

n_e : Nombre d'électrons échangés

i : Unité imaginaire

f : Fréquence [Hz]

ω : Pulsation [Hz]

τ : Constante de temps [s]

α_m : Paramètre de calage

j_{capa} : Densité de courant capacitif [$A/cm_{géo.}^2$]

ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide [F/m]

ϵ_r : Permittivité relative du milieu

e_{dc} : Epaisseur de la double couche [m]

α : Coefficients d'échange

$q_{pt}^{H^+}$: Charge de désorption du proton à la surface du platine [C/cm_{pt}^2]

q_{pt}^{CO} : Charge d'oxydation du CO à la surface du platine [C/cm_{pt}^2]

f_{Pt}^o : Fraction massique de platine dans le catalyseur

3.1. Méthodes de caractérisations électrochimiques.

Les principes électrochimiques qui décrivent le fonctionnement d'une pile à combustible sont décrits dans cette section et sont nécessaires à la compréhension des résultats. Les techniques de caractérisations électrochimiques utilisées sont également détaillées afin de présenter les propriétés de l'électrode qui sont accessibles par l'électrochimie.

3.1.1. Equilibre thermodynamique.

La tension à l'abandon est une caractéristique propre à un Assemblage Membrane Electrode (AME). Idéalement, sa valeur devrait être celle calculée en utilisant l'équation de Nernst en considérant que seules les espèces H_2 et O_2 sont électro actives. En supposant que l'activité des espèces est directement définie par la pression partielle, le potentiel à l'abandon est alors défini par l'Equation 3.1.

$$U_{théorique}^{abandon} = E_{O_2/H_2O}^{Nernst} - E_{H^+/H_2}^{Nernst} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] \quad (3.1)$$

Dans des conditions de fonctionnement classiques, la pile à combustible est maintenue à une température de 80°C et à une humidité relative de 50%. Elle est alimentée en gaz H_2 et en Air sous une pression de 1,5 bar. Il est alors facile de calculer la tension à l'abandon à partir du potentiel réversible du couple O_2/H_2O à 80°C, 1,5 bar (1,182 V/ESH).

$$U_{théorique}^{abandon} = 1,173 \text{ V/ESH} \quad (3.2)$$

La tension à l'abandon théorique est proche du potentiel du couple O_2/H_2O à 80°C, et varie assez peu avec l'activité des espèces considérées. En augmentant par exemple la pression totale de 1,5 à 2,5 bars, la tension à l'abandon calculée augmente de 14 mV, tandis qu'elle augmente de 2 mV en passant de 80% HR à 50% HR. En réalité, la tension de la pile à l'abandon est toujours plus faible que la tension théorique calculée (~0.950 V), et elle varie fortement avec les conditions de fonctionnement. L'Equation 3.2 n'est donc pas suffisante pour calculer la tension à l'abandon d'une cellule PEMFC.

En effet, cette équation n'est vraie que lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique (théorie de Nernst), et que seul le dioxygène et le dihydrogène contribuent à l'équilibre thermodynamique. En réalité, d'autres espèces électro-actives interviennent, faisant chuter la valeur de la tension. Une électrode classique est composée de platine, de carbone et de ionomère. On y retrouve aussi de l'eau et des protons. De ce fait, d'autres couples électrochimiques doivent être pris en compte pour calculer le potentiel à chaque électrode qui

est un potentiel mixte des différentes espèces en présence. Les principaux couples électrochimiques sont présentés dans la **Tableau 3.1**. D'autres couples électrochimiques ont été mis en évidence expérimentalement dans la littérature. Il y a notamment de nombreuses espèces électrochimiques liées au support carboné [92–94], comme les quinones, qui s'oxydent et se réduisent autour de 0,55 V/RHE, ou bien le couple CO_2/C_{ads} . qui conduit à l'oxydation de carbone au-dessus de 0,3 V/RHE[43]. Certains potentiels standard des couples électrochimiques présents aux électrodes sont présentés dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Liste des potentiels standard des espèces en présence dans les électrodes prises dans des tables électrochimiques [95]^a [96]^b.

Oxydoréduction	$E^0 [V/ESH]$
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	1,23 ^a
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	1,20 ^a
$PtO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pt + H_2O$	0,980 ^a
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695 ^a
$Pt(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 2OH^-$	0,160 ^b
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000 ^a

La perméation des gaz est un autre phénomène bien connu faisant chuter la tension à l'abandon d'une pile à combustible. A la cathode, la faible quantité d'hydrogène traversant la membrane induit une importante diminution de la tension de l'AME. En effet, ce flux d'hydrogène est oxydé par voie électrochimique puis réduit par le dioxygène. L'hydrogène peut aussi réagir directement avec le dioxygène pour produire de l'eau. La cinétique de réaction étant rapide, celle-ci est entièrement pilotée par le flux d'hydrogène. En considérant alors que la pression partielle d'hydrogène à la cathode tend vers 0, le flux de perméation de H_2 peut être retranscrit en densité de courant décrit par l'Equation 3.3 [97]. Le courant produit dépend alors de la perméabilité de la membrane (k_m), de son épaisseur (e_m) et de la pression partielle du gaz (P_{gaz}).

$$i_{perm.} = \frac{Fn_e k_m}{e_m} P_{gaz} \quad (3.3)$$

3.1 - Méthodes de caractérisations électrochimiques.

La membrane est donc en partie perméable aux gaz. Le courant de perméation est calculé pour le dihydrogène et le dioxygène à partir des coefficients de perméation mesurés dans la littérature [98] sur une membrane Nafion N115.

Tableau 3.2 : Calculs du courant de perméation de H₂ et de O₂ pour une membrane Nafion (ME 1100) de 132 µm. Les coefficients de perméabilité sont pris dans la littérature [98].

<i>Gaz</i>	<i>Pression</i>	<i>e_m</i>	<i>k_m</i>	<i>i_{perm.}</i>
H ₂	1	15	13.10 ⁻¹⁷	1,9
O ₂	1	15	6.10 ⁻¹⁷	0,88

[bar]
[µm]
[mol/cm/s/Pa]
[mA/cm²]

Ce courant produit induit une chute de tension selon les membranes utilisées et les conditions (température, pression et humidité). En effet, avec l'augmentation de l'humidité relative les membranes sont plus perméables à l'hydrogène [99] et aux autres gaz [100]. La **Figure 3.1** montre l'évolution de la tension avec la variation de l'humidité relative. La chute de la tension à l'abandon de 17 mV, observée avec l'augmentation de l'humidité relative n'est pas prédite par la théorie de Nernst, qui prévoit une augmentation de 2 mV. Il est donc très probable que la diminution de la tension à l'abandon résulte de l'augmentation du flux d'hydrogène traversant la membrane.

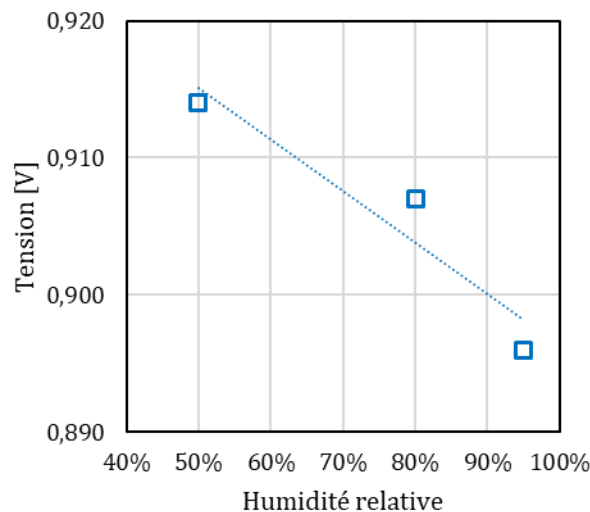


Figure 3.1 : Evolution de la tension à l'abandon selon l'humidité relative pour l'AME (Nafion/V-D I/C=0,67). Cathode/Anode alimentées sous Air/H₂ pour une même condition à 80°C et à pression totale de 1,71 (95% HR), 1,64 (80%HR), 1,5 (50%HR).

L'évolution de l'humidité relative peut aussi modifier le potentiel d'équilibre des différentes espèces électro-actives. En effet, d'autres espèces électro-actives sont présentes aux électrodes, notamment le platine, pouvant s'oxyder en PtO et en $Pt(OH)_2$ ou le carbone, s'oxydant en CO_2 . L'impact de ces couples électrochimiques sur la tension à l'abandon est difficilement quantifiable car la tension à l'abandon est en compétition avec les cinétiques de toutes les autres réactions qui impliquent les autres espèces électro-actives.

Pour résumer, la valeur de la tension à l'abandon est fortement impactée par les espèces électro-actives présentes dans l'électrode, et notamment par la perméation des gaz à travers la membrane. Il est complexe de séparer les différents paramètres qui affectent la tension à l'abandon. Néanmoins, une mesure de tension à l'abandon est un premier témoin de pertes irréversibles sur lesquelles d'autres pertes s'ajouteront avec le fonctionnement de l'AME.

3.1.2. Limitation des performances en fonctionnement.

Une courbe de polarisation obtenue expérimentalement sur un assemblage membrane-électrode est représentée sur la **Figure 3.2**. Cette courbe, qui représente l'évolution de la tension avec le courant produit par surface d'électrode (ou densité de courant), est liée aux différents phénomènes mis en jeu par les réactions électrochimiques. Dans un cas idéal réversible, c'est-à-dire sans limitations cinétiques, la tension de la cellule ne devrait pas varier avec le courant. Elle serait égale à la tension à l'abandon de la cellule, qui est liée aux potentiels mixtes de chaque électrode. En réalité, des pertes s'ajoutent avec l'augmentation du courant. Il est donc nécessaire de découpler les différentes contributions afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes limitant les performances électrochimiques [101].

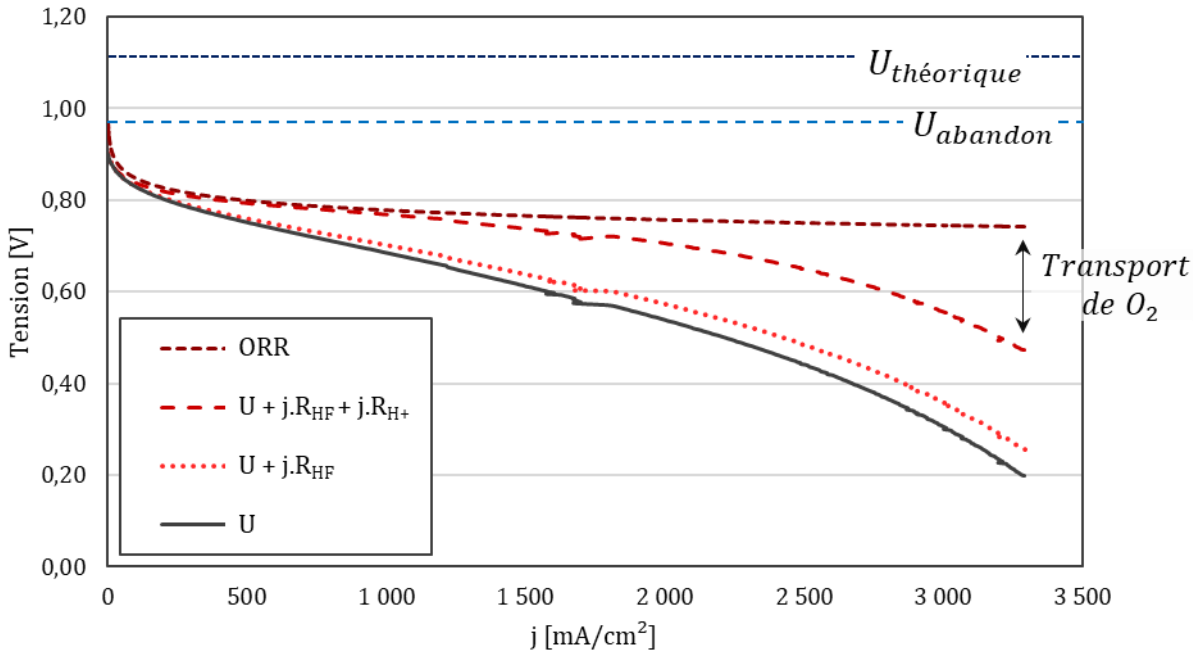


Figure 3.2 : Courbe de polarisation mesurée expérimentalement (U) sur l'électrode Nafion/V-D I/C=0.67. Cathode/anode alimentées sous Air/H₂. Conditions de fonctionnement symétriques : 80°C et 95%HR, stœchiométries de 50 à 1 A/cm². Courbe de polarisation corrigée de la résistance haute fréquence ($U + j.R_{HF}$) et de la résistance protonique ($U + j.R_{HF} + j.R_{H+}$). Courbe simulée d'une réaction électrochimique entièrement pilotée par la cinétique de l'ORR (ORR). Explication fournie dans la suite.

La chute de tension observée sur la courbe de polarisation présentée en **Figure 3.2** est la somme de différentes pertes associées au transfert de charge, au transport de charge et au transport de matière. A chaque phénomène limitant, il est possible d'associer une surtension (η), qui est définie comme la différence entre la tension thermodynamique et la tension de fonctionnement résultant de la prise en compte du phénomène limitant. Les surtensions observées dépendent des phénomènes d'activation des réactions de réduction de l'oxygène (η_{ORR}) et d'oxydation de l'hydrogène (η_{HOR}), du transport des protons dans la membrane et des électrons dans les conducteurs électroniques (R_{HF} en $\Omega.cm^2$), du transport des protons dans l'électrode (R_{H+} en $\Omega.cm^2$) et du transport des gaz réactifs ($\eta_{diff.}$). La surtension entre le potentiel à l'abandon et le potentiel théorique (η_{mixte}) résulte des potentiels mixtes à chaque électrode (perméabilité de la membrane, différentes espèces électro-actives).

Les surtensions liées à chaque phénomène sont prises en compte dans l'expression générale de la tension (U) d'une pile à combustible (Equation 3.4), en fonction de la densité de courant (j en A/cm²). Si l'on considère que chaque phénomène peut être découplé indépendamment des autres, et que seuls les couples électrochimiques O₂/H₂O et H⁺/H₂ interviennent dans la réaction, alors l'Equation 3.4 est toujours vraie.

$$U = U_{théorique}^{abandon} - \eta_{mixte} + \eta_{ORR}(j) - \eta_{HOR}(j) - \eta_{diff.}(j) - (R_{HF} + R_{H+}) \cdot j \quad (3.4)$$

La surtension (η) de chaque phénomène est définie comme la différence entre la tension à l'abandon théorique et la tension de fonctionnement de la pile à combustible lorsque seul ce phénomène est pris en compte.

Du fait de la cinétique rapide de l'HOR vis-à-vis de l'ORR, on considère que la surtension anodique est négligeable, et l'expression de la tension se simplifie (Equation 3.5). La surtension de diffusion prend seulement en compte le transport du dioxygène du fait de la diffusivité bien plus importante du dihydrogène.

$$U^{cellule} = U_{théorique}^{abandon} - \eta_{mixte} + \eta_{ORR} - \eta_{diff.} - (R_{HF} + R_{H+}) \cdot j \quad (3.5)$$

Cette section vise à expliquer comment estimer les différentes surtensions en fonction de la densité de courant produite. Dans un premier temps, la surtension liée à l'ORR sera décrite en se basant sur la théorie de la cinétique électrochimique développée par Butler-Volmer. D'après l'expression de Butler-Volmer (Equation 3.6), il est possible de relier la densité de courant (j) à la surtension (η) dans le cas où la réaction est pilotée par une étape de cinétique électrochimique.

$$j = j_0 \left(\exp \frac{\alpha n_e F \eta_{ORR}}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha) n_e F \eta_{ORR}}{RT} \right) \quad (3.6)$$

Où α est le coefficient de transfert de la réaction de d'oxydation. Comme montré par Fletcher,[102] l'étape cinétiquement limitante implique nécessairement le transfert d'un seul électron ($n_e = 1$). L'Equation 3.6 devient alors :

$$j = j_0 \left(\exp \frac{\alpha F \eta_{ORR}}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha) F \eta_{ORR}}{RT} \right) \quad (3.7)$$

L'hypothèse de Tafel définit que la contribution de la composante d'oxydation est négligeable pour des fortes surtensions, c'est-à-dire lorsque :

$$\eta_{ORR} < -\frac{3 RT}{2 \alpha F} \quad (3.8)$$

Soit pour $\eta_{ORR} < -90$ mV à 80°C et pour $\alpha = 0,5$. Alors, l'Equation 3.6 peut se simplifier comme suit :

$$j = j_0 \left(\exp \frac{-\alpha F \eta_{ORR}}{RT} \right) \quad (3.9)$$

Il est alors possible d'exprimer la surtension d'activation de l'ORR en fonction de la densité de courant comme le montre l'Equation 3.10.

$$\eta_{ORR} = -\frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) = -\frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{j}{I_0 \rho_{Pt} \sigma_{Pt}}\right) \quad (3.10)$$

La densité de courant d'échange (j_0) est reliée au courant d'échange par site de platine (I_0) par la rugosité de l'électrode, c'est-à-dire par la surface de platine développée par unité de surface géométrique (ρ_{Pt} en $cm_{Pt}^2/cm_{géo}^2$), et par la densité de site surfacique (σ_{Pt} en cm_{Pt}^{-2}). Le courant d'échange (I_0) se dérive selon l'Equation 3.11.

$$I_0 = n_e F k^o [C_r]^{1-\alpha} [C_o]^\alpha \quad (3.11)$$

Le courant d'échange est déterminé selon les concentrations des oxydants ($[C_o]$) et des réducteurs ($[C_r]$) de l'étape réactionnelle limitante à l'équilibre. En effet, la réduction du dioxygène fait intervenir plusieurs étapes réactionnelles. L'étape limitante n'est pas connue, mais au vu des espèces réactives mises en jeu dans la réaction globale, le courant d'échange doit dépendre des concentrations en dioxygène et en protons à la cathode. La surtension d'activation de l'ORR dépend alors de la surface de l'électrode (A), de la constante de vitesse standard (k^o), de la pression partielle de dioxygène et de la concentration des protons. Ainsi, une augmentation de la concentration en protons ou de la pression partielle de dioxygène diminuera les pertes d'activation de la réaction.

Lorsqu'il n'y a pas de limitations par le transport des espèces chimiques (diffusion des gaz, diffusion et migration des protons et conduction électronique), l'évolution de la densité de courant dépend seulement de l'expression de la surtension d'activation de l'ORR. Dans ce cas, le fonctionnement est homogène sur toute la surface du catalyseur. A partir de l'Equation 3.11, il est alors possible de prédire l'évolution de la tension d'une pile à combustible avec la densité de courant.

L'expression de la pente de Tafel (b) caractérise ainsi le mécanisme de la réaction limitante qui implique au maximum le transfert d'un seul électron.

$$b = \frac{RT}{\alpha F} = 61 \text{ mV} \quad \text{à } 80^\circ\text{C} \text{ pour } \alpha = 0,5 \quad (3.12)$$

Dans certaines conditions, il serait possible de mesurer la résistance au transfert de charge (R_{TC}) qui caractérise la cinétique électrochimique. En effet, en reprenant l'équation de Butler-Volmer (Equation 3.6), il est possible de linéariser cette expression[95] lorsque :

$$\frac{F}{RT} \eta_{ORR} \ll 1 \quad (3.13)$$

La relation devient alors :

$$j = j_0 \frac{F}{RT} \eta_{ORR} \quad (3.14)$$

Etant donné que la résistance au transfert de charge est définie comme suit :

$$R_{TC} = \frac{\eta_{ORR}}{j} \quad (3.15)$$

Sa valeur est directement reliée à la densité de courant d'échange par l'Equation 3.16. Donc, à la cinétique réactionnelle (j_0)

$$R_{TC} = \frac{RT}{Fj_0} \quad (3.16)$$

En pratique, cette grandeur n'est pas mesurable expérimentalement pour l'ORR dans un AME. A 80°C la Condition 3.13 est vérifiée seulement pour des valeurs de surtension inférieures à 15 mV à la cathode. Du fait de la surtension liée aux potentiels mixtes, il n'est pas possible d'avoir une tension à l'abandon qui soit aussi proche du potentiel réversible du couple O_2/H_2O , c'est-à-dire de 1.17 V. Il n'est donc pas possible de mesurer directement la résistance au transfert de charge à la cathode d'une pile à combustible.

Sur toute la plage de fonctionnement d'une pile à combustible, des résistances au transport des protons et des électrons interviennent. Il est donc nécessaire de soustraire leurs contributions afin d'avoir une courbe de polarisation qui dépende seulement de la cinétique électrochimique de l'ORR et du transport de l'oxygène. Il sera ainsi possible de déterminer la plage de potentiel pour laquelle les phénomènes de transport des gaz et des protons sont négligeables par rapport à la cinétique électrochimique.

3.1.3. Résistances au transport des protons et des électrons.

Les résistances protoniques (R_{H+}) et haute fréquence (R_{HF}) sont associées au transport des protons et des électrons entre l'anode et la cathode. Le transport de ces espèces induit des résistances et des pertes. La résistance haute fréquence est majoritairement due à la résistance au transport des protons dans la membrane, et au transport des électrons dans les matériaux conducteurs électroniques (électrode, couche de diffusion, câbles...). Dans la plupart des cas, la contribution du transport électronique est négligeable devant le transport ionique. La

résistance protonique est associée au transport des protons à travers le conducteur protonique dans l'électrode qui a une structure complexe, étroitement liée aux conditions d'humidité relative. Ces résistances peuvent être mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'étudier les différents mécanismes mis en jeu lors des réactions électrochimiques. Cette technique différencie les mécanismes ayant des constantes de temps différentes. Les détails sur la technique de caractérisation sont donnés dans le livre de Girault [95] et dans de nombreuses publications [103–106] appliquées à l'étude des PEMFC. Etant donné que les cinétiques des réactions électrochimiques (HOR et ORR) sont significativement différentes, et que les phénomènes de transport des protons et des électrons sont très rapides, il est possible de dissocier ces différents phénomènes par des mesures d'impédance électrochimique. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) mesure la réponse d'un système électrochimique (par exemple, une pile à combustible) à une sollicitation fréquentielle. Cette sollicitation est caractérisée par son point de fonctionnement stationnaire (courant ou tension), son amplitude et sa fréquence (**Figure 3.3-a**). La sollicitation varie sur une large plage de fréquences (par exemple 200 kHz à 100 mHz) afin de dissocier les phénomènes rapides (aux hautes fréquences), des phénomènes lents (aux basses fréquences).

Le diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une pile à combustible en fonctionnement est schématisé dans la **Figure 3.3-b**. On peut distinguer trois contributions. La résistance haute fréquence peut être lue directement sur l'axe des abscisses, c'est la partie réelle de l'impédance mesurée lorsque la partie imaginaire est nulle. La cinétique du transport des protons dans la couche active est plus lente et apparaît à des fréquences plus basses. La dernière boucle visible aux basses fréquences témoigne d'une réaction faradique impliquant des phénomènes capacitifs et résistifs. Elle est seulement attribuée à la réaction d'ORR puisque la cinétique de l'HOR est bien plus rapide.

La résistance protonique déterminée par les mesures de SIE est effective, c'est-à-dire qu'elle dépend du chemin de conduction protonique. Il est tout de même possible de calculer la résistance protonique à l'échelle locale lorsque l'électrode fonctionne de manière homogène. Cette condition implique une production homogène du courant sur toute l'épaisseur de l'électrode. Pour cela, il est nécessaire que le transport protonique au sein de la couche catalytique n'affecte pas la cinétique de la réaction électrochimique d'ORR, et donc que la condition suivante soit respectée :

$$\frac{R_{H+}}{R_{ORR}} \ll 1 \quad (3.17)$$

La résistance protonique (R_{H+}) peut alors être approchée de la résistance protonique effective ($R_{H+}^{eff.}$) comme suit :

$$R_{H+} = 3R_{H+}^{eff.} \quad (3.18)$$

La résistance protonique est indépendante du chemin de conduction, et dépend seulement des propriétés du conducteur protonique et de la distance moyenne parcourue par les protons.

Enfin, à partir de la boucle observée aux plus basses fréquences sur les diagrammes d'impédance, il est possible d'étudier les mécanismes impliqués dans la réaction d'ORR. En repartant de l'équation de Butler-Volmer pour une surtension $\eta_{ORR} < -3RT/\alpha F$ (Equation 3.6), l'impédance de l'ORR est calculée selon l'équation 3.19. Cette relation s'applique lorsque la contribution des mécanismes à l'anode et les résistances au transport de dioxygène sont négligeables.

$$Z_{ORR} = \frac{d\eta_{ORR}}{dj} = -b \frac{d}{dj} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) = -\frac{b}{j} \quad (3.19)$$

Il est alors aisé d'exprimer la résistance de la réaction d'ORR en fonction de la pente de Tafel et de la densité de courant. Il est important de bien faire la distinction entre cette résistance et celle décrite en Equation 3.15, qui est une résistance au transfert de charge.

$$R_{ORR} = -\frac{b}{j} \quad (3.20)$$

A partir d'impédances électrochimiques, la résistance calculée pour des valeurs de tension à l'abandon inférieur à 1.1 V devrait donc permettre de retrouver la valeur de la pente de Tafel (60 mV), dans le cas où la réaction est seulement pilotée par la cinétique électrochimique de l'ORR.

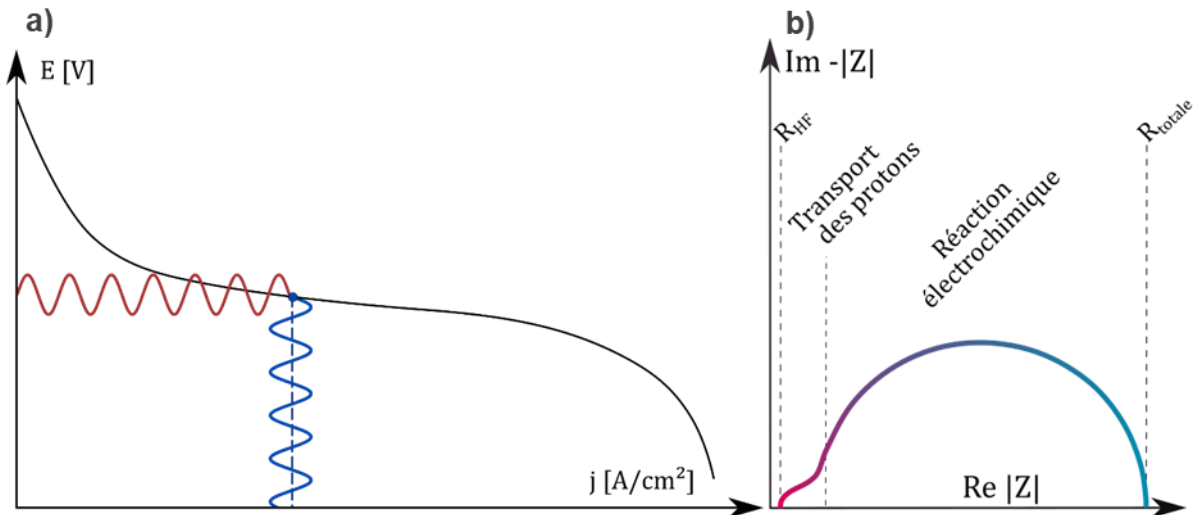


Figure 3.3 : a) Courbe de polarisation d'un AME. L'impédance mesurée est la réponse en tension ou en courant d'un AME sollicité par un signal sinusoïdal, caractérisé par sa tension ou son courant nominal et par sa fréquence qui varie sur une large gamme. b) Diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique d'un AME en fonctionnement.

Les mesures d'impédances électrochimiques sont précieuses pour évaluer les résistances au transport des protons et des électrons, mais aussi pour évaluer la résistance de la réaction d'ORR. Ces mesures permettront aussi d'étudier les gammes de densité de courant où la réaction est seulement limitée par la cinétique d'ORR, et non par le transport de charge ou de matière.

3.1.4. Phénomènes à la surface des catalyseurs Pt/C.

En s'affranchissant des résistances au transport des protons et des électrons, la réaction électrochimique est pilotée seulement par la diffusion du dioxygène et la cinétique de la réaction d'ORR (sections 3.1.2). La cinétique des réactions électrochimiques est d'ailleurs directement liée à la surface de catalyseur disponible pour l'ORR. Les phénomènes électrochimiques à la surface des électrodes peuvent être étudiés par voltampérométrie cyclique. Le principe de la technique est de faire varier linéairement le potentiel d'une électrode balayée en azote, et d'enregistrer la réponse en courant. Cette technique permet de sonder les interfaces électrochimiques et d'obtenir des informations précieuses sur les électrodes.

Le voltampérogramme présenté en **Figure 3.4** est une courbe classique obtenue sur une électrode de catalyseur Pt/C et de Nafion. Elle est enregistrée en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail entre les potentiels standard d'oxydation et de réduction de l'eau, 0 et 1.23V/ESH respectivement. La contre-électrode alimentée en dihydrogène est aussi utilisée

comme électrode de référence. Du fait de la cinétique rapide de l'oxydoréduction du couple H^+/H_2 , on suppose que le potentiel de l'électrode de référence ne varie pas.

La courbe obtenue peut être décrite comme la somme de contributions stationnaires et transitoires. La composante stationnaire se traduit ici par l'apparition sur toute la gamme de potentiels d'un courant d'oxydation dû à la présence d'un flux de perméation d'hydrogène à l'électrode de travail. Pour des valeurs de potentiels suffisamment élevées ce courant est constant et directement proportionnel au flux de perméation. La présence de ce courant se traduit pour un décalage du voltampérogramme de l'axe des ordonnées. La composante transitoire du voltampérogramme se décompose en plusieurs phénomènes distincts qui sont présentés dans les sous-sections qui suivent.

3.1.4.1. Capacité de double couche.

Tout d'abord, toute interface électrochimique peut, sous l'effet d'une variation de potentiel, se charger ou se décharger de manière analogue à un condensateur. Ce phénomène se traduit par l'apparition, lors d'un balayage en potentiel, d'un courant capacitif (l'Equation 3.21), qui se superpose au courant stationnaire dû aux processus faradiques.

$$j_{capa} = \frac{C}{S_{géo.}} \frac{dE}{dt} \quad (3.21)$$

Avec C la capacité de double couche électrochimique.

Dans le cas d'un balayage linéaire de potentiel à une vitesse de balayage V_b (Equation 3.22), la densité du courant capacitif s'exprime selon l'Equation 3.23.

$$E = E^0 + V_b \cdot t \quad (3.22)$$

$$j_{capa.} = \frac{C}{S_{géo.}} \cdot V_b \quad (3.23)$$

Ce mécanisme est discuté plus en détails dans la section 3.1.6.

Autour de 0,4 V, le voltampérogramme traduit de manière directe ce phénomène et le courant mesuré lors du balayage anodique est égal dans cette zone à :

$$j_{anodique} = j_{perméation} + \frac{C}{S_{géo.}} V_b \quad (3.24)$$

Avant la zone à 0,4 V et après cette zone, le voltampérogramme peut être séparé en deux zones distinctes qui donnent des informations sur les interfaces électrochimiques décrites dans ces sous-sections.

3.1.4.2. Oxydation/réduction en surface du platine et du support carboné.

Aux plus hauts potentiels, de 0,6 V à 1,2 V, la région en bleu sur la **Figure 3.4**, correspond à la formation et à la réduction (en surface) des oxydes et des hydroxydes de platine. La position de ces pics varie avec la cinétique de la réaction et avec le transport des espèces chimiques. En favorisant la réduction des espèces oxydées de platine, le pic de réduction sera décalé vers les hauts potentiels. Cette cinétique dépendra à la fois de la structure du platine et des conditions : pression, température et humidité. Dans cette région, le support carboné participe lui aussi au courant mesuré. De nombreuses espèces oxydées se forment à la surface du support carboné, comme le montrent plusieurs études dans la littérature [92–94].

3.1.4.3. Adsorption/désorption des protons.

Aux plus faibles tensions, la région en rose définit la zone d'adsorption des protons sur le balayage cathodique (courant négatif) à la surface du platine, et de désorption des protons sur le balayage anodique (courant positif). En considérant que le platine est couvert d'une monocouche de protons, il est possible de relier la charge de désorption des protons à la surface de platine couverte de protons adsorbés. Pour cela, la charge est calculée sur le balayage anodique, à partir du courant de désorption des protons (Equation 3.25), sans prendre en compte le courant de la capacité de double couche. La charge de désorption des protons est directement reliée à l'air sous la courbe du balayage anodique entre 80 mV et 400 mV par l'Equation 3.26.



$$Q = \frac{1}{V_b} \int j \cdot dE \quad (3.26)$$

L'adsorption à la surface du platine de cette mono-couche d'hydrogène est couramment dénommée Hupd pour Hydrogen underpotential deposition. Bien que la charge d'Hupd varie selon l'orientation cristallographique du platine [107], celle qui est couramment utilisée pour déterminer la surface développée de platine accessible aux protons et aux électrons est celle du platine (100), $q_{Pt}^{H^+} \cong 210 \mu C/cm^2_{Pt}$ [108].

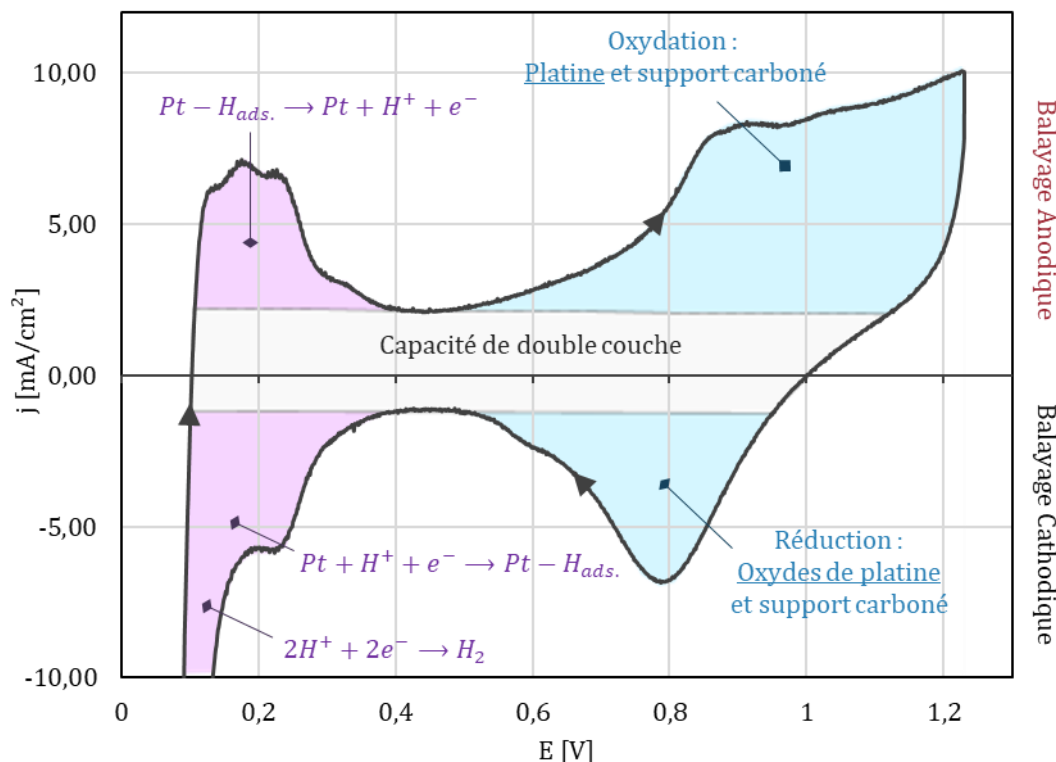


Figure 3.4 : Mécanismes électrochimiques mis en jeu à la surface de l'électrode I/C=0,67, lors d'une voltampérométrie cyclique à 30°C, 95%HR et à pression atmosphérique. Les conditions sont symétriques entre l'anode et la cathode. Evolution de la densité de courant lors d'un balayage anodique et cathodique en tension à 50 mV/s. La zone violette correspond à l'adsorption et à la réduction des protons dans laquelle intervient la réduction des H⁺. La zone bleue correspond aux réactions d'oxydation et de réduction à la surface du platine et du support carboné.

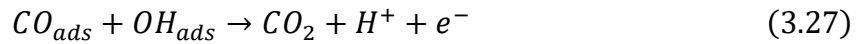
La mesure d'Hupd permet de quantifier la surface électrochimique accessible aux protons et aux électrons, mais pas forcément aux gaz réactifs. Cette surface calculée devrait être la surface maximale potentiellement disponible pour l'ORR, si la réduction des protons n'a pas d'effet sur le courant mesuré à faible potentiel lors du balayage anodique.

3.1.5. Adsorption spécifique du monoxyde de carbone.

L'adsorption de monoxyde de carbone (CO) à la surface du platine est une autre technique qui permet d'étudier la surface de platine développée dans les électrodes de PEMFC. Les mesures de la charge d'oxydation de la monocouche de CO (CO stripping) permettent de connaître la surface de platine réellement accessible au gaz réactif. Si l'électrode fonctionne de manière homogène, c'est-à-dire sans limitations par le transport du dioxygène et des protons, alors la surface déterminée par CO stripping sera celle disponible pour la réaction d'ORR. Le CO s'adsorbe à la surface du platine à des potentiels inférieurs à 0.6 V[109]. En maintenant le potentiel d'une électrode à bas potentiel, le CO s'adsorbe à la surface du catalyseur de platine, en remplaçant les espèces chimiques à l'interface platine/électrolyte. Le monoxyde de carbone

3.1 - Méthodes de caractérisations électrochimiques.

à la surface du platine sera oxydé à partir de 0,7 V. La réaction globale d'oxydation[110] est présentée ci-dessous :



La présence d'eau à la surface du catalyseur permet de fournir les espèces OH_{ads} nécessaires à l'oxydation du CO adsorbé en CO_2 , et de favoriser le transfert de protons induit par la réaction. Ainsi, l'hydratation de la couche active affectera directement la réaction d'oxydation du CO_{ads} en CO_2 . La charge de d'oxydation du CO est mesurée à partir de la première voltampérométrie cyclique réalisée après adsorption de CO. La charge (Equation 3.26) est relié à l'intégrale du pic d'oxydation soustrait de la troisième voltampérométrie cyclique (**Figure 3.5**), où tout le CO a été oxydé et où le courant mesuré est associé à la capacité de double couche, au courant de perméation et à l'oxydation du platine et du carbone. La surface de platine accessible à l'adsorption des protons est alors calculée à partir de la charge surfacique de $420 \mu C/cm^2_{Pt}$ [111].

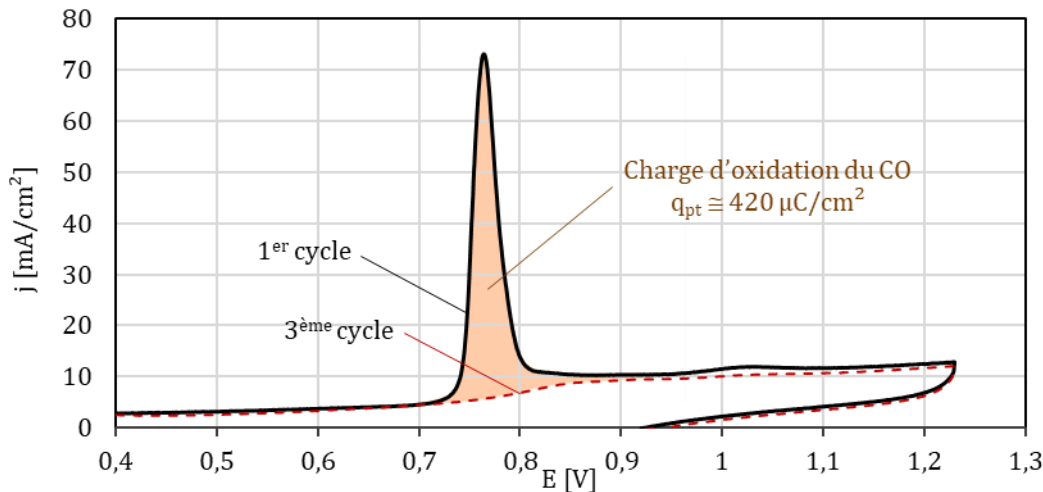


Figure 3.5 : Calcul de la charge d'oxydation du CO à la surface d'une électrode. Première et troisième voltampérométrie cyclique mesurées à 30°C 95%HR et à pression atmosphérique sur l'électrode Nafion/V-D I/C=0,67 à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les conditions sont symétriques entre la cathode et l'anode.

3.1.6. Interface électrode/électrolyte.

L'interface entre l'électrode et l'électrolyte est formée par le platine et le carbone qui sont en contact soit avec l'eau, soit avec le ionomère hydraté. Le courant capacitif de double couche résulte de cette interface électrode/électrolyte. Sa mesure permet d'avoir des informations sur la dispersion du ionomère et sur l'hydratation de la couche catalytique. Dans le cas d'une électrode plane sans adsorption d'espèce chimique, la capacité de double couche peut s'exprimer par l'Equation 3.28 [112].

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e_{dc}} A \quad (3.28)$$

Elle est donc seulement reliée aux propriétés de l'électrolyte, à sa permittivité relative (ϵ_r), à l'épaisseur de la double couche (e_{dc}) et à la surface de l'interface (A). ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m). Dans le cas d'une électrode de PEMFC, la capacité de double couche est composée de plusieurs contributions qui sont schématisées dans la **Figure 3.6**, celle de l'interface entre l'eau libre (sans ionomère) avec le platine ou le carbone, et celle entre la couche de ionomère hydraté avec le platine ou le carbone. Etant donné que les capacités de chaque contribution sont en parallèle, la capacité de double couche mesurée doit être la somme des contributions (Equation 3.29).

$$C_{\text{électrode}} = C_{Pt/iono.} + C_{Pt/eau} + C_{Carbone/eau.} + C_{Carbone/iono.} \quad (3.29)$$

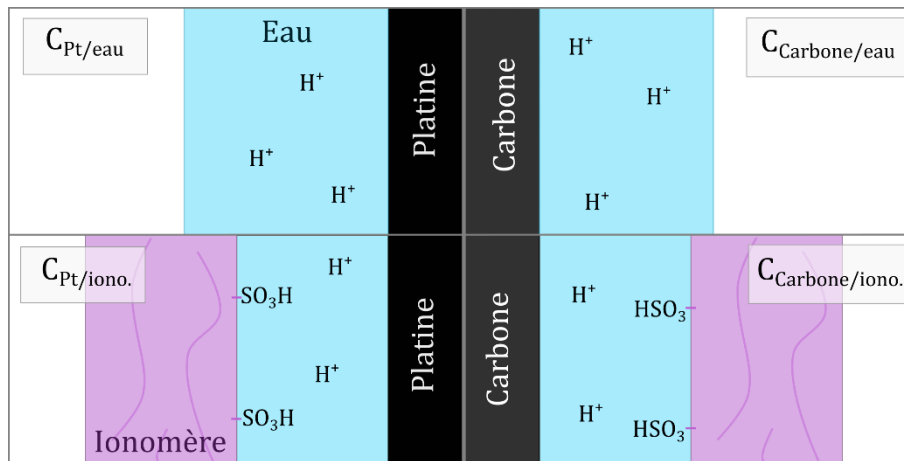


Figure 3.6 : Schéma des interfaces électrochimiques formées dans l'électrode et des ions H^+ et SO_3^- présents. D'autres espèces sont présentes mais non représentées.

Chacune des composantes dépend des propriétés du conducteur électronique et de l'électrolyte. En effet, des études montrent que le carbone et le platine n'ont pas les mêmes affinités avec l'eau, mais aussi que la structure du ionomère est modifiée par les interactions entre le ionomère et le platine, ou le ionomère et le carbone [113–115]. De plus, la double couche d'une électrode de PEMFC est loin du cas idéal où une électrode plane est en contact avec un électrolyte. La double couche à la surface du platine ou du carbone a des limites physiques puisqu'elle est limitée par l'épaisseur d'eau et de ionomère à la surface du catalyseur. Elle dépend aussi de la répartition de cette enveloppe à la surface du catalyseur de Pt/C qui ne recouvre pas totalement la surface du catalyseur Pt/C. Dans cette étude, un modèle simple (Equation 3.29) a été utilisé pour étudier la capacité de double couche, celui-ci permet tout de même de prendre en compte les contributions des différents matériaux, les propriétés de la

couche de diffusion et la surface développée par l'interface électrode/électrolyte. Ces mesures permettent d'étudier la distribution de l'électrolyte sur le catalyseur de Pt/C qui est nécessaire pour assurer une bonne conduction protonique jusqu'aux sites actifs à travers l'épaisseur de l'électrode.

3.1.7. Limitations des réactions par les phénomènes de transport.

En s'affranchissant des phénomènes de transport des protons et des électrons, il reste deux contributions, la cinétique de l'ORR et le transport du dioxygène. Lorsque les réactions électrochimiques ne sont plus seulement limitées par la cinétique de l'ORR, des gradients de concentration d'oxygène apparaissent à travers l'épaisseur de l'électrode, des couches de diffusion et des canaux de distribution des gaz. Ainsi, en considérant la résistance à la diffusion du dioxygène ($R_{O_2}^{eff}$) des différentes couches, la concentration d'O₂ à la surface de l'électrode peut-être exprimée en fonction de la concentration d'O₂ dans le canal et de la densité de courant par l'Equation 3.30. La concentration d'O₂ à travers l'électrode évolue du fait de la résistance au transfert des gaz et de la consommation du dioxygène à travers l'épaisseur de la couche catalytique lors de la réaction d'ORR. L'Equation 3.30 ne prend pas en compte cet effet.

$$c_{O_2}^{cathode} = c_{O_2}^{canal} - R_{O_2}^{eff} \cdot j \quad (3.30)$$

L'évolution des concentrations à travers l'épaisseur de l'électrode, de la couche de diffusion et des canaux est alors représentée schématiquement par la **Figure 3.7**.

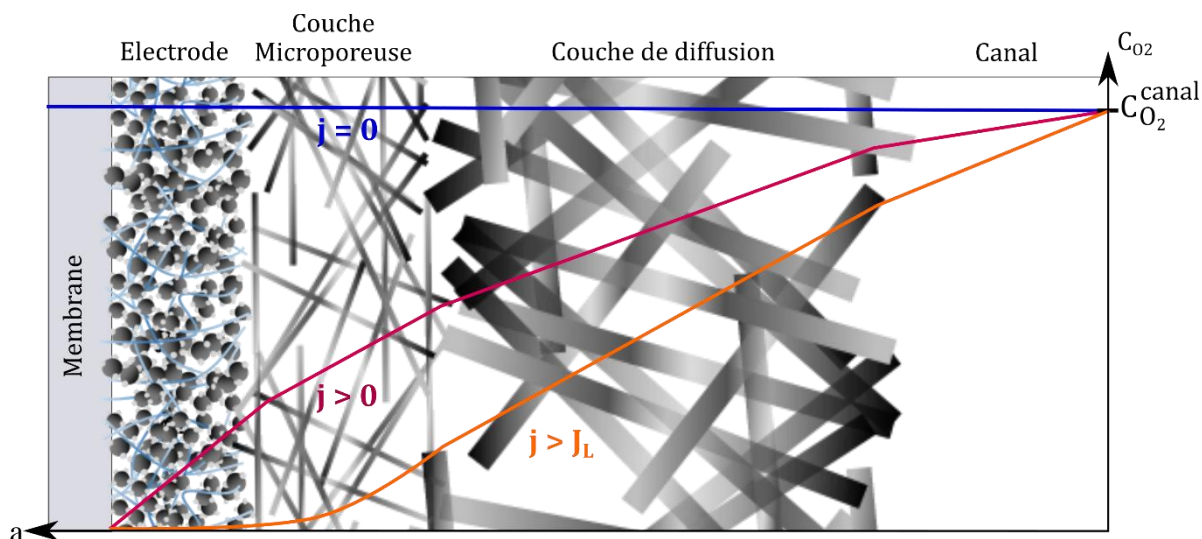


Figure 3.7 : Représentation schématique de l'évolution de la concentration en O_2 à travers le canal, la couche de diffusion, la couche microporeuse et l'électrode lorsque la densité de courant produite est nulle (bleue), supérieure à 0 (rouge), puis supérieure à la valeur de courant limite (J_L) à partir de laquelle la concentration en dioxygène à la surface de l'électrode est nulle.

La diminution de la concentration d' O_2 dans l'électrode induit une chute de tension ($\eta_{diff.}$) qui augmentera avec la densité de courant, jusqu'à atteindre la densité de courant limite (J_L). J_L correspond au palier de courant atteint lorsque la concentration d' O_2 à la surface de l'électrode est nulle. Il permet de caractériser les résistances au transport des gaz dans les différentes couches de diffusion [116–118]. Le fonctionnement en courant limite sera utilisé en sous-section 3.5.2 pour étudier le pourcentage réel de sites catalytiques utilisés pour l'ORR.

Au final, la pile à combustible est soumise à de nombreuses limitations faisant chuter ses performances globales. La surtension mesurée en augmentant la densité de courant est la somme des surtensions de toutes les contributions. Il était important de présenter dans cette partie les différentes pertes et les techniques électrochimiques permettant de les caractériser. Ces techniques de caractérisation électrochimique sont utilisées par la suite pour étudier spécifiquement le ionomère dans les couches catalytiques.

3.2. Bibliographie.

De nombreuses études dans la littérature se servent de caractérisations électrochimiques pour étudier les propriétés du ionomère dans la couche catalytique. Ainsi, différentes méthodes ont été développées afin d'étudier la résistance au transport des protons dans la couche catalytique (3.2.1), la contribution du ionomère au transport du dioxygène (3.2.2), ou bien, sa dispersion autour du catalyseur de Pt/C (3.3.3). En réalité, ces mesures ne sondent pas seulement les

propriétés du ionomère, mais celles de l'électrolyte composé d'eau et de ionomère, quand ce n'est pas les propriétés des couches catalytiques. Les différentes techniques rapportées dans la littérature sont présentées ici.

3.2.1. Résistance au transport des protons dans l'électrode.

La résistance au transport des protons dans la couche catalytique est mesurable directement sur l'électrode de travail dans les mêmes conditions que les mesures de CV, grâce à la technique de SIE présentée en section 3.1.3. Pour une électrode cathodique de composition de l'état de l'art ayant un chargement de $0,2 \text{ mg}_{\text{pt}}/\text{cm}^2$, la masse de ionomère dans l'électrode est comprise entre $0,13$ et $0,16 \text{ mg}_{\text{iono.}}/\text{cm}^2$. La quantité de ionomère dans l'électrode est donc 20 à 25 fois plus faible que celle contenue dans les membranes de l'état de l'art mesurant $15 \text{ }\mu\text{m}$ (NafionTM NC700, Gore[®] 820.15). Ces membranes ont une masse surfacique de $3,15 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Pourtant, Gaumont *et al.* [106] montrent que la résistance au transport des protons dans l'électrode est bien supérieure à celle de la membrane. Leurs résultats sont présentés en **Figure 3.8**. La résistance protonique décroît avec l'humidité relative, elle est divisée par 22 en augmentant l'humidité relative de 30% à 95%HR, alors que la résistance haute fréquence est divisée par 6. Ainsi le ratio R_{H+}/R_{HF} passe de 7 à 30% HR à 2 à 90% HR. Cela semble indiquer que l'hydratation du ionomère massif dans la membrane n'est pas la même que celle du ionomère dans l'électrode, ou bien que les protons ne sont pas uniquement transportés par le ionomère hydraté, mais aussi par l'eau à la surface du catalyseur de Pt/C. Ces deux explications sont probablement vraies.

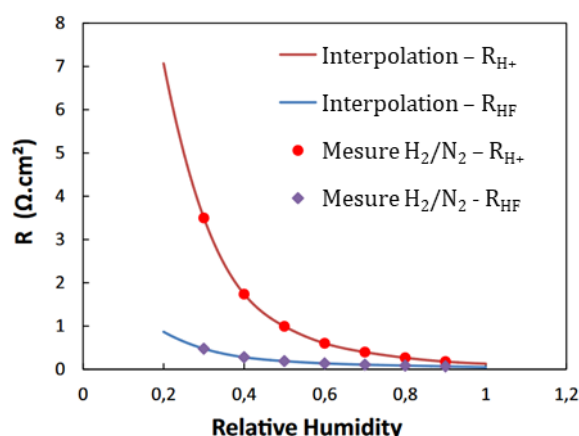


Figure 3.8 : Mesure par SIE de la résistance protonique à la cathode et haute fréquence d'un AME commercial. La membrane est une Nafion XL de $30 \text{ }\mu\text{m}$ alors que les électrodes cathodiques et anodiques ont des chargements respectifs de $0,4$ et $0,1 \text{ mg}_{\text{pt}}/\text{cm}^2$. Figure adaptée depuis Gaumont *et al.*(2017) [106] © Copyright 2022 IOP Publishing.

Heinzmann et al.[104] étudient aussi les résistances au transport des protons dans la couche catalytique et dans la membrane, mais cette fois en analysant les distributions en temps de relaxation des impédances mesurées par spectroscopie. Ils mettent en évidence les mêmes évolutions avec l'hydratation que celles présentées par Gaumont, et s'intéressent à l'impact des conditions de fonctionnement sur la résistance protonique. Les auteurs montrent que dans certaines conditions (dans cette étude, en fonctionnement sous H₂/O₂ à 1 A/cm² et 40% HR), la résistance protonique dans la couche catalytique devient la contribution majeure aux pertes de performances globales. Dans leurs travaux, Iden et al.[119,120] mesurent la résistance protonique de pseudos couches-catalytiques (sans platine) par la technique de pompe à hydrogène. Ils utilisent deux supports carbonés, le Ketjen Black et le Ketjen Black graphitisé, pour montrer que le support carboné affecte fortement le transport des protons dans la couche catalytique.

Ces travaux montrent que la résistance protonique affecte fortement les performances globales d'une pile à combustible et que le transfert des protons est relié à plusieurs paramètres interdépendants, notamment les conditions de fonctionnement, la dispersion du ionomère, l'adsorption d'eau, ou bien encore le type de support carboné. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de caractériser la conductivité protonique d'une électrode lorsque le fonctionnement de l'électrode est homogène, c'est-à-dire aux faibles densités de courant.

3.2.2. Contribution du ionomère aux limitations par le transport d'O₂.

D'autres études s'intéressent à la résistance au transport du dioxygène à travers l'électrode, et à l'effet du ionomère sur la diffusion des gaz réactifs. En effet, la faible diffusivité du dioxygène dans l'électrode est un frein important pour les performances électrochimiques [121,122]. Ainsi, de nombreux travaux se sont servis de la technique de courant-limite pour quantifier la diffusivité du dioxygène dans l'électrode [116,117,122–124]. En fonctionnement en courant limite, la réaction électrochimique est entièrement pilotée par le transport du dioxygène, et les limitations par le transport des protons sont considérées négligeables. La concentration de dioxygène à proximité des sites de platine à la surface de l'électrode (du côté de la couche de diffusion) est nulle. Le courant limite (I_{lim}) est alors relié à la résistance au transport du dioxygène par la relation suivante :

$$R_{total} = C_{O_2} \cdot \frac{4F}{I_{lim}} \quad (3.31)$$

Où C_{O_2} est la concentration en dioxygène dans les canaux de diffusion et F est la constante de Faraday.

Dans leur étude, Nonoyama *et al.*[122] montrent que la résistance au transport du dioxygène a deux contributions, l'une dépendante de la pression totale (dite Fickienne) et l'autre indépendante de la pression (dite non-Fickienne). Les phénomènes de transport Fickiens sont associés à la diffusion à travers la GDL, le microporeux et les pores de l'électrode qui ont une taille supérieure à 10 nm. Les phénomènes de transport non-Fickiens sont associés au transport à travers le ionomère et à travers les pores de l'électrode qui ont une taille inférieure à 10 nm. Les auteurs montrent que la résistance non-Fickienne à la diffusion du dioxygène diminue en augmentant la quantité de particules de platine à la surface du carbone. Les auteurs expliquent cela par la plus grande surface effective de ionomère traversée par le flux d'O₂ dans le cas où il y a plus de nanoparticules de platine. Dans leur étude, Sun *et al.*[124] montrent aussi que la résistance non-Fickienne varie fortement avec la quantité de particules de platine. Selon eux, cette résistance provient principalement du transport du dioxygène à travers l'eau et le ionomère à la surface du catalyseur. Les auteurs mélangent plusieurs catalyseurs Pt/Vulcan ayant différentes fractions massiques de platine afin de faire varier la dispersion en taille et en nombre des particules de platine dans l'électrode. La contribution non-Fickienne à la résistance du dioxygène est ainsi divisée par un facteur 4 lorsque la proportion de platine sur la masse de catalyseur totale (platine + carbone) passe de 45% à 30%. Comme expliqué précédemment, la distribution en taille des particules a un impact fort sur le transport du dioxygène à proximité des sites de platine, à travers les petites porosités (<10 nm) ou à travers le film de ionomère. Augmenter la dispersion des particules de platine permet de répartir les flux d'O₂ à travers le volume d'électrode et de diminuer les résistances.

Dans leurs études, Salari *et al.*[116,123] comparent les mesures de courants limites à des mesures de perméabilité faites sur des couches catalytiques *ex-situ*. Ils se sont servis d'un support carboné partiellement graphitisé (50%Pt/C) ayant une porosité initiale de 59%. Les auteurs étudient l'effet de la porosité et du ionomère sur la diffusion du dioxygène. Le broyage mécanique du catalyseur est utilisé pour diminuer la porosité. Les auteurs montrent que la résistance au transport d'O₂ mesurée par courant limite est au moins 5 fois plus grande que celle mesurée *ex-situ*, ce qui explique la difficulté qu'a le dioxygène à atteindre les sites actifs. Le transport à travers l'électrode, quant à lui, diminue linéairement avec la porosité de l'électrode. De plus, leurs mesures montrent qu'en augmentant le ratio I/C, le ionomère remplit les pores du carbone qui ont une taille de 30 à 90 nm, et bloque l'accès des gaz aux plus petits

pores qui ont une taille inférieure à 15-20 nm, ce qui, à terme, réduit l'accessibilité des gaz aux sites actifs de platine.

Ces études prouvent bien que la structure de l'électrode a un effet important sur le transport du dioxygène dans l'électrode. La distribution des particules de platine, la taille des porosités du carbone, la quantité et la distribution du ionomère affectent directement la résistance au transport du dioxygène non-Fickienne. Le ionomère a donc un effet certain sur la diffusion du dioxygène, mais il est difficile de dissocier sa contribution des autres (présence d'eau, taille des porosités, quantité de site actifs). Il est tout de même possible d'étudier et d'optimiser les propriétés de diffusion d'une couche active en faisant varier chacun des paramètres indépendamment des autres.

3.2.3. Evaluation du taux de couverture du ionomère sur le catalyseur Pt/C.

Le fonctionnement de l'électrode est étroitement lié à la distribution du ionomère dans la couche catalytique. Certains auteurs ont alors essayé de mesurer la couverture d'ionomère sur le catalyseur Pt/C par des techniques de caractérisation électrochimique. Ainsi Iden *et al.*[125] se servent de la capacité de double couche pour essayer de quantifier la proportion de la surface de platine ou de carbone couvertes par le ionomère. Ils utilisent deux types de supports carbonés, le Ketjen Black et le Ketjen Black graphitisé (46%Pt/C). Le ratio I/C est de 0,95. D'après cette étude, la capacité de double couche résulte de la contribution des quatre interfaces électrochimiques suivantes : carbone/eau, carbone/ionomère, platine/eau, platine/ionomère. Les contributions à la capacité de double couche des interfaces entre l'eau et le platine ou le carbone sont inhibées en conditions sèches, et celles entre le platine et le ionomère ou l'eau sont inhibées par l'adsorption de monoxyde de carbone (CO). Les taux de couverture (θ) déduits de ces mesures sont récapitulés dans le **Tableau 3.3**. Cette méthode fait deux hypothèses importantes. Premièrement, la capacité de double couche à l'interface entre le ionomère et le carbone ou le ionomère et le platine ne varie pas avec l'hydratation du ionomère. Deuxièmement, la contribution du platine à la capacité de double couche est totalement inhibée lorsque du CO est adsorbé à la surface.

3.3 - Méthodes expérimentales.

Tableau 3.3 : Taux de couverture de ionomère estimé par Iden *et al.*[125] par mesures de capacités de double couche.

	$\theta_{\text{ionomer/Pt}}$	$\theta_{\text{ionomer/C}}$
Pt/Ketjen Black	0.39	0.25
Pt/Ketjen Black Graphitisé	0.49	0.91

Dans leurs travaux, Ott *et al.*[126] se servent eux aussi du monoxyde de carbone pour estimer la proportion surfacique de platine couvert par le ionomère, mais selon une autre méthode. Le monoxyde de carbone s'adsorbe sur le platine et recouvre toute la surface accessible au gaz. D'après cette étude, l'oxydation du CO n'est possible que s'il y a des espèces OH⁻ en présence, et donc seulement s'il y a de l'eau à proximité des sites de platine. Le taux de couverture des sites de platine serait alors simplement le ratio de la charge d'oxydation du CO en condition sèche, où seul le ionomère peut apporter des OH⁻ sur la charge d'oxydation en condition humide, où toute la surface de platine couverte par le CO s'oxydera du fait de la présence d'eau. Selon cette méthode, les auteurs trouvent un taux de couverture de 41% sur le catalyseur Pt/C pour une électrode faite avec du carbone Ketjen Black (32%Pt/C), et un ratio I/C de 0,65. La même valeur de couverture est retrouvée à partir de cette méthode et celle utilisée par Iden *et al.*[125] alors que le ratio I/C est plus faible dans cette étude, menée par Ott *et al.* (I/C = 0,65 contre 0,95).

3.3. Méthodes expérimentales.

La description des AME et du procédé de fabrication est faite dans la section 2.4.1 du Chapitre 2. Les électrodes cathodiques qui sont caractérisées ici sont les électrodes Nafion/V-D ayant trois ratios ionomère/carbone, 0,47, 0,67 et 0,87. Les AME sont nommées I/C=0,47, I/C=0,67 et I/C=0,87. Deux autres AME, dans lesquels les électrodes cathodiques « modèles » sont faites uniquement avec du ionomère et du platine ou du ionomère et du carbone, sont également caractérisés. Ces AME sont nommés I/Platine et I/Vulcan.

3.3.1. Cellule et banc de test.

La cellule 1,8 cm² utilisée permet de caractériser des AME qui ont une faible surface active avec de fortes stœchiométries en gaz réactifs, afin d'avoir des conditions homogènes à la surface de la couche de diffusion. La cellule présentée en **Figure 3.9-a** a des canaux droits espacés par des dents de 250 μm. Les canaux sont larges de 250 μm et profonds de 400 μm.

Un circuit interne usiné dans chaque bloc permet de réguler la température par circulation d'eau thermostatée. Le montage de l'AME est schématisé en **Figure 3.9-b**. La surface active est délimitée par un renfort en PET (1,5x1,2 cm²) de 50 µm. Le joint-cale en PTFE de 150 µm est légèrement plus large et plus haut (1,7x1,4 cm²) afin d'accueillir la couche de diffusion des gaz. Le renfort et la cale assurent l'étanchéité et permettent de contrôler la compression de la couche de diffusion à 17,5% (GDL + microporeux). La couche de diffusion est faiblement comprimée pour éviter de transférer du microporeux sur l'électrode, et ainsi de pouvoir récupérer seulement l'électrode pour des analyses post fonctionnement.

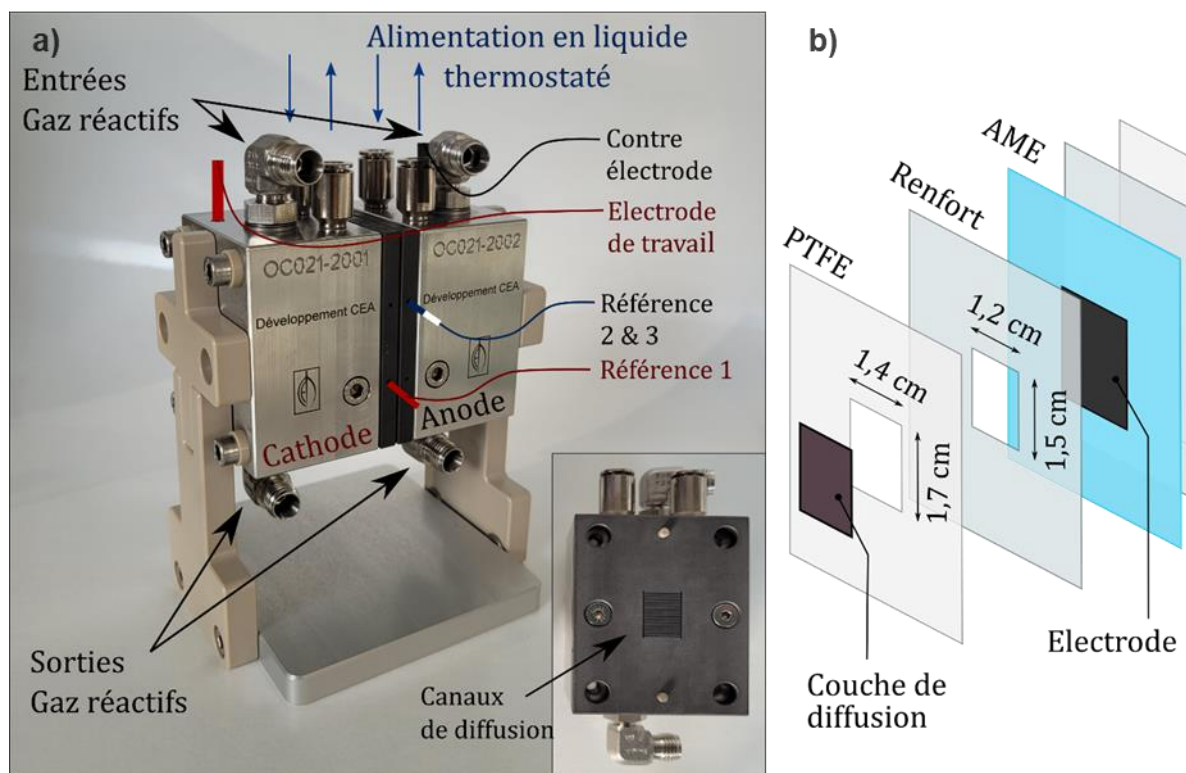


Figure 3.9 : a) Photographie de la cellule 1.8 cm² utilisée, présentation des connectiques pour l'alimentation en gaz réactif et pour la circulation du fluide thermostaté. Représentation des branchements du potentiostat Biologic SP-150. b) Représentation schématique du montage d'un AME sur la cellule 1,8cm².

Le banc de test permet d'utiliser de nombreux gaz pour alimenter l'AME : H₂, O₂, N₂, Air et CO. Il permet aussi de faire des mélanges de gaz en contrôlant de manière précise des débits allant de 0,5 NL/h à 200 NL/h. Cette spécificité est utilisée pour travailler en O₂ diluée. Les gaz sont hydratés en passant par des bulleurs contrôlés en température afin d'atteindre l'humidité relative souhaitée. Les tuyaux d'alimentation sont thermostatés pour prévenir toute condensation d'eau avant la cellule. Le banc de test contrôle un bain thermostaté qui régule la température de la cellule par circulation d'eau. Les mesures électrochimiques sont faites grâce

à un potentiostat Biologic SP-150 couplé à un Booster 20A. Le branchement de l'électrode de travail, de la contre électrode et des références est schématisé en **Figure 3.9-a**.

3.3.2. Protocole de mesure.

Les caractérisations électrochimiques sont réparties en deux campagnes de mesures. La première vise à étudier la capacité de double couche et la surface électrochimique par Hupd et par CO-stripping à la cathode. Ces mesures ont été réalisées dans des conditions symétriques entre les électrodes, à 30°C et à pression atmosphérique pour 4 humidités relatives (30%, 50%, 80%, 95%) afin de se rapprocher des études de la littérature. La seconde campagne a pour but de relier le fonctionnement de la pile à combustible aux pertes de transport et à la surface disponible pour l'ORR. Ainsi, ces mesures ont été réalisées dans des conditions courantes de fonctionnement à 80°C, pour 3 humidités relatives (50%, 80%, 95%). A 50% HR, la pression totale est de 1,5 bar. Elle a été adaptée pour conserver une pression partielle d'O₂ constante, quelle que soit l'humidité relative. En effet, la vapeur d'eau participe à la pression totale du compartiment sous air comme suit :

$$P_{air}^{totale} \cong P_{N_2} + P_{O_2} + P_{H_2O} \quad (3.32)$$

Les conditions de pression et d'humidité sont les mêmes à la cathode et à l'anode. Elles sont présentées dans les **Tableaux S3.1** et **S3.2** en annexe. L'anode est la contre électrode et l'électrode réversible à hydrogène (RHE). Lors des mesures électrochimiques, elle est constamment alimentée en H₂ à 38 NL/h. Les débits sont calculés pour avoir une stœchiométrie de 25 à 1 A/cm², afin d'avoir des concentrations de gaz réactifs homogènes à la surface de la couche de diffusion le long de l'écoulement des gaz. A chaque changement de conditions, les électrodes sont balayées pendant 15 minutes par un flux de 50 NL/h d'azote humidifié.

3.3.2.1. Courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation sont réalisées en balayant en tension l'électrode de travail entre la tension à l'abandon et 0,2 V (balayage aller), puis entre 0,2V et la tension à l'abandon (balayage retour). Les courbes présentées ici sont celles mesurées à 10 mV/s sur le balayage retour.

3.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est réalisée en alimentant l'électrode de travail en air ou en azote. Sous air, la réaction d'ORR est permise, et il y aura des transferts de charge

entre les électrodes. Sous azote, la réaction d'ORR n'est pas permise, c'est la configuration d'électrode bloquante. Les mesures de SIE à 0,4 V caractérisent alors seulement le transport des protons, des électrons et la capacité de double couche lorsque les réactions d'oxydation et de réduction à la surface du catalyseur Pt/C n'interviennent pas, c'est-à-dire autour de 0,4V.

Des diagrammes obtenus à partir d'une électrode alimentée sous azote et sous air sont présentés en **Figure 3.10-a** et **Figure 3.10-b** respectivement. Les circuits électriques équivalents associés, qui sont utilisés pour ajuster les données, sont schématisés pour les deux configurations. Les détails sur le protocole de mesure des diagrammes sont donnés en annexe 0.

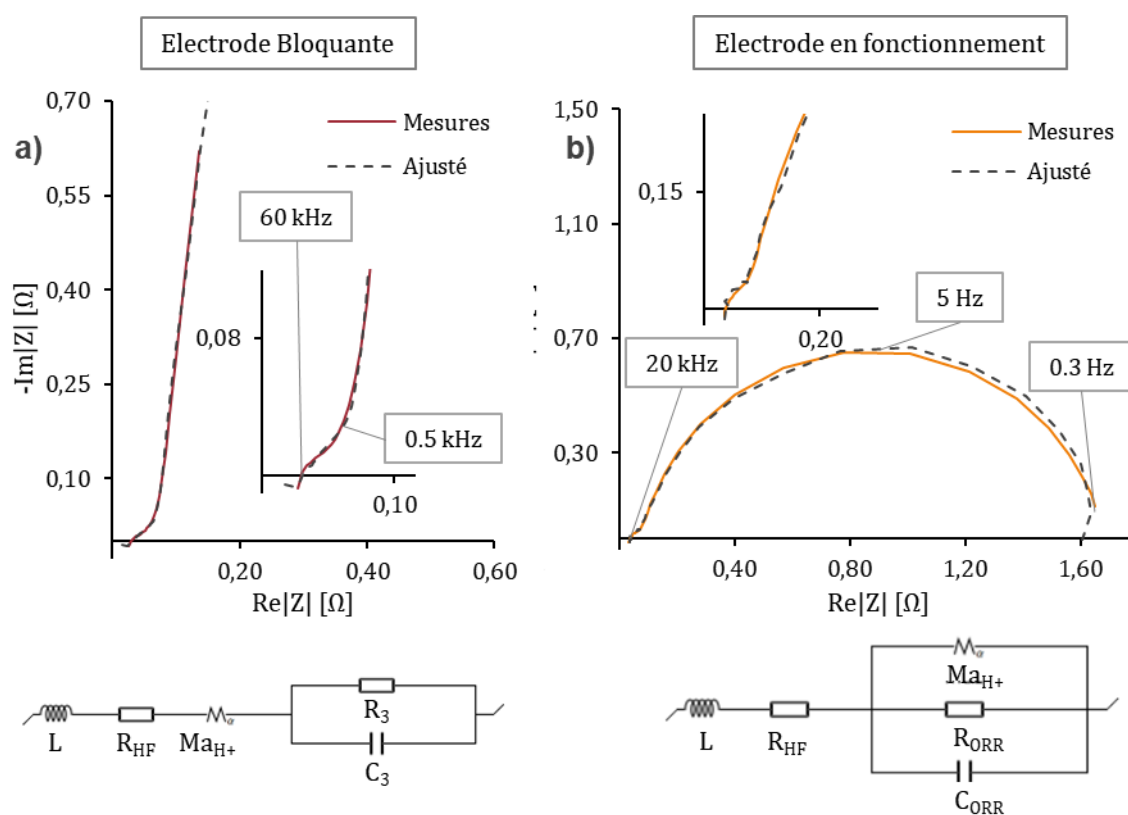


Figure 3.10 : Diagrammes d'impédances électrochimiques de l'électrode Nafion/Vulcan I/C=0,87 à 80°C et 50% HR et à une pression totale de 1,5 bar ajustés par les circuits équivalents associés. **a)** SIE mesurée en configuration d'électrode bloquante à 0,4V sous azote **b)** SIE mesurée à 10 mA/cm² sous Air.

Les différents composants électriques correspondent à des mécanismes physiques impliqués dans les réactions électrochimiques. Chacun est décrit dans le **Tableau 3.4**. Les gammes de fréquences sont données à titre indicatif, elles varient selon les conditions et selon les électrodes.

3.3 - Méthodes expérimentales.

Tableau 3.4 : Présentation des composants des circuits équivalents utilisés pour extraire les caractéristiques des différents mécanismes impliqués dans le fonctionnement d'une pile à combustible.

	Composant	Fréquences	Mécanismes physiques
Bloquante & Passante	Inductance – L_1	> 20 kHz	Inductance de la cellule et des conducteurs électroniques
	Résistance – R_{ohm}	> 10 kHz	Transport des électrons et des protons dans la membrane
Passante	Diffusion restreinte modifié – Ma_{H^+}	> 200 Hz	Transport des protons dans l'électrode
Bloquante	Résistance – R_3	< 1 Hz	Phénomènes capacitifs et résistifs associés au courant de perméation et à la double couche (seulement capacitif)
	Capacité – C_3	< 10 Hz	
Passante	Résistance – R_{ORR}	< 1 Hz	Phénomènes capacitifs et résistifs associés aux réactions électrochimiques faradiques. Sous azote, réaction d'oxydation du dihydrogène et capacité de double couche à l'électrode de travail. Sous Air, réaction de réduction du dioxygène.
	Capacité – C_{ORR}	< 10 Hz	

Dans ces modèles, la résistance au transport des électrons dans la couche catalytique est considérée négligeable devant la résistance protonique (R_{H^+}). De plus, en utilisant ces modèles, nous considérons que les propriétés de l'électrode ne varient pas dans l'épaisseur. Le composant de diffusion restreinte modifiée est utilisé car il reproduit correctement le transport des protons observé sur les diagrammes. La conduction protonique s'effectue à travers la structure complexe de l'électrolyte, qui est fait d'eau et de ionomère. Le chemin de conduction est alors étroitement relié à la structure de l'électrode ce qui justifie l'utilisation de ce composant. L'expression de la diffusion restreinte modifiée est la suivante :

$$Z(\omega) = \frac{R_{H^+} \coth(I\omega\tau)^{\alpha_m/2}}{(I\omega\tau)^{\alpha_m/2}} \quad (3.33)$$

Avec $\tau = R_{H^+}C_{dc}$

Où τ est la constante de temps, ω la pulsation et R_{H^+} la résistance au transport des protons et C_{dc} la capacité de double couche. α_m est un paramètre de calage qui prend en compte l'écart du phénomène diffusif par rapport à une diffusion idéale. Couramment, la résistance protonique est bien plus grande que la résistance électronique de la couche catalytique. Cependant, lorsque l'électrode est mauvaise conductrice électronique, l'impédance de la couche catalytique doit prendre en compte la résistance électronique (R_e) comme l'a exprimé Gaumont [127] pour l'impédance d'une électrode en configuration bloquante (Equation 3.34). Ainsi, lorsque R_e n'est plus négligeable devant R_{H^+} , un terme indépendant de la fréquence apparaît (R_{elec}), c'est la résistance apparente de l'électrode (Equation 3.35).

$$Z(\omega) = \frac{R_{H^+}R_e}{R_{H^+} + R_e} + \frac{2R_{H^+}R_e}{R_{H^+} + R_e} \frac{1}{x + \sinh(x)} + \frac{R_{H^+}^2 R_e^2}{x(R_{H^+} + R_e)} \quad (3.34)$$

$$R_{elec} = \frac{R_{H^+}R_e}{R_{H^+} + R_e} \quad (3.35)$$

Avec $x = \sqrt{i(R_e + R_{H^+})C_{dc}\omega}$

Aux hautes fréquences, sa contribution n'est plus négligeable devant celle de la résistance protonique (R_{H^+}), et les deux s'ajoutent. La résistance haute fréquence mesurée est donc la somme de la résistance apparente de l'électrode (R_{elec}), de la résistance ionique de la membrane ($R_{ionique}$) et de la résistance des conducteurs électroniques (R_{e-}^{cond}).

$$R_{HF} = R_{elec} + R_{ionique} + R_{e-}^{cond} \quad (3.36)$$

3.3.2.3. Surface active sous O₂ dilué.

Des voltampérométries cycliques sont réalisées sous O₂ diluée afin de mesurer la surface active disponible pour l'adsorption des protons lors du fonctionnement. Les mesures sont faites à 80°C pour trois humidités relatives (50%, 80% et 95%) et 3 valeurs de pressions partielles d'O₂ (1%, 2% et 4% de la pression totale sèche). Les conditions de mesures sont résumées dans le **Tableau A 10** en annexe. La charge d'Hupd est mesurée sur le troisième cycle de la voltampérométrie cyclique balayée à 500 mV/s. Les voltampérogrammes de l'électrode I/C=0,67 à 95%HR sont présentés dans la **Figure 3.11**. Avec l'augmentation de la pression partielle d'O₂, il y a une augmentation du courant produit par la réaction d'ORR, ce courant de réduction atteint la valeur de courant limite à partir de 0,2 V. En dessous de 0,2 V, la réaction est entièrement pilotée par la diffusion du dioxygène. La concentration en O₂ à proximité des sites actifs en surface de l'électrode (côté microporeux et GDL) est donc nulle. Une fraction

3.3 - Méthodes expérimentales.

des sites actifs disponibles pour l'adsorption des protons est utilisée pour la réaction d'ORR, la fraction qui ne l'est pas peut adsorber des protons. La mesure d'Hupd et du courant limite permet ainsi d'estimer la fraction de sites actifs accessibles aux protons qui est utilisée pour l'ORR en fonction des conditions.

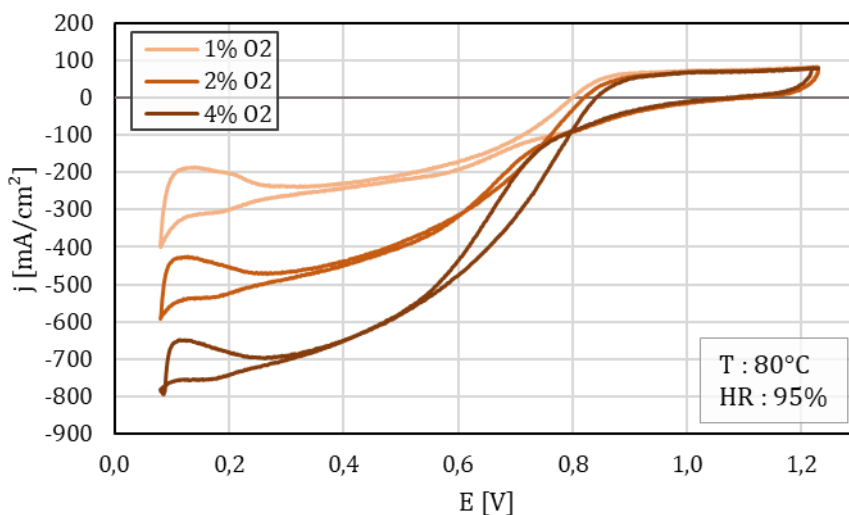


Figure 3.11 : Voltampérogrammes de l'électrode I/C=0,67, balayée en potentiel à 500 mV/s dans des conditions symétriques pour la cathode et l'anode, à 80°C, 95%HR et à une pression de 1,71 bar.

La charge d'Hupd est calculée selon la méthode présentée en **Figure 3.12**. La moyenne en densité de courant du balayage aller (potentiel croissant) et retour (potentiel décroissant) est tracée. Les derniers points dans la zone de réduction des protons sont supprimés pour ne pas prendre en compte la contribution du courant de réduction de H₂. La courbe est alors ajustée par un polynôme de degré 4, puis cette courbe de tendance est extrapolée jusqu'au potentiel de 80 mV afin d'obtenir la ligne de base pour intégrer l'aire de désorption des protons. La différence de courant entre les balayages aller et retour à 0,3V est mesurée. Le balayage aller est finalement soustrait de la ligne de base et du courant capacitif mesuré à 0,3 V afin d'obtenir la charge de désorption des protons.

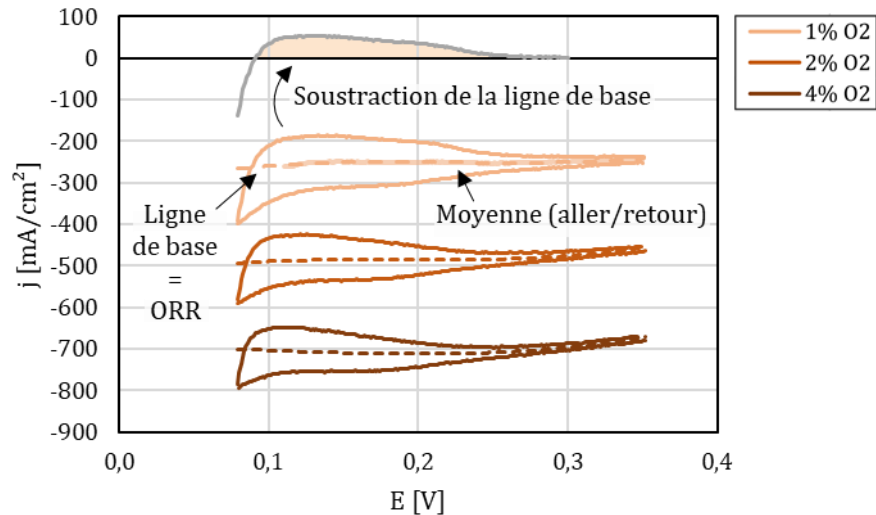


Figure 3.12 : Présentation de la méthode de calcul de la charge d’Hupd. Voltampérogrammes entre 0 et 0,36 V de l’électrode I/C=0,67, balayée en potentiel à 500 mV/s dans des conditions symétriques pour la cathode et l’anode, à 80°C, 95%HR et à une pression de 1,71 bar. Balayage anodique du voltampérogramme sous 1%O₂ soustrait du courant d’ORR et de la capacité de double couche pour détermination de la charge d’Hupd.

3.3.2.4. Surface active et capacité de double couche.

Ce protocole a été développé pour mesurer à la fois la surface active par CO-stripping et Hupd, et la capacité de double couche avec et sans CO adsorbé. Lors des mesures de surface active par Hupd, l’électrode de travail subit des cycles de balayage en potentiel entre 80 mV et 1,23 V pour des vitesses allant de 200 à 20 mV/s. Le troisième cycle à 50 mV/s est utilisé pour extraire la charge d’Hupd, comme présenté en sous-section 3.1.4.

La capacité de double couche est ensuite mesurée sur une plage restreinte de potentiels où ni l’oxydation du catalyseur Pt/C, ni la désorption des protons n’interviennent. L’électrode est balayée en potentiel entre 0,38 et 0,5 V, pour 6 vitesses de balayage allant de 10 mV/s à 500 mV/s (**Figure 3.13-a**). La capacité de double couche est déterminée en traçant l’écart du courant aller et retour mesuré à 0,42 V pour les 6 vitesses de balayage. La capacité de double couche est alors la pente des tracés (**Figure 3.13-b**).

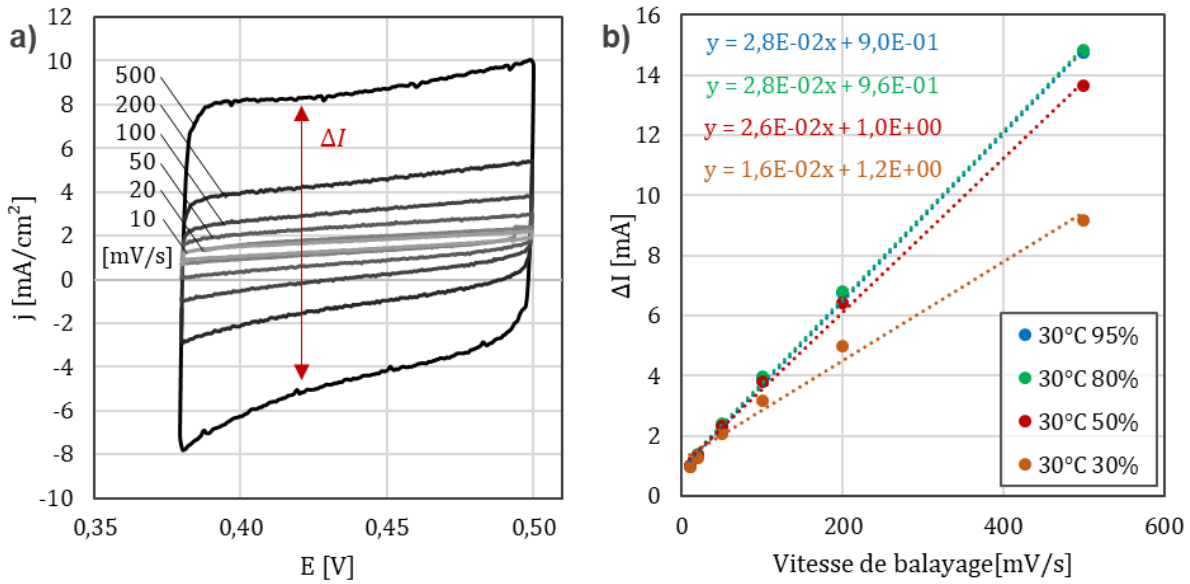


Figure 3.13 : Mesure de la capacité de double couche de l'électrode $I/C=0,67$ par voltampérométrie cyclique **a)** Voltampérométries cycliques mesurées pour des conditions symétriques entre la cathode et l'anode, à 30°C 95%HR et à pression atmosphérique pour 6 vitesses de balayage **b)** Ecarts de courant (marqueurs) entre les balayages cathodiques et anodiques en fonction de la vitesse de balayage. Détermination de la capacité de double couche (en $m\Omega$) à partir de la pente des courbes de tendances (lignes en pointillées).

Une tension de 0,2V est ensuite imposée à l'électrode de travail pendant 15 minutes, avant de la balayer par 25 NL/h d'un mélange de 50 ppm de CO dans N_2 pendant 20 minutes. La pile est ensuite balayée pendant 10 minutes en azote (50 NL/h) pour purger le CO dans la pile et dans les circuits de gaz. Après adsorption du CO, la capacité de double couche est à nouveau mesurée par balayage en potentiel de l'électrode de travail entre 80 mV et 0,5 V, afin de s'assurer qu'il n'y a plus d'adsorption/désorption de protons, et donc que toute la surface de platine est bien couverte par le CO.

L'électrode cathodique est finalement balayée en potentiel à 50 mV/S de 0,2 V à 1,23 V pour oxyder le CO adsorbé, puis l'électrode est cyclée deux fois en potentiel entre 1,23 V et 80 mV afin de vérifier que tout le CO a bien été oxydé. La surface de platine disponible pour l'adsorption du CO est alors calculée selon la méthode présentée en sous-section 3.1.5. La dernière voltampérométrie cyclique est utilisée comme courbe de référence pour intégrer le pic d'oxydation du CO. Les voltampérométries cycliques utilisées pour déterminer la capacité de double couche avec et sans CO de l'électrode $I/C=0,67$ sont présentées en **Figure 3.14**.

Il a été vérifié sur une électrode faite uniquement avec du carbone Vulcan et du ionomère (électrode I/Carbone) que la capacité de double couche mesurée par balayage entre 0,38 et 0,5 V était sensiblement proche de celle mesurée par balayage entre 80 mV et 0,5 V ($\pm 3\%$).

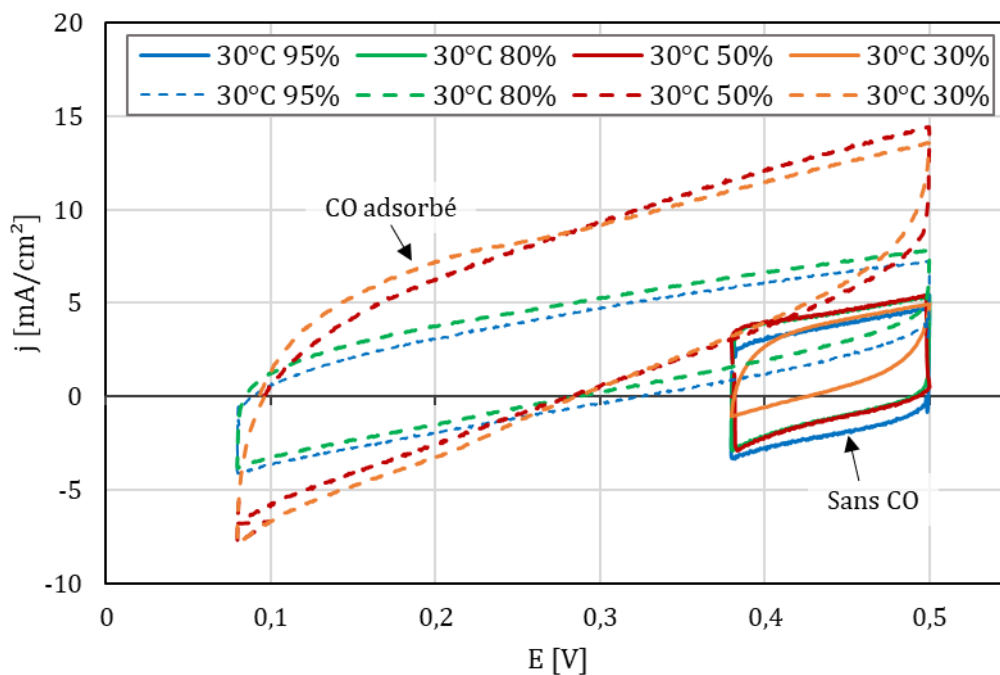


Figure 3.14 : Comparaison des voltampérométries cycliques de l'électrode I/C=0.67 à 50mV/s avec (courbes pointillés) et sans CO adsorbé (courbes pleines). Conditions homogènes entre la cathode et l'anode, 30°C et pression atmosphérique.

3.4. Performances des électrodes.

3.4.1. Limitation au transport de la réaction électrochimique.

3.4.1.1. Courbes de polarisation.

L'objectif de ces caractérisations en fonctionnement est d'étudier l'impact du chargement en ionomère sur les performances globales des électrodes. Les courbes de polarisation obtenues avec trois électrodes, dont les ratios ionomère/carbone sont de 0,47, 0,67 et 0,87, sont présentées dans la **Figure 3.15-a**, et ce sous deux conditions d'humidité relative différentes. Pour une même électrode, les performances augmentent systématiquement avec l'humidité relative, ce qui résulte probablement d'une augmentation de la conduction protonique à travers la membrane et dans les électrodes, puisque l'hydratation améliore le transport protonique dans le ionomère. Afin de valider cette hypothèse, des mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées à différents points de fonctionnement en courant et en humidité relative. L'évolution des résistances hautes fréquences obtenues à partir des diagrammes de Nyquist sont représentées sur la **Figure 3.15-b** pour les trois électrodes étudiées et pour une densité de courant de 20 mA/cm². Comme on peut le voir sur cette figure, les résistances hautes fréquences diminuent fortement avec l'humidité relative pour les trois électrodes, ce qui

3.4 - Performances des électrodes.

confirme bien que les performances sont en partie améliorées du fait de la diminution de la résistance hautes fréquences avec l'augmentation de l'activité de l'eau dans le système.

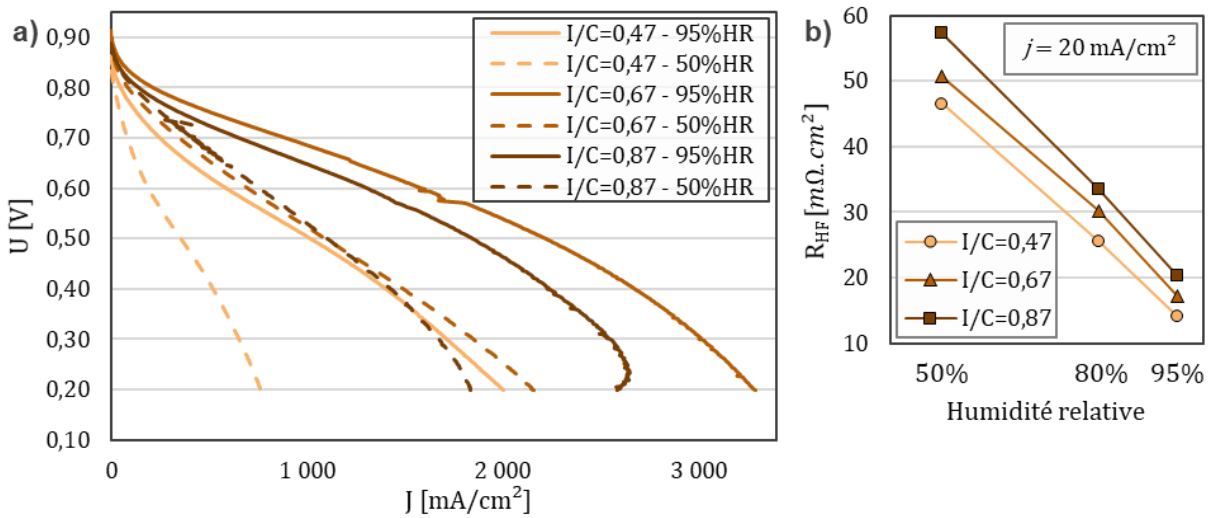


Figure 3.15 : a) Courbes de polarisation des trois électrodes I/C à 80°C. Cathode/anode alimentées sous Air/H₂ à des stœchiométrie de 25 à 1 A/cm², vitesse de balayage : 10mV/s. Conditions symétriques : 95%HR 1,71 bar, 80%HR 1,64 bar, 50%HR 1,5 bar entre les électrodes. b) Mesures de résistance hautes fréquences à 20 mA/cm² dans les mêmes conditions que les courbes de polarisation.

Afin d'étudier seulement l'effet de la quantité d'ionomère ou de l'humidité relative sur le fonctionnement de l'électrode, les tensions mesurées sont corrigées des résistances hautes fréquences mesurées à 20 mA/cm² selon l'Equation 3.38.

$$U_{corr.} = U + j \cdot R_{HF} \quad (3.38)$$

Dans le même temps, le courant est corrigé du courant de perméation ($j_{perm.}$) selon l'Equation 3.39, afin de pouvoir comparer les performances aux faibles densités de courants. Etant donné les conventions de signe de l'étude, le courant de perméation, ou courant d'oxydation de l'hydrogène à la cathode, est ici considérée comme négatif.

$$j_{corr.} = j - j_{perm.} \quad (3.39)$$

Après correction par le courant de perméation et par la résistance hautes fréquences, les activités prises en trois points de fonctionnement (0,8, 0,66 et 0,4V) sur le balayage retour d'une courbe de polarisation à 10 mV/s sont comparées en fonction de l'humidité relative et du ratio I/C (**Figure 3.16**). Pour chaque électrode, et pour chaque point de fonctionnement, une augmentation systématique des performances avec l'augmentation de l'humidité relative est encore observée. Ce résultat montre bien l'importance de l'hydratation de l'électrode qui permet d'assurer la conduction protonique jusqu'aux sites actifs.

La comparaison des courbes de polarisation obtenues sur les trois électrodes met en évidence l'effet de la quantité de ionomère sur les performances globales. Tout d'abord l'électrode I/C=0,47 a les moins bonnes performances, quel que soit le point de fonctionnement et la condition d'humidité relative, confirmant la nécessité d'avoir du ionomère en quantité suffisante pour assurer la conduction protonique à travers la couche active. A 50%HR, l'activité de l'électrode à 0,8V et à 0,66V augmente avec le rapport I/C, puis à partir de 0,4 V l'électrode I/C=0,67 a de meilleures performances que l'électrode I/C=0,87. Cette tendance, observée à 50% d'humidité relative, se retrouve exacerbée quand l'humidité augmente, et pour des valeurs de 80% et 95%HR les performances obtenues avec l'électrode I/C=0,67 sont systématiquement supérieures à celle de l'électrode I/C=0,87.

Ces résultats illustrent la complexité du rôle que joue le ionomère sur les performances de la couche catalytique. En effet, le ionomère est nécessaire au fonctionnement des sites actifs à travers l'épaisseur de l'électrode, puisqu'il assure la conduction protonique jusqu'aux sites actifs. Un quantité d'ionomère trop faible conduit, par exemple dans le cas de l'électrode I/C=0,47, à une baisse de performance du fait d'une résistance protonique élevée, et à une localisation de la réaction électrochimique vers les sites catalytiques accessibles aux protons. L'augmentation de la quantité de ionomère permet une augmentation de la conductivité protonique dans l'électrode au même titre que l'augmentation de l'humide relative. L'augmentation de l'humidité relative des électrodes ayant un faible I/C améliore ainsi les performances, tandis que l'augmentation du ratio I/C améliore les performances aux faibles humidités relatives. Ces deux paramètres favorisent la conduction protonique.

Aux fortes humidités relatives, la résistance protonique est faible, probablement du fait de l'augmentation de la conductivité protonique du ionomère et de la présence d'eau liquide dans l'électrode. Dans ces conditions, le transport protonique est moins limitant, mais des phénomènes de limitation par le transport de matière apparaissent au sein de l'électrode. En effet, le ionomère ayant une faible perméabilité au gaz, sa présence au sein de l'électrode rend l'accessibilité des sites actifs aux gaz plus difficile. Ce phénomène est d'autant plus important que la vitesse de consommation de l'oxygène, et donc le courant, est important. C'est ce phénomène qui pourrait expliquer que les performances de l'électrode I/C=0,67 sont meilleures que celles de l'électrode I/C=0,87 lorsque l'humidité relative et le courant augmentent.

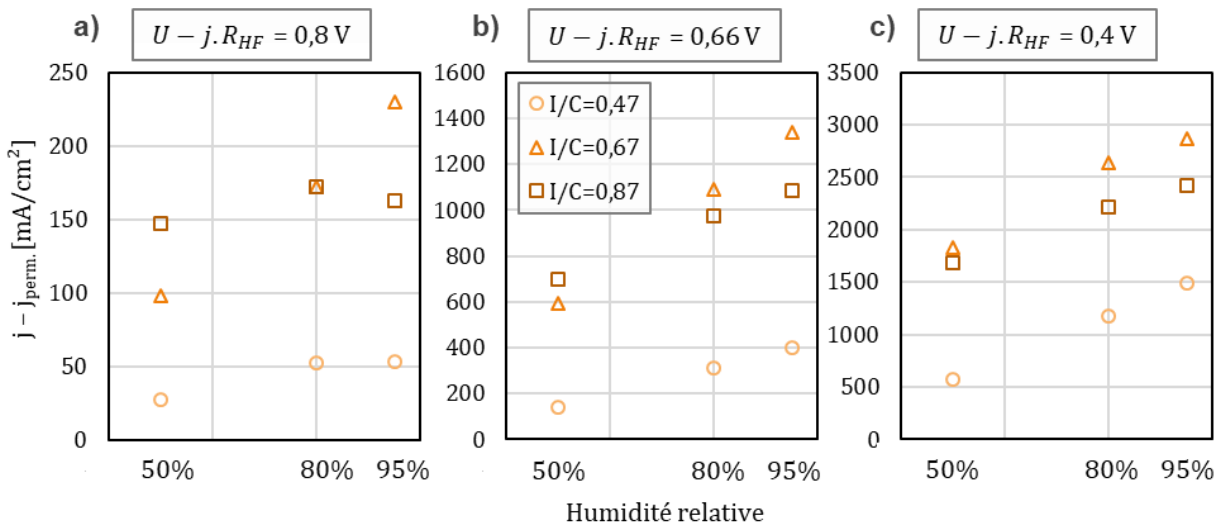


Figure 3.16 : Tracé de la densité de courant corrigée de la densité de courant de perméation en fonction de l’humidité relative pour 3 valeurs de tension de pile corrigées de la chute ohmique, **a)** 0,8 V, **b)** 0,66 V et **c)** 0,4 V. Cathode alimentée sous air, conditions symétriques entre les électrodes, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar. Densités de courants mesurées sur le balayage-retour d’une courbe de polarisation à 10 mV/s.

La sous-section suivante cherche à étudier la gamme de courants dans laquelle la réaction électrochimique n’est pas limitée par des phénomènes de transport, afin de pouvoir caractériser séparément les phénomènes de transport.

3.4.1.2. Effet du transport sur l’activité de l’électrode.

Afin d’aller plus loin dans l’analyse de l’impact du ionomère sur les performances de l’électrode, il est nécessaire de pouvoir découpler les différents phénomènes susceptibles de limiter les performances de l’électrode. Pour cela, on utilise la spectroscopie d’impédance électrochimique sur l’électrode cathodique en fonctionnement.

Le phénomène de transport des protons a une constante de temps bien inférieure à celles associées à la cinétique électrochimique et au transport des gaz. Les mesures de SIE permettent donc d’étudier spécifiquement le transport des protons dans la couche catalytique. Néanmoins, il n’est pas possible de dissocier la cinétique électrochimique du transport des gaz dans la gamme de densités de courant étudiée (10-500 mA/cm²), car ces phénomènes ont des constantes de temps proches.

Ajouter à cela, la cinétique globale de la réaction électrochimique dans l’électrode diminue avec les limitations au transport des espèces réactives puisque la quantité de sites initialement accessibles au dioxygène et aux protons diminue au fur et à mesure que la résistance au transport du dioxygène augmente, c’est-à-dire avec l’augmentation de la densité de courant.

Ainsi, les mesures de SIE sont utilisées, d'une part pour caractériser le transport protonique dans l'électrode, et d'autre part, pour étudier la cinétique électrochimique dans la gamme de densités de courants où les phénomènes de transport ne l'affectent pas.

Les diagrammes de l'AME $I/C=0,67$ en fonctionnement à 5 densités de courant sont présentés en **Figure 3.17** pour la condition 80% HR. La résistance hautes fréquences, la résistance protonique et la résistance électrochimique sont extraites en ajustant les diagrammes avec le circuit équivalent de l'électrode en fonctionnement présenté en sous-section 3.3.2.2.

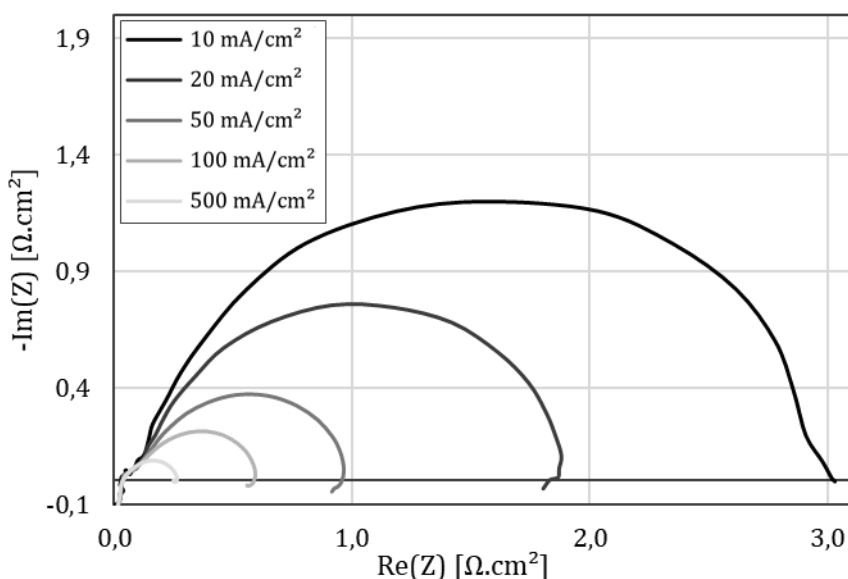


Figure 3.17 : Diagrammes d'impédances électrochimiques de l'électrode $I/C=0,67$ à 5 densités de courant. Alimentation cathode/anode en Air/ H_2 dans des conditions symétriques, 1,64 bar absolue, 80°C et 80% HR.

La résistance électrochimique de l'ORR (R_{ORR}) est tracée en fonction de l'inverse de la densité de courant sur la **Figure 3.18-a** pour l'AME $I/C=0,67$ à 80°C sous 3 humidités relatives. La pente de ce tracé devrait être le coefficient b de Tafel dans le cas où seule la cinétique de l'ORR limiterait la réaction électrochimique. Deux pentes apparaissent sur le tracé selon la densité de courant. A 80% HR la pente ainsi estimée est de 32 mV pour des densités de courant inférieures à 50 mA/cm². Au-dessus de 50 mA/cm², la pente est de 41 mV. Avant de poursuivre l'analyse des résultats, les coefficients de Tafel obtenus à partir de la résistance électrochimique (R_{ORR}) sont comparés à ceux obtenus par une autre méthode. Les coefficients de Tafel sont mesurés sur le tracé de la tension en fonction du logarithme décimal de la densité de courant (**Figure 3.18-b**). Les pentes sont mesurées aux mêmes gammes de densités de courant que précédemment, à $\log(j)=-1,5$ pour 10-50 mA/cm² et à $\log(j)=-0,75$ pour 100-500 mA/cm². Les coefficients de Tafel calculés à partir des deux méthodes présentées en **Figure**

3.18 sont résumés dans le **Tableau 3.5**. Les coefficients de Tafel mesurés avec les deux méthodes sont proches, ce qui conforte l'utilisation de la résistance d'ORR pour estimer le coefficient de Tafel. De plus, cette méthode permet de mesurer le coefficient de Tafel sur plusieurs points de fonctionnement, alors que la méthode classique à partir du tracé U vs. $\text{Log}(j)$ dépend fortement du point de fonctionnement où la pente est mesurée.

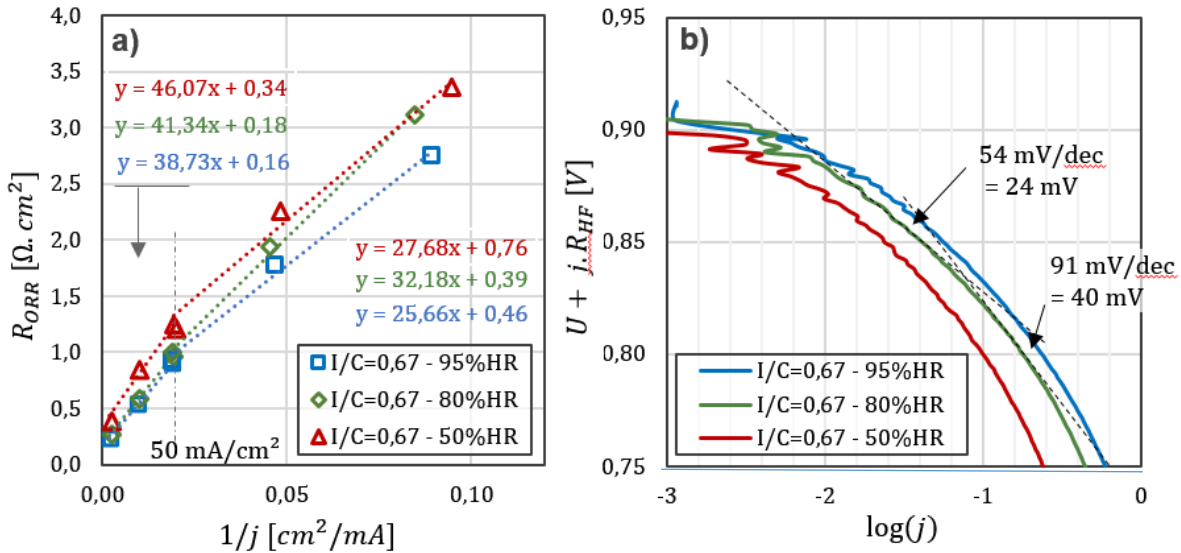


Figure 3.18 : a) R_{ORR} de l'électrode $I/C = 0,67$ à 80°C tracé selon l'inverse de la densité de courant corrigée du courant de perméation. Courbes de tendances (pointillés) associées aux 3 premières et au 3 dernières valeurs de chaque condition et équations associées. **b)** Courbes de polarisation mesurées sur l'AME $I/C=0,67$ à 80°C . Logarithme de la densité de courant (en mA/cm^2) corrigée du courant de perméation en fonction de la tension corrigée de R_{HF} . Les traits en pointillés sont des guides visuels pour l'estimation de la pente de Tafel en $\text{mV}/\text{décade}$.

La rupture de pente de R_{ORR} (**Figure 3.18-a**) apparaît vers $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, ce qui correspond à des tensions de 800 à 820 mV selon la condition d'humidité relative (**Tableau 3.5**). Ce changement de pente résulte soit du changement du mécanisme réactionnel, soit de l'effet des limitations par le transport de matière. En dessous de $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, les flux de matière et de charges sont très faibles, les résistances au transport doivent donc être négligeables. La rupture de pente doit donc être principalement due à un changement de mécanisme. D'après les études en électrolyte liquide [128,129], ce changement de mécanisme est relié à une modification du taux de couverture d'oxydes à la surface du platine, qui dépend notamment de la concentration en protons et du potentiel de l'électrode. Les pentes de Tafel mesurées en électrolyte liquide sont proches des valeurs estimées ici. Elles sont de 26mV à faible densité de courant et de 52 mV aux plus hautes densités de courant, contre 26 et 39 mV dans cette étude à 95%HR (**Tableau 3.5**).

Les valeurs des pentes ne sont pas doublées entre les gammes de courants comme le prédisent les études en électrolyte liquide [128,129]. Il est possible que les mesures des pentes de Tafel dans la gamme de densités de courant 50-500 mA/cm² soit perturbée par les résistances au transport du dioxygène. D'ailleurs, d'après les valeurs rapportées dans le **Tableau 3.5**, les pentes de Tafel diminuent avec l'humidité relative. Il semblerait donc que le transport du dioxygène affecte le fonctionnement de l'électrode. Plus la densité de courant est grande et plus la résistance au transport du dioxygène contribue à la résistance d'ORR mesurée par SIE, ce qui induit une augmentation de la pente du tracé de R_{ORR} en fonction de $1/j$.

Tableau 3.5 : Comparaison des coefficients de Tafel mesurés entre 10 et 50 mA/cm² et entre 100 et 500 mA/cm², soit à partir de la pente du tracé de R_{ORR} en fonction de $1/j$ (**Figure 3.18-a**), soit à partir de la pente du tracé de la tension en fonction de $\log(j)$ (**Figure 3.18-b**).

Coefficient de Tafel (b)

Méthode	Depuis R_{ORR}		Depuis la pente de Tafel		$U+j.R_{HF}$ à 50 mA/cm ²
	10-50 [mA/cm ²]	50-500 [mA/cm ²]	10-50 [mA/cm ²]	50-500 [mA/cm ²]	
50% HR	27	46	29	54	806
80% HR	32	41	24	40	819
95% HR	26	39	23	39	821
	<i>mV</i>		<i>mV</i>		<i>mV</i>

Les mesures des pentes de Tafel semblent indiquer que des limitations par le transport du dioxygène apparaissent au-dessus de 50 mA/cm². Cette hypothèse est vérifiée dans la sous-section qui suit.

3.4.1.3. Limitations au transport du proton et du dioxygène.

La pente de Tafel associée à la réaction d'ORR est calculée pour chaque densité de courant à partir de la résistance d'ORR, selon l'Equation 3.20. Les mesures sont présentées en **Figure 3.19-a**. En extrapolant les points de mesure à 10, 20 et 50 mA/cm² vers les plus faibles densités de courant, le coefficient de Tafel estimé se rapproche des valeurs mesurées précédemment (**Tableau 3.5**). A partir de 50 mA/cm², le coefficient estimé devient supérieur à 52 mV. Or, il n'est pas possible que le coefficient de Tafel calculé soit supérieur à cette valeur [102] pour une réaction pilotée seulement par la cinétique électrochimique. Il est alors certain que la réaction électrochimique n'est plus limitée seulement par la cinétique de l'ORR, mais aussi par

3.4 - Performances des électrodes.

le transport des espèces réactives. Sur la **Figure 3.19-a**, l'augmentation des pentes de Tafel mesurées avec la densité de courant est plus importante pour les plus faibles humidités relatives. Cela pourrait suggérer que le transport des protons est un autre phénomène limitant. Il faut donc vérifier ce point.

D'après la thèse de Gaumont [127], le transport des protons dans l'électrode n'affecte pas l'activité de l'électrode pour l'ORR lorsque $R_{H^+}/R_{ORR} \ll 1$ (Equation 3.17 et 3.18). Dans ce cas, le fonctionnement dans l'électrode est homogène à l'échelle de l'épaisseur de la couche. La résistance protonique peut alors être estimée ainsi. $R_{H^+} = 3R_{H^+}^{eff}$. Cette condition est tracée dans la **Figure 3.19-b** avec l'évolution du rapport $3R_{H^+}^{eff}/R_{ORR}$ en fonction de la densité de courant. D'après les valeurs, il semble que la résistance au transport des protons induit des hétérogénéités de fonctionnement dans l'épaisseur de l'électrode, dès 20 mA/cm² dans les conditions à 80% et à 95%HR, et dès 10 mA/cm² pour la condition 50% HR. Il est donc vérifié que l'augmentation de la pente de Tafel avec la diminution de l'humidité relative est liée au transport des protons. Il peut tout de même aussi s'agir d'une modification du mécanisme réactionnel liée à une évolution de la couverture en oxydes du platine.

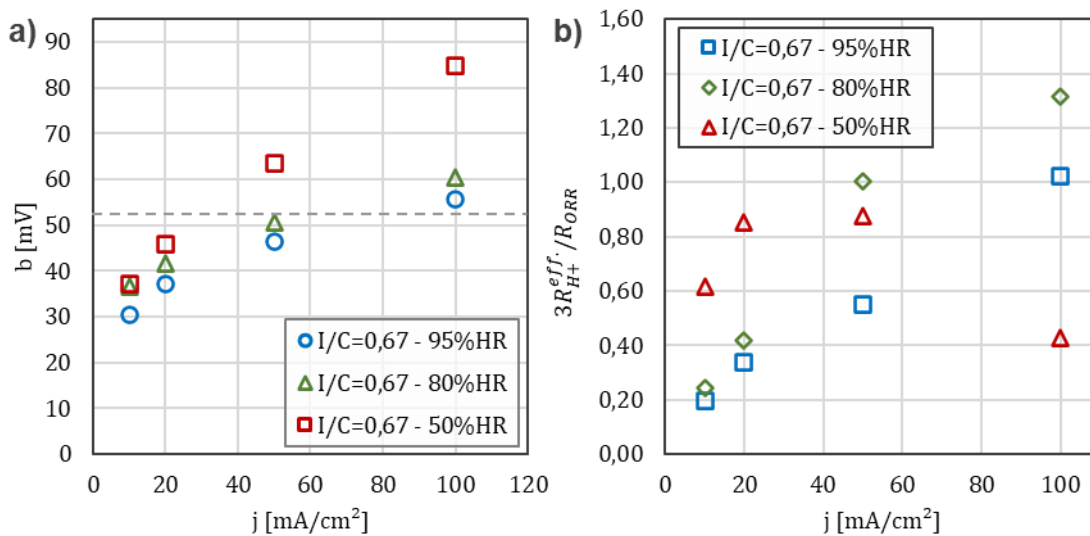


Figure 3.19 : **a)** Pentes de Tafel calculées à partir de R_{ORR} pour plusieurs densités de courant sous air à la cathode et selon des conditions symétriques, 80°C, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar. La ligne en pointillés représente la valeur maximale atteinte par une réaction électrochimique limitée seulement par la cinétique. **b)** Ratios de $3R_{H^+}^{eff}/R_{ORR}$ extraits des SIE à plusieurs densités de courant sous air à la cathode et selon des conditions symétriques, 80°C, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar. La ligne en pointillés représente la valeur à partir de laquelle, R_{H^+} n'est plus négligeable devant R_{ORR} .

En dessous de 50 mA/cm², la réaction est entièrement pilotée par la cinétique électrochimique, et le transport des protons, le transport du dioxygène n'interviennent pas. Dans cette gamme de

densités de courant il est possible d'extraire la pente de Tafel, qui caractérise le mécanisme de l'étape réactionnelle limitante. A partir de 50 mA/cm², il semblerait que la réaction électrochimique soit sensiblement limitée par le transport des espèces réactives.

3.4.2. Transport des protons dans la membrane et dans le ionomère.

Les mesures précédentes ont permis d'identifier la gamme de courants dans laquelle les performances électrochimiques dépendent principalement de la cinétique. Dans cette partie, les SIE sont utilisées pour dissocier les phénomènes de transport des protons dans la membrane et dans l'électrode.

3.4.2.1. Résistance haute fréquence (R_{HF})

La résistance haute fréquence R_{HF} extraite des diagrammes d'impédance est caractéristique des phénomènes de transport de charges et des phénomènes de contact électrique ayant lieu dans la cellule. Il est couramment admis que le transport protonique de la membrane est la composante majoritaire de la résistance haute fréquence. On peut donc, à partir de la mesure de la variation de la résistance, suivre indirectement l'hydratation de la membrane en fonctionnement. Les valeurs de R_{HF} sont présentées dans la **Figure 3.20** pour les 3 électrodes. Pour toutes les électrodes, les résistances R_{HF} diminuent fortement lorsque l'humidité relative passe de 50%HR à 95% HR. Elles diminuent aussi lorsque la densité de courant augmente. Ces évolutions sont probablement liées à l'hydratation de la membrane due à l'augmentation de l'humidité relative et à la production d'eau lors de la production de courant.

Dans l'électrode, lorsque la conduction électronique est faible devant le transport des protons, la contribution de la résistance électronique à la résistance haute fréquence est négligeable (sous-section 3.3.2.2). La résistance haute fréquence ne doit donc pas dépendre de l'électrode utilisée, au moins aux faibles densités de courant où la quantité d'eau produite par l'ORR affecte faiblement l'hydratation de la membrane. Ceci paraît vrai à 95% HR, mais à 50% HR, R_{HF} croît avec le ratio I/C. La résistance haute fréquence ne sonde plus seulement le transport des protons dans la membrane mais aussi la résistance au transport électronique et protonique de l'électrode. L'impédance aux hautes fréquences ($R_{HF,elec.}$) devient alors :

$$R_{HF,elec.} = R_{HF} + \frac{R_{elec.} R_{H+}}{R_{elec.} + R_{H+}} \quad (3.40)$$

Ainsi, augmenter la quantité de ionomère de l'électrode augmente la résistance électronique de la couche catalytique et donc la résistance haute fréquence. Puisque la résistance ionique de la membrane et la résistance protonique de l'électrode sont a priori faiblement impactées par

3.4 - Performances des électrodes.

l'hydratation aux faibles densités de courant (car la production d'eau est faible), la résistance électronique de l'électrode doit varier avec le ratio I/C. Le ionomère n'est pas conducteur et peut donc jouer le rôle d'isolant électronique entre les agrégats de catalyseurs. Il semblerait que lors de la fabrication des électrodes le ionomère recouvre les particules de catalyseur ou les agrégats dans l'encre, et isole les agrégats entre eux lors du séchage. D'ailleurs, d'autres études dans la littérature montrent que le ionomère s'adsorbe à la surface du catalyseur dans l'encre [81,130,131]. Ainsi, augmenter ou diminuer le ratio I/C augmente la résistance électronique et fait varier la résistance ohmique mesurée de $\pm 20\%$.

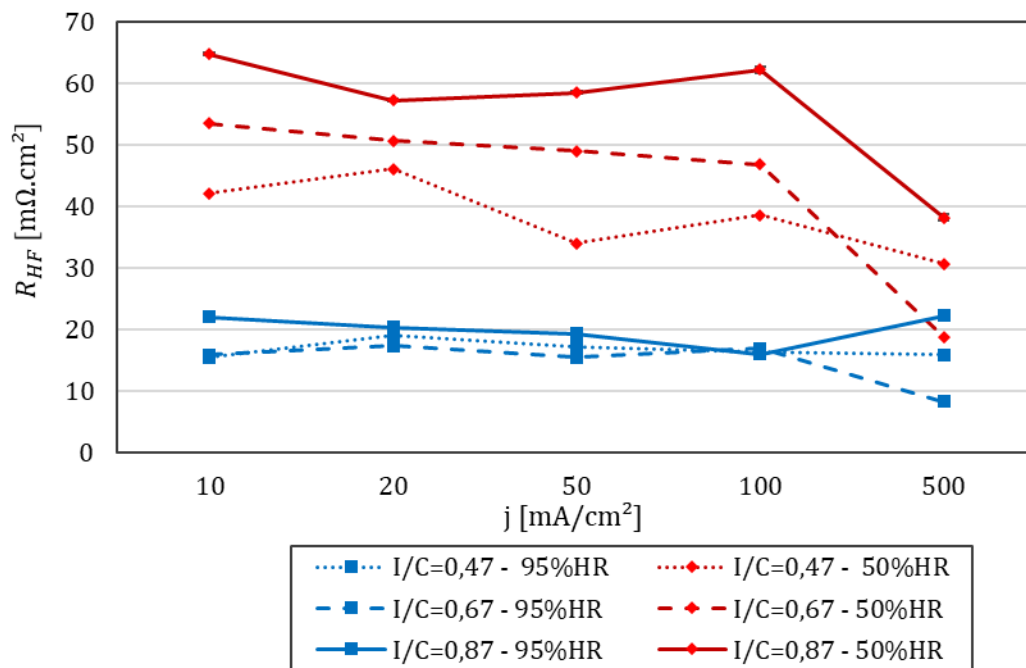


Figure 3.20 : Evolution de la résistance haute fréquence mesurée à partir des diagrammes d'impédances en fonction de la densité de courant des 3 électrodes I/C. Les impédances ont été mesurées sous air à la cathode, et sous hydrogène à l'anode, dans des conditions d'humidité, de température, de pression et de stœchiométries identiques à l'anode et à la cathode, 80°C, 95%HR et 1,71 bar (courbes bleues), 50%HR et 1,5 bar (courbes rouges)

3.4.2.2. Résistance protonique (R_{H+})

La résistance protonique effective est obtenue à partir des diagrammes d'impédances électrochimiques aux faibles densités de courant. Les diagrammes des trois électrodes à 80°C, 50%HR et 50 mA/cm² sont présentés en **Figure 3.21-a**. Sur les diagrammes des électrodes I/C=0,67 et I/C=0,87, le phénomène de transport des protons est visible aux hautes fréquences, alors que ce phénomène n'est pas visible sur le diagramme de l'électrode I/C=0,47 qui forme seulement une boucle. En fonctionnement à plus faible densité de courant (20 mA/cm²), le transport des protons n'est toujours pas observable (**Figure 3.21-b**). En effet, il y a trop peu de

ionomère pour assurer la conduction protonique. Le transport des protons est tellement ralenti qu'il est confondu avec la réaction électrochimique. Néanmoins, en hydratant l'électrode à 95% HR, le transport des protons est amélioré, la conduction protonique apparaît alors aux hautes fréquences. Ainsi, les résistances protoniques effectives de l'électrode $I/C=0,47$ à 50% HR ne peuvent pas être mesurées sur les diagrammes d'impédances car le transport des protons n'est pas dissociable de la réaction électrochimique. Ce résultat montre bien le rôle critique du ionomère dans l'hydratation de l'électrode. Finalement, augmenter l'humidité relative à 95% HR, et donc la quantité d'eau dans l'électrode, permet d'améliorer la conduction protonique d'une électrode qui a une faible quantité de ionomère, et de dissocier le transport des protons de la cinétique électrochimique à partir des spectres d'impédances (**Figure 3.21-b**). Ceci souligne bien que l'eau permet aussi d'assurer la conduction protonique.

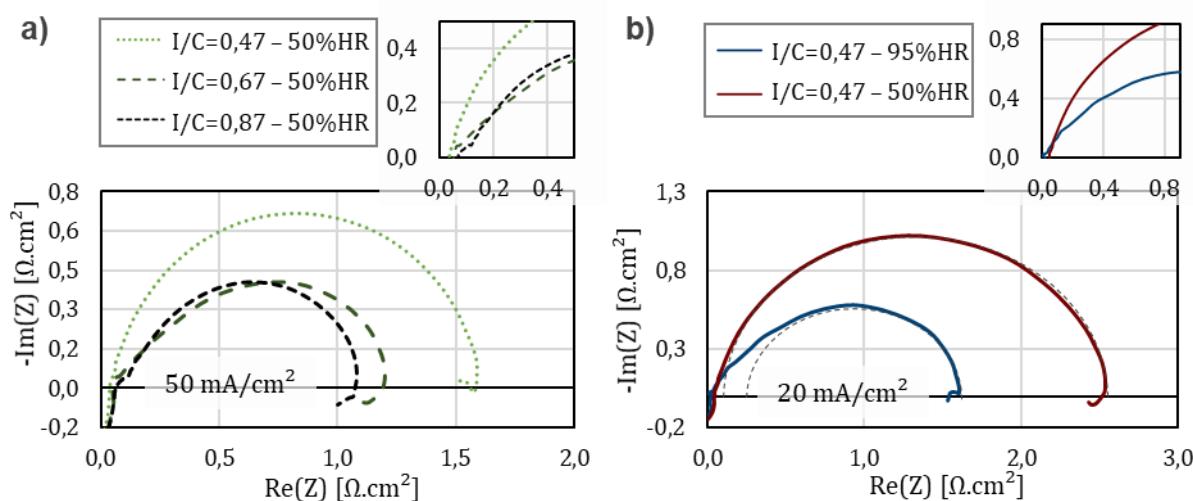


Figure 3.21 : a) Diagramme d'impédances en fonctionnement à 50 mA/cm² des trois électrodes I/C. Cathode alimentée sous air et conditions symétriques à 80°C, 50% HR et 1,5 bar. b) Diagramme d'impédances en fonctionnement à 20 mA/cm² de l'électrode I/C=0,47. Cathode alimentée sous air et conditions symétriques à 80°C, 95%HR et 1,71 bar et 50%HR et 1,5 bar. Les lignes en pointillés sont des guides visuels représentant les boucles des impédances d'ORR.

Les valeurs extraites des diagrammes d'impédances électrochimiques sont présentées dans la **Figure 3.22**. Les résistances protoniques effectives mesurées aux faibles densités de courant (10, 20 mA/cm²) sont largement supérieures aux résistances hautes fréquences, d'un facteur 10 environ. L'électrode $I/C=0,87$ présente la plus faible résistance protonique effective dans les deux conditions d'humidité relative. L'écart de résistance est d'ailleurs plus marqué à 50%HR qu'à 95%HR. Augmenter la quantité de ionomère favorise directement la conduction protonique dans l'électrode, et cela particulièrement à 50%HR.

3.4 - Performances des électrodes.

Pour les électrodes $I/C = 0,67$ et $I/C = 0,87$, la résistance protonique mesurée à 50% HR diminue avec l'augmentation du courant, jusqu'à atteindre celle mesurée à 95% HR. Avec la densité de courant la production d'eau est plus importante, ce qui améliore l'hydratation et la conduction protonique de l'électrode.

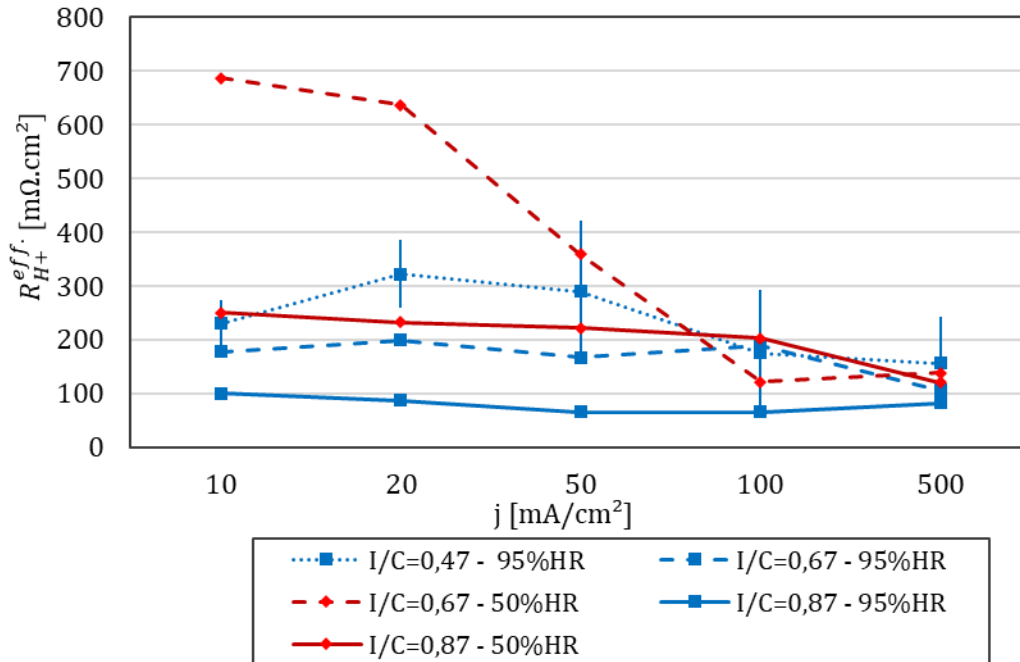


Figure 3.22 : Evolution de la résistance protonique effective ($R_{H^+}^{eff}$) déterminée par ajustement des diagrammes d'impédances en fonction de la densité de courant pour les trois électrodes I/C . Cathode alimentée sous air et conditions symétriques, 80°C, 95%HR et 1,71 bar, 50%HR et 1,5 bar.

L'augmentation de la quantité de ionomère dans l'électrode affecte directement la résistance électronique de la couche catalytique, car elle isole les particules de carbone les unes des autres. Néanmoins, le ionomère est nécessaire pour assurer une bonne conduction protonique, surtout aux faibles humidités relatives, comme le montrent les mesures de résistances protoniques. Faire fonctionner la pile à des densités de courant encore faibles, de 100 à 500 mA/cm², permet tout de même d'hydrater correctement la couche catalytique en condition sèche (50%HR), et d'améliorer la conduction protonique. L'augmentation de la quantité de ionomère favorise la conduction protonique, mais doit aussi augmenter la quantité de platine accessible aux protons, ce qui joue un rôle important sur l'activité de l'électrode.

3.5. Surface active de platine.

3.5.1. Accessibilité des sites actifs aux gaz et aux protons.

Estimer la surface active de platine réellement disponible pour la réaction d'ORR est une tâche complexe. La surface mesurée par des méthodes électrochimiques n'est pas la surface disponible pour l'ORR. En effet, la mesure de Hupd estime la surface de platine accessible aux protons et aux électrons, alors que le CO-stripping permet de remonter à la surface de platine accessible au gaz, aux protons et aux électrons. Ces deux mesures ne permettent pas de connaître directement la surface réellement active pour l'ORR lors du fonctionnement, c'est-à-dire le nombre de sites qui participent à la réaction d'ORR, car le fonctionnement de l'électrode est hétérogène dans son volume, et même à l'échelle du nanomètre. Il y a un effet important de la structure de l'électrode (ex : distribution des particules de platine, du ionomère et de l'eau) et des conditions locales de pressions partielles, d'hydratation et de température sur la production de courant. Les méthodes de CO stripping et d'Hupd sont utilisées pour estimer la surface de platine maximale potentiellement disponible pour la réaction d'ORR. La surface spécifique du platine a été mesurée par Padgett et al.[132] sur le catalyseur utilisé (50%Pt/Vulcan). La distribution en taille de particules de Pt, lui a permis de remonter à une surface spécifique développée par les nanoparticules de platine de 59 m²/g. Cette surface développée sera comparée aux surfaces spécifiques mesurées par Hupd et CO stripping. Les voltampérométries cycliques de l'électrode I/C=0,67 sont présentées en **Figure 3.23**, afin de comparer visuellement les pics de désorption du proton et d'oxydation du CO. Le pic d'oxydation du CO s'élargit et se décale vers les hauts potentiels avec la diminution de l'humidité relative. C'est un signe d'une oxydation plus lente, probablement freinée par la cinétique ou par l'activité de l'eau.

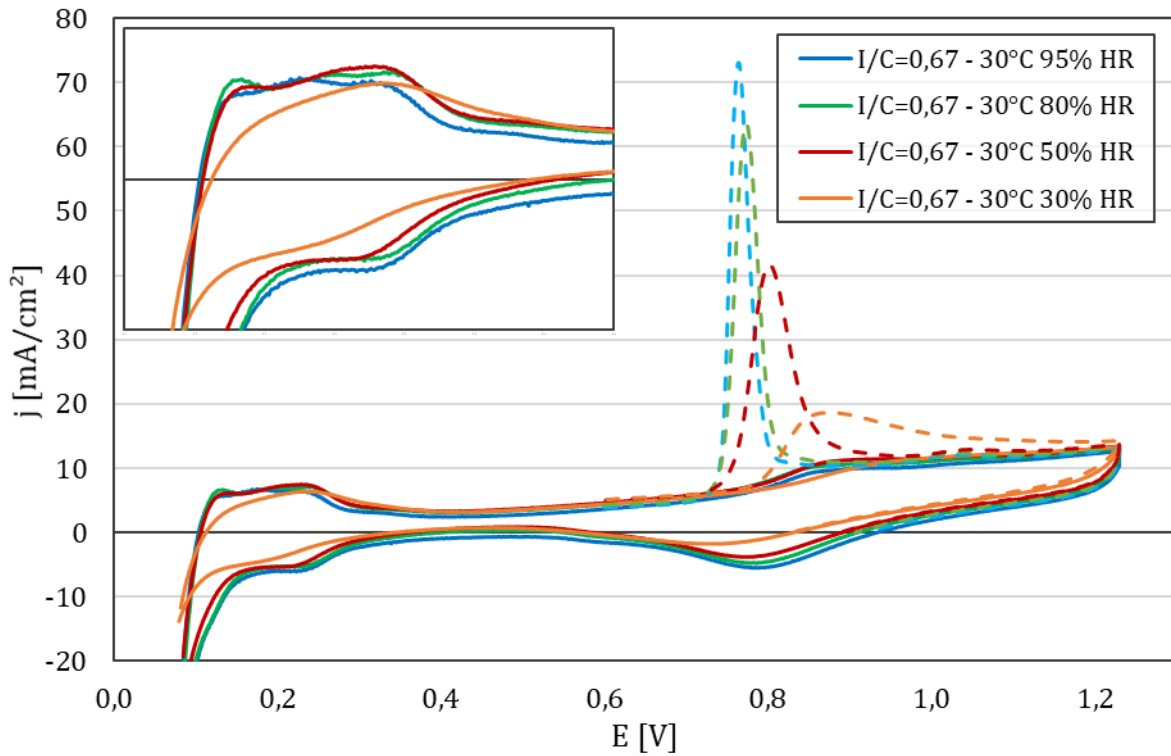


Figure 3.23 : Voltampérométrie de l'électrode $I/C=0,67$ balayée à 50 mV/s à pression atmosphérique et 30°C pour des conditions symétriques cathode/anode. 3^{ème} cycle voltampérométrie sans présence de CO adsorbé (courbes pleines) et 1^{er} cycle après adsorption de CO (courbes pointillés).

La rugosité de l'électrode (σ_{pt} en $\text{cm}_{pt}^2/\text{cm}_{géo}^2$) est extraite des voltampérométries cycliques à 50 mV/s , comme décrit dans la section 3.3.2. La surface spécifique est alors calculée à partir du chargement de l'électrode (en $g_{pt}/\text{cm}_{géo}^2$) comme suit :

$$S_{spé.} = \frac{\sigma_{pt}}{\text{chargement}} \quad (3.41)$$

Les résultats des mesures par Hupd et CO stripping sont comparés dans la **Figure 3.24**. Les mesures sont réalisées à 30°C pour se rapprocher des conditions dans lesquelles la charge de référence de désorption du proton et celle de l'oxydation du CO ont été déterminées.

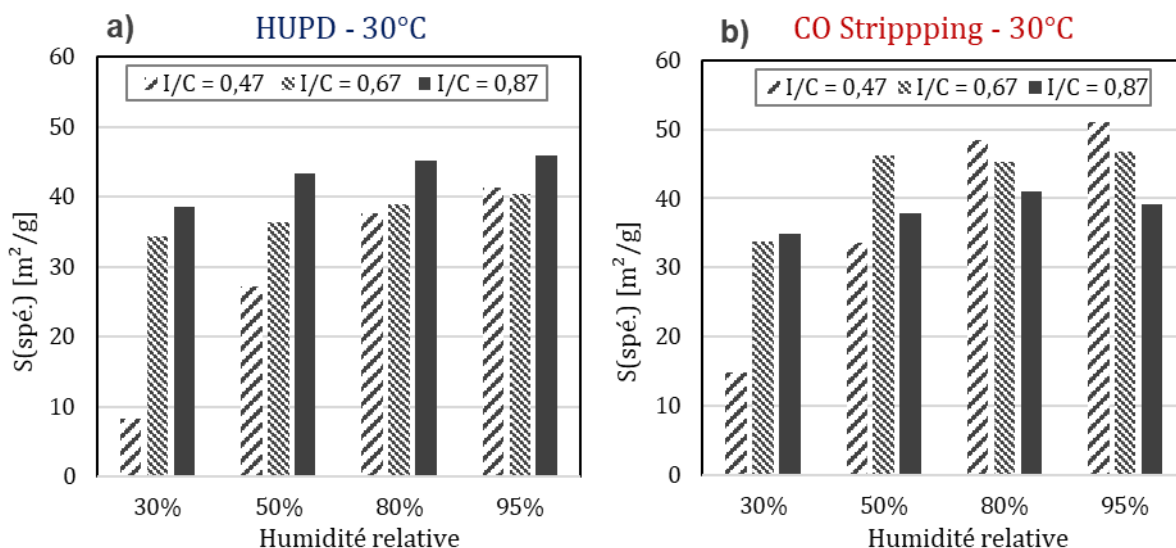


Figure 3.24 : Mesure de la surface spécifique de platine par a) Hupd et par b) CO stripping, sous quatre conditions d'humidités relatives à 30°C et pression atmosphérique. Charges déterminées par balayage en potentiel à 50 mV/s des cathodes alimentées sous N_2 .

Sur la **Figure 3.24-a**, globalement, la surface spécifique mesurée par Hupd diminue avec l'humidité relative et avec la quantité de ionomère contenue dans l'électrode. On analyse ce résultat comme étant une diminution du nombre de sites de Pt accessibles aux protons lorsqu'on diminue le HR et la quantité d'ionomère. Certains sites ne sont plus accessibles car soit ils ne sont plus en contact avec de l'eau, soit ils ne sont plus en contact avec du ionomère hydraté. De plus, la diminution de la surface spécifique avec l'humidité relative est bien plus importante lorsque le ratio I/C est faible. Utiliser une quantité importante de ionomère (I/C=0,87) permet de conserver l'accessibilité des protons à de nombreux sites actifs, même aux faibles humidités relatives. Ainsi, le ionomère garantit la présence d'eau à proximité des sites actifs de platine, et donc l'apport des protons, aux faibles humidités relatives.

Les mesures par CO stripping présentées dans la **Figure 3.24-b** permettent d'apporter des informations supplémentaires aux mesures par Hupd. La comparaison des surfaces spécifiques mesurées par Hupd et par CO stripping à 95% HR montre qu'il y a plus de sites actifs sondés par CO stripping que par Hupd pour les électrodes I/C=0,47 et I/C=0,67. L'électrode I/C=0,47 présente ainsi une surface spécifique de 51 m^2/g par CO stripping, et de 41 m^2/g par Hupd. Par rapport à l'Hupd, le CO stripping apporte une contrainte supplémentaire ; la surface de platine doit être accessible au gaz (en plus d'être accessible aux protons et aux électrons). La surface sondée devrait ainsi être inférieure ou égale à celle mesurée par Hupd. La surface mesurée par Hupd est donc certainement sous-estimée. Une cause possible est la réduction des protons, qui apparaît en voltampérométrie cyclique sur les balayages cathodiques en dessous de 0,2V. Les

sites actifs utilisés pour la réduction des protons en H_2 ne sont pas disponibles pour l'adsorption de protons. La surface de platine mesurée par Hupd est sous-estimée d'au moins 25% d'après les mesures faites par CO stripping et par Hupd sur l'électrode I/C=0,47 à 95%HR. Ce résultat important montre que la mesure par CO stripping est plus fiable que celle par Hupd afin d'estimer la surface de platine potentiellement disponible pour la réaction d'ORR.

A 80% et 95% HR, la surface disponible pour l'adsorption de CO diminue lorsque la quantité de ionomère augmente. Augmenter la quantité de ionomère favorise le transport protonique. Ainsi, la diminution de la surface sondée par CO stripping semble être due à une diminution de l'accessibilité des sites au CO. La faible perméabilité du ionomère au gaz limite, voire empêche, l'accès du CO aux sites actifs de platine. Ainsi, un lien direct semble apparaître, puisqu'en faisant varier la fraction volumique de 15% autour du ratio I/C=0,67, la surface spécifique de platine mesurée varie de 10 à 15%. Cela valide la conclusion faite des analyses SANS (Chapitre 2, sous-section 2.7.3). C'est-à-dire que la majorité du volume de ionomère ajouté se disperse sur le support de catalyseur initialement libre. Par rapport à la surface totale développée par le platine sur le catalyseur Pt/C, l'électrode I/C=0,87 est privée de 34% de sa surface de platine, contre 14 % pour l'électrode I/C=0,47, du fait d'une plus faible accessibilité aux gaz. Aux faibles humidités relatives, l'électrode I/C=0,47 a une surface sondée bien plus faible que les deux autres électrodes. L'accessibilité au gaz ne doit pas être problématique au vu de la faible quantité de ionomère, mais l'accessibilité des protons aux sites actifs semble être plus faible dans les conditions sèches (50% et 30% HR).

D'après ces mesures, il n'est pas possible d'étudier directement le taux de couverture du ionomère sur l'électrode, comme le suggérait l'étude de Ott et al.[133] présentée plus tôt (sous-section 3.2.3). Néanmoins, ces mesures de surface de platine par CO stripping montrent que le ionomère empêche le gaz d'accéder à une proportion importante de sites actifs. La comparaison des mesures faites par Hupd et par CO stripping montre bien que l'Hupd sous-estime la surface de platine accessible aux protons. De plus, cette section met en évidence que le ionomère est nécessaire pour garantir l'hydratation des sites de platine et la présence de protons à proximité. Néanmoins, augmenter la quantité de ionomère empêche les gaz d'accéder aux sites de platine.

3.5.2. Surface active de platine pour l'ORR.

Dans le but de quantifier les sites actifs de platine utilisés par la réaction d'ORR, des voltampérométries cycliques sont réalisées sous O₂ dilué à des vitesses de balayage rapide (500 mV/s.) Ces conditions permettent de révéler un pic de désorption des protons en fonctionnement. Les mesures d'Hupd sont réalisées à 80°C afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement réelles d'une pile à combustible. La température a un effet important sur la charge d'Hupd. Les surfaces de platine calculées pour des électrodes à 80°C sont globalement inférieures à celles mesurées à 30°C pour toutes les conditions d'humidité relative. Cela est observé directement sur les voltampérogrammes de l'électrode I/C=0,67 présentées sur la **Figure 3.25**. L'écart entre les charges d'Hupd mesurées est probablement lié à la réduction des protons en H₂, qui paraît être favorisée à 80°C et 1,71 bar plutôt qu'à 30°C et pression atmosphérique. S'ajoute à cela un autre phénomène observé sur les courbes en augmentant la température et la pression, la pente de la voltampérométrie cyclique augmente. La pente des voltampérogrammes semble être due à la réduction d'une faible quantité de dioxygène, et donc à une légère fuite observée sur toutes les électrodes et favorisée à plus haute température. Le courant de réduction d'O₂ parasite est estimé à 3 mA/cm² à 80°C. Cette pente a été corrigée en prenant la tangente du voltampérogramme entre 0,4 et 0,45 V comme ligne de base.

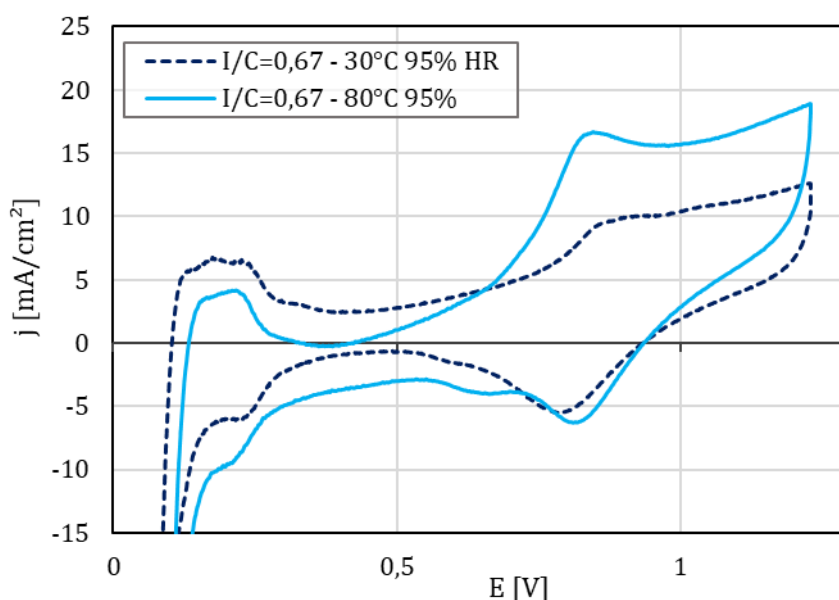


Figure 3.25 : Voltampérométries cycliques de l'électrode I/C=0.67 à 30°C 95%HR et pression atmosphérique à 80°C 95%HR et 1.71 bar. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

La surface de platine est calculée comme présenté en sous-section 3.3.2.3 à partir des mesures faites à 80°C, sous balayage cathodique en azote pur, puis pour plusieurs valeurs de pression

partielle d'O₂ dans l'azote. Les mesures sont présentées dans la **Figure 3.26** pour les trois électrodes. La surface de platine mesurée augmente avec l'humidité relative pour les trois électrodes. En augmentant la pression partielle d'O₂, la surface de platine disponible pour l'adsorption des protons chute rapidement pour toutes les conditions d'humidité relatives et pour toutes les électrodes. Cela montre bien que les sites actifs utilisés par l'ORR ne peuvent plus adsorber des protons. En comparant les mesures des trois électrodes sous O₂ dilué, il apparaît que la surface disponible pour l'adsorption des protons augmente avec la quantité de ionomère, ce qui est particulièrement vrai à 50% HR. Ainsi, une plus grande surface de platine est accessible aux protons grâce à l'ajout de ionomère.

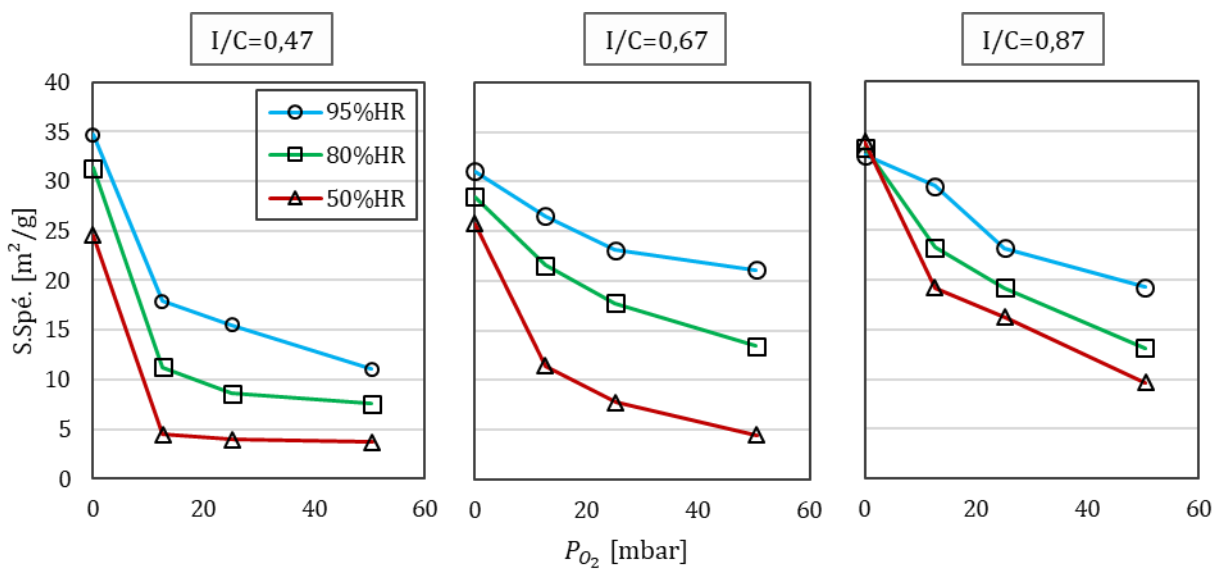


Figure 3.26 : Evolution de la surface disponible pour l'adsorption des protons avec la pression partielle de dioxygène pour trois conditions d'humidité relative. Mesures d'Hupd faites sur les voltampérogrammes de la cathode alimentée en N₂ à 50 mV/s ou en O₂ dilué à 500 mV/s sous des conditions symétriques à 80°C, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar.

Il est maintenant intéressant de comparer la proportion de sites actifs disponibles pour l'adsorption des protons, et celle utilisée par la réaction d'ORR. La fraction de sites utilisés pour l'ORR (%ORR) et pour l'Hupd (%Hupd) est calculée à partir de la mesure d'Hupd de référence ($Hupd_{N_2}$), faite dans les mêmes conditions sous balayage en N₂ pur, donc sans production de courant.

$$\%Hupd = \frac{Hupd_{O_2}}{Hupd_{N_2}} \quad (3.42)$$

$$\%ORR = 1 - \%Hupd \quad (3.43)$$

La proportion de sites actifs utilisée par l'ORR est calculée à partir de la surface de platine disponible pour l'adsorption des protons et non pas par rapport à la surface totale développée. Nous avons vu plus tôt que la valeur de cette surface mesurée par Hupd est sous-estimée. %ORR est donc la proportion de sites actifs initialement disponible pour l'adsorption des protons qui sont utilisés pour la réaction d'ORR.

Les proportions de sites actifs utilisés pour l'ORR et pour l'Hupd en fonctionnement sous O_2 dilué sont présentées en **Figure 3.27**. Globalement, la proportion de sites actifs utilisée pour la réaction d'ORR diminue avec la quantité de ionomère. Une plus grande surface de platine est accessible aux protons en augmentant la quantité de ionomère, pourtant cette surface est de moins en moins utilisée pour l'ORR. Il doit donc y avoir des limitations par les phénomènes de transport. Etant donné que le transport protonique est amélioré en augmentant le I/C (sous-section 3.4.2.2), il semblerait que ce soit le transport du dioxygène qui limite le nombre de sites actifs utilisés par l'ORR. Ainsi, augmenter la quantité de ionomère dans l'électrode affecte directement le transport du dioxygène jusqu'aux sites actifs.

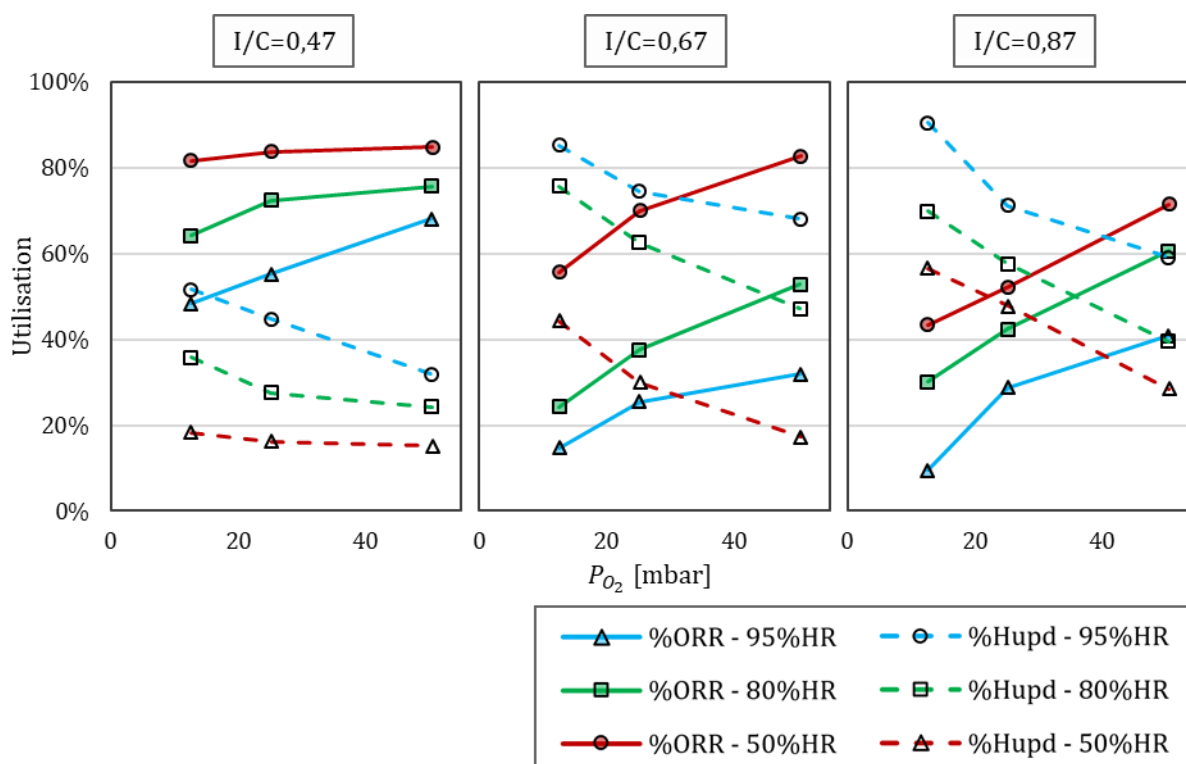


Figure 3.27 : Proportion de sites actifs disponibles pour l'adsorption des protons utilisée pour la réaction d'ORR et pour l'adsorption des protons. Mesures d'Hupd faites sur les voltampérogrammes de la cathode alimentée en N_2 à 50 mV/s ou en O_2 dilué à 500 mV/s sous des conditions symétriques à 80°C, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar.

A nouveau, augmenter la quantité de ionomère permet d'assurer l'accessibilité des sites actifs aux protons pour de faibles humidités relatives. Bien que le film fin de ionomère soit nécessaire pour l'accessibilité des protons au platine, la fraction de sites actifs utilisée pour l'ORR diminue lorsque la quantité de ionomère augmente. Ainsi, le ionomère affecte directement l'accessibilité du platine au dioxygène.

3.6. Interface électrode/électrolyte.

L'eau et le ionomère assurent la conduction protonique à travers la couche catalytique, mais altèrent le transport des gaz réactifs. Les résultats de la littérature montrent que le film de ionomère est peu perméable aux gaz, et que les sites sulfoniques sont susceptibles de bloquer l'accès des gaz aux sites actifs. Dans ce contexte il est nécessaire d'étudier la distribution du ionomère dans l'électrode, et plus globalement l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, notamment par caractérisation électrochimique dans des conditions réelles de fonctionnement.

3.6.1. Mesures de capacités de doubles couches.

La capacité de double couche (CdC) est due aux phénomènes d'accumulation de charge aux interfaces électrolytiques. Sa valeur est donc fortement liée à la nature (milieux en contact et espèces en présence) et à la quantité (surfactive) de ces interfaces. Comme décrit précédemment (sous-section 3.1.6), étudier la variation de la capacité pour différentes compositions d'électrodes peut être un bon moyen d'obtenir des informations sur la nature des interfaces électrochimiques au sein d'une électrode volumique.

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer les mesures faites sur trois électrodes, la première contenant du carbone Vulcan et du Nafion, la seconde composée de Nafion et de noir de platine, et la dernière contenant un catalyseur de platine supporté sur du carbone (Pt/C) et du ionomère (I/C=0,67). Pour les trois électrodes, le ratio volumique de Nafion (Nafion/Substrat) est de 0,6. L'objectif est de découpler les contributions des interfaces du platine et du carbone avec l'eau et le ionomère à la capacité de double couche. Les CdC des électrodes sont tout d'abord exprimées par unité de masse de conducteur électronique (platine, carbone) pour chaque électrode étudiée (**Figure 3.28-a**), et cela en se servant du chargement des électrodes en $mg/cm_{géo}^2$.

On constate des écarts de valeur importants entre les CdC des électrodes Platine et Carbone et celles de l'électrode I/C=0,67. Du fait de la différence de densité des matériaux ($\rho_{carbone} =$

2 g/cm^3 et $\rho_{\text{platine}} = 21,4 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{I/C=0,67} = 3,65 \text{ g/cm}^3$), il est plus judicieux d'exprimer la CdC par unité de surface disponible pour la formation d'une interface électrode/électrolyte, par adsorption d'eau ou de ionomère. La surface spécifique des conducteurs électroniques permet d'exprimer la CdC par unité de surface de conducteur électronique. Les caractéristiques des conducteurs électroniques (Pt, Pt/C ou carbone) sont présentées en sous-section 0 en annexe. L'Equation 3.44 utilise la CdC géométrique (en $\text{mF/cm}^2_{\text{géo.}}$), le chargement (en $\text{mg/cm}^2_{\text{géo.}}$) et la surface spécifique (S.spé. en cm^2/mg).

$$CdC^{\text{spécifique}} = \frac{CdC_{\text{géométrique}}}{\text{chargement} \times S.\text{Spé.}} \quad (3.44)$$

Les mesures de désorption des protons sur l'électrode de platine montrent que seulement $7 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{pt}}$ sont accessibles aux protons, alors que la surface mesurée par BET est de $29 \text{ m}^2/\text{g}$. Toute la surface du noir de platine ne doit pas être reliée à l'électrolyte ou à un conducteur électronique, et seule une fraction de la surface participe à la capacité de double couche. D'ailleurs, les mesures SANS et MEB donnent des surface développées respectivement de 6 et de $12 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{pt}}$, ce qui peut indiquer que les particules sont constituées de grains plus petits ou qu'elles ont des porosités internes qui développent une surface importante. La valeur de $7 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{pt}}$ sera donc utilisée pour exprimer les capacités de double couche par unité de surface, car elle paraît être plus représentative de la surface sondée par la capacité de double couche.

Les capacités calculées sont présentées en **Figure 3.28-b**. Il y a des écarts de valeur importants entre les différentes électrodes. La CdC de l'électrode de carbone est 9 fois plus faible que celle de l'électrode de Platine. Or, l'analyse des profils SANS (Chapitre 2, sous-section 2.7.3) montre que le ionomère est dispersé autour du carbone Vulcan sous forme de film fin, et qu'il doit recouvrir une proportion très importante de la surface du carbone. L'analyse SANS suggère aussi que le ionomère recouvre complètement l'électrode I/Platine, sans qu'il y ait un film fin d'eau à l'interface platine/ionomère qui puisse être observé par diffusion de neutrons aux petits angles. L'interface électrochimique a donc une structure complètement différente entre les deux électrodes, ce qui induit de grandes variations des capacités de double couche.

La capacité de double couche de l'électrode I/C=0,67 est comprise entre celle de l'électrode I/Vulcan et celle de l'électrode I/Platine. L'interface électrochimique de l'électrode I/C=0,67 doit être une moyenne de celles des électrodes I/Platine et I/Vulcan.

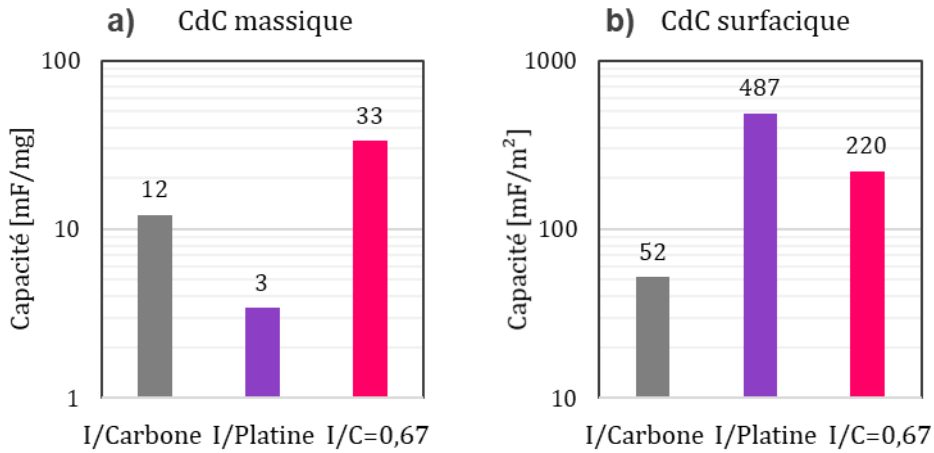


Figure 3.28 : Capacités de double couche mesurées à 30°C 95% HR et à pression atmosphérique pour l'électrode I/Vulcan, I/Platine et I/C=0,67/ a) Capacité de double couche exprimée par mg de conducteur électronique ou b) par m² de conducteur électronique disponible.

Dans l'Equation 3.45, la capacité de double couche de l'électrode I/C=0,67 est exprimée en fonction de celle du platine (CdC_{Pt}) et du carbone ($CdC_{Carbone}$), qui ont été mesurées sur les électrodes I/Platine et I/Vulcan.

$$CdC_{élec}^{spécifique} = \frac{CdC_{Pt} \cdot S_{spé.Pt} \cdot f_{Pt}^0 + CdC_{Carbone} \cdot S_{spé.Carbone} \cdot (1 - f_{Pt}^0)}{S_{élec}} \quad (3.45)$$

Les surface spécifiques ($S_{spé.}$) et la fraction de platine (f_{Pt}^0) du catalyseur sont présentées en annexe dans le **Tableau A 1**. L'Equation 3.45 est utilisée pour calculer la capacité de double couche de l'électrode I/C=0,67 à partir des mesures des capacités de double couche du platine et du carbone présentées dans la **Figure 3.28**. La valeur de capacité de double couche calculée ainsi à 95% HR est de 132 mF/m^2 alors que la mesure de la capacité de double couche de l'électrode I/C=0,67 est de 220 mF/m^2 . Il semble bien que la capacité de l'électrode du catalyseur Pt/C soit la somme des capacités de double couche de ses constituants (carbone et platine). Néanmoins, la CdC calculée est sous-estimée par le calcul. Il est alors possible que la contribution à la capacité de double couche des nanoparticules de platine dans l'électrode soit supérieure à ce qui a été mesuré sur du noir de platine.

La CdC par unité de surface du platine est donc au moins 10 fois supérieure à celle du carbone, alors que la surface développée par le carbone (Vulcan) est seulement 2 fois plus grande. La capacité de double couche de l'électrode I/C=0,67 sonde donc principalement l'interface entre le platine et l'électrolyte.

L'hydratation a un rôle majeur sur la surface développée par l'interface électrochimique et sur ses propriétés. L'eau s'accumule entre le ionomère et la surface du conducteur électronique, modifiant localement les propriétés de l'électrolyte. La **Figure 3.29-a** présente l'évolution de la capacité de double couche avec l'humidité relative. La CdC de l'électrode I/Vulcan augmente légèrement avec l'humidité relative (+18% entre 30%HR et 95%HR). D'après ces mesures et les résultats de l'analyse SANS (sous-section « ») la CdC augmente avec la quantité d'eau à l'interface entre le ionomère et le carbone, ce qui impacte les propriétés de la double couche. La CdC de l'électrode I/Platine augmente bien plus fortement avec l'hydratation (+110% entre 30%HR et 95%HR), alors qu'il n'y a pas ou peu d'eau en surface du platine d'après les analyses SANS. L'eau doit être localisée en majorité à l'extérieur du film ionomère puis dans les agrégats.

L'augmentation de la capacité de double couche semble être directement reliée à la quantité d'eau dans l'électrode, puisque la fraction volumique d'eau dans l'électrode I/Platine est de 40% à 95%HR, contre 10% pour l'électrode I/Vulcan d'après les mesures de sorption d'eau (**Figure A 6** en annexe). L'électrode I/C = 0,67 a une capacité de double couche qui augmente de 69% entre 30 et 95%HR, et une fraction volumique d'eau qui augmente de 160% entre 30 et 95%HR. L'évolution de CdC de l'électrode I/C avec l'humidité doit dépendre majoritairement des modifications de l'interface électrochimique à la surface des nanoparticules de platine. Or, l'évolution de la CdC avec l'humidité est plus importante pour I/Platine que pour I/C=0,67, ce qui montre à nouveau que la CdC de l'interface électrochimique des nanoparticules de platine n'est pas la même que celle du noir de platine.

Les mesures de CdC sont répétées après adsorption de CO à la surface du platine. La CdC de l'électrode I/Platine présentée en **Figure 3.29-b**, ne varie plus avec l'humidité relative, et la valeur est divisée par 5 après adsorption. Les surfaces de platine déterminées par Hupd et par CO stripping sont très proches (7,4 et 7,7 m^2/g respectivement), il semble fortement probable que toute la surface de platine en contact avec un électrolyte soit couverte par le monoxyde de carbone. La CdC résiduelle mesurée après adsorption de CO est donc celle du platine couvert par une couche de CO. Le travail de Figueiredo *et al.*[134] montre qu'après adsorption de CO le potentiel appliqué à une électrode de platine chute drastiquement à travers la monocouche de CO et la première couche de molécules d'eau, ce qui explique la diminution de la capacité de double couche de l'électrode I/Platine, et son insensibilité à l'humidité relative.

3.6 - Interface électrode/électrolyte.

Le ratio de la capacité de double couche de l'électrode avec et sans CO peut s'exprimer par l'Equation 3.46. Les CdC de l'électrode avec et sans CO sont exprimées en fonction des CdC du carbone et du platine avec et sans CO. La contribution de chacune est normalisée par la surface qu'elle développe dans l'électrode. Le ratio théorique de l'électrode est calculé à partir des CdC mesurées sur les électrodes I/Platine et I/Vulcan selon l'Equation suivante :

$$\frac{CdC_{\text{élec.}}^{CO}}{CdC_{\text{élec.}}} = \frac{CdC_{Pt} \cdot S_{spé.Pt} \cdot f_{Pt}^o + CdC_{Carbone} \cdot S_{spé.Carbone} \cdot (1 - f_{Pt}^o)}{CdC_{Pt}^{CO} \cdot S_{spé.Pt} \cdot f_{Pt}^o + CdC_{Carbone} \cdot S_{spé.Carbone} \cdot (1 - f_{Pt}^o)} \quad (3.46)$$

Où $S_{spé.}$ est la surface spécifique du carbone ou du platine, f_{Pt}^o est la fraction massique de platine dans le catalyseur Pt/C.

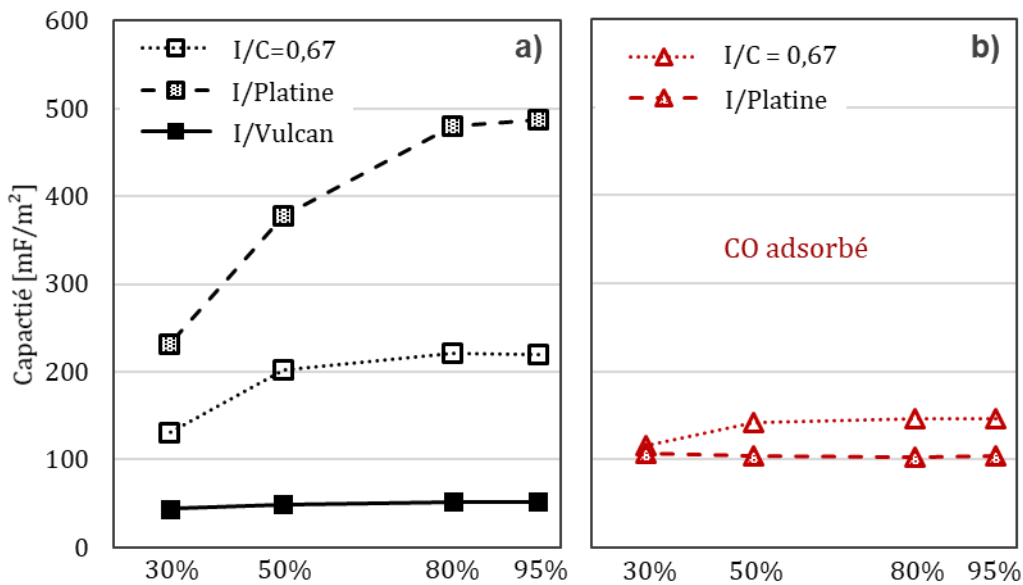


Figure 3.29 : Capacité de double couche spécifique exprimée par unité surfacique de conducteur électronique mesurée pour 4 conditions d'humidité relative à partir des voltampérogrammes de la cathode alimentée sous N_2 à $30^\circ C$ et sous pression atmosphérique **a)** sans CO adsorbé puis **b)** avec CO adsorbé.

Le **Tableau 3.6** présente les ratios des capacités de double couche mesurés avec et sans CO et les ratios calculés selon l'Equation 3.46. Les ratios calculés sont relativement proches mais sous estimés. Il est possible que dans l'électrode la capacité de double couche à la surface des nanoparticules de platine soit moins affectée par l'adsorption de CO en surface par rapport aux particules de noir de platine.

Tableau 3.6 : Ratio de la capacité de double couche mesurée avec CO adsorbé sur celle mesurée sans CO adsorbé pour l'électrode I/C=0,67 à différentes humidités relatives. Comparaison avec les ratios calculés.

<i>CdC^{CO}/CdC</i>			
HR	Mesuré	Calculé	Ecart
95%	0,67	0,47	-30%
80%	0,66	0,47	-29%
70%	0,70	0,54	-23%
50%	0,89	0,71	-21%
30%	0,67	0,47	-30%

Ces mesures permettent de mieux comprendre la contribution des différentes interfaces de l'électrode à la capacité de double couche totale. La capacité de double couche de l'électrolyte à la surface du platine est bien plus importante que celle de l'interface électrolyte/carbone. La capacité de double couche d'une électrode sonde donc principalement l'interface entre le platine et l'électrolyte. L'adsorption de CO permet de diminuer fortement cette contribution. Néanmoins, ces mesures montrent aussi qu'il est difficile de connaître de manière quantitative la contribution du carbone et du platine à la capacité de double couche totale. Les propriétés de l'électrolyte à la surface du platine dans l'électrode ne sont pas tout à fait les mêmes que celles à la surface des particules de noir de platine, et il semblerait que ces propriétés ne sont pas non plus affectées de la même façon par l'adsorption du CO. Ces informations sont utilisées par la suite pour mieux comprendre les mesures sur les trois électrodes I/C.

3.6.2. Evolution de l'interface électrode/électrolyte avec la quantité de ionomère. Après avoir comparé les capacités de double couche mesurées à l'interface du platine et du carbone à celle d'une électrode, cette sous-section s'efforce de faire un lien entre quantité de ionomère dans l'électrode et mesures de capacités de doubles couches. Les capacités de doubles couches spécifiques (par unité de surface) mesurées pour chaque électrode avec et sans CO sont présentées dans la **Figure 3.30**. Comme vu précédemment, l'interface platine/électrolyte est la contribution principale à la capacité de double couche dans l'électrode, devant l'interface carbone/ionomère. La capacité de double couche sonde donc majoritairement l'interface entre les particules de platine et l'électrolyte composée d'eau et de ionomère. En augmentant l'humidité relative, la capacité de double couche augmente pour les trois électrodes. L'eau s'accumule à la surface de platine et augmente la capacité de double

couche, soit en développant une plus grande surface d'interface électrode/électrolyte, soit en augmentant la capacité de l'interface par accumulation d'eau. La diminution de la capacité de double couche qui accompagne la diminution de l'humidité relative est plus importante sur l'électrode $I/C=0,47$. Augmenter la quantité de ionomère permet de conserver une bonne hydratation des sites actifs à faibles humidités relatives, ce qui a déjà été suggéré lors de l'analyse des mesures de surface active (sous-section 3.5.1).

En comparant les mesures à 95%HR des trois électrodes, il apparaît que la valeur de capacité de double couche sans CO adsorbé est peu impactée par la quantité de ionomère présent dans l'électrode. L'électrolyte est composé d'eau et de ionomère, ainsi il semblerait que même lorsqu'il y a peu de ionomère, il y a de l'eau adsorbée à la surface du carbone et du platine à forte humidité, jouant le rôle d'électrolyte. Cela rejoint à la fois les analyses SANS qui montrent que l'eau s'adsorbe à la surface du carbone (sans qu'il y ait forcément la présence d'un film de ionomère), et les mesures électrochimiques (sous-section 3.5.1) qui suggèrent le rôle majeur de l'eau dans la conduction protonique.

Lorsque le CO est adsorbé, il n'y a pas d'évolution de la capacité de double couche des électrodes $I/C=0,67$ et $I/C=0,87$ avec l'humidité relative. Tous les sites de platine sont saturés de CO, et la double couche doit se réduire à l'épaisseur du film de CO et aux quelques molécules d'eau à proximité, dont la présence est assurée par le ionomère, même aux faibles humidités relatives. La capacité de double couche résiduelle n'est alors que très faiblement impactée par les variations d'humidité relative. Néanmoins, pour une faible quantité de ionomère (électrode $I/C=0,47$), l'hydratation a un impact important sur la capacité de double couche puisqu'elle diminue en abaissant l'humidité relative. La faible quantité de ionomère ne suffit pas à conserver ces quelques molécules d'eau en surface du platine qui participent à la capacité de double couche.

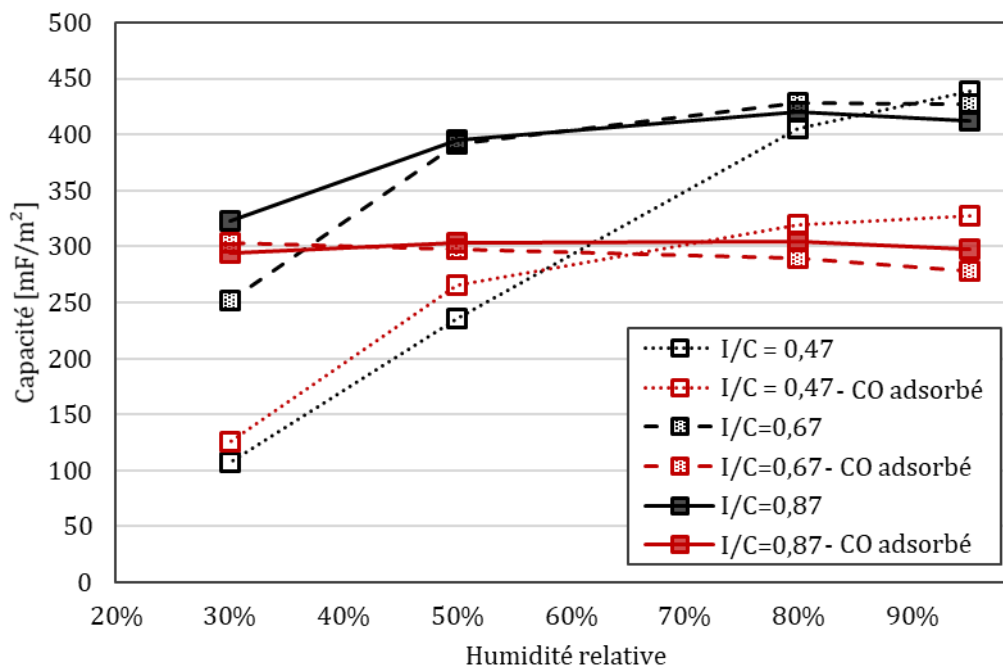


Figure 3.30 : Comparaison des capacités de double couche des trois électrodes I/C mesurées à plusieurs humidités relatives, avec et sans adsorption du CO à la surface du platine. Conditions des mesures : 30°C et pression atmosphérique.

Tout d'abord, la principale contribution à la capacité de double couche d'une électrode est l'interface entre les nanoparticules de platine et l'électrolyte, du moins pour ce catalyseur de Pt/Vulcan. La contribution de l'eau et du ionomère à la capacité de double couche ne peut être dissociée, comme le suggère l'étude de Iden *et al.*[125], qui estiment le taux de couverture de ionomère. En effet, la capacité de double couche de l'électrode hydratée, saturée en CO, est la somme de la contribution de la CdC du platine couvert de CO et de celle du carbone. Il n'est alors pas possible d'estimer la contribution de chacune, et donc d'estimer la contribution du carbone. Néanmoins, ces mesures de capacité de double couche confirment les résultats obtenus précédemment. Le ionomère permet de conserver de l'eau à proximité du platine aux faibles humidités relatives.

Résumé – Chapitre 3

Trois électrodes cathodiques faites de carbone Vulcan et de Nafion 1000 ME, ayant des ratios I/C de 0,47, 0,67 et 0,87, sont caractérisées afin d'étudier l'effet de la quantité de ionomère sur le fonctionnement et les propriétés électrochimiques d'une électrode. Tout d'abord, la spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour dissocier les différents mécanismes qui limitent les performances des électrodes, et pour mettre en évidence les gammes de fonctionnement dans lesquelles les réactions électrochimiques sont limitées uniquement par la cinétique. Au final, le fonctionnement de l'électrode est piloté par la cinétique électrochimique, mais le transport des protons a un effet non négligeable dès 10 mA/cm² à 50%HR et dès 20 mA/cm² à 80 et 95% HR. Le fonctionnement de l'électrode est donc hétérogène à travers l'épaisseur, même aux faibles densités de courant. Au-dessus de 50 mA/cm², des limitations par le transport du dioxygène interviennent. La contribution du transport protonique aux limitations est négligeable jusqu'à 100 mA/cm² environ.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a aussi permis de montrer que la résistance électronique de la couche catalytique augmente avec la quantité de ionomère. Ainsi, le ionomère se disperse autour des particules de catalyseurs dans l'encre, ou lors du séchage, et isole les grains les uns des autres lors de la fabrication de l'électrode. L'adsorption du ionomère à la surface du catalyseur dans l'encre a déjà été discutée dans la littérature [81,130] mais n'avait jamais encore été reliée à l'augmentation de la conductivité électronique de l'électrode. Le transport des protons à travers l'électrode est, quant à lui, favorisé par l'ajout de ionomère, et cela particulièrement aux faibles humidités relatives. En effet, aux fortes humidités relatives la conduction protonique reste assurée par l'eau présente à la surface du carbone, même lorsqu'il n'y a pas de ionomère.

Les mesures de désorption des protons et les mesures de capacité de double couche confirment que le ionomère permet de conserver une bonne hydratation des sites actifs aux faibles humidités relatives. Néanmoins, le ionomère a un effet négatif sur l'accessibilité des sites actifs au gaz. Cet effet est montré par les mesures d'oxydation de monoxyde de carbone. Augmenter la quantité de ionomère réduit directement la quantité de sites actifs accessibles au gaz. L'impact du ionomère sur la diffusion des gaz est vérifié par une technique développée dans cette thèse, qui utilise la voltampérométrie cyclique pour sonder la surface de platine utilisée pour l'adsorption des protons en fonctionnement sous O₂ dilué. Ces mesures permettent de calculer la fraction de sites disponibles pour l'adsorption des protons, et d'en déduire la fraction de sites utilisés pour la réaction d'ORR. Augmenter la quantité de ionomère dans

l'électrode, diminue la fraction de sites utilisée pour l'ORR. Ainsi, le ionomère freine directement la diffusion du dioxygène dans la couche catalytique, voire empêche le gaz d'accéder au platine, comme le montrent les mesures de CO stripping.

Finalement, ce chapitre met en évidence que le ionomère et l'eau assurent tous deux la conduction protonique dans la couche catalytique sans que l'eau soit nécessairement « intégrée » au ionomère. L'interface formée entre l'électrode et l'électrolyte (eau et ionomère) a été étudiée par mesures de capacité de double couche avec et sans CO adsorbé à la surface du platine, et en faisant varier l'humidité relative. La contribution principale à la capacité de double couche est celle de l'interface platine/électrolyte, qui est considérablement réduite après adsorption de CO. A l'opposé des quelques études utilisant la capacité de double couche [125,133], nous avons essayé de quantifier la contribution des différentes interfaces électrochimiques à la capacité de double couche, pour montrer finalement que les contributions des interfaces ionomère/catalyseur et eau/catalyseur ne pouvaient être dissociées. Ces mesures montrent clairement que l'eau fait partie de l'électrolyte, puisqu'aux fortes humidités relatives la capacité de double couche est la même pour les trois électrodes, du fait de la présence d'eau à la surface des sites actifs, en dépit de la présence ou non de ionomère.

Les méthodes de caractérisation développées dans ce chapitre et dans le chapitre précédent permettent d'étudier spécifiquement le ionomère, sa contribution aux propriétés électrochimiques de l'électrode, ou sa distribution autour des particules de catalyseur Pt/C. Dans le chapitre suivant, ces méthodes seront utilisées pour étudier l'effet de la dégradation sur les propriétés du ionomère.

4. Chapitre 4 – Etude de la dégradation des électrodes.

Préambule.

De nombreux auteurs ont étudié la dégradation du ionomère massif dans la membrane. Ces études, présentées dans le Chapitre 1 en section 1.3, mettent en évidence les mécanismes impliqués dans la dégradation chimique et structurelle du ionomère. C'est le même matériau qui assure la conduction des protons dans les électrodes. L'électrode est le composant le plus impacté par les phénomènes de dégradation, et de nombreuses études se sont focalisées sur la dégradation du support carboné et du catalyseur. Cependant, très peu d'auteurs se sont intéressés à la dégradation du ionomère dans la couche catalytique alors que le ionomère a un rôle majeur dans le fonctionnement de la pile à combustible. Il est donc encore à déterminer si le ionomère se dégrade, et quel en serait l'impact sur les performances.

Ce chapitre cherche à relier l'effet des dégradations chimique ou physique du ionomère aux propriétés électrochimiques de l'électrode. Dans cette objectif, les méthodes de caractérisations par SANS et par électrochimie développées dans le chapitre 2 et 3, sont appliquées à des électrodes neuves ; puis dégradées selon deux protocoles. En plus des mesures SANS, la structure de l'électrode est analysée par microscopie électronique. L'étude de la structure chimique du ionomère est réalisée par analyse élémentaire et par spectrométrie photo électronique (XPS pour X-ray photoelectron spectrometry).

Les AME de cette étude sont vieillis selon les cycles de dégradation accélérés (AST pour Accelerated Stress Test) préconisés par le Department of Energy. L'un est utilisé pour dégrader la membrane (AST-M) et l'autre pour dégrader le support carboné (AST-C).

Sommaire – Chapitre 4

4. Chapitre 4 – Etude de la dégradation des électrodes	183
4.1. Bibliographie	185
4.1.1. Dégradation structurelle	185
4.1.2. Dégradation chimique	185
4.1.3. Impact de la dégradation sur le fonctionnement	185
4.1.4. Bilan de études	186
4.2. Méthodes expérimentales	187
4.2.1. Fabrication des AME	187
4.2.2. Cellules de tests	188
4.2.3. Protocoles électrochimiques	190
4.2.3.1. Protocoles de dégradation	190
4.2.3.2. Caractérisations électrochimiques des AME en cellule de 25 cm ²	191
4.2.3.3. Caractérisations électrochimiques des AME en cellule de 1,8 cm ²	192
4.2.4. SANS	192
4.2.5. Spectrométrie Photoélectronique à Rayons X (XPS)	192
4.2.6. Microscopie	193
4.3. Dégradation de la couche active avec les protocoles de vieillissement	193
4.3.1. Effets des AST-C et AST-M sur le fonctionnement de l'électrode	194
4.3.2. Modification des particules de carbone évaluée par SANS	197
4.3.3. Evolution de la morphologie de la couche active avec le vieillissement	204
4.3.4. Etude de la structure chimique	206
4.4. Effet de l'AST-M sur les propriétés électrochimiques de la couche active cathodique	212
4.4.1. Impact de l'AST-M sur les performances en petite cellule	212
4.4.2. Impact de l'AST-M sur la conductivité protonique dans la membrane et dans l'électrode	215
4.4.3. Etude de la surface de platine disponible pour la réaction d'ORR	218
Résumé – Chapitre 4	226

4.1. Bibliographie.

Quelques études dans la littérature se sont intéressées au vieillissement du ionomère dans l'électrode. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées pour étudier l'évolution de la distribution du ionomère dans l'électrode, de sa structure chimique ou de ses propriétés.

4.1.1. Dégradation structurelle.

L'effet de la dégradation sur la structure du ionomère a été étudié par Wood *et al.*[29] sur un film fin de ionomère déposé sur un substrat de carbone vitreux. Cette étude utilise la réflectivité pour sonder la structure du film fin avant puis après vieillissement, sous air à 80°C. Après vieillissement, la quantité d'eau prise par le ionomère semble augmenter. Ainsi la structure du ionomère est modifiée. Plus tard, Morawietz *et al.*[135] ont étudié par AFM (Atomic Force Microscopy) la distribution du ionomère directement dans une couche catalytique d'AME. Après vieillissement selon un cycle de dégradation qui reproduit le fonctionnement automobile, Morawietz *et al.* ont montré une diminution de la quantité globale de ionomère, et une augmentation de la proportion d'agrégats de ionomère, au détriment du film fin. C'est-à-dire une réorganisation structurelle.

4.1.2. Dégradation chimique

Plusieurs auteurs montrent une dégradation chimique du ionomère. Zhang *et al.*[136] ont utilisé des mesures XPS pour sonder la structure de la cathode. L'XPS permet de trouver les rapports de quantités élémentaires du Fluor, du Soufre, du Carbone et du Platine et leurs degrés d'oxydation dans les électrodes. L'AME a été vieilli en alternant des périodes d'OCV et de fonctionnement pendant 300 heures. Les mesures XPS montrent que ce cycle de vieillissement induit une modification de la structure chimique du ionomère. Le carbone des espèces chimiques $-CF_2$ et $-CF_3$ évolue vers des formes plus oxydées du carbone, alors que la concentration élémentaire en Fluor diminue après dégradation. L'évolution des espèces fluorées suggère une dégradation du ionomère. Dans leurs travaux El Kaddouri *et al.*[137] ont retrouvé des produits de la dégradation des chaînes de polymères dans l'électrode cathodique par spectroscopie de résonance magnétique. D'après les auteurs, la présence de ces produits dans l'électrode suggère que le ionomère dans la couche catalytique a été dégradé par la présence de radicaux dans l'électrode.

4.1.3. Impact de la dégradation sur le fonctionnement

D'autres publications dans la littérature s'appuient sur des mesures électrochimiques afin de relier l'évolution des propriétés électrochimiques des électrodes à la dégradation du ionomère.

Gaumont *et al.*[138] se servent des mesures d'impédance de l'électrode cathodique en configuration bloquante afin de suivre l'évolution des propriétés de l'AME lors de trois cycles de dégradation accélérés (AST). Avec l'AST, conçue pour dégrader la membrane, l'épaisseur de la membrane diminue et la résistance haute fréquence augmente, ce qui suggère que la structure chimique du ionomère dans la membrane a été dégradée. Pourtant, la résistance protonique de l'électrode diminue. Avec l'AST conçue pour dégrader le carbone, l'épaisseur de l'électrode diminue fortement à cause de l'oxydation du support de carbone. La résistance au transport des protons diminue elle aussi fortement. Pour ces deux cycles de dégradation, l'évolution de la conduction protonique ne peut être seulement reliée à l'évolution des propriétés du ionomère, étant donné que la structure et les propriétés de la couche catalytique évoluent aussi. Young *et al.* [139] se sont eux aussi servis de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour sonder les propriétés de transport des protons de l'électrode. Après avoir maintenu à 1 volt un AME à 90°C et 100%HR alimenté en air et en H₂ pendant 440 heures, la résistance protonique de l'électrode cathodique augmente de 38%, ce qui est à l'opposé de ce que Gaumont *et al.* [140] mesurent en maintenant la pile à sa tension à l'abandon et à 34%HR sous air/H₂. Dans une autre étude, Sharma et Andersen [141] évaluent la perte de ionomère d'un AME cyclé en potentiel à 100% HR sous atmosphère inerte. Selon eux, la perte de surface de platine disponible pour l'adsorption des protons résulte de la dissolution du catalyseur, du grossissement des particules ou du détachement du ionomère. Les auteurs estiment ainsi que 19% de la surface de platine est perdue du fait du détachement de ionomère.

4.1.4. Bilan des études.

Les résultats des différentes études de la littérature semblent montrer que la structure du ionomère est modifiée par les tests de dégradation. A l'origine de cette évolution, le ionomère semble être dégradé par une attaque chimique. Les études électrochimiques montrent d'ailleurs que le transport des protons à travers l'électrode est affecté par les cycles de dégradation, bien que les résultats diffèrent d'une étude à l'autre et selon le cycle de dégradation et la méthode d'analyse. Il semble alors difficile d'attribuer l'évolution de la conduction protonique seulement à l'évolution des propriétés du ionomère, puisque la structure du catalyseur Pt/C est elle aussi modifiée par le vieillissement. L'évolution structurelle du catalyseur doit avoir un effet sur la présence d'eau dans l'électrode et sa localisation, laquelle participe directement au transport protonique. Il y a donc encore trop peu d'études dans la littérature pour connaître l'impact du vieillissement sur le ionomère contenu dans l'électrode. Dans ce contexte, ce

chapitre tente d'apporter de nouvelles informations sur l'effet des cycles accélérés de dégradation sur la distribution du ionomère, sa structure et ses propriétés.

4.2. Méthodes expérimentales.

Afin d'étudier la dégradation du ionomère, deux protocoles de vieillissement décrits dans cette partie ont été appliqués à des AME fournis par des partenaires du projet européen Further. Ces électrodes ont une surface de 25 cm² ce qui permet d'effectuer plusieurs caractérisations ex-situ sur les AME vieillis. Cependant, les caractérisations électrochimiques développées dans le Chapitre 0 doivent être réalisées sur des AME de petite surface. Une seconde série d'AME a donc été préparée au laboratoire avec une surface de 1,8 cm² pour caractériser finement les propriétés électrochimiques des électrodes vieillis.

4.2.1. Fabrication des AME.

Les AME de 25 cm² utilisés dans la partie 4.3 sont fournis par le projet européen Further. Ils sont dénommés Nafion/HSA-D et ont été présentés dans la section expérimentale du Chapitre 2 (sous-section 2.4.1.1). Les AME de faible surface ont été fabriqués au laboratoire, suivant un procédé similaire à celui du projet Further. Dans ce chapitre, ces deux lots sont nommés Nafion/HSA-D-PE (PE pour projet européen) et Nafion/HSA-D-CEA. Les électrodes sont fabriquées avec les mêmes composants. Les AME CEA et les AME PE diffèrent uniquement par le chargement cathodique en platine, le mode de dispersion de l'encre et le mode de dépôt de la couche active.

Nafion/HSA-D-CEA : L'encre est préparée avec du TEC10E50E et du Nafion D2020. Le catalyseur est d'abord introduit dans un mélange d'alcool diacétonique (DAA), et d'eau ultra-pure. La solution est mélangée avec un mélangeur planétaire avant l'introduction du Nafion. L'encre catalytique est à nouveau mélangée avec le mélangeur planétaire. Après avoir introduit des billes de broyage dans le flacon, l'encre catalytique est laissée sur un mélangeur à rouleaux pendant 24 heures. L'encre est ensuite pulvérisée sur une feuille de PTFE. La teneur en matière sèche de l'encre est de 2% massique.

A l'anode, les électrodes sont différentes, mais nous supposons que ces différences n'impactent pas significativement les performances et les mécanismes de dégradation subis à la cathode, puisque la réaction d'HOR n'est pas limitante. Les couches de diffusion des gaz utilisées à l'anode et à la cathode sont des H23C7 fournis par Freudenberg. Elles sont comprimées à 15%.

4.2 - Méthodes expérimentales.

Les AME sont dégradés dans deux types de cellules. La cellule de 25 cm² permet de dégrader des électrodes et d'avoir assez de surface d'électrode pour des caractérisations *ex-situ* (SANS, Sorption d'eau, XPS...). La cellule de 1,8 cm² est utilisée pour réaliser les caractérisations électrochimiques détaillées dans le Chapitre 3.

Les assemblages membrane électrodes qui sont étudiés dans ce chapitre sont présentés dans le **Tableau 4.1**. Les assemblages sont obtenus par pressage à chaud des électrodes à 160°C et 2 MPa pendant 10 minutes. Dans la cellule de 25 cm², un renfort PET collant épais de 50 µm est collé sur l'AME par pressage à 110 °C, 0,5 MPa pendant 3 minutes.

Tableau 4.1 : Récapitulatif des caractéristiques des AME dégradés et des mesures faites sur chacun.

AME	Nafion/HSA-D- PE	Nafion/HSA-D-CEA
Provenance	Further	CEA
Surface active	25 cm ²	1.8 cm ²
Cathode	Nafion/HSA-D	
Chargement [mg/cm ² _{géo.}]	0,2	0,115
Membrane	NC700	
Anode	Nafion/HSA-D	
Chargement [mg/cm ² _{géo.}]	0,1	0,157
Couche de diffusion	H23C7	
Dégradation	AST-C AST-M	AST-M 20000 cycles
Caractérisations effectuées	Electrochimie SANS Microscopie XPS	Electrochimie

4.2.2. Cellules de tests.

Les AME de 25 cm² (5x5 cm²) sont caractérisés avec une cellule présentée dans la **Figure 4.1**. Cette cellule a un monocanal d'alimentation de gaz en serpentins dessiné dans une plaque en graphite. Les canaux sont larges et profonds de 1000 µm, les dents ont une largeur de 800 µm.

La cellule est maintenue en température par des résistances électriques placées sur les faces cathodiques et anodiques.

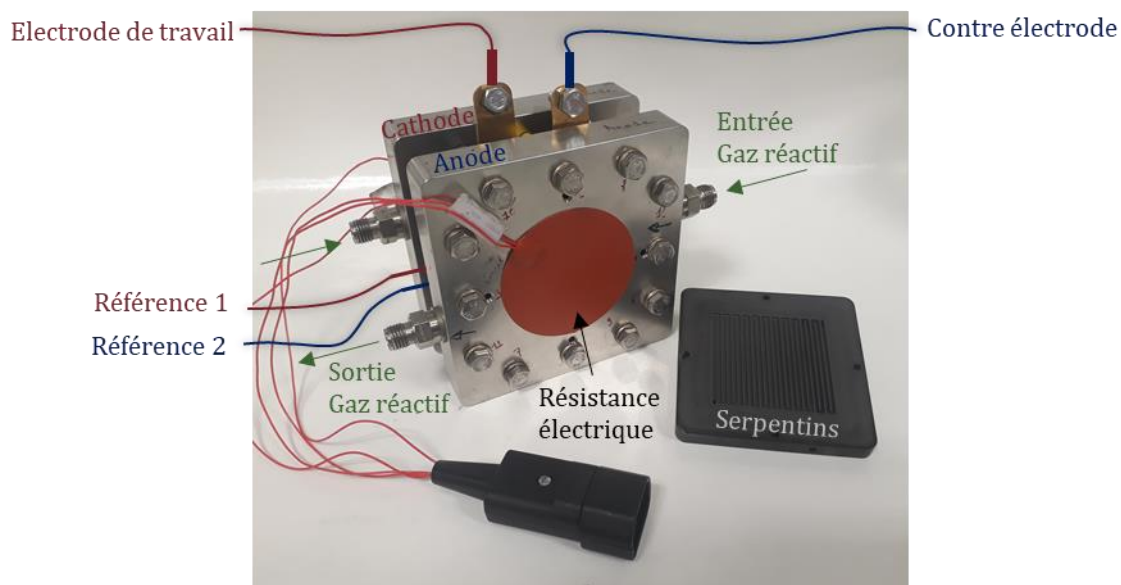


Figure 4.1 : Présentation de la cellule de 25 cm², des entrées et de sorties des gaz réactifs et des résistances électriques utilisées pour maintenir la pile en température. Le branchement du potentiostat est schématisé sur la photographie.

Les AME de 1,8 cm² sont testés sur la cellule petite surface présentée dans le chapitre 3 (sous-section 3.3.1), qui permet d'avoir une bonne régulation de la température et de travailler à de fortes stœchiométries, afin d'avoir des conditions homogènes à la surface de la couche de diffusion. La compression de la couche de diffusion est contrôlée par l'épaisseur du renfort en PET (50 µm) et des cales de PTFE (150 µm) pour la cellule de 1,8 cm², ou des cales Laméco pour la cellule de 25 cm² (150 µm). Le taux de compression de la couche de diffusion est volontairement inférieur aux préconisations du fournisseur (15% au lieu de 20-25%) pour éviter de transférer la couche de diffusion microporeuse sur l'électrode qui sera récupérée pour les analyses.

Plusieurs bancs de tests sont utilisés pour contrôler la température de la cellule, la température des gaz et leurs humidités relatives. Les bancs de tests ont un fonctionnement proche de celui qui a été présenté dans le Chapitre 3 (sous-section 3.3.1). Les mesures électrochimiques sont faites par un potentiostat Biologic, couplé soit à un Booster 20A (AME 1.8 cm²), soit à un Booster 80A (AME 25 cm²).

4.2 - Méthodes expérimentales.

4.2.3. Protocoles électrochimiques.

4.2.3.1. Protocoles de dégradation.

Les protocoles de dégradation sont préconisés par le Department of Energy (DoE) [142] pour dégrader la membrane ou le support carboné. Ce sont des cycles accélérés de vieillissement dont les spécificités sont présentées dans le **Tableau 4.2**. Les paliers d'humidité relative de l'AST Membrane (AST-M) sont ceux initialement préconisés par le DoE, les préconisations ont été récemment modifiées par le DoE et les paliers sont plus longs dans le cycle actuel.

Tableau 4.2 : Description des cycles accélérés préconisés par le DoE pour la dégradation du support carboné (AST-C) et pour la dégradation de la membrane (AST-M).

Nom	AST-C	AST-M
Composant ciblé	Support carboné	Membrane
Cycle	Balayage en tension À 500 mV/s entre 1 et 1,5 V	Maintien de la tension à l'abandon 0%HR (30s) 100%HR (45s)
Répétitions	5 000	20 000
Température	80°C	90°C
Humidité relative	100%	0% - 100%
Gaz Cathode/anode	N ₂ /H ₂	Air/H ₂
Pression	Atmosphérique	Atmosphérique

Afin de réaliser toutes les analyses souhaitées sur des électrodes vieilles, plusieurs AME sont dégradés selon le cycle AST-M. Les protocoles de dégradation subis par les 4 AME sont résumés dans le **Tableau 4.3**.

Tableau 4.3 : Présentation des dégradations subies par les 4 AME étudiés dans ce chapitre.

AME	Nafion/HSA-D PE		Nafion/HSA-D CEA
Surface active [cm ²]	25		1,8
Dégradation	AST-C	AST- M	AST-M
Répétitions	5 000	13 000	20 000
Gaz Cathode/Anode	N ₂ /H ₂	Air/H ₂	Air/H ₂
Débits [NL/h] Cathode/Anode	12/12	30/30	30/30

4.2.3.2. Caractérisations électrochimiques des AME en cellule de 25 cm².

Les AME sont caractérisés sur banc de tests électrochimiques avant et après dégradation. Les protocoles de caractérisation appliqués avant et après dégradation sont résumés dans le **Tableau 4.4** et le **Tableau 4.5** pour les différentes conditions d'humidités relatives. Quelle que soit la technique de caractérisation, l'anode est utilisée comme référence. Trois AME sont caractérisés initialement, un est conservé comme référence après les caractérisations initiales. Les deux autres sont caractérisés avant et après dégradation. Ils subissent soit le cycle AST-C soit le cycle AST-M décrits dans la sous partie précédente.

Tableau 4.4 : Caractérisations électrochimiques réalisées avant et après dégradation sur les AME de 25 cm².

Technique	Gaz Cathode/anode	Débits Cathode/anode	Bornes	Vitesse	Fréquences
				Paliers	
		[NL/h]	[V]		[Hz]
Courbe de polarisation	Air/H ₂	Stœchio. : 2/1,5	OCV → 0,2	10-2 [mV/s]	-
Voltampérométrie cyclique	N ₂ /H ₂	3,3/3,3	0,08 → 1,2	500 → 20 [mV/s]	-
SIE en potentiel	N ₂ /H ₂	3,3/3,3	-	0,4 [V]	200.10 ³ →0,2
SIE en courant	Air/H ₂	15/4,3	-	25 → 500 [mA/cm ²]	200.10 ³ →0,2

Tableau 4.5 : Conditions de fonctionnement et techniques de caractérisations appliquées aux AME de 25 cm² avant et après dégradation.

	Température	Humidité relative	Pression totale absolue	Techniques
1	30	95	1	VC + PEIS
2	80	50	1.5	CdP + VC + EIS
3	80	95	1.74	CdP + VC + EIS
	[°C]	[%]	[bar]	

4.2.3.3. Caractérisations électrochimiques des AME en cellule de 1,8 cm²

Le protocole de caractérisation électrochimique appliqué aux AME Nafion/HSA-D-CEA de 1,8 cm² est décrit dans la sous-section 3.3.2 du Chapitre 3. Ce protocole est appliqué avant et après l'AST-membrane, afin d'étudier l'effet des protocoles de dégradation accélérée sur le ionomère de la couche active. Les conditions de tests sont présentées dans le **Tableau A 10** et **Tableau A 11** en annexe.

4.2.4. SANS

Trois cathodes Nafion/HSA-D-PE de 25 cm² sont caractérisées par diffusion de neutrons aux petits angles. Une électrode conditionnée est utilisée comme référence, alors que les deux autres ont subi soit l'AST-C, soit l'AST-M. La configuration utilisée pour les mesures de diffusion est présentée dans le **Tableau 4.6**. La méthodologie expérimentale pour ces mesures a déjà été définie dans le Chapitre 2 (sous-section 2.4.3).

Tableau 4.6 : Configurations utilisées pour l'acquisition des profils SANS des électrodes.

Electrodes	Nafion/HSA- D-PE		
	1 st	2 nd	3 rd
Configuration			
Longueur d'onde [Å]	6	6	11
Distance collimateur-échantillon [m]	2,8	17,6	17,6
Distance échantillon-détecteur [m]	3,1	17,6	17,6
Temps de comptage [min]	5	5	5

4.2.5. Spectrométrie Photoélectronique à Rayons X (XPS).

Les électrodes analysées sont récupérées en grattant la surface de l'électrode avec une lame chirurgicale. L'étude des poudres d'électrode permet de sonder tout le volume de l'électrode

car la dégradation n'est pas forcément homogène dans l'épaisseur de l'électrode. En effet, la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X est de l'ordre de 50 Å alors qu'une électrode classique a une épaisseur comprise entre 5 à 15 µm. Les cathodes des AME Nafion/HSA-D-PE après dégradation AST-M et AST-C sont comparées à celle de l'AME conditionné. Les poudres d'électrode sont fixées sur un feuillet d'étain pour mieux dissiper la charge.

L'analyse XPS a été réalisée en utilisant le spectromètre photo électronique VERSAPROBE II et une source monochromatique d'Aluminium $K\alpha$ (1486,6 eV). Le faisceau est focalisé sur une surface de 100µm² avec une puissance de 25 W. Les spectres de survol sont effectués entre 0 et 1100 eV. Les analyses haute résolution sont faites avec une énergie de passage de 23,9 V, ce qui correspond à une résolution de 0,6 V et à une vitesse de 0,1 eV/s. L'ajustement des courbes et la soustraction du bruit de fond sont réalisés à l'aide du logiciel Multipack. Les spectres sont calibrés sur le C1s du noir de carbone à 285 eV. Les analyses XPS ont été réalisées et analysées par Anass Benayad au sein de la plateforme de nanocaractérisation du CEA-LITEN.

4.2.6. Microscopie.

Pour les observations par microscopie électronique à balayage (MEB), des morceaux d'AME sont enrobés dans une résine époxy, puis polis pour avoir une vue en coupe dans le sens de l'épaisseur. Le MEB utilisé est un Gemini 2 de la marque Zeiss. La tension du canon à électrons est de 5 keV. Les images sont réalisées à l'aide de détecteur d'électrons rétrodiffusées à une distance de travail de 9,5 mm. L'analyse chimique des échantillons est réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, ou EDX pour Energy-dispersive X-ray spectroscopy.

4.3. Dégradation de la couche active avec les protocoles de vieillissement.

Cette partie étudie la dégradation des AME Nafion/HSA-D-PE dans une cellule de 25 cm² selon l'un des cycles (AST-C ou AST-M). Les AME sont caractérisés par électrochimie afin de mettre en évidence les dégradations de performance subies lors des cycles de vieillissement.. La structure des électrodes, étudiée par diffusion de neutrons aux petits angles et par microscopie électronique, et la structure chimique du ionomère, analysée par XPS, sont comparées avant et après les différents cycles d'AST.

4.3 - Dégradation de la couche active avec les protocoles de vieillissement.

4.3.1. Effets des AST-C et AST-M sur le fonctionnement de l'électrode.

Les AME Nafion/HSA-D-PE sont utilisés dans cette section. Un AME de Référence qui est seulement conditionné, et deux AME vieillis selon les cycles AST-C et AST-M. Les AME sont caractérisés par électrochimie avant et après vieillissement. Cette sous-section présente l'effet des cycles accélérés sur le fonctionnement de l'électrode avant de présenter les analyses *ex-situ* faites sur ces mêmes électrodes.

La **Figure 4.2-a**, présente les performances des AME dégradés et de l'électrode de référence. Après AST-M les performances chutent sur toute la plage de fonctionnement. La tendance est la même pour l'AST-C, mais avec une dégradation des performances encore plus importante. La perte de densité de courant au potentiel de 0,87 V est de 63% pour l'AST-M et de 85% pour l'AST-C (**Figure 4.2-b**). Cette diminution peut être liée à une modification des sites actifs entraînant une modification de la cinétique, à une diminution du nombre de sites actifs accessibles ou à une augmentation des limitations par le transport de matière (O_2) ou de charges (H^+ et e^-). Les différentes contributions sont étudiées par les mesures électrochimiques.

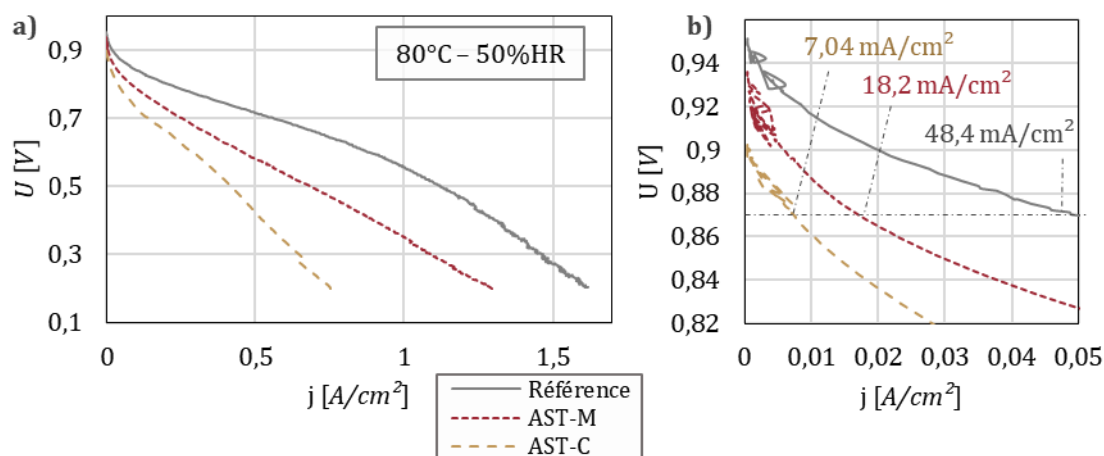


Figure 4.2 : a) Courbes de polarisation de l'électrode Référence et des électrodes dégradées (Nafion/HSA-D-PE) mesurées par balayage en tension à 2 mV/s, sur le balayage retour. Cathode/Anode alimentées sous Air/ H_2 en conditions stœchiométriques 1,5/2. Conditions symétriques, 80°C, 50%HR et 1,5 bar. b) Agrandissement des courbes de polarisations aux faibles densités de courant. Les lignes en pointillées sont des guides visuels qui représentent la densité de courant produite à 0,87 V.

La surface développée de platine est étudiée à partir des mesures de désorption de protons sur les trois électrodes. Les voltampérogrammes de l'électrode de Référence et des électrodes dégradées sont présentés dans la **Figure 4.3**. Initialement, les trois électrodes ont une surface de platine disponible pour l'adsorption des protons de $70 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$. Après dégradation, le voltampérogramme de l'électrode AST-C montre une importante diminution de la charge d'Hupd. La surface de platine accessible aux protons n'est plus que de $9 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui

représente une diminution de 86%. Cette diminution suffirait à expliquer la chute de performance observée sur les courbes de polarisation, au moins aux faibles densités de courant. La cinétique de l'ORR diminue du fait de la chute de surface de platine. Avec l'AST-M, la surface de platine accessible aux protons diminue plus faiblement. La surface est estimée à 54 m²/g après dégradation, ce qui correspond à une diminution de 25%. Ainsi, cela ne suffit pas à expliquer la perte de densité de courant observée. De plus, sur les voltampérogrammes les pics d'oxydation et de formation des oxydes de platine sont décalés vers les hauts potentiels. Il semblerait donc que ce cycle de dégradation a un effet important sur l'état de surface des particules de platine.

Ainsi, la surface de platine mesurée par Hupd diminue plus fortement pour l'AST-C que pour l'AST-M. Dans le cas de l'AST-C cela suffirait à expliquer la perte de performance observée, mais pour l'AST-M, d'autres types de dégradation sont à déterminer. Pour cela, la spectrométrie d'impédance électrochimique est utilisée.

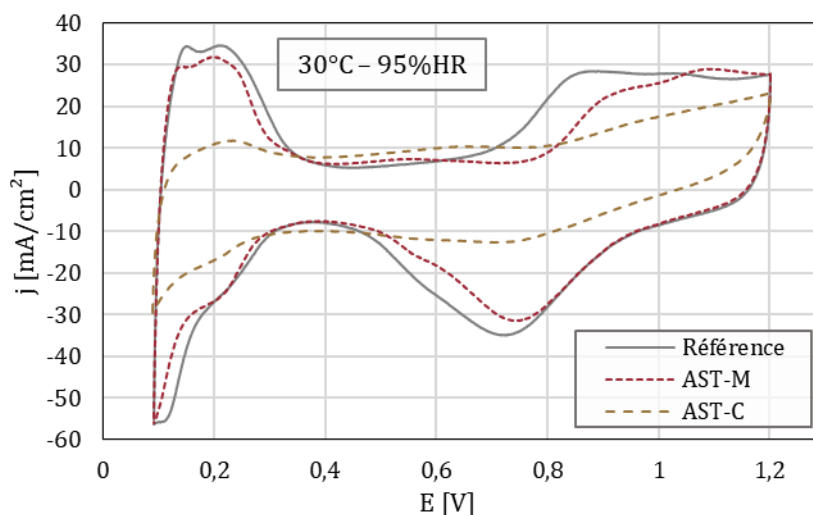


Figure 4.3 : Voltampérométries cycliques de l'électrode Référence et des électrodes dégradées mesurées par balayage en potentiel à 200 mV/s. Cathode/Anode alimentées sous N₂/H₂. Conditions symétriques, 30°C 95%HR et pression atmosphérique.

Les résistances de transport de charges sont alors étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique, afin de voir si ces phénomènes sont impactés par les deux cycles de dégradation. Les valeurs de la résistance haute fréquence et de la résistance protonique de l'électrode de référence sont calculées comme les moyennes des valeurs obtenues pour les trois AME neuves, avant dégradation, afin d'estimer la variabilité de ces mesures.

La résistance haute fréquence (R_{HF}) est présentée en **Figure 4.4-a**. Les contributions majeures sont la résistance ionique de la membrane et la résistance au transport de charge de l'électrode,

lorsque la résistance électronique de l'électrode n'est plus négligeable devant la résistance protonique, comme discuté précédemment dans le Chapitre 3 (sous-section 3.4.2.1). La résistance haute fréquence diminue avec la densité de courant du fait de la production d'eau et de l'hydratation de la membrane. Après le cycle AST-M, les R_{HF} mesurées sont sensiblement les mêmes que celles mesurées initialement. Ce cycle de dégradation ne paraît pas impacter significativement la conductivité de la membrane, bien qu'il soit préconisé pour la dégradation de celle-ci. En revanche, après l'AST-C, la résistance haute fréquence est augmentée. Cela résulte soit d'une dégradation de la conductivité protonique dans la membrane, soit d'une dégradation de la conductivité électronique de l'électrode. A ce stade il n'est pas possible de dire quel phénomène est responsable de l'augmentation de la résistance haute fréquence.

L'effet du vieillissement sur le transport protonique dans l'électrode est étudié grâce aux mesures des résistances protoniques effectives qui sont présentées **Figure 4.4-b**. Cette résistance diminue fortement quand le courant augmente, du fait de la production d'eau et de l'hydratation de l'électrode qui favorisent la conduction protonique. Après l'AST-C, la résistance protonique effective de l'électrode diminue fortement, elle est divisée par 4,6 à 25 mA/cm². Après dégradation, le transport des protons dans l'électrode est donc amélioré. Cependant, la résistance protonique effective ne diminue plus avec l'augmentation du courant, contrairement aux mesures de référence. Il semblerait donc que l'électrode ne s'hydrate plus de la même manière avec la production d'eau.

Après l'AST-M, les résistances protoniques effectives sont plus importantes d'environ 22% sur toute la gamme de densité de courant, mais diminuent avec le courant selon la même tendance que pour l'AME de référence. L'augmentation de $R_{H^+}^{eff}$ impacte les performances globales de la cellule. La conduction protonique de la couche catalytique est dégradée par l'AST-M., Cela peut être dû à une dégradation du ionomère, mais aussi à une diminution de l'hydratation de l'électrode. En effet, la modification du catalyseur ou du support carboné affecte la prise en eau de l'électrode.

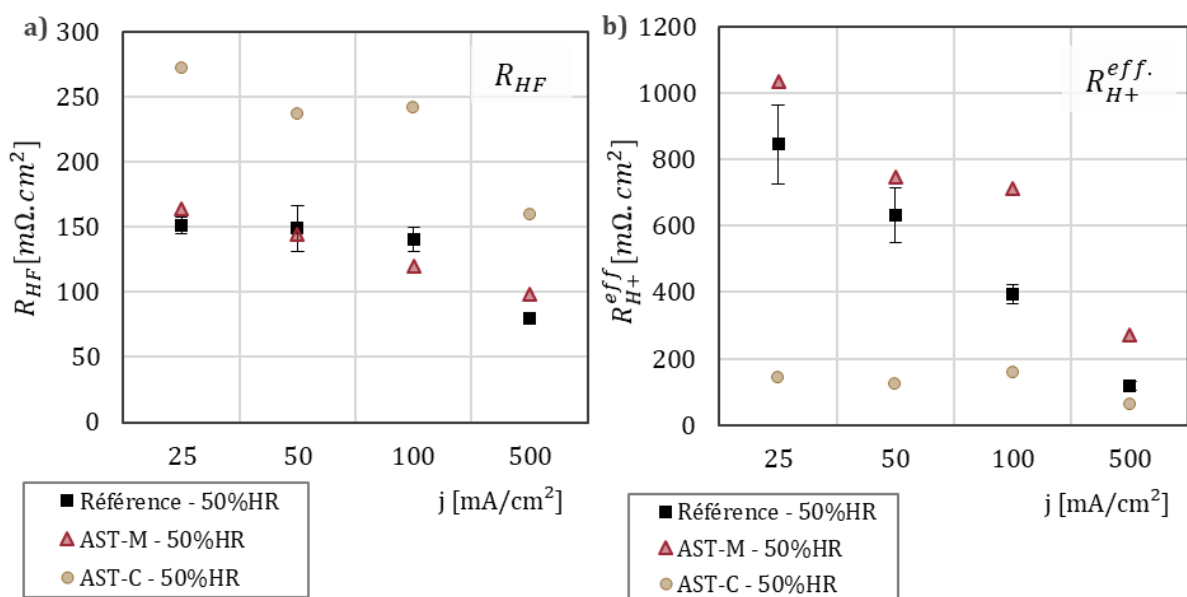


Figure 4.4 : a) Résistances hautes fréquences mesurées par SIE en fonctionnement à 80°C et 50%HR sur les électrodes neuves (Référence) puis sur les électrodes dégradées (AST-M et AST-C). b) Résistances protoniques effectives mesurées par SIE en fonctionnement à 80°C et 50%HR sur les électrodes neuves (Référence) puis sur les électrodes dégradées (AST-M et AST-C). Les barres d'erreurs représentent l'écart-type standard des mesures initiales faites sur les trois AME, lesquels proviennent du lot Nafion/HSA-D-PE.

Ces caractérisations électrochimiques montrent une chute critique des performances après les deux cycles de dégradation. Après l'AST-C, la surface de platine disponible pour l'adsorption des protons diminue fortement. De plus, l'augmentation de la résistance haute fréquence semble montrer que le transport des protons dans la membrane est ralenti, ou que l'électrode est moins conductrice. Les résistances protoniques sont bien plus faibles après dégradation. Le transport des protons est donc bien meilleur après dégradation. Ces résultats mettent en évidence une modification importante de la structure et du fonctionnement de l'électrode.

La chute de performance observée après l'AST-M (~60%) ne peut pas être expliquée seulement par la diminution de surface active (25%), ou par l'augmentation de la résistance protonique (22%). D'autres mécanismes de dégradation qui ne sont pas mis en évidence par ces techniques de caractérisations électrochimiques impactent le fonctionnement de l'électrode. Une analyse plus poussée de l'effet des dégradations sur les propriétés électrochimiques de l'électrode est faite en cellule de 1,8 cm² dans la section 4.4. Les électrodes de 25 cm² caractérisées dans cette section sont récupérées pour faire des analyses *post-mortem*.

4.3.2. Modification des particules de carbone évaluée par SANS

L'électrode de Référence et les électrodes dégradées selon l'AST-M et l'AST-C sont récupérées sous forme de poudre puis analysées par diffusion de neutrons aux petits angles.

L'objectif est d'étudier l'effet du vieillissement sur la structure des électrodes, c'est-à-dire sur la taille des particules primaires de carbone, sur leur porosité et sur l'enveloppe d'eau et de ionomère qui recouvre les particules de catalyseur. Les profils SANS de l'électrode de référence et des électrodes dégradées sont présentés en **Figure 4.5**. Le pic de corrélation apparaît sur chaque profil d'électrode autour de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Entre $0,01$ et $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, toutes les électrodes hydratées sous D_2O présentent une pente d'intensité décroissante en q^{-4} qui correspond à des particules lisses « vues » par les neutrons. En revanche, lorsque les électrodes sont hydratées avec du H_2O , le facteur de la pente en q^{-n} varie selon l'électrode. Sous H_2O , le coefficient n est relié à la rugosité de surface des particules de carbone. Il est de 3,5 sur l'électrode de référence. Après l'AST-M il passe à $n=3,4$ ce qui traduit une augmentation de la rugosité des particules de carbone. Cet effet est encore plus important avec l'AST-C ($n=3,2$). Cette évolution montre que les deux cycles de vieillissement dégradent les particules de carbone, mais que l'AST-C est bien plus agressif pour le carbone que l'AST-M.

Aux plus petits angles, autour de $0,001 \text{ \AA}^{-1}$, l'écart d'intensité entre les profils H_2O et D_2O d'une même poudre est lié à l'adsorption d'eau par les particules primaires de carbone. L'augmentation de cette valeur traduit une augmentation de l'eau adsorbée par le carbone. Pour la référence, à $1.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ cet écart est de $5,8.10^8 \text{ cm}^{-1}$. Il augmente pour l'AME vieillie par AST-M ($5,9.10^8 \text{ cm}^{-1}$) et de façon encore plus importante après l'AST-C ($6,3.10^8 \text{ cm}^{-1}$). Il apparaît donc que les deux AST provoquent la dégradation du support carboné, ce qui conduit à une meilleure prise en eau. L'AST-C impacte encore plus fortement le carbone comme c'était attendu.

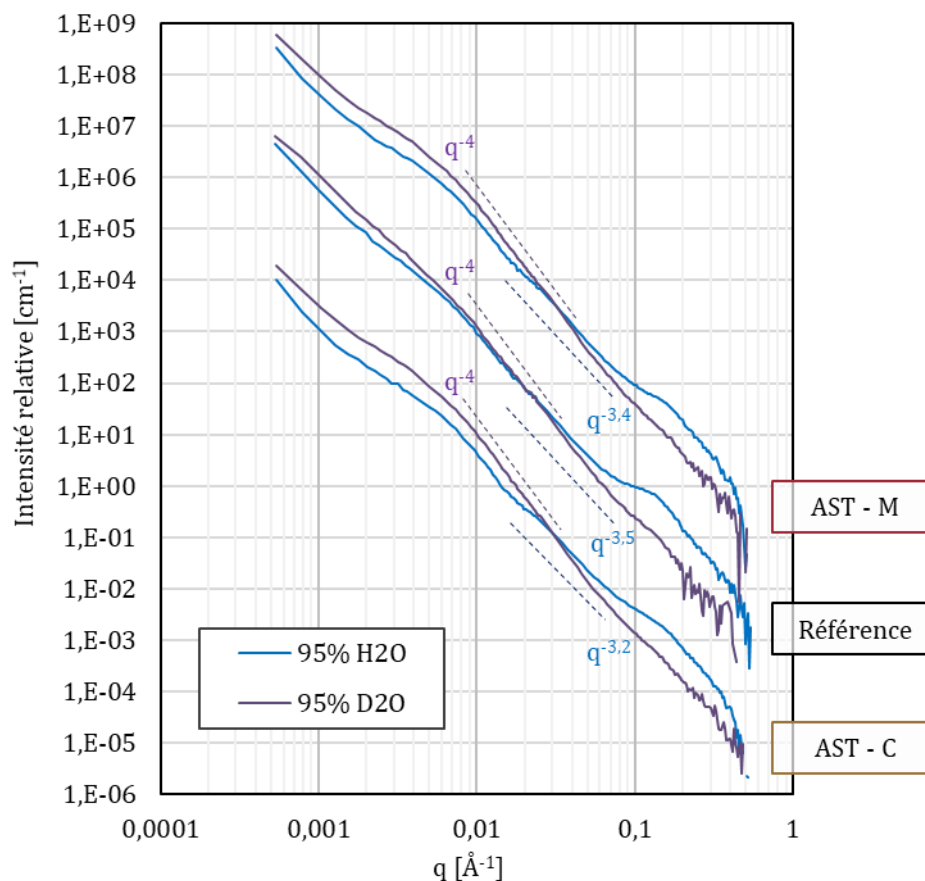


Figure 4.5 : Profils de diffusion de l'électrode de référence et des électrodes dégradées hydratées à 95% HR 80°C sous H_2O et sous D_2O . Electrodes du lot Nafion/HSA-D-PE.

Les profils sont tracés en Iq^4 dans la **Figure 4.6** afin de mettre en évidence le plateau d'intensité atteint aux grands angles, qui dépend majoritairement de la surface développée par le carbone. Après les deux cycles de dégradation, l'intensité des plateaux est plus élevée, de 10% après l'AST-M et de 30% après l'AST-C. Ces résultats suggèrent que le carbone développe une plus grande surface par unité de volume après les cycles de vieillissement.

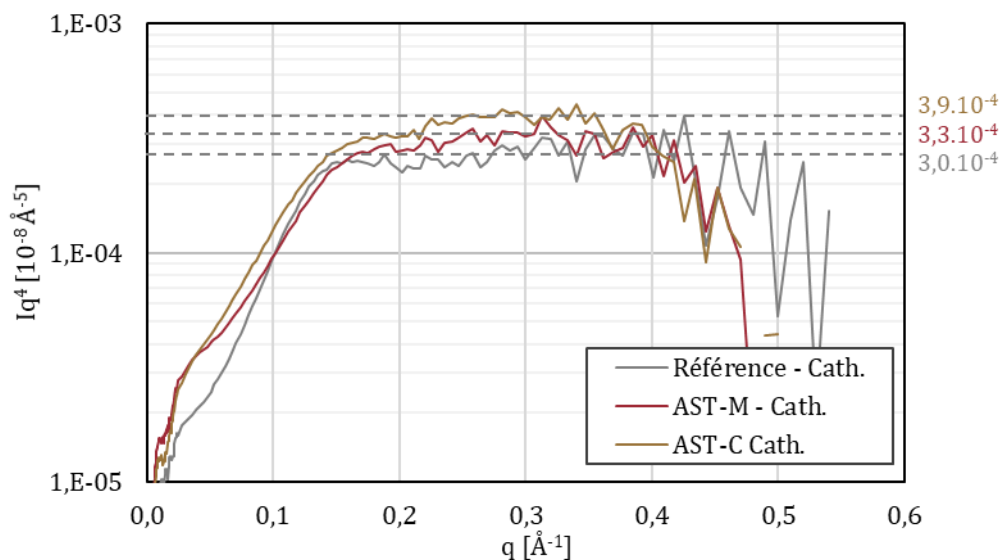


Figure 4.6 : Profils d'intensité de diffusion mesurés à 80°C et 95%HR sous H₂O, tracés en Iq^4 pour calculer la surface spécifique volumique d'après la loi de Porod.

L'augmentation de la surface spécifique observée après dégradation peut être due à une diminution de la taille des particules, et/ou à l'augmentation de la rugosité des particules. Pour évaluer les distributions de tailles de particule, les profils SANS sont ajustés aux petits angles entre 0.005 et 0.02 Å⁻¹. Les profils des électrodes sèches (**Figure 4.7-a**) sont tracés en Iq^n pour supprimer le facteur de forme locale des particules de carbone, et ainsi révéler les bosses qui correspondent aux populations de particules. Comme discuté dans le Chapitre 2 (sous-section 2.6.2), en présence d'H₂O, la bosse aux plus petits angles résulte de la taille des particules primaires de carbone, alors que celle aux plus grands angles (0,02-0,03 Å⁻¹) provient des porosités internes du carbone. Après ajustement, l'estimation des tailles moyennes des particules et des pores est présentée en **Figure 4.7-b**. Il n'y a pas de variations significatives de la taille des porosités internes au carbone, mais la taille moyenne des particules primaires augmente avec les vieillissements AST-M et AST-C.

La bosse aux plus petits angles (0.005 et 0.02 Å⁻¹) est ajustée en considérant deux populations de particules (**Figure 4.7-c**). Les profils d'électrodes hydratées avec du D₂O sont utilisés car la contribution de la porosité à l'intensité de diffusion est plus faible. Les pores se chargent en D₂O qui a une densité de longueur de diffusion proche du carbone, ce qui réduit fortement le contraste des pores avec le carbone (Chapitre 2 sous-section 2.6.2). Les tailles estimées de particules prennent donc en compte l'épaisseur de D₂O adsorbée à la surface, puisque le contraste entre le carbone et le D₂O est faible. Les tailles estimées peuvent varier selon la quantité de D₂O adsorbée en surface du carbone. La moyenne en taille des deux populations de

particules ajustées sur les profils est présentée en **Figure 4.7-d**. La taille moyenne des plus grosses particules de carbone diminue avec les deux cycles de dégradation, alors que la taille des plus petites particules semble moins impactée par le vieillissement.

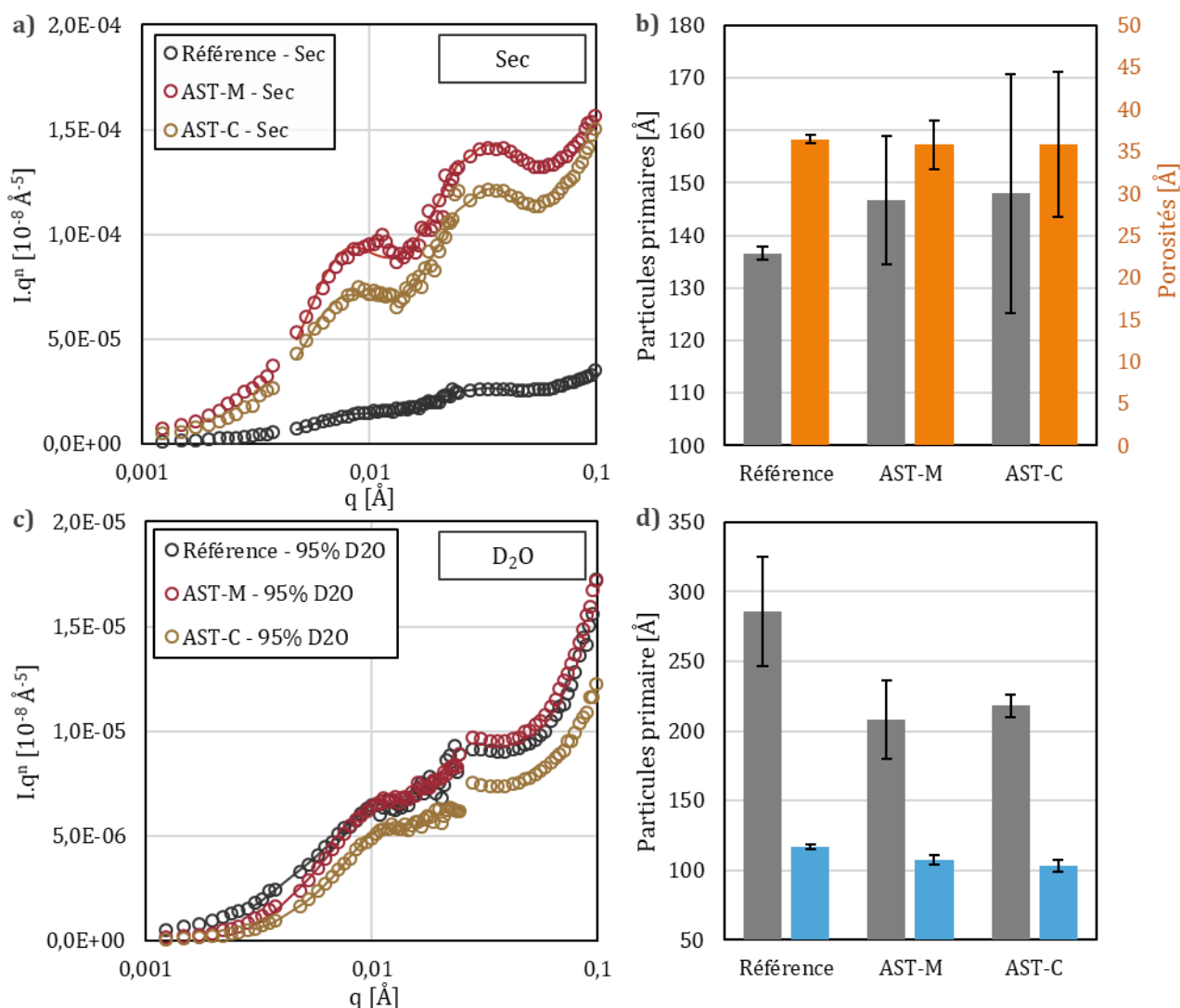


Figure 4.7 : a) Profils de diffusion des électrodes sèches corrigés de la pente en q^{-n} ajustés avec deux populations de particules sphériques (traits pleins) et b) les diamètres moyens des particules et des méso pores retrouvés à partir de la distribution de tailles. c) Profils de diffusion des électrodes hydratées à 95%HR sous D₂O corrigés de la pente en q^{-n} ajustée avec deux populations de particules sphériques (traits pleins) et d) diamètres moyens des particules primaires de carbone obtenus à partir de la distribution de tailles. Les barres d'erreurs correspondent à la covariance de chaque paramètre.

Les distributions de taille de particules sont tracées en fractions volumique dans la **Figure 4.8** pour chaque électrode. On constate que la fraction de petites particules augmente fortement avec les deux cycles de dégradation au détriment des plus grosses particules. A nouveau, l'AST-C a un effet plus important sur la dégradation des particules de carbone que l'AST-M. Avec les deux cycles de dégradation, la taille moyenne et la fraction volumique des plus

4.3 - Dégradation de la couche active avec les protocoles de vieillissement.

grosses particules ($\sim 200\text{-}300 \text{ \AA}$) diminue au profit des plus petites particules ($100\text{-}120 \text{ \AA}$). L'évolution est plus importante pour l'AST-C que pour l'AST-M.

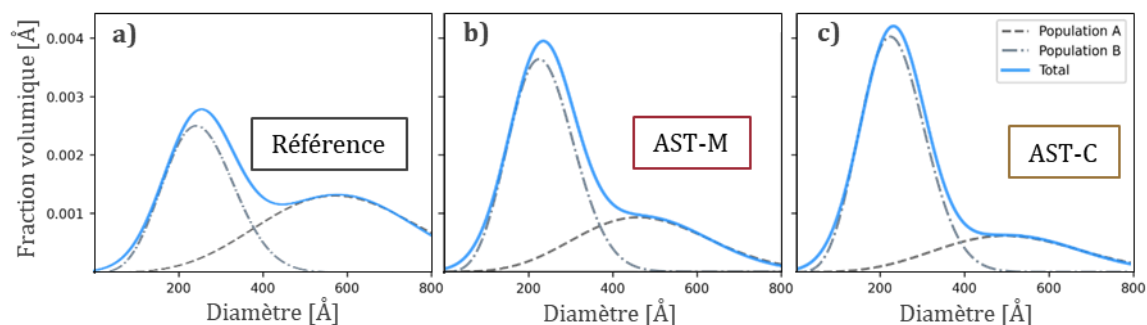


Figure 4.8 : Fractions volumiques par taille de particules de carbone pour **a)** l'électrode Référence, **b)** l'électrode AST-M et **c)** l'électrode AST-C. Electrodes du lot Nafion/HSA-D-PE.

Le pic de corrélation aux plus grands angles, autour de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, résulte de la diffusion de la structure cœur-coquille des particules primaires qui sont couvertes d'un film d'eau et de ionomère. Ce pic, présenté en **Figure 4.9** pour l'électrode de référence et les deux électrodes dégradés, est ajusté avec le modèle de diffusion « surface poreuse » qui est décrit dans le Chapitre 2 en section 2.6.3. Ce modèle permet d'estimer la profondeur des aspérités en surface du carbone, l'épaisseur de ionomère à la surface du carbone et l'épaisseur d'eau à l'interface carbone/ionomère. La taille des particules de carbone est fixée à 135 \AA de rayon (polydispersité de 0.8), mais les épaisseurs des enveloppes (aspérités, eau et ionomère) sont des variables. La couche rugueuse à l'extérieur du carbone a une SLD variable, qui est bornée par celle de l'eau et du carbone, pour simuler la prise en eau des aspérités avec l'augmentation de l'humidité relative.

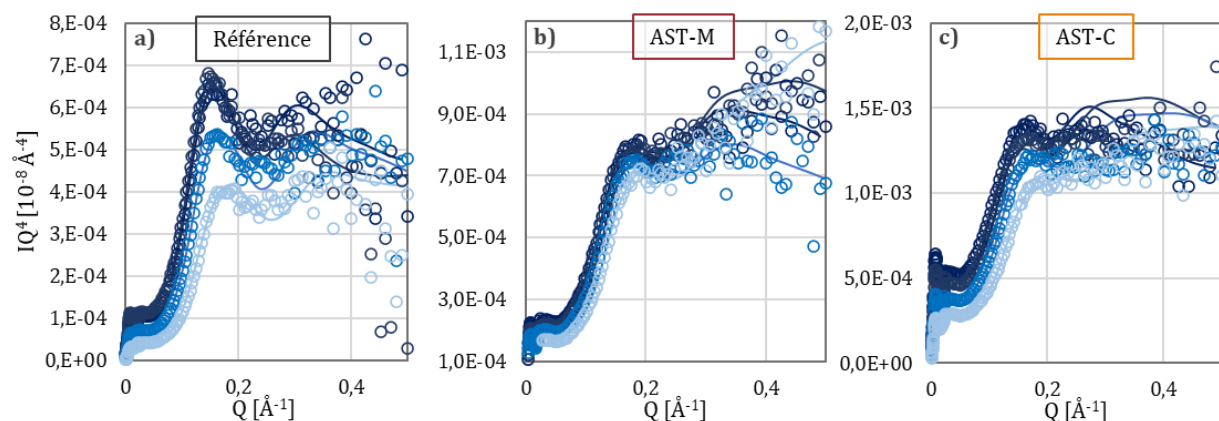


Figure 4.9 : Profils SANS en Iq^n pour quatre conditions d'humidité relative ajustés avec le modèle « surface poreuse » (traits pleins) des électrodes **a)** Référence, **b)** AST-M et **c)** AST-C.

Les paramètres extraits du modèle sont présentés en **Figure 4.10** pour l'électrode de référence et les deux électrodes dégradées. Il semble que la structure cœur-coquille des particules primaires couvertes de ionomère ne varie pas avec les dégradations. Le facteur d'échelle extrait des profils augmente de 0,95 pour la référence à 1,42 pour l'électrode AST-M, et à 2,70 pour l'électrode AST-C. Cette évolution semble montrer que le volume de structure cœur-coquille dans l'échantillon augmente. C'est cohérent avec les pics de corrélations plus marqués après dégradation, observés sur les profils présentés en **Figure 4.5**. Il semble donc qu'il y ait plus de structures cœur-coquille en fraction volumique dans l'échantillon après dégradation, comme si une fraction du carbone, qui n'était pas couverte de ionomère, avait été oxydée lors des deux cycles de dégradation accélérés.

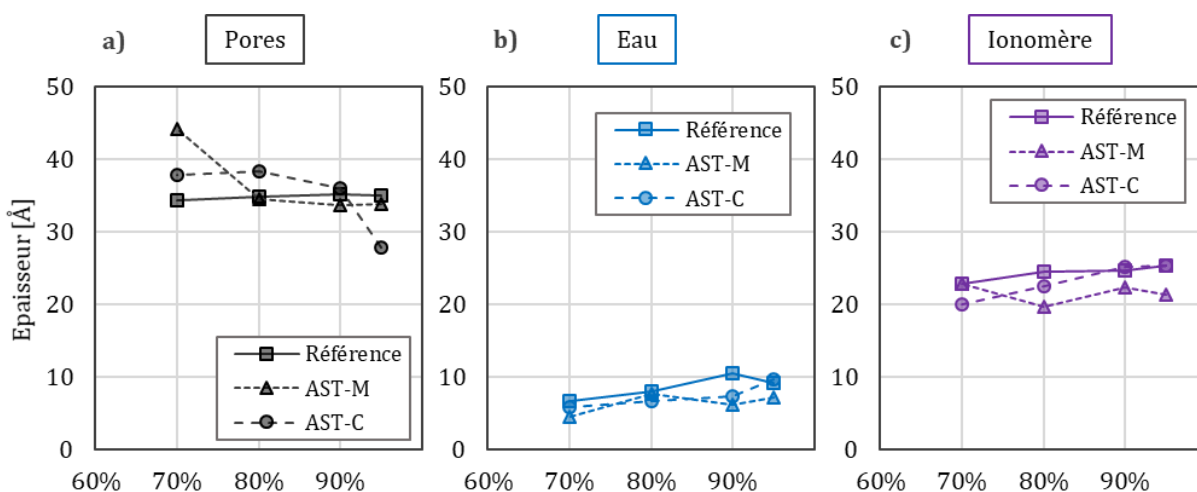


Figure 4.10 : a) Epaisseur de la couche méso poreuse du carbone, b) de la couche d'eau et c) de la couche de ionomère extraits en ajustant le pic de corrélation avec le modèle cœur-coquille « surface poreuse ». Extraction depuis les profils des électrodes hydratées sous H₂O à 80°C.

D'après les analyses SANS, la dégradation affecte peu la structure du film de ionomère et d'eau qui recouvre les particules primaires dans l'électrode. Par contre, les deux cycles accélérés de dégradation modifient la structure des particules primaires de carbone. Ils changent leurs rugosités en surface et dégradent préférentiellement les particules de carbone les plus larges. L'AST membrane qui était utilisé pour dégrader spécifiquement la membrane altère aussi fortement la structure du catalyseur. L'AST carbone dégrade encore plus fortement la structure des particules primaires, et modifie significativement la structure de l'électrode. Cependant, la structure de l'ionomère ne semble pas avoir été modifiée par les AST. La morphologie des électrodes est ensuite étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

4.3.3. Evolution de la morphologie de la couche active avec le vieillissement

Les AME Référence, AST-M et AST-C sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Des mesures EDX (pour Energy Dispersive X-Ray Scattering) sont aussi réalisées afin d'analyser la structure chimique des AME avant et après dégradation. Sur l'image correspondant à l'AME de référence (**Figure 4.8-a**), les différents composants et leurs épaisseurs sont identifiées. La membrane utilisée contient un renfort mécanique en polymère qui est visible en son centre. Les compositions des différents composants sont mises en évidence par les cartographies EDX (**Figure 4.8-b**). Sur les observations en tranches de l'AME AST-M (**Figure 4.8-c**), les zones situées en face des canaux sont distinguées des zones situées face à une dent dans la cellule. Sous la dent, l'AME est déformé et moins homogène que sous le canal.

Il est surprenant d'observer des hétérogénéités entre les zones de dents et de canal car les deux cycles de dégradation sont faits hors fonctionnement. L'AST-M est réalisé en balayage Air/H₂ mais sans cyclage de potentiel, et l'AST-C est réalisé en balayage N₂/H₂.

Les AME vieillis sont comparés sur des zones situées en face de la dent (**Figure 4.8-d,e**). Pour l'AST-M, la cathode semble plus fine que sur la référence d'environ 20%. De plus, une bande de platine est présente dans la membrane à proximité de l'électrode cathodique. Le phénomène à l'origine de cette bande platine est expliqué par Guilminot *et al.*[143]. Le platine initialement oxydé lors des cycles de dégradation a migré sous la forme de cations à travers le ionomère en direction de l'anode. Les cations sont réduits lorsqu'ils rencontrent le flux de perméation de dihydrogène. D'après ces analyses MEB, la morphologie de la membrane ne semble pas modifiée, bien que ce cycle soit conçu spécifiquement pour dégrader la membrane.

Pour l'AST-C, l'épaisseur de l'électrode cathodique est divisée par un facteur 3,2. L'électrode semble s'être écroulée sur elle-même. La couche plus fine observée reste très riche en platine comme le montre la cartographie EDX du Platine (**Figure 4.8-g**).

L'EDX est utilisé pour mesurer la composition élémentaire des AME à travers leur épaisseur, pour voir s'il y a une modification des quantités de soufre ou de fluor qui pourraient traduire une dégradation chimique du ionomère. Les ratios des profils élémentaires EDX sur l'épaisseur de l'AME sont proches pour tous les échantillons, et ne permettent donc pas de mettre en évidence une évolution de la quantité de fluor dans la membrane ou dans l'électrode.

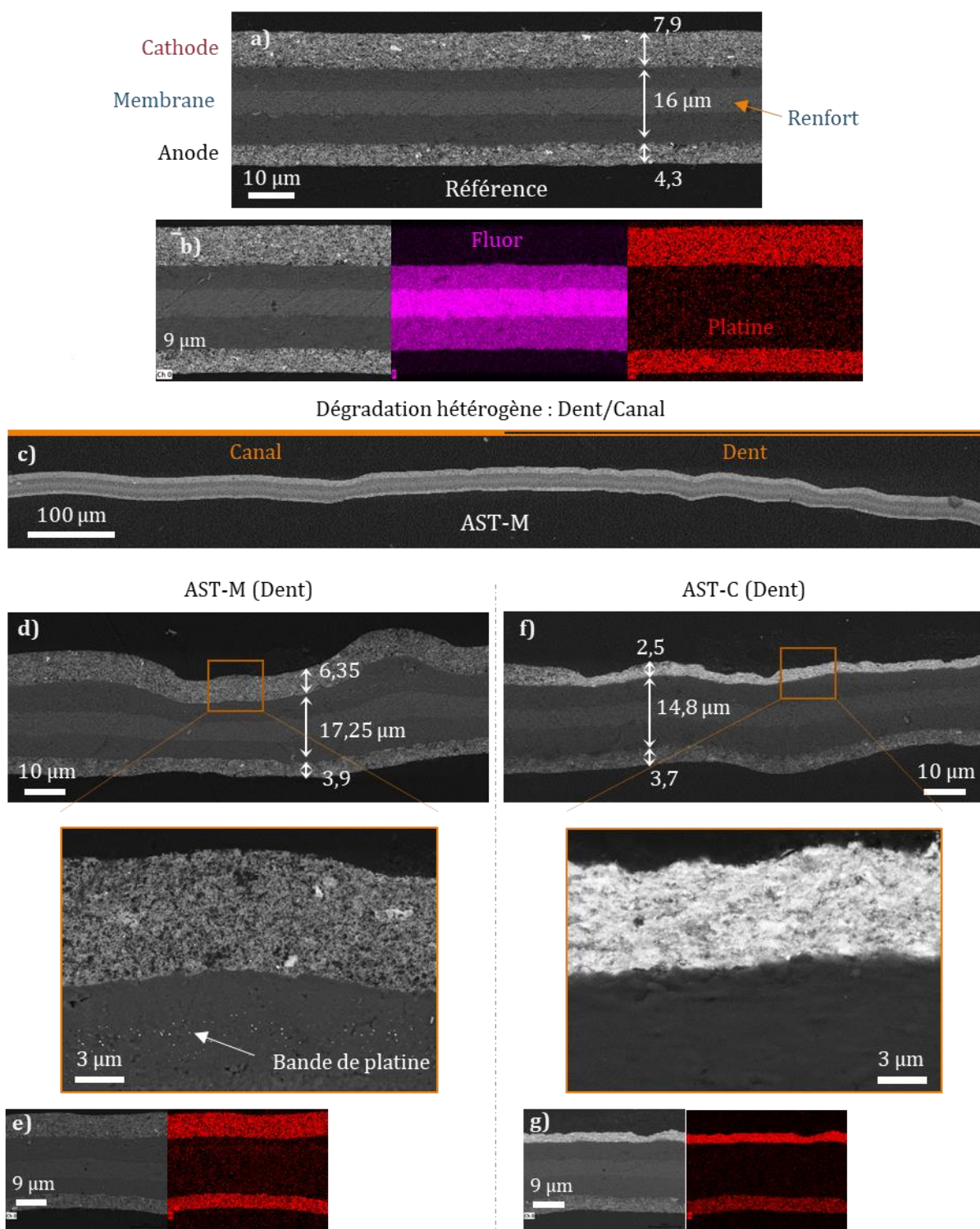


Figure 4.11 : a) Image MEB de l'AME de référence en tranches avec la taille des épaisseurs des couches catalytiques et de la membrane. b) Cartographie EDX de l'AME de référence des éléments Fluor et Platine. c) Image MEB de l'AME AST-M en tranches et mise en évidence de la dégradation hétérogène des électrodes selon le motif dent/canal. d) Image MEB de l'AME AST-M en tranches sous la dent et agrandissement centré sur l'électrode cathodique. e) Cartographie EDX du Platine. f) Image MEB de l'AME AST-C en tranches sous la dent et agrandissement centré sur l'électrode cathodique. g) Cartographie EDX du Platine. AME du lot Nafion/HSA-D-PE.

Les pertes de performances de l'AME AST-C sont expliquées ici par la corrosion critique du support carboné à la cathode, et par l'effondrement de la structure de l'électrode. La morphologie de l'AME AST-M n'est pas modifiée, mais la présence de platine dans la membrane atteste de la dissolution de celui-ci à la cathode. Afin de voir un éventuel effet de la dégradation sur la structure chimique des composants des électrodes, et notamment du ionomère, la structure chimique de l'électrode est étudiée par XPS.

4.3.4. Etude de la structure chimique.

Les mesures XPS permettent d'étudier spécifiquement les différents composants présents dans l'électrode (platine, ionomère, carbone) afin de voir s'il y a une évolution de leur structure chimique. Les spectres XPS sondent principalement la surface des matériaux puisque les photoélectrons détectés sont émis d'une profondeur maximale de 50 Å [144]. Les spectres de survol XPS présentent des pics qui correspondent aux éléments Platine, Carbone, Oxygène, Fluor et Soufre. Des spectres de haute résolution sont mesurés pour chaque gamme d'énergies de liaison, puis analysés pour extraire la concentration atomique de chaque élément. Les pics sont ajustés par plusieurs fonctions Gaussiennes-Lorentziennes qui correspondent chacune à un degré d'oxydation de l'élément étudié.

Le platine (**Figure 4.12-a**), présente deux pics symétriques qui sont tous deux décomposés en un pic associé au platine métallique (Pt) et un autre associé au platine oxydé (Pt_{O_x}). Le spectre du carbone (**Figure 4.12-b**) peut être décomposé en deux parties selon le niveau d'oxydation du carbone. Le pic aux plus hautes énergies de liaison (293 eV) est attribué au carbone fluoré contenu dans le ionomère, qui peut avoir différents degrés d'oxydation. Le pic aux plus basses énergies de liaison (286 eV) est celui du carbone graphitisé et des oxydes à la surface du carbone. Les spectres de l'oxygène (**Figure 4.12-c**) contiennent deux pics. Le premier à 535 eV a une haute valeur d'énergie de liaison, trop haute pour que ce soit une espèce oxydée en surface du platine ou du carbone. Ce pic, à 535 eV, peut être attribué à de l'eau toujours présente dans l'échantillon. Le second, à 532 eV correspond aux espèces quinones formées à la surface du carbone (C-O ou C=O). Les pics du Soufre et du Fluor correspondent respectivement aux espèces SO_3^- et CF_x , ils sont quantifiés en utilisant une seule courbe Gaussienne-Lorentzienne.

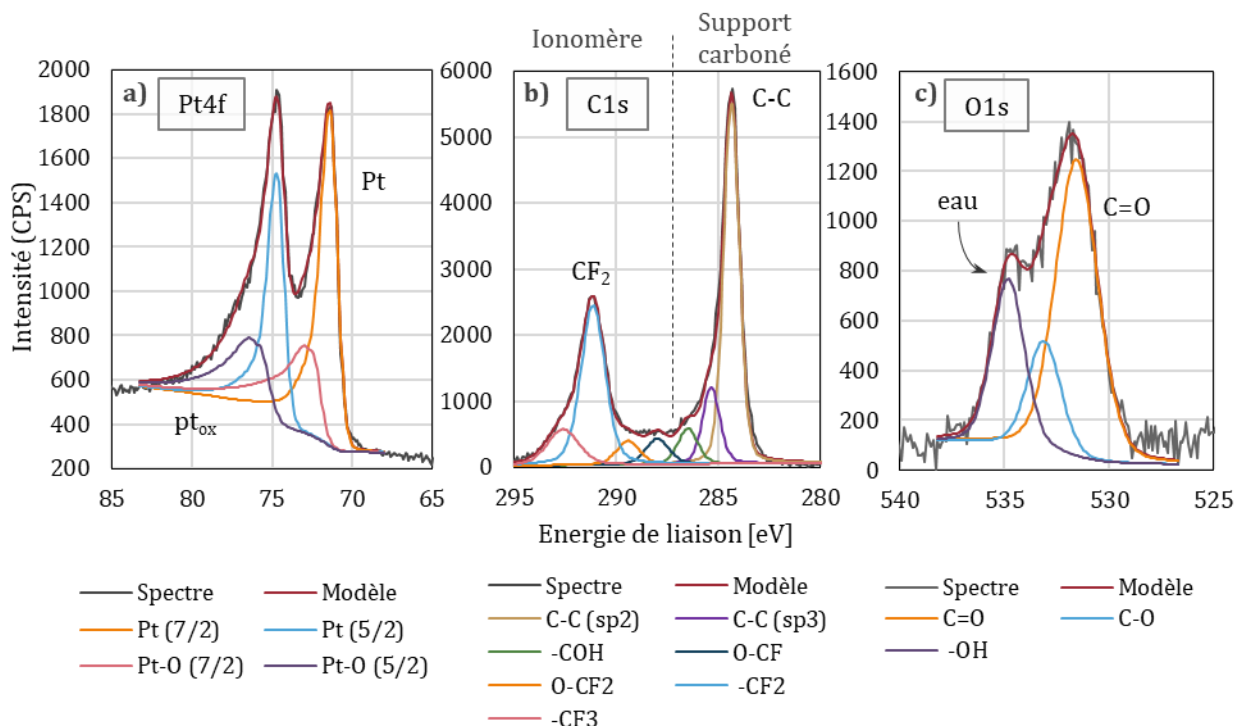


Figure 4.12 : Spectres XPS de haute résolution **a)** du platine, **b)** du carbone et **c)** de l'oxygène de l'électrode de référence du lot Nafion/HSA-D-PE.

Les spectres haute résolution de l'électrode de référence (avant AST) et des électrodes vieilles par l'AST membrane et l'AST carbone sont superposés sur la **Figure 4.13**. Dans un premier temps les spectres sont comparés visuellement. Sur le spectre du platine, l'effet du vieillissement n'est pas directement visible (**Figure 4.13-a**). Sur le spectre du carbone, en revanche, le pic correspondant au carbone dans le ionomère est fortement modifié par l'AST-C (**Figure 4.13-b**). Pour quantifier cette évolution, le pic est ajusté avec une composante supplémentaire qui sera nommée CF*, qui correspond à un degré d'oxydation du carbone fluoré supérieur à celui des groupements CF₂. Sur les spectres de l'oxygène, la contribution de l'eau fortement adsorbée dans l'électrode à 535 eV est nettement diminuée après l'AST-C (**Figure 4.13-c**). Après l'AST-M, il y a un décalage des pics de l'oxygène vers des degrés d'oxydation plus faibles. L'oxygène semble réduit sous la forme C=O plutôt que C-O.

4.3 - Dégradation de la couche active avec les protocoles de vieillissement.

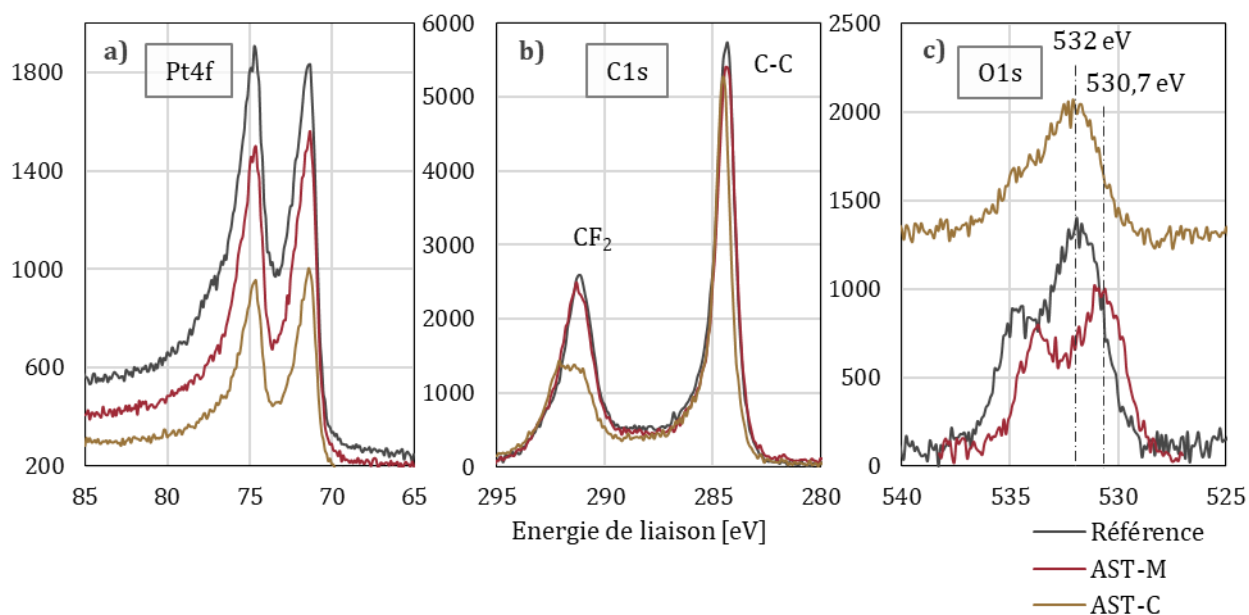


Figure 4.13 : Spectres XPS de hautes résolutions **a)** du Platine, **b)** du Carbone et **c)** de l'Oxygène des électrodes du lot Nafion/HSA-D-PE avant et après vieillissements.

Les spectres XPS sont ensuite analysés quantitativement. Le Tableau 4.7 présente les concentrations atomiques de chaque élément dans l'électrode. Le carbone est scindé en deux parties, l'une attribuée au support carboné (C-C et C-OH) et l'autre attribuée au ionomère (CF₂, CF₃, O-CF, O-CF₂).

La concentration atomique correspond à la fraction d'atomes sondés sur la quantité totale d'atomes dans l'échantillon. La concentration atomique d'un élément est relative à celle des autres éléments. L'XPS a une profondeur de détection très faible et c'est donc uniquement les éléments éloignés de la surface de moins de 50 Å qui sont sondés. Il apparaît tout de même que la quantité de platine sondé dans l'échantillon diminue de manière assez importante pour l'AST-M (-27%) et pour l'AST-C (-38%). La quantité relative de carbone mesurée n'évolue pas avec l'AST-M, mais paraît augmenter après l'AST-C. Cette augmentation résulte vraisemblablement de la perte d'autres éléments, le Fluor par exemple, représente initialement 40% de la concentration atomique. Une diminution de la quantité de Fluor causée par une disparition du ionomère en surface du catalyseur Pt/C permettrait de sonder une plus grande quantité de carbone. En effet, le film de ionomère à la surface du catalyseur de Pt/C a une épaisseur entre 15-25 Å. En présence du film fin, les photoélectrons détectés sont majoritairement émis par le film fin en surface, et non par le carbone.

Tableau 4.7 : Concentrations atomiques des éléments et ratios des concentrations des électrodes dégradées sur l'électrode de référence. Les pics C1s sont séparés en deux contributions selon les énergies de liaison, celle du support carboné ($C_{supp.carboné}$) et celle du ionomère ($C_{ionomère}$). Les pics O1s sont attribués soit à de l'eau soit aux espèces quinones.

	Référence	AST-M	AST-C	$\frac{AST - M}{Ref}$	$\frac{AST - C}{Ref}$
Pt (Pt4f)	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$9,10 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$	0,73	0,62
$C_{supp.carboné}$ (C1s)	$2,97 \cdot 10^{-1}$	$2,96 \cdot 10^{-1}$	$3,36 \cdot 10^{-1}$	0,99	1,13
$C_{ionomère}$ (C1s)	$2,44 \cdot 10^{-1}$	$2,42 \cdot 10^{-1}$	$2,39 \cdot 10^{-1}$	0,99	0,98
F (F1s)	$4,02 \cdot 10^{-1}$	$4,17 \cdot 10^{-1}$	$3,86 \cdot 10^{-1}$	1,04	0,96
S (S2p)	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$	0,72	0,87
$O_{quinones}$ (O1s)	$2,53 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	0,77	0,72
O_{eau} (O1s)	$10,3 \cdot 10^{-3}$	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	0,94	0,58

Pour vérifier que l'XPS sonde majoritairement les éléments en surface, les ratios des concentrations élémentaires sont calculés dans le **Tableau 4.8**, et comparés aux valeurs théoriques calculées à partir de la composition des électrodes. Tout d'abord, le ratio Soufre/Fluor est sous-estimé mais assez proche de la valeur théorique, tout comme le ratio du fluor sur le carbone du ionomère. En revanche, le ratio du fluor sur le carbone du support carboné est largement surévalué. Ce résultat corrobore l'hypothèse selon laquelle la contribution du ionomère au spectre XPS est plus importante que celle du support carboné du fait de sa présence en surface. Le ratio du platine sur le carbone du support carboné est lui aussi très probablement sous-estimé, car une partie des particules de platine est située dans les pores du support carboné, et donc plus éloigné de la surface [145]. Le ratio des carbones CF_2/CF_3 est bien en dessous de la valeur théorique, la quantité de carbone CF_3 semble surestimée à cause de la contribution d'un autre type de carbone dans un groupement encore inconnu. Cette contribution est prise en compte après l'AST carbone, et est nommée CF_2^* .

On souhaite comparer les compositions élémentaires après vieillissement des électrodes. Il apparaît que la quantité de platine en surface du catalyseur de Pt/C diminue avec les deux cycles d'AST. La quantité de platine oxydé diminue après l'AST-C et diminue plus encore après l'AS-M. L'oxydation du platine par l'AST-M a été mise en évidence par les analyses MEB en sous-section 4.3.3. Le platine sondé est moins oxydé après vieillissement qu'avant pour les deux types d'AST. Cette évolution a déjà été mise en évidence en électrolyte liquide [146].

4.3 - Dégradation de la couche active avec les protocoles de vieillissement.

La quantité d'oxyde est également diminuée sur le carbone avec les deux AST. L'AST-M engendre une diminution de la quantité d'espèces C-O et C=O de 22%, et l'AST-C de 36%. Les cycles de dégradation semblent donc attaquer préférentiellement les sites oxydés. Le carbone restant est alors le carbone graphitique, qui s'oxyde plus difficilement.

Le ratio $Fluor/Carbone_{support}$ n'évolue pas avec l'AST-M mais diminue après l'AST-C. Cela corrobore l'hypothèse d'une perte de ionomère à la surface du carbone, qui explique l'augmentation de la quantité de carbone sondée par XPS après dégradation. Le ratio $Fluor/Carbone_{ionomère}$ ne diminue pas, ce qui semble montrer qu'il n'y a pas de dégradation chimique du squelette du ionomère avec le vieillissement. Il est possible que la légère diminution du ratio S/F après l'AST-C soit due à une dégradation des chaînes pendantes, qui perdraient des groupements sulfonés.

Après l'AST-M, la quantité de soufre diminue de 31 % par rapport à la quantité de Fluor, ce qui atteste de la dégradation chimique des chaînes pendantes, qui est accentuée par l'AST membrane.

Sur les spectres du Carbone C1s (Figure 4.12-a), une contribution autour de 292,5 eV n'a pas été prise en compte, elle est ajoutée seulement pour l'échantillon AST-C, et nommée CF₂*. Cette espèce, que l'on attribue au ionomère à cause de sa proximité avec CF₂, est majoritairement visible après l'AST-C.

Tableau 4.8 : Ratio des concentrations atomiques et évolution des ratios entre les électrodes dégradées et l'électrode de référence. Les pics C1s sont séparés en deux contributions selon les énergies de liaison, celle du support carboné ($C_{supp.carboné}$) et celle du ionomère ($C_{ionomère}$). Les pics O1s sont attribués soit à de l'eau soit aux espèces quinones.

	Référence	AST-M	AST-C	Valeur théorique	$\frac{AST - M}{Ref}$	$\frac{AST - C}{Ref}$
$Pt / C_{supp.carboné}$	$4,17.10^{-2}$	$3,08.10^{-2}$	$2,30.10^{-2}$	$5,37.10^{-2}$	0,74	0,55
Pt_{ox}/Pt	$5,70.10^{-1}$	$2,82.10^{-1}$	$3,51.10^{-1}$	-	0,50	0,62
$S/F_{ionomère}$	$2,22.10^{-2}$	$1,53.10^{-2}$	$1,99.10^{-2}$	$2,84.10^{-2}$	0,69	0,90
$F/C_{ionomère}$	1,65	1,72	1,62	1,96	1,05	0,98
CF_2/CF_3	3,40	7,33	3,29	16,0	2,16	0,97
$F/C_{supp.carboné}$	1,35	1,41	1,15	$1,52.10^{-2}$	1,04	0,85
$\frac{O_{quinones}}{C_{supp.carboné}}$	$8,51.10^{-2}$	$6,63.10^{-2}$	$5,45.10^{-2}$	-	0,78	0,64

L'étude des spectres XPS des AME avant et après chacun des AST a permis de mettre en évidence la détérioration des chaînes pendantes du ionomère suite à l'AST-M. De plus, l'état d'oxydation du platine et du carbone est modifié avec une dégradation préférentielle du carbone oxydé par l'AST-C qui enrichit le support en carbone graphitisé.

Les AME Nafion/HSA-D-PE présentent des chutes de performance importantes après les deux cycles de dégradation. Après l'AST-C, la diminution de la résistance protonique et l'augmentation de la résistance haute fréquence sont expliquées par l'oxydation du support carboné (XPS) et l'effondrement de la structure de l'électrode (MEB). Ce changement de structure améliore le transport des protons mais limite la conduction électronique. Le carbone dans l'électrode est principalement sous forme graphitique, plus stable face à l'oxydation (XPS). La taille des particules après AST-C est modifiée (SANS), la fraction de petites particules (diamètre : ~ 120 Å) augmente au détriment des particules plus grosses (diamètre : ~ 300 Å). La structure de l'enveloppe de ionomère ne semble pas être modifiée par cet AST. Cependant, les résultats ne permettent pas de statuer sur l'évolution de la fraction volumique de ionomère, car les mesures XPS semblent montrer une diminution avec le vieillissement, alors que l'étude SANS montre une augmentation.

Après AST-M, il y a une perte de surface de platine qui est mesurée par Hupd, et validée par les mesures XPS. Le support carboné et le platine sont moins oxydés en surface après AST-M, ce qui suggère que la dégradation affecte principalement les espèces déjà oxydées. De plus, la diminution de la quantité de Soufre avec la dégradation suggère que les chaînes pendantes sont dégradées chimiquement. Cette dégradation explique l'augmentation de la résistance protonique mesurée par SIE. La structure du support carboné est également modifiée par la dégradation, avec une augmentation de la fraction de petites particules primaires au détriment des plus grosses selon les mesures SANS.

La chute de performance avec la dégradation AST-C semble être expliquée par les évolutions de structures et de propriétés détaillées dans cette partie. Cependant, il est difficile de comprendre quels sont les phénomènes à l'origine de la chute de performance de l'électrode AST-M. La partie suivante étudie l'effet de l'AST-M sur les propriétés électrochimiques de l'électrode.

4.4. Effet de l'AST-M sur les propriétés électrochimiques de la couche active cathodique.

Afin d'utiliser le protocole de caractérisation développé dans le chapitre 3, l'AST-M est reproduit sur un AME de petite surface ($1,8 \text{ cm}^2$). En effet, ce type de cellules permet d'alimenter les électrodes avec des stœchiométries importantes et de pouvoir mieux réguler la température. Les conditions à la surface de l'électrode en fonctionnement y sont plus homogènes qu'en cellule de 25 cm^2 . Les AME de $1,8 \text{ cm}^2$ sont suffisamment similaires aux AME de 25 cm^2 , étudiés dans la partie précédente, pour supposer que les mécanismes de dégradation soient identiques. Cependant, le protocole AST-M utilisé dans cette partie est plus agressif, car la stœchiométrie est plus importante, et l'on effectue un plus grand nombre de cycles. Ainsi, les phénomènes de dégradation sont identiques mais exacerbés dans la petite cellule.

Les méthodes de caractérisations électrochimiques mises en place dans le Chapitre 1 sont utilisées afin de caractériser l'effet du vieillissement sur les propriétés électrochimiques de l'électrolyte et du ionomère. Dans ce but, les caractérisations électrochimiques sont appliquées sur l'AME conditionné, puis répétées après 20000 cycles de l'AST-M réalisés dans la cellule de $1,8 \text{ cm}^2$.

4.4.1. Impact de l'AST-M sur les performances en petite cellule.

Les courbes de polarisation avant et après vieillissement sont présentées en **Figure 4.14**. Pour l'AME avant vieillissement, les meilleures performances sont observées à 80%HR. En dessous de 1 A/cm^2 , la courbe de polarisation à 95%HR présente les moins bonnes performances. Au-dessus de 1 A/cm^2 , c'est la courbe à 50% HR qui présente les moins bonnes performances. A 50%HR, le transport protonique est limité, mais cela ne devient critique qu'à partir de 500 mA/cm^2 lorsque la tension chute. Avant cela, la limitation due au transport du dioxygène est prépondérante.

Les performances électrochimiques chutent avec la dégradation. Après AST-M, les meilleures performances électrochimiques sont toujours mesurées à 80%HR. En revanche, la courbe de polarisation mesurée à 50%HR présente les performances les plus mauvaises sur toute la gamme de courant, même aux faibles densités de courant ($<50 \text{ mA/cm}^2$). L'augmentation de la surtension pour des courants inférieurs à 50 mA/cm^2 traduit une diminution de la cinétique électrochimique. Les performances à 50%HR sont bien inférieures à celles à 95%HR et cela

dès 50 mA/cm^2 , ce qui traduit l'importance du transport des protons (favorisé à 95%HR) par rapport au transport du dioxygène (favorisé à 50%HR).

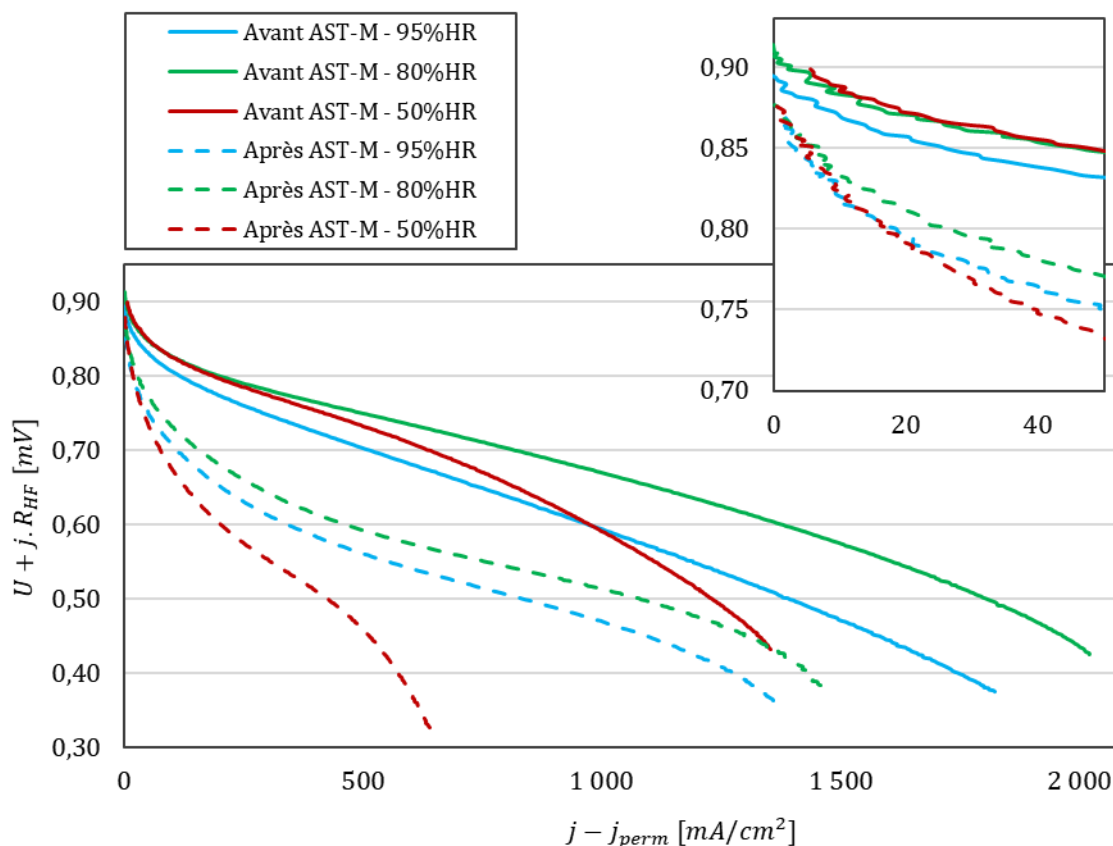


Figure 4.14 : Courbes de polarisations de l'AME avant (Référence) et après l'AST membrane (AST-M) mesurées sur le balayage retour en tension à 10 mV/s . Cathode/anode alimentée sous Air/ H_2 à 80°C dans des conditions symétriques de fonctionnement, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

Afin de dissocier l'effet du transport des réactifs de la réaction électrochimique, la résistance électrochimique de la réaction d'ORR (R_{ORR}) est extraite des SIE mesurées en fonctionnement et tracés en fonction de l'inverse de la densité de courant (**Figure 4.16-a**). Comme discuté dans le Chapitre 3 (sous-section 3.1.2), la pente des courbes aux faibles densités de courant ($< 50 \text{ mA/cm}^2$) est assimilée au coefficient de Tafel, bien qu'il y ait des limitations par le transport. Le coefficient de Tafel estimé est entre 24 et 27 mV, ce qui correspond aux valeurs de la littérature [147]. La pente mesurée aux plus fortes densités de courant (entre 50 et 500 mA/cm^2) est plus forte (32-34 mV), ce qui indique un changement de mécanisme et un effet du transport des réactifs sur la réaction électrochimique. Ce changement de pente est dû à une combinaison des deux phénomènes, puisque la variation de la cinétique seule (changement de mécanisme) entrainerait un doublement de la pente de Tafel (de 27 à 54 mV)[34]. Ici, ce n'est pas le cas, le transport du dioxygène et des protons limite la réaction électrochimique. La chute

4.4 - Effet de l'AST-M sur les propriétés électrochimiques de la couche active cathodique.

de tension à l'abandon, passant de 0,92 V à 0,87 V, est au moins en partie reliée à l'augmentation de la perméation de la membrane, et donc à sa dégradation avec l'AST-M. Cette chute de tension est observable sur l'évolution de la tension à l'abandon présentée en **Figure 4.15**. La chute de tension peut aussi être expliquée par l'oxydation continue du platine et la perte de surface active.

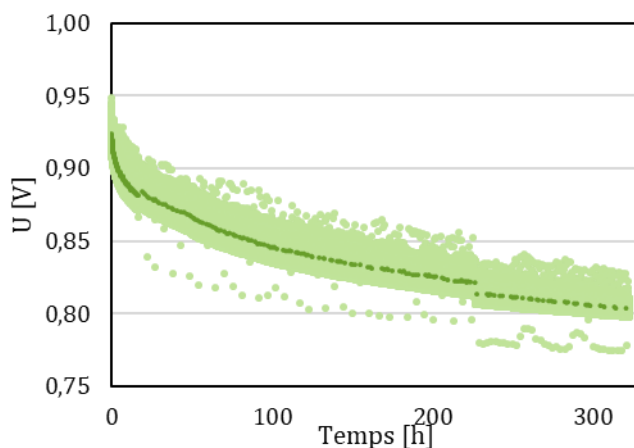


Figure 4.15 : Evolution de la tension à l'abandon lors du cycle de dégradation AST-M. Les points en vert foncé sont des moyennes mobiles sur 250 points de mesures (vert clair).

Après AST-M (**Figure 4.16-b**), le coefficient de Tafel pour les trois conditions d'humidité augmente, il est compris entre 28 et 32 mV aux faibles densités de courant ($< 50 \text{ mA/cm}^2$). L'augmentation du coefficient de Tafel montre que la dégradation affecte le mécanisme de l'étape réactionnelle limitante. La pente de Tafel estimée au-dessus de 50 mA/cm^2 augmente elle aussi avec la dégradation. Cette évolution provient sûrement de l'évolution du mécanisme réactionnel et des phénomènes de transport.

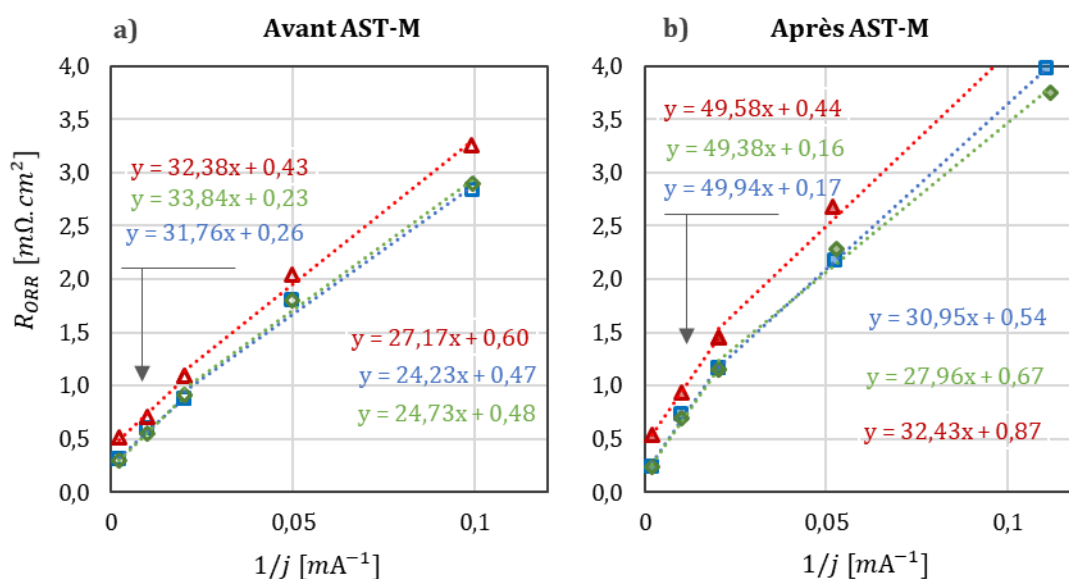


Figure 4.16 : Résistance d'ORR tracée en fonction de l'inverse de la densité de courant de l'électrode **a)** avant dégradation puis **b)** après AST-M. Equation des courbes de tendances linéaires associées aux trois premières résistances puis aux trois dernières selon l'axe des abscisses. Cathode alimentée sous air et conditions symétriques à 80°C, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

Le tracé de la pente de Tafel (**b**), en fonction de la densité de courant (**Figure 4.17-a**), montre bien que **b** augmente après l'AST-M, selon les deux conditions. Le coefficient de Tafel ne peut être supérieur à 52 mV à 80° C selon la littérature [34,147]. Cette valeur est dépassée autour de 50 mA/cm² selon la condition d'humidité relative, ce qui montre que des limitations au transport des espèces réactives ne sont pas négligeables. La résistance au transport des protons n'est pas négligeable devant la cinétique électrochimique, même aux plus faibles densités de courant, dès 10-20 mA/cm² selon la condition d'humidité relative (**Figure 4.17-b**). La variation du coefficient de Tafel, estimé entre 50%HR et 95%HR, peut donc être attribuée au mécanisme réactionnel ou au transport des protons, et probablement même aux deux.

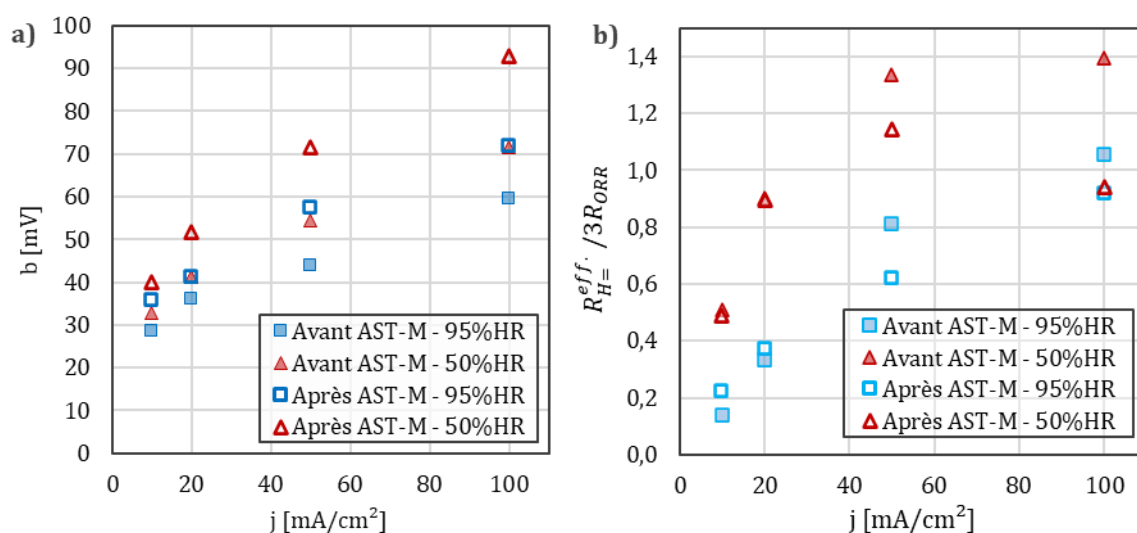


Figure 4.17 : Pente de Tafel mesurée en fonction de la densité de courant sur des SIE avant et après AST-M. Cathode alimentée sous air et conditions symétriques à 80°C, 95%HR et 1,71 bar, 50%HR et 1,5 bar. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

La chute de performance observée après l'AST-M est en partie due à une diminution de la cinétique électrochimique. L'objectif par la suite est de découpler les différentes contributions aux chutes de performances de l'AME vieilli, afin de comprendre quels sont les phénomènes électrochimiques qui sont affectés par l'AST-membrane.

4.4.2. Impact de l'AST-M sur la conductivité protonique dans la membrane et dans l'électrode

A partir des SIE en fonctionnement, les résistances hautes fréquences sont extraites et tracées dans la **Figure 4.18** en fonction de la densité de courant. La résistance haute fréquence est plus

importante à 50% HR qu'à 95% HR du fait de l'amélioration de la conductivité protonique de la membrane avec son l'hydratation.

Après dégradation, la résistance haute fréquence augmente de 20 à 30% pour les deux humidités relatives. La résistance haute fréquence diminue plus fortement avec le courant après dégradation. L'augmentation de R_{HF} peut être due à un ralentissement du transport des protons à travers la membrane, ou à l'augmentation de la résistance au transport de charges dans l'électrode. Il semble raisonnable de conclure qu'il y a une diminution de la conductivité protonique de la membrane du fait de sa dégradation, qui explique aussi en partie la chute de tension à l'abandon.

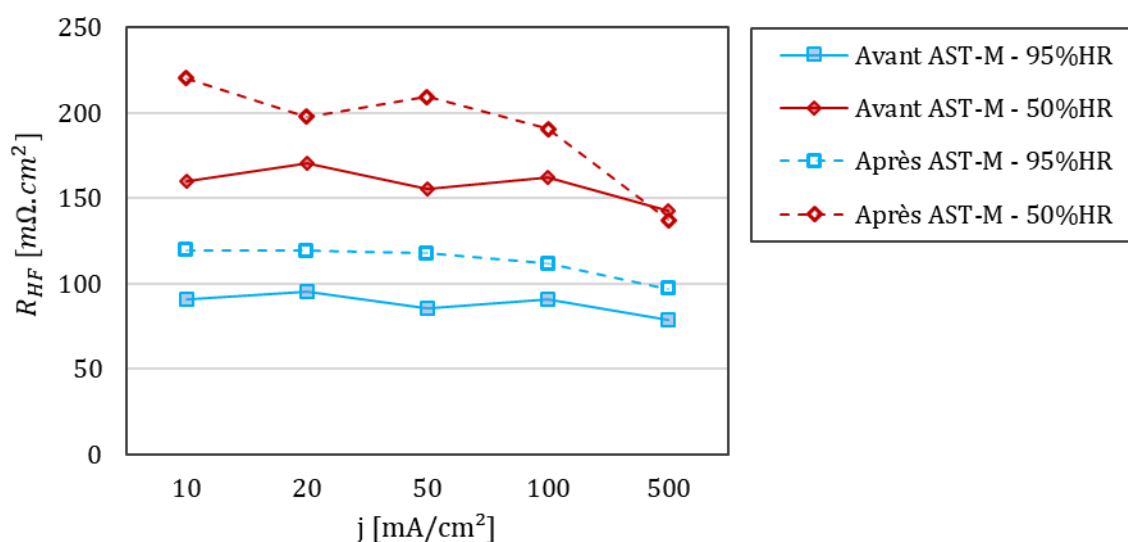


Figure 4.18 : Résistances hautes fréquences en fonction de la densité de courant mesurées sur des SIE avant et après AST-M. Cathode/anode alimentées sous Air/ H_2 à 80°C dans des conditions symétriques, 95%HR et 1,71 bar, 50%HR et 1,5 bar. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

La résistance protonique effective est elle aussi extraite des spectres d'impédance en fonctionnement. Elle est tracée en fonction de la densité de courant en **Figure 4.19**. Sur les mesures de référence, avant AST-M, la résistance protonique effective augmente aux faibles densités de courant, puis diminue à partir de 20-50 mA/cm^2 selon la condition d'humidité relative. La résistance protonique effective mesurée est liée à l'hydratation de l'électrode et au fonctionnement hétérogène. L'augmentation de la résistance protonique avec la densité de courant pour les densités de courant inférieures à 20 mA/cm^2 pourrait être expliquée par l'augmentation de l'hétérogénéité de fonctionnement de l'électrode avec l'augmentation du courant. Aux plus hautes densités de courant, la diminution de $R_{H^+}^{eff}$ est causée par l'hydratation de l'électrode due à la production d'eau. Après dégradation, la résistance protonique effective mesurée à 10 mA/cm^2 est multipliée par 2,3 à 95%HR, alors qu'elle est

multipliée seulement par 1,3 à 50%HR. Cette augmentation de résistance au transport protonique est observée en cellules de 25 cm² (sous-section 4.2.3.2). Le transport des protons à travers l'électrode est donc sensiblement affecté par l'AST-M.

D'après la résistance protonique effective mesurée à 10 et 20 mA/cm², le transport des protons à travers l'électrode est dégradé par l'AST-M. Pourtant, les résistances protoniques effectives mesurées entre 50 et 500 mA/cm² avant et après AST-M sont proches. En effet, après AST-M la résistance protonique effective diminue plus fortement avec la densité de courant. Cela traduit le fait que l'électrode s'hydrate plus facilement après dégradation. Cependant, cette hydratation peut être due à une modification du ionomère, qui capterait mieux l'eau produite, mais aussi à une modification de la capacité du catalyseur Pt/C à adsorber l'eau.

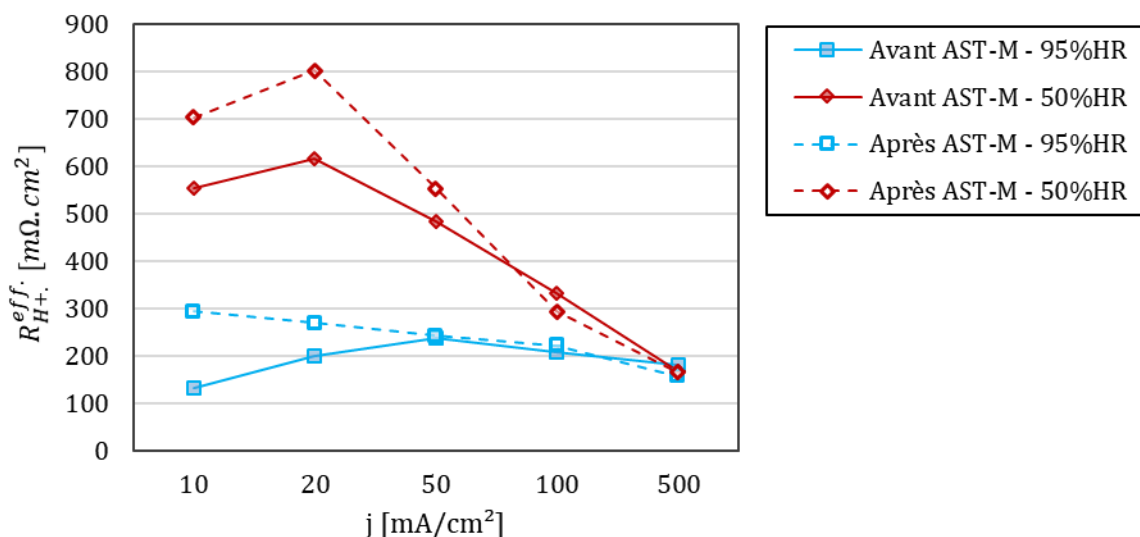


Figure 4.19 : Résistances protoniques effectives en fonction de la densité de courant mesurée sur des SIE avant et après AST-M. Cathode/anode alimentées sous Air/H₂ à 80°C dans des conditions symétriques, 95%HR et 1,71 bar, 50%HR et 1,5 bar. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

Les courbes de polarisation initiales peuvent être corrigées des résistances au transport de charges (R_{H^+} et R_{HF}) des électrodes mesurées aux densités de courant inférieures à 500 mA/cm². La **Figure 4.20** présente les courbes de polarisation corrigées avant et après AST-M. On remarque que, malgré l'élimination des résistances au transfert de charge, il subsiste des différences de performance. Ainsi, d'autres phénomènes de dégradation comme la diminution de la cinétique électrochimique et la limitation au transport des espèces réactives sont également à considérer.

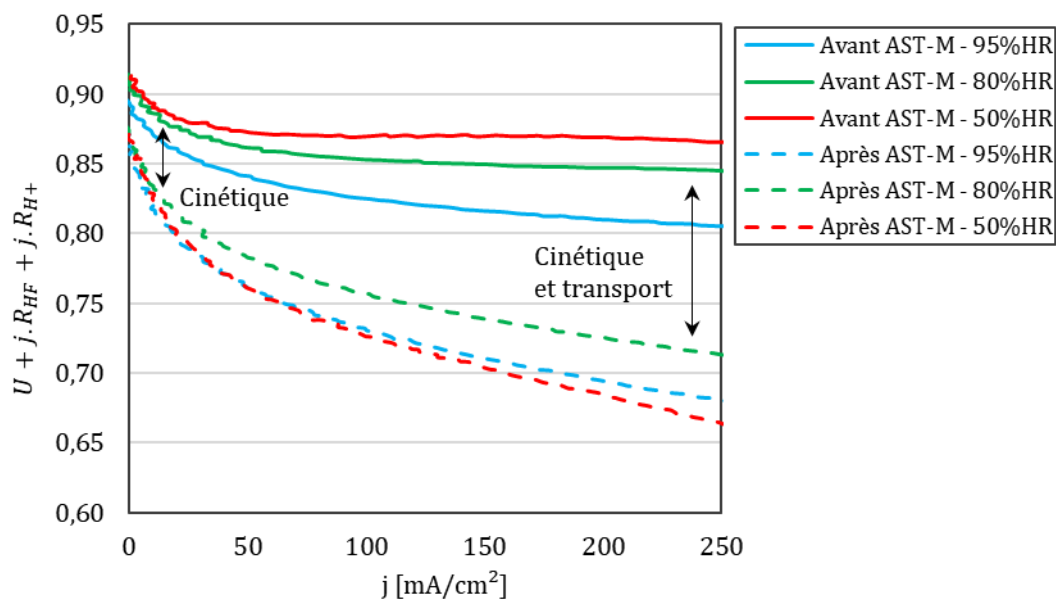


Figure 4.20 : Courbes de polarisations de l'AME avant (Référence) et après l'AST membrane (AST-M) mesurées sur le balayage retour en tension à 10 mV/s. Tensions corrigées des résistances hautes fréquences et protoniques mesurées entre 10 et 500 mA/cm². Cathode/anode alimentée sous Air/H₂ à 80°C dans des conditions symétriques de fonctionnement, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

L'activité de l'électrode dépend de la surface de platine développée dans l'électrode. L'effet du cycle de dégradation sur le platine est étudié dans la sous-section suivante.

4.4.3. Etude de la surface de platine disponible pour la réaction d'ORR

L'accessibilité des sites actifs pour la réaction d'ORR dépend de la structure du support carboné, de la distribution de l'ionomère et de la présence d'eau. Le vieillissement a un effet sur la surface de platine développée, et peut aussi affecter l'accessibilité des sites de platine restants. L'accessibilité du platine aux gaz et aux protons est donc étudiée par mesures d'Hupd et de CO stripping, avant et après vieillissement. Les résultats sont présentés sur la **Figure 4.21**. Avant dégradation, la surface de platine mesurée par Hupd et par CO stripping augmente avec l'humidité relative.

L'hydratation de la couche catalytique favorise la réaction d'oxydation du CO adsorbé. La surface active déterminée par CO stripping à 95%HR est de 75 m²/g_{pt} ce qui correspond à la surface totale développée par le platine pour ce catalyseur (50%Pt/HSA massique). Padgett *et al.*[145] mesurent une surface de platine de 74 m²/g par TEM pour le même catalyseur. La totalité de la surface de platine développée semble donc accessible au gaz et à l'eau, donc aux protons. Cependant, la surface mesurée par Hupd est inférieure de 30% ce qui signifie que

cette méthode sous-estime à nouveau la surface accessible aux protons (Chapitre 3, sous-section 3.5.1).

Après AST membrane, la surface de platine accessible aux gaz et aux protons, mesurée par CO stripping, diminue de 37% à 95%HR. La même évolution est observée par Hupd où l'on mesure une diminution de 32%. La surface développée par le platine est, soit plus faible après AST-M, soit moins accessible par les protons. D'autre part, on remarque qu'au-delà d'une certaine humidité relative, la surface mesurée par CO-stripping diminue. Avant AST-M la surface mesurée diminue à partir de 80% HR, puis après AST-M elle diminue à partir de 50% HR. Il semblerait que l'augmentation de la présence d'eau dans l'électrode limite l'accès du gaz au platine lorsque l'on augmente l'humidité relative. Cependant, pour l'AME vieilli, la diminution de surface commence pour un taux d'humidité plus faible. Il semble donc qu'une fois vieillie, l'électrode s'hydrate plus facilement avec l'augmentation de l'humidité relative. La dégradation semble donc, à la fois diminuer la quantité de sites de platine disponibles aux protons, et réduire l'accessibilité des sites restants au gaz. C'est cohérent avec l'augmentation de l'hydratation de l'électrode déduite des mesures des résistances protoniques effectives.

Ainsi, une partie de la perte de surface mesurée est due à une diminution de la surface de platine développée, et une autre est liée à la diminution de l'accessibilité des gaz aux sites actifs. Les observations MEB des AME de 25 cm² (sous-section 4.3.3) permettent de confirmer que la surface développée de platine dans l'électrode est diminuée. En effet, une partie du platine a été dissout puis réduit dans la membrane.

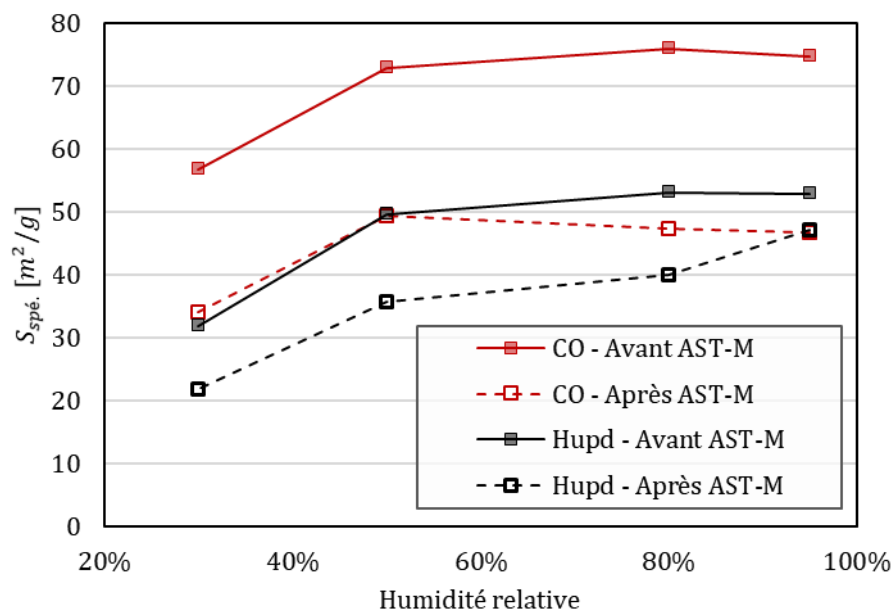


Figure 4.21 : Mesures de la surface de platine par Hupd et par CO stripping de la cathode alimentée sous air avant et après AST-M. Dans des conditions symétriques à 30°C et à pression atmosphérique pour 4 humidités relatives. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

L'étude de la capacité de double couche (CdC) permet de caractériser l'évolution de l'interface électrochimique lors du vieillissement. La capacité de double couche est représentée en fonction de l'humidité relative sur la **Figure 4.21**, avant et après AST-M. Comme vu dans le Chapitre 3 sous-section 3.6.1, la capacité de double couche augmente avec l'humidité relative. L'eau s'accumule à l'interface entre le catalyseur Pt/C et le ionomère, ce qui modifie les propriétés de la double couche, ou s'adsorbe sur la surface libre du catalyseur Pt/C, ce qui augmente la surface d'interface électrode/électrolyte. Dans le chapitre 3, il a été montré que la capacité surfacique de double couche des nanoparticules de platine est au moins 10 fois plus importante que celle du carbone. Cependant, dans ce catalyseur Pt/C le support carboné développe une surface 12 fois plus grande que le platine, respectivement 880 m^2/g contre 74 m^2/g . Comme le platine et le carbone sont en proportions massiques équivalentes (Pt/C avec 47 %_mPt), ils participent tous les deux de façon significative à la capacité de double couche mesurée.

Après l'AST-M, la capacité de double couche mesurée sans CO est diminuée de 10% à très forte humidité relative (95%HR). Cela correspond à la perte de surface de platine de 37% mesurée par CO stripping. On considère que toute la surface de platine sondée par CO stripping est aussi sondée par CdC. Puisqu'une diminution de 37% de la surface de platine entraîne une perte de seulement 10% de CdC, alors la CdC surfacique de l'interface platine/électrolyte est inférieure à celle de l'interface carbone/électrolyte.

Les capacités de double couche sont mesurées avec et sans présence de CO pour évaluer la contribution du platine. En effet, l'adsorption du monoxyde de carbone à la surface du platine réduit fortement sa capacité surfacique de double couche.

En présence de CO, on observe que les valeurs de CdC ne sont pas modifiées par la dégradation et donc la diminution de la surface de platine. La contribution du platine couvert de CO est ainsi bien négligeable devant celle du carbone. La capacité de double couche mesurée avec CO adsorbé sonde donc principalement l'interface carbone/électrolyte. Cela permet de déduire la contribution des deux interfaces dans la CdC mesurée sans CO. A 95% HR, les CdC des interfaces platine/électrolyte et carbone/électrolyte représentent respectivement 42 et 58% de la CdC totale.

Les mesures de capacité de double couche avec et sans CO permettent de distinguer la contribution de chaque interface électrochimique pour les différentes humidités relatives. Les mesures en présence de CO sondent l'interface carbone/électrolyte, et celles sans CO sondent les deux interfaces à la fois. L'interface platine/électrolyte est obtenue par différence.

A 30% d'humidité relative, les CdC avec et sans CO sont identiques, on en déduit que l'interface platine/électrolyte est quasi inexistante, et que seul le carbone est en contact avec l'électrolyte. Avec l'augmentation de l'humidité relative, l'eau s'accumule à la surface du platine et du carbone, on a alors une différence entre les deux CdC. Après AST-M, à 30%HR la CdC est plus importante qu'initialement, avec toujours uniquement une contribution de l'interface carbone/électrolyte. Le carbone de l'électrode vieillie adsorbe donc plus d'eau qu'avant vieillissement. Aux plus hautes humidités relatives, l'interface carbone/électrolyte n'est pas modifiée par l'AST-M. A partir de 80%HR, l'interface platine/électrolyte est réduite, ce qui est cohérent avec la perte de surface active observée précédemment.

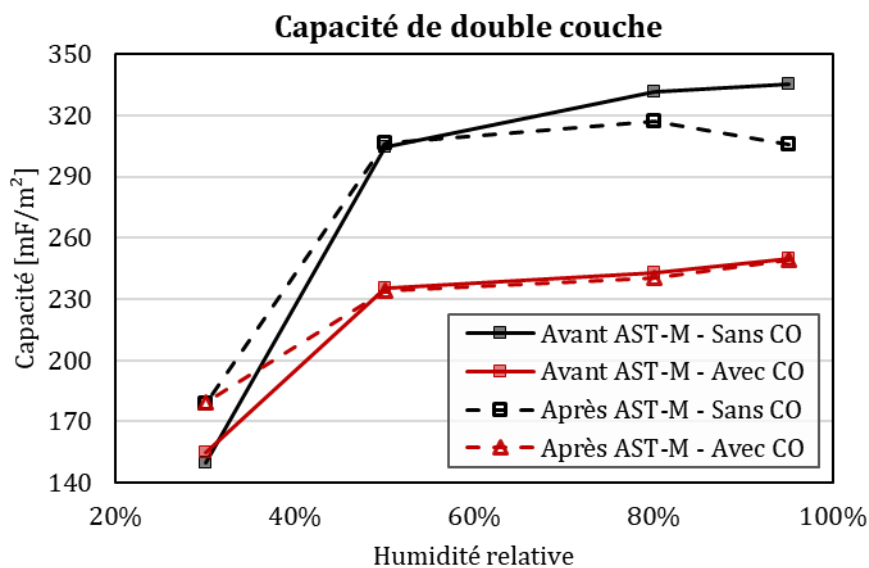


Figure 4.22 : Mesure de capacité de double couche avant et après AST-M avec ou sans adsorption de CO selon l'humidité relative. Capacité ramenée à la surface spécifique développée par l'électrode. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

A l'aide des capacités de double couche, des informations sont obtenues sur la localisation de l'eau dans l'électrode. Celle-ci varie avec l'humidité relative. A 30% HR, l'eau est située à la surface du carbone uniquement, et en plus grande quantité après vieillissement. Cela traduit une modification de la surface de carbone avec l'AST-M. Aux fortes humidités relatives, l'eau parvient à la surface du catalyseur, mais cette surface est réduite par l'AST-M.

Des mesures d'Hupd en fonctionnement sous O₂ dilué sont réalisées afin d'étudier la proportion de sites actifs réellement utilisés pour l'ORR. On connaît la surface de platine disponible pour l'adsorption des protons en l'absence d'oxygène pour chaque humidité relative. Quand la pression partielle d'oxygène devient non-nulle, une partie des sites d'adsorption des protons est occupée par l'ORR et ne participe plus à la surface mesurée par Hupd. Les **Figure 4.23-a** et **Figure 4.23-b** présentent l'évolution de la surface active disponible pour l'adsorption des protons en fonctionnement avec la pression partielle de dioxygène avant et après AST-M. Pour chaque pression partielle d'oxygène, la surface de platine disponible pour l'adsorption des protons augmente avec l'humidité relative, et cela avant et après AST-M. Cependant, la surface de platine accessible aux protons est bien plus faible après AST-M. Par différence entre les surfaces disponibles pour l'adsorption des protons avec et sans la présence d'oxygène, on obtient la surface utilisée pour l'ORR aux différentes pressions partielles d'oxygène. Les **Figure 4.23-c** et **Figure 4.23-d** mettent en évidence la proportion de sites actifs utilisés pour la réaction d'ORR en fonction de la pression partielle

d'oxygène. Le taux d'utilisation du platine pour l'ORR diminue quand l'humidité relative augmente. La quantité totale de sites accessibles aux protons augmente donc avec l'humidité relative, mais leur utilisation pour l'ORR diminue. Après AST-M, l'utilisation des sites de platine restants a légèrement augmenté pour les trois conditions d'humidité. Sur l'AME vieilli, à 50% HR, toute la surface de platine est utilisée pour faire la réaction d'ORR dès 50 mbar de pression partielle d'O₂. Après AST-M il y a donc moins de sites accessibles à l'adsorption des protons, et ils sont tous rapidement utilisés pour l'ORR.

4.4 - Effet de l'AST-M sur les propriétés électrochimiques de la couche active cathodique.

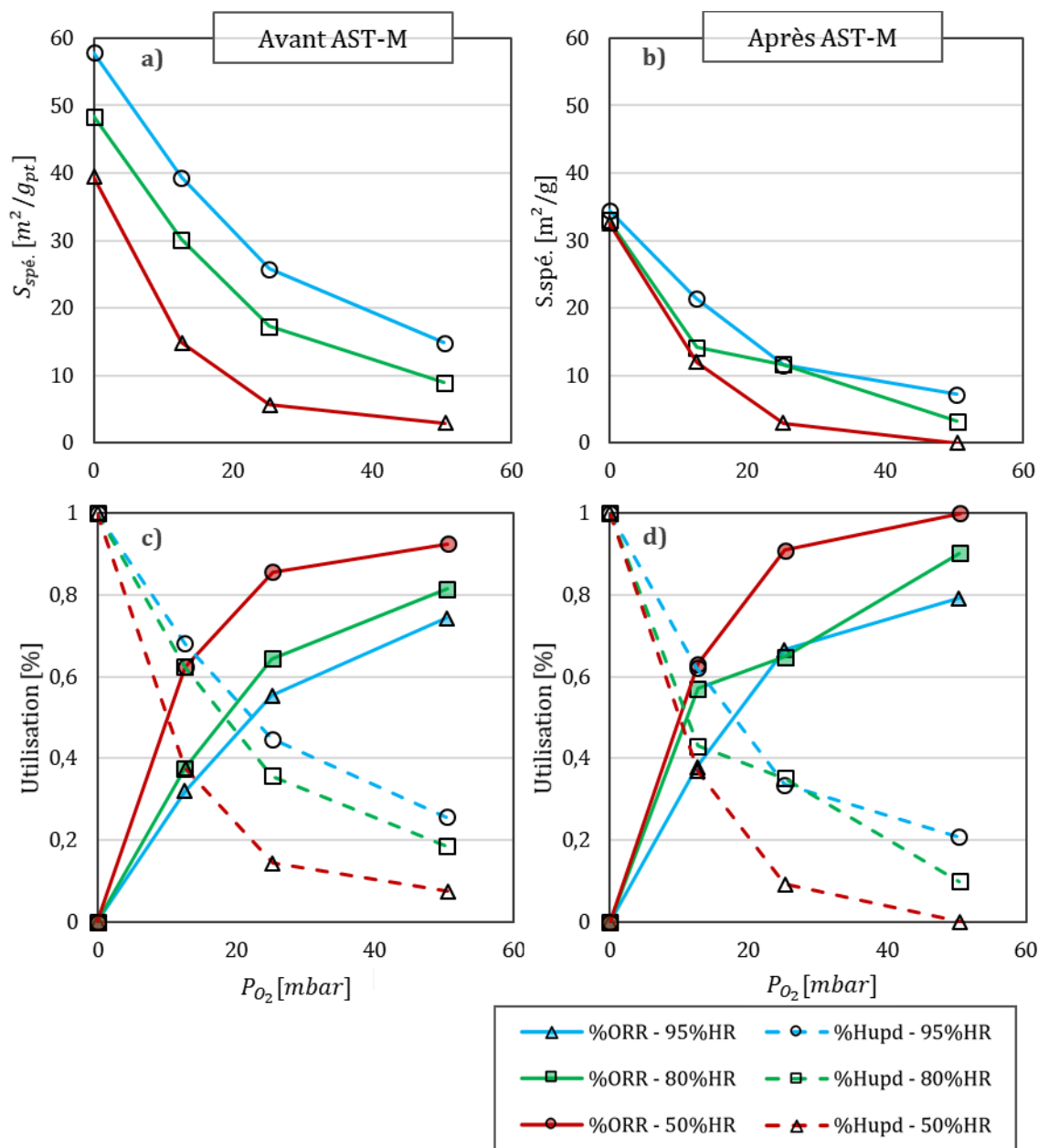


Figure 4.23 : Surface spécifique de platine mesurée **a)** avant et **b)** après AST-M par Hupd en fonction de la pression partielle de dioxygène. Proportion de sites de platine disponibles à l'adsorption des protons utilisée par l'ORR et par l'Hupd **c)** avant **d)** après dégradation. Mesures réalisées en fonctionnement. Cathode/anode alimentée sous O_2 dilué/ H_2 à $80^\circ C$ dans des conditions symétriques, 95%HR et 1,71 bar, 80%HR et 1,64 bar, 50%HR et 1,5 bar. AME du lot Nafion/HSA-D-CEA.

L'évolution avec l'AST-M de la surface de platine accessible aux gaz et aux protons a été évaluée à l'aide de trois méthodes de caractérisation différentes. La comparaison des surfaces mesurées par Hupd et CO stripping permet de conclure, qu'avec le vieillissement, il y a une diminution de la surface de platine, et que la couche s'hydrate plus facilement, ce qui cause une perte d'accessibilité des gaz quand l'humidité relative augmente. Les mesures de capacité de double couche avec et sans CO confirment la perte de surface de platine, et permettent de localiser l'adsorption de l'eau aux interfaces platine/électrolyte ou carbone/électrolyte. Ces

mesures permettent également d'étudier la prise en eau de l'électrode et sa localisation selon l'humidité relative. Enfin, les mesures de l'Hupd avec de l'oxygène dilué ont permis d'évaluer l'utilisation des sites actifs pour l'ORR. Celle-ci est augmentée avec le vieillissement. Ces informations sont complémentaires de l'étude des conductivités protoniques discutée dans la sous-partie précédente.

Les pertes de performances observées avec l'AST-M peuvent donc s'expliquer par la perte de surface de platine accessible, et par une modification de la prise en eau de la couche catalytique qui limite le transport des gaz quand la production d'eau devient importante (forte densité de courant ou forte humidité relative).

Résumé – Chapitre 4

L'effet de deux cycles de dégradation accélérés (AST pour Accelerated Stress Test) sur la structure et les propriétés des électrodes est mis en évidence à travers ce chapitre. Ces cycles de dégradation sont préconisés par le DoE pour la dégradation de la membrane (AST-M) et du support carboné (AST-C). L'intérêt de ce chapitre, et plus particulièrement de cette thèse, par rapport aux études actuelles de la littérature, réside dans l'utilisation de plusieurs techniques pour sonder l'effet des dégradations sur les propriétés des électrodes, leurs structures physiques et leurs structures chimiques. Notamment, ce chapitre s'intéresse particulièrement à la dégradation subie par le ionomère, sujet qui a été trop peu traité jusqu'à présent. Ainsi, les électrodes ont été étudiées par électrochimie, selon les techniques développées dans le chapitre 3, puis leurs structures ont été caractérisées par diffusion de neutrons aux petits angles et observées par microscopie électronique. Enfin, des mesures de spectroscopie de photoélectrons (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) nous ont permis de révéler la structure chimique de l'électrode et du ionomère.

Les chutes de performances observées après l'AST-C sont expliquées par la corrosion du support carboné et l'effondrement de la structure de l'électrode. Les particules de platine semblent isolées électriquement par le ionomère, ce qui augmente la résistance électronique de la couche, et diminue la quantité de sites sondés par mesure d'Hupd. La quantité de ionomère dans l'électrode diminue faiblement d'après les mesures XPS, et sa structure chimique n'évolue pas. La conduction protonique semble toujours assurée. Elle est même améliorée d'après les mesures de résistance protonique par SIE.

Les chutes de performances observées après l'AST-M proviennent de nombreux phénomènes. Il n'y a pas d'évolution structurelle de l'électrode critique comme pour l'AST-C. Il semble que le carbone s'oxyde avec le vieillissement de manière modéré. D'après les mesures électrochimiques, il y a une perte de surface de platine disponible aux protons après AST-M. Le platine est au moins en partie dissous. Les mesures d'impédance montrent que la résistance protonique augmente après dégradation (25%). L'AST-M semble donc dégrader le ionomère dans l'électrode en plus d'affecter le ionomère massif de la membrane. L'évolution de la structure chimique du ionomère dans l'électrode a été révélée par les analyses XPS, qui mettent en évidence une dégradation des chaînes pendantes.

Les caractérisations électrochimiques développées dans le Chapitre 3 sont appliquées sur un autre AME avant et après AST-M. Ces mesures montrent que la perte de performance est due

en partie au transport de charges. Il y a tout de même une contribution importante de la diminution de la cinétique électrochimique, de la perte de surface active et des limitations par le transport d'O₂. Seulement, il est complexe de dissocier ces contributions et les chutes de performances semblent être étroitement reliées aux phénomènes de transport des protons et du dioxygène. Ces phénomènes affectent les performances électrochimiques même aux plus faibles densités de courant. Il est d'ailleurs révélé que le transport des protons dans l'électrode en système en PEMFC est un problème majeur dès 10-20 mA/cm², peu décrit dans la littérature et, de surcroît, amplifié par le cycle de dégradation AST-M.

Conclusion générale :

Le développement de la PEMFC fait face à deux verrous : son coût et sa durabilité. Au cœur du fonctionnement de la pile, l'électrode est le composant le plus cher qui limite à la fois les performances et la durabilité. L'amélioration de ses composants est donc nécessaire pour permettre le développement à grande échelle des PEMFC. Parmi les composants de l'électrode, le conducteur protonique permet de transporter les protons mis en jeu par les réactions électrochimiques : son rôle est crucial pour le fonctionnement de l'électrode.

Pour ces raisons, ce travail de thèse étudie le ionomère et sa dégradation dans l'électrode. La structure du ionomère est sondée par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), et ses propriétés dans l'électrode par des méthodes électrochimiques. Les méthodes de caractérisation et d'analyse sont appliquées sur des électrodes pré et post dégradation électrochimique. Les études sont aussi couplées à des observations par microscopie électronique, à des mesures de sorption et à des mesures XPS.

Des électrodes de différentes compositions sont étudiées par SANS dans le Chapitre 2. Ce chapitre présente une méthode d'analyse des profils de diffusion qui permet de sonder la structure de l'électrode et du ionomère. Les mesures SANS montrent ainsi que le ionomère (Nafion 1000 $g/mol_{SO_3^-}$) se disperse sous la forme d'un film mince de 1,5 à 2,5 Å à la surface du catalyseur Pt/C, ou forme des agglomérats plus larges (>500 Å). La distribution du ionomère dépend directement du procédé de fabrication de l'électrode. Une accumulation d'eau à l'interface entre le film de ionomère et le catalyseur Pt/C apparaît avec l'hydratation. Ce film d'eau a une épaisseur qui varie selon l'humidité relative et selon le catalyseur Pt/C. Le SANS permet aussi d'étudier la taille et la structure des particules primaires de carbone. Deux électrodes préparées avec deux supports carbonés différents sont étudiées, Vulcan ou Haute Surface Spécifique (HSA). La taille moyenne des particules primaires du Vulcan est supérieure à celle du HSA, et leurs structures diffèrent. D'après une étude de variation de contraste, les particules primaires du carbone HSA ont des porosités de surface profondes d'environ 30-40 Å, qui se chargent en eau avec l'hydratation. Ces particules de carbone présentent aussi des porosités internes d'environ 80 Å, qui sont accessibles à l'eau. Cette structure poreuse explique la prise en eau plus importante de l'électrode HSA par rapport à l'électrode Vulcan. En faisant varier la quantité de ionomère dans l'électrode Vulcan, les mesures SANS montrent que l'enveloppe de ionomère se forme sur une plus grande surface de catalyseur Pt/C sans que l'épaisseur du film d'eau ou de ionomère s'épaississe.

Les électrodes étudiées par SANS sont caractérisées en électrochimie dans le Chapitre 3 afin de relier la structure du ionomère aux propriétés électrochimiques de l'électrode. Il est montré que le transport ne limite pas la réaction électrochimique en dessous de 100 mA/cm². En dessous de 50 mA/cm², le transport du dioxygène n'est pas non plus limitant, la réaction électrochimique est donc entièrement contrôlée par la cinétique électrochimique. Dans cette gamme de densités de courant, les mesures de résistance protonique, réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) aux fortes humidités relatives, montrent que l'eau et le ionomère assurent tous deux la conduction des protons. L'augmentation de la quantité de ionomère dans l'électrode permet d'assurer la conduction protonique aux plus faibles humidités relatives. Ce résultat est confirmé par des mesures de capacité de double couches qui mettent en évidence que le ionomère permet de conserver l'eau à la surface du catalyseur de Pt/C aux plus faibles humidités relatives. L'incorporation du ionomère dans l'électrode permet d'améliorer la conduction protonique. Cependant, des mesures d'oxydation de CO montrent que son incorporation diminue l'accessibilité du platine aux gaz. L'impact du ionomère sur la diffusion des gaz est vérifié par des mesures de désorption des protons en fonctionnement sous O₂ dilué.

Enfin, le Chapitre 4 présente les caractérisations SANS et électrochimiques réalisées sur des électrodes dégradées. Deux cycles de dégradation accélérée sont utilisés, l'un préconisé pour la dégradation du support carboné (AST-C) et l'autre pour la dégradation de la membrane (AST-M). Après les deux cycles de dégradation, les performances chutent de manière importante. L'AST-C a sévèrement réduit la surface de platine disponible pour l'adsorption des protons (-86%), ce qui explique la chute de performance. D'après les observations par microscopie électronique, le support carboné s'est oxydé et la structure de l'électrode s'est effondrée. D'après les SIE, la structure finale n'est plus conductrice électronique, mais permet une bonne conduction protonique car le ionomère est toujours présent dans l'électrode. Les mesures SANS ne montrent pas d'évolution majeure de la structure de l'enveloppe de ionomère après AST-C. Après AST-M, la diminution de la surface de platine est plus faible (-25%), et la résistance au transport des protons dans l'électrode augmente (ce qui semble être attribué à la dégradation du ionomère). En effet, les mesures XPS mettent en évidence une dégradation chimique des chaînes pendantes du ionomère. De plus, les mesures électrochimiques en dessous de 50 mA/cm² montrent une évolution du mécanisme réactionnel limitant et une diminution de la cinétique électrochimique après AST-M.

Dans ces travaux, de nouvelles méthodes d'analyse et de caractérisation sont développées pour étudier la structure de l'électrode à l'échelle des particules primaires (SANS), mais également pour étudier le rôle du ionomère dans le fonctionnement de l'électrode (électrochimie). Notamment, en électrochimie, les mesures de capacité de double couche avec et sans monoxyde de carbone permettent d'étudier l'hydratation et la localisation de l'eau dans l'électrode. Les mesures de désorption des protons sous O₂ dilué permettent d'étudier en fonctionnement la fraction de sites utilisée pour la réduction du dioxygène.

La méthode d'analyse des profils SANS peut être appliquée à de nombreuses structures d'électrodes et pas seulement à celle des PEMFC. Cette méthode peut-être d'ailleurs développée en proposant un modèle de diffusion de cœur-coquille qui permettrait de décrire le profil SANS sur toute la gamme d'angles. Pour cela, il faudrait prendre en compte la distribution en taille des particules initialement ajustée aux petits angles, en considérant un facteur de structure. Une fois le profil entièrement reproduit par le modèle, il serait possible d'avoir des informations quantitatives et précises sur les composants, notamment sur le taux de couverture de ionomère. A partir des neutrons, il serait aussi possible de développer l'étude par variation de contrastes. En mesurant les profils sous 6 contrastes, il serait possible de dissocier le facteur de forme et le facteur de structure de chaque composant, et de mesurer la fraction d'eau et d'air dans les électrodes en fonction de l'hydratation. Cette méthode se base sur la théorie dite de « Random phase approximation ». De plus, l'analyse des profils SANS d'électrodes en fonctionnement *Operando* pourrait donner de nouvelles informations sur l'évolution du film de ionomère à la surface du catalyseur Pt/C, et sur l'hydratation de l'électrode en fonction de la production de courant. En se servant des rayons-X et des neutrons, la diffusion aux petits angles permettrait de décrire entièrement la structure des électrodes à l'échelle des particules primaires (carbone, eau, ionomère).

Les méthodes électrochimiques utilisées dans cette thèse pourraient être appliquées à différentes structures d'électrodes, en utilisant différents matériaux ou en faisant varier la porosité des électrodes (par broyage mécanique par exemple). Les mesures électrochimiques permettraient de sonder l'accessibilité des sites au gaz, l'hydratation des électrodes et la localisation de l'eau en fonction de la structure. Les mesures de désorption des protons en fonctionnement sous O₂ diluée permettraient d'estimer le courant à partir duquel les sites disponibles pour la réaction sont tous utilisés. Il faudrait tout de même aller plus loin dans l'analyse des techniques. Lors des mesures d'oxydation du CO, il serait intéressant de faire varier la vitesse de balayage afin d'étudier la cinétique de désorption en fonction de l'humidité

relative. Ce qui n'a pas été fait dans la littérature. De plus, les courants générés lors de l'adsorption de CO pourraient donner des informations intéressantes sur les espèces initialement présentes à la surface du platine. D'après des mesures qui ne sont pas présentées ici, ces courants varient en fonction de l'humidité relative et du potentiel de l'électrode. Les mesures de capacité de double couche pourraient, elles aussi, être plus développées, notamment en comparant des mesures en électrolyte liquide et en pile à combustible, ce qui permettrait d'avoir des informations sur la couche de diffusion en surface de l'électrode qui est peu étudiée dans la littérature. Finalement, il est difficile de dissocier le transport des protons du transport du dioxygène dans les études menées dans cette thèse. Il serait judicieux de faire varier la pression partielle d'oxygène lors des mesures afin d'exacerber ou d'atténuer le transport d'O₂.

Annexes

A.1.	Matériel	ii
A.1.1.	Fabrication des électrodes	ii
A.1.2.	Composants	ii
A.2.	Sorption d'eau	iv
A.2.1.	Protocole expérimental	iv
A.2.2.	Ionomère	v
A.2.3.	Nafion/V-D et Nafion/HSA-D	vi
A.2.4.	Nafion/V-D – Comparaison I/C	viii
A.2.5.	I/Vulcan et I/Platine	ix
A.3.	Caractérisations SANS	x
A.3.1.	Pic de corrélation corrigé du facteur de forme locale	x
A.3.2.	Pic de corrélation : ratio des contrastes	xii
A.3.3.	Distribution en taille de particules	xiv
A.3.1.3.	Distribution numérique à distribution volumique	xiv
A.3.2.3.	Inflexion aux petits angles	xvi
A.4.	Mesures électrochimiques :	xviii
A.4.1.	Conditions de mesures	xviii
A.4.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	xix

A.1. Matériel

A.1.1. Fabrication des électrodes

Tableau A 1 : Résumé de la composition et des méthodes de fabrications des électrodes étudiées.

Nom de l'électrode	Nafion/V-ND	Aquivion/N-ND	Nafion/V-D	Nafion/HSA-D
Dispersion de ionomère	Nafion D2020 1000 ME	Aquivion D83-24B 835 ME	Nafion D2020 1000 ME	Nafion D2020 1000 ME
Fraction massique de polymère	20 % m/m	24 % m/m	20 % m/m	20 % m/m
Fraction massique du solvant	Eau-Propanol 45 -35 % m/m	Eau 76 % m/m	Eau-Propanol 45 -35 % m/m	Eau-Propanol 45-35 % m/m
Catalyseur	TEC10V50E	TEC10V50E	TEC10V50E	TEC10E50E
Fraction volumique de platine	5 % v/v	5 %	4.6%	4.6%
Fraction volumique de carbone	56.8 % v/v	56.8%	56.8%	53%
Fraction volumique de ionomère	38.2 % v/v	38.2%	38.2%	42%
Fraction de matière sèche	17 % v/v	17 %	2%	10%
Ratio volumique du solvant	Eau-Ethanol 3.80	Eau-Ethanol 3.80	DAA/Eau 1.39	DAA/Eau 1.39
Chargement [mg _{Pt} /cm ²]	0.15 - 0.2	0.15 - 0.2	0.22	0.17

A.1.2. Composants

Le **Tableau A 2** présente des caractéristiques des matériaux qui sont utilisés comme conducteur électronique dans les couches catalytiques, ou comme catalyseur. Les valeurs annotées _(m) ont été mesurées par adsorption d'azote (surface spécifique), ou par pycnométrie Hélium (densité). Celles notées _(l) sont issues de la littérature[145] et celles notées _(c) sont calculées à partir des surface spécifiques du carbone et du platine et de leurs fractions volumiques comme suit :

$$S.Spe_{Pt/C} = S.Spe_{pt} \cdot p_{pt,vol}^o + S.Spe_c p_{pt,vol}^o \quad (A1)$$

Tableau A 2 : Caractéristiques des matériaux conducteurs utilisés dans les électrodes.

	Densité	Surface spécifique			Diamètre moyen des particules	Fraction massique de Pt
		BET	Géométrique	TEM		
Platinum Black	21.4 _(m)	29 _(m)	12 _(c)	-	22 _(m)	-
Vulcan	2 _(m)	234 _(m)	205 _(l)	-	27 _(l)	-
HSA	2 _(m)	880 _(m)	-	-	27 _(l)	-
50% Vulcan	3.50 _(c)	151 _(c)	-	59 _(l)	-	0.472
50%HSA	3.44 _(c)	508 _(c)	-	74 _(l)	-	0.462
	<i>[g/cm³]</i>	<i>[m²/g]</i>	<i>[m²/g]</i>	<i>[m²/g]</i>	<i>[nm]</i>	

L'image MEB de l'électrode I/Platine présentée ici a été utilisée pour mesurer la taille moyenne des particules du Platinum Black. La taille des particules a été déterminée à partir de 56 mesures sur l'image délimitée par l'encadré orange.

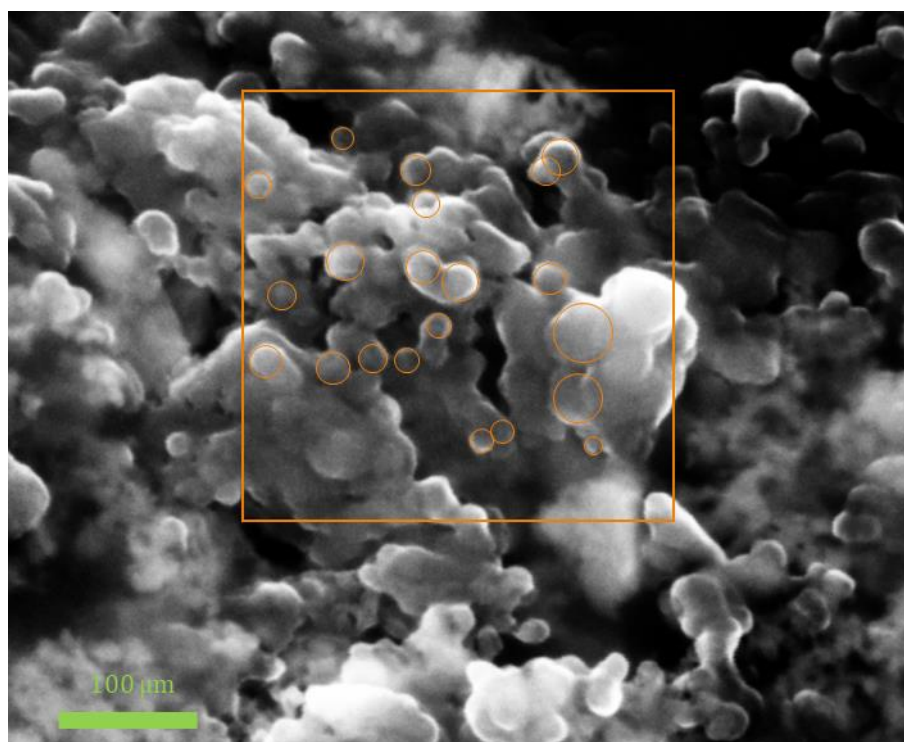


Figure A 1 : Image MEB de l'électrode I/Platine prise à une distance de travail de 7.6 mm et une tension de 9 kV en utilisant le détecteur InLens. Les cercles mettent en évidence la taille de certaines particules.

A.2. Sorption d'eau

A.2.1. Protocole expérimental

Les isothermes de sorption sont mesurées grâce à l'instrument de sorption dynamique de vapeur « DVS Resolution » fourni par Surface Measurement Systems. Les mesures de sorption d'eau sont réalisées en balayant l'échantillon par un débit d'air humidifié. Chaque échantillon introduit est balayé en gaz sec pendant 2 heures à 80°C, puis la température de son environnement est stabilisée à 25 °C pendant 1 heure. Les mesure d'isothermes de sorption d'eau sont donc réalisées à 25 °C, et la prise en eau de l'échantillon est mesurée à plusieurs paliers d'humidité relative répartis entre 0% et 99%. Afin d'évaporer les solvants résiduels, ayant une température d'ébullition élevée, les électrodes sont placées sous vide pendant au moins 12 heures à température ambiante. La DVS mesure un isotherme de sorption qui trace l'évolution de la masse d'eau sur la masse d'échantillon sec avec l'humidité relative ($\frac{m_{eau}}{m_{éch.}}$ dénommée f_{eau}^o). Par la suite, les isothermes de sorption sont présentés en ratio massique ou volumique eau/carbone (R_{eau}) ou en fraction d'eau volumique ou massique (φ_{eau}). Ils sont calculés comme suit :

$$R_{eau}^{mass.} = \frac{m_{eau}}{m_{carbone}} = f_{eau}^o \cdot \frac{1}{\varphi_{carbone}} \quad (A2)$$

$$R_{eau}^{vol.} = \frac{V_{eau}}{V_{carbone}} = f_{eau}^o \cdot \frac{\rho_{éch.}}{\rho_{eau}} \cdot \frac{1}{\varphi_{carbone}} \quad (A3)$$

$$\varphi_{eau}^{mass.} = \frac{m_{eau}}{m_{tot.}} = f_{eau}^o \cdot \frac{1}{1 + f_{eau}^o} \quad (A4)$$

$$\varphi_{eau}^{vol.} = \frac{m_{eau}}{m_{tot.}} = f_{eau}^o \cdot \frac{\rho_{éch.}}{\rho_{eau}} \cdot \frac{1}{1 + f_{eau}^o \cdot \frac{\rho_{éch.}}{\rho_{eau}}} \quad (A5)$$

La proportion massique de carbone dans les échantillons secs ($\varphi_{carbone}$) et la densité des échantillons secs ($\rho_{éch.}$) sont présentées dans le **Tableau A 2**. Les densités des carbones sont mesurées par pycnométrie Hélium. Les densités des échantillons sont calculées à partir de la densité et la fraction massique de chaque composant dans l'échantillon.

Tableau A 3 : Densité des échantillons et fraction massique du carbone dans l'échantillon. Densité des carbones mesurée par pycnométrie Hélium. Densité des échantillons calculée à partir des densités et des fractions massiques de chaque composant.

	Carbone		Catalyseur		Electrode	
	$\rho_{éch.}$	$\varphi_{carbone}$	$\rho_{éch.}$	$\varphi_{carbone}$	$\rho_{éch.}$	$\varphi_{carbone}$
Graphitisé	1.45	100%	2.02	70%	2.58	48%
Vulcan	2.00	100%	3.66	47%	3.06	39%
HSA	2.00	100%	3.46	53%	3.00	37%
	$[g/cm^3]$	$[\%]$	$[g/cm^3]$	$[\% m/m]$	$[g/cm^3]$	$[\% m/m]$

A.2.2. Ionomère

Les mesures de sorption sont réalisées sur une membrane Nafion NRE212 (1100 ME) et un dépôt de la dispersion Nafion D2020 (1000 ME) utilisée pour fabriquer les électrodes. Les fractions volumiques sont calculées comme présenté ci-dessus. Dans ce cas, la proportion massique associée au carbone ($\varphi_{carbone}$) est celle du ionomère et vaut 1.

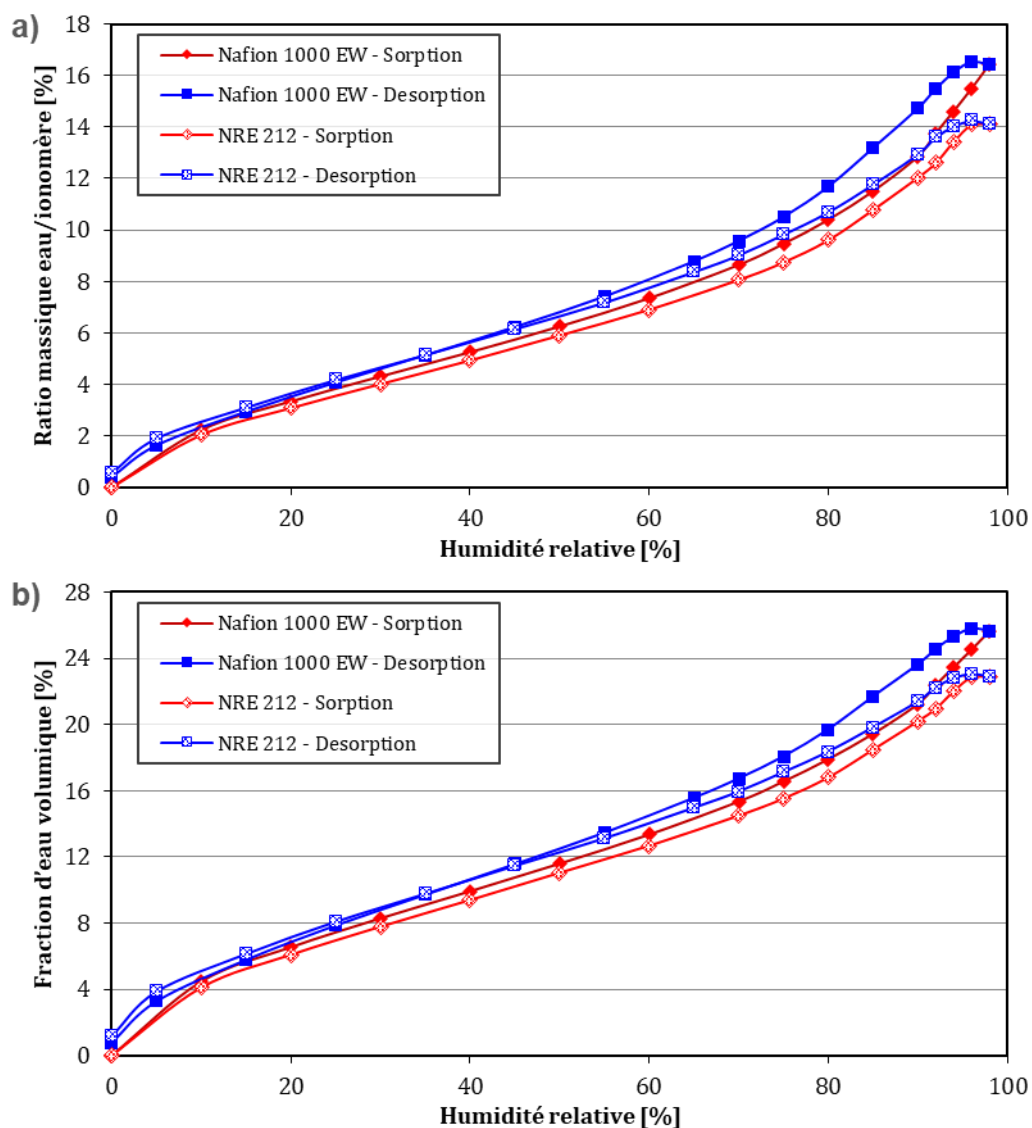


Figure A 2 : Isothermes de sorption d'une membrane NRE212 et d'un dépôt de la dispersion de Nafion D2020 exprimées selon **a)** le ratio massique eau/ionomère **b)** la fraction volumique d'eau du ionomère hydraté.

A.2.3. Nafion/V-D et Nafion/HSA-D

Les isothermes de sorption à 25°C sont mesurées pour les électrodes Nafion/V-D et Nafion/HSA-D, pour leurs catalyseurs respectifs puis pour leurs supports carbonés (Vulcan et HSA) dans le but de montrer l'évolution de la quantité d'eau prise par le carbone avec l'ajout de platine et de ionomère. Les isothermes de sorption sont exprimées en masse d'eau par masse de carbone dans la **Figure A 3** et en fraction volumique d'eau dans la **Figure A 4**.

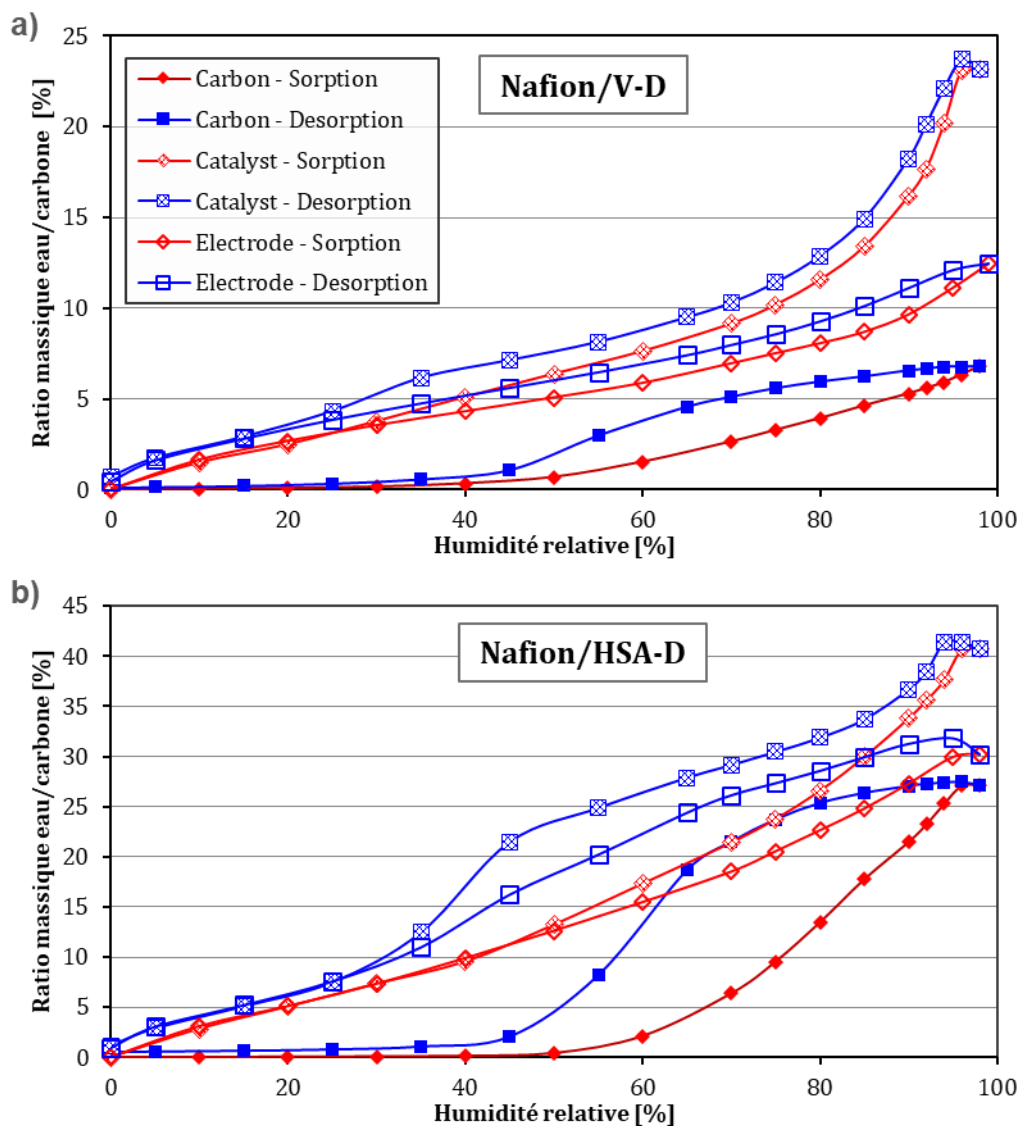


Figure A 3 : Comparaison des isothermes de sorption du support carboné, du catalyseur et de l'électrode faites soit à partir **a)** du carbone Vulcan et du catalyseur TEC10V50E soit à partir **b)** du carbone Haute surface spécifique et du catalyseur TEC10E50E. Isothermes exprimées selon le ratio massique eau/carbone.

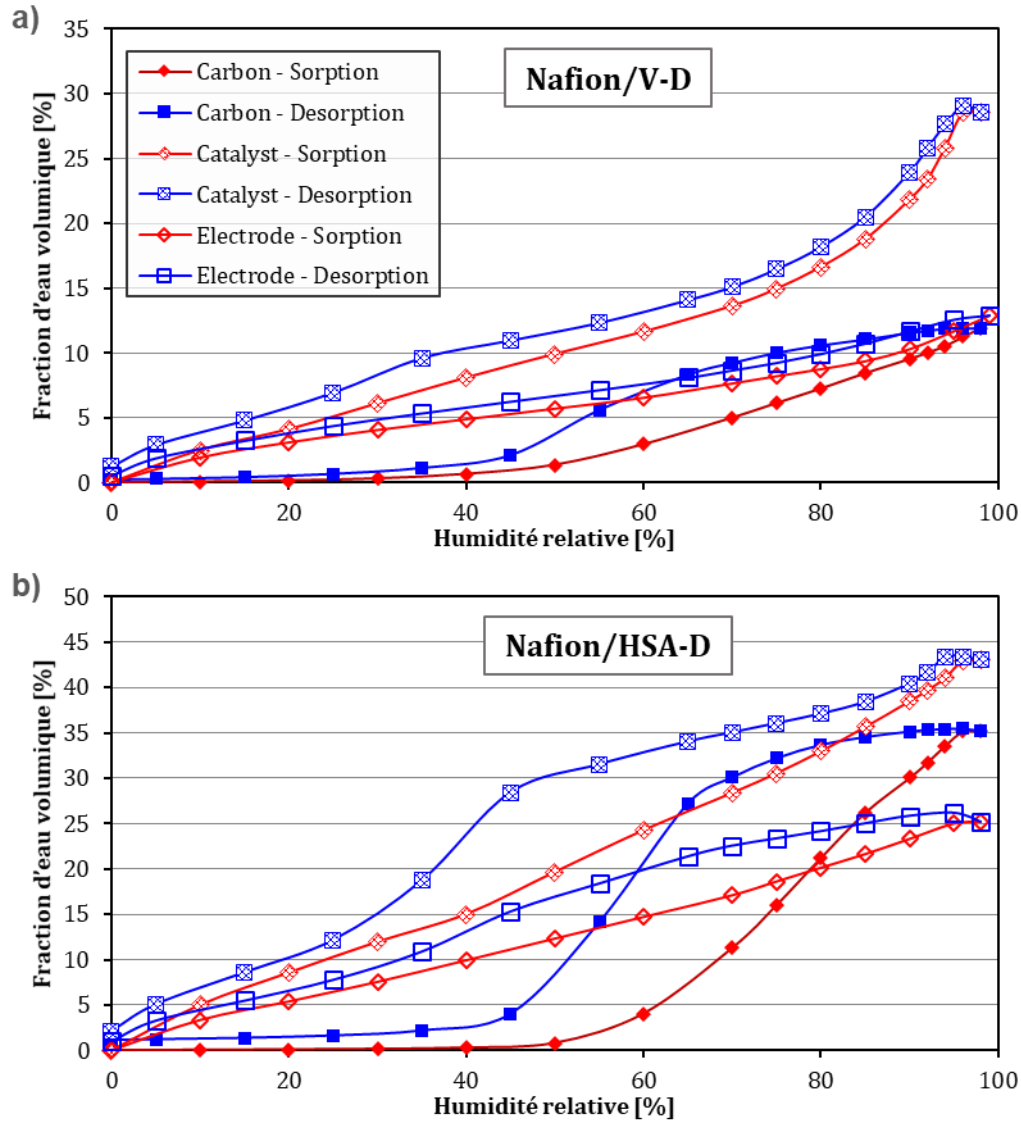


Figure A 4 : Comparaison des isothermes de sorption du support carboné, du catalyseur et de l'électrode faite soit à partir **a)** du carbone Vulcan et du catalyseur TEC10V50E, soit à partir **b)** du carbone Haute surface spécifique et du catalyseur TEC10E50E. Isothermes exprimées selon la fraction massique d'eau dans l'échantillon hydraté.

A.2.4. Nafion/V-D – Comparaison I/C

Les isothermes de sorption à 25°C des trois électrodes Nafion/V-D ($I/C=0,47$, $I/C=0,67$, $I/C=0,87$) sont exprimées en masse d'eau par masse de carbone dans la **Figure A 5-a** et en fraction volumique d'eau dans la **Figure A 5-b**.

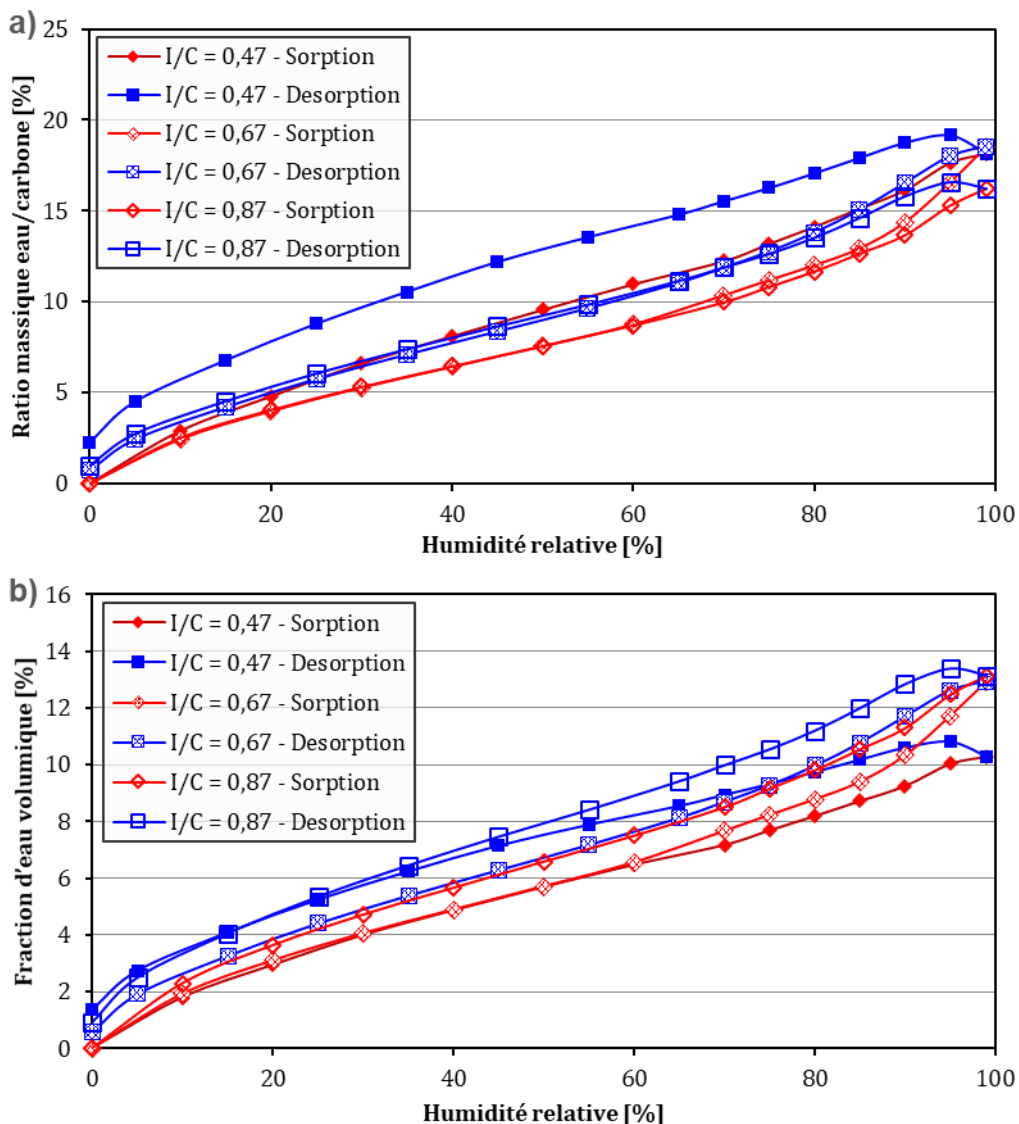


Figure A 5 : Comparaison des isothermes de sorption des électrodes Nafion/V-D ($I/C=0.47$, 0.67 et 0.87), exprimées selon **a)** le ratio massique eau/carbone **b)** la fraction volumique d'eau de l'électrode hydratée.

A.2.5. I/Vulcan et I/Platine

Les isothermes de sorption à 25°C des électrodes « modèles » I/Platine et I/Vulcan sont exprimées en masse d'eau par masse de carbone dans la **Figure A 6-a** et en fraction volumique d'eau dans la **Figure A 6-b**.

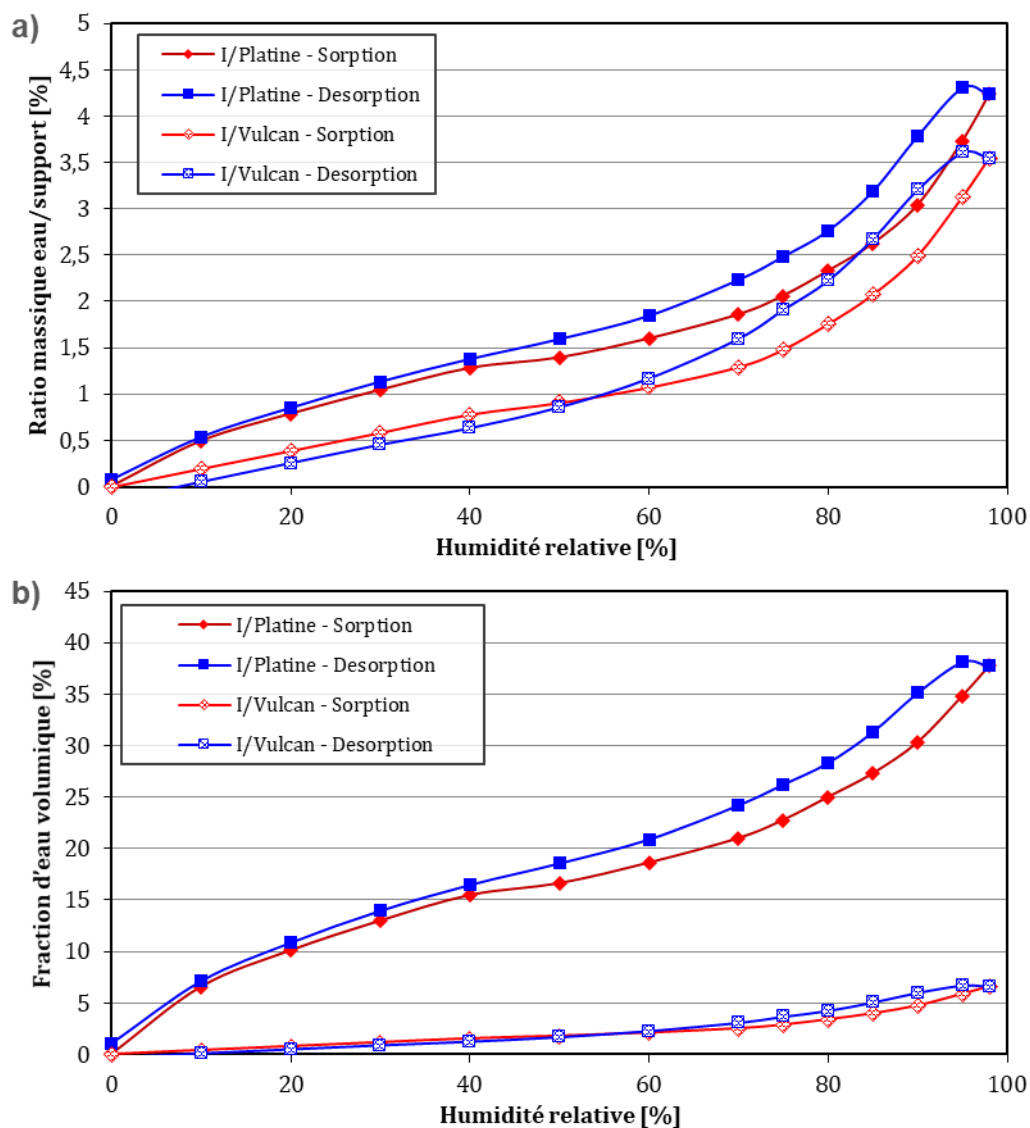


Figure A 6 : Comparaison des isothermes de sorption des électrodes I/Platine et I/Vulcan, exprimées selon **a)** le ratio massique eau/carbone **b)** la fraction volumique d'eau de l'électrode hydratée.

A.3. Caractérisations SANS.

A.3.1. Pic de corrélation corrigé du facteur de forme locale.

Les tableaux suivants présentent les paramètres extraits en ajustant les pics de corrélation des électrodes Nafion-V/D (**Tableau A 4**) et Nafion/HSA-D (

Tableau A 5) avec les modèles cœur coquille. Le paramètre échelle est le facteur d'échelle correspondant au volume de l'échantillon sondé.

Tableau A 4 : Paramètres obtenus en ajustant les profils de l'électrode Nafion/V-D avec le modèle de diffusion « couche interne d'eau ».

		70% RH	80% RH	90% RH	95% RH	
Coeur	ρ	6.7	6.7	6.7	6.7	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	rayon	135	135	135	135	$[\text{ \AA}]$
Coquille 1	ρ	-0.56	-0.56	-0.56	-0.56	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	épaisseur	9.3	12.7	15.1	13.6	$[\text{ \AA}]$
Coquille 2	ρ	4.2	4.2	4.2	4.2	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	épaisseur	19.5	21.2	21.2	21.2	$[\text{ \AA}]$
	échelle	0.54	0.526	0.64	0.38	
	Incohérent	0	0	0	0	$[cm^{-1}]$
	ρ milieu	0	0	0	0	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$

Tableau A 5 : Paramètres obtenus en ajustant les profils de l'électrode Nafion/HSA-D avec le modèle de diffusion « surface poreuse ».

		70% RH	80% RH	90% RH	95% RH	
Coeur	ρ	6.7	6.7	6.7	6.7	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	rayon	105	105	105	105	$[\text{ \AA}]$
Coquille 1	ρ	3.09	3.50	3.93	3.68	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	épaisseur	32.4	33.3	29.5	31.5	$[\text{ \AA}]$
Coquille 2	ρ	-0.56	-0.56	-0.56	-0.56	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	épaisseur	7.31	7.13	8.85	8.86	$[\text{ \AA}]$
Coquille 3	ρ	4.2	4.2	4.2	4.2	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	épaisseur	15.5	18.6	22.8	23.8	$[\text{ \AA}]$
	échelle	0.689	0.777	0.770	0.826	
	Incohérent	0	0	0	0	$[cm^{-1}]$
	ρ milieu	0	0	0	0	$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$

A.3.2. Pic de corrélation : ratio des contrastes

Dans la gamme d'angles du pic de corrélation, le ratio des intensités des profils H₂O sur D₂O est ajusté par modèle cœur-coquille des ratios de contraste. Les paramètres extraits pour les électrodes Nafion/V-D et Nafion/HSA-D sont présentés dans les **Tableau A 6** et

Tableau A 7.

Tableau A 6 : Paramètres obtenus en ajustant le ratio des profils H₂O et D₂O de l'électrode Nafion/V-D avec le ratio du modèle de diffusion « couche interne d'eau ».

		Nafion/V-D		
		Value	Error	
Carbone	ρ	6.7		$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	rayon	135		$[\text{ \AA}]$
Eau	ρ	-0.56		$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	épaisseur	13.7	0.096	$[\text{ \AA}]$
Ionomère	ρ	4.2		$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	épaisseur	25.3	0.117	$[\text{ \AA}]$
	échelle	1		
	Incohérent	0		$[cm^{-1}]$
	ρ solvant	0		$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$

Tableau A 7 : Paramètres obtenus en ajustant le ratio des profils H₂O et D₂O de l'électrode Nafion/HSA-D avec le ratio du modèle de diffusion « surface poreuse ».

		Nafion/HSA-D		
		Valeur	Erreur	
Carbone	ρ	6.7		$[10^{-6} \text{Å}^{-2}]$
	rayon	105		$[\text{Å}]$
Pores	ρ	4.01	0.402	$[10^{-6} \text{Å}^{-2}]$
	épaisseur	29.9	1.68	$[\text{Å}]$
Eau	ρ	-0.56		$[10^{-6} \text{Å}^{-2}]$
	épaisseur	6.31	0.855	$[\text{Å}]$
Ionomère	ρ	4.2		$[10^{-6} \text{Å}^{-2}]$
	épaisseur	19.3	0.306	$[\text{Å}]$
	échelle	3.27	0.193	
	Incohérent	0		$[cm^{-1}]$
	ρ milieu	0		$[10^{-6} \text{Å}^{-2}]$

A.3.3. Distribution en taille de particules

A.3.1.3. Distribution numérique à distribution volumique

La distribution en taille de particules peut être exprimée en nombre ou en volume. Dans le premier cas, la distribution de particules relie à chaque valeur de rayon de particule, une proportion numérique (Equation A2.1).

$$\phi_n^i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (A2.1)$$

Pour passer en fraction volumique, il faut alors multiplier cette proportion par le volume de chacune des particules, comme suit.

$$\phi_n^i \cdot v_i = \frac{\frac{4}{3}\pi r_i^3 n_i}{\sum_i n_i} \quad (A2.2)$$

Une fois pondérée par le volume des particules, l'aire sous la courbe de cette distribution est alors exprimée par l'Equation A2.3.

$$A_1 = \sum_i \frac{\frac{4}{3}\pi r_i^3 n_i}{\sum_i n_i} = \frac{4}{3}\pi \frac{\sum_i r_i^3 n_i}{\sum_i n_i} \quad (A2.3)$$

La fraction volumique occupant chaque taille des particules est alors le ratio de l'Equation A2.2 sur A2.3.

$$\phi_V^i = \frac{\phi_n^i \cdot v_i}{A_1} = \frac{n_i r_i^3}{\sum_{r_i} n_i r_i} \quad (A2.4)$$

La proportion volumique totale occupée par chacune des populations est directement reliée par son facteur d'échelle calculé à partir des profils SANS. La proportion volumique totale de chaque population (p_A^o et p_B^o) est exprimée dans l'Equation A2.4.

$$p_A^o = \frac{\text{échelle}_A}{\text{échelle}_A + \text{échelle}_B} = 1 - p_B^o \quad (A2.5)$$

La fraction volumique occupée par chaque taille de particules est alors la somme des deux distributions (en volume) pondérée par la proportion volumique.

$$\phi_{V_{tot}}^i = p_A^o \cdot \phi_{V_A}^i + p_B^o \cdot \phi_{V_B}^i = \frac{n_i r_i^3}{\sum_i n_i r_i^3} \quad (A2.6)$$

Pour remonter à la distribution numérique en taille de particule, il faut diviser par le volume de chacune des particules.

$$\frac{\phi_{V_{tot}}^i}{v_i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i r_i^3} \cdot \frac{1}{\frac{4}{3}\pi} \quad (A2.7)$$

L'aire de cette distribution est alors exprimée par l'Equation « »

$$A_2 = \sum_i \frac{n_i r_i^3}{\sum_i n_i r_i^3} \cdot \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_i^3} = \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i r_i^3} \cdot \frac{1}{\frac{4}{3}\pi} \quad (A2.8)$$

En divisant l'Equation A2.7 par A2.8, on obtient la distribution numérique totale des tailles de particules (Equation A2.9).

$$\phi_{n_{tot}}^i = \frac{\phi_{v_{tot}}^i}{v_i \cdot A_2} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Le volume total des particules du carbone est occupé par la population A et B de particules de carbone. Leurs proportions volumiques (p_A^o et p_B^o) sont calculées selon l'Equation A2.9 :

$$p_A^o = \frac{\text{échelle}_A}{\text{échelle}_A + \text{échelle}_B} = 1 - p_B^o \quad (A2.9)$$

La distribution en taille de particule est accessible à partir du facteur de polydispersité et du rayon moyen. Pour convertir cette distribution en fractions volumiques, la proportion en nombres de particules associée à chaque rayon est multipliée par le volume de chaque particule ($4/3\pi.r^3$). La distribution ainsi obtenue correspond à la fraction volumique occupée par les particules ayant un rayon r. Cette distribution est normalisée en divisant chaque fraction volumique par la valeur maximale de la Gaussienne. Les deux distributions sont alors multipliées par leurs proportions volumiques (p_A^o et p_B^o) calculées selon l'Equation A2.1. Ces distributions peuvent être ajoutées afin d'obtenir la distribution en volume globale des particules de carbone (Population A et B). Elles peuvent aussi être à nouveau converties en distribution numérique. Pour cela, les deux distributions volumiques sont divisées par $4/3\pi.r^3$. Ces deux distributions sont alors normalisées en divisant toutes les valeurs par la somme des maximums des deux distributions. Au final, la distribution en taille de particules globale permet de connaître la proportion de particules en nombre constituant le catalyseur de Pt/C.

A.3.2.3. Inflexion aux petits angles

L'inflexion aux petits angles est ajustée par deux modèles de facteurs de forme de particules sphériques afin de déterminer la distribution en taille des deux populations de particules de carbone. Les paramètres extraits par l'ajustement sont présentés dans le **Tableau A 8** pour l'électrode Nafion/V-D, et dans le **Tableau A 9** pour l'électrode Nafion/HSA-D.

Tableau A 8 : Paramètres obtenus en ajustant les profils de l'électrode Nafion/V-D avec un modèle de diffusion de deux populations de particules sphériques idéales.

		H₂O	Sec	D₂O	
Population A	ρ	6.7			$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	échelle	0.0298	0.0187	0.0115	
	rayon	155	127	146	$[\text{ \AA}]$
Population B	ρ	6.7			$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	échelle	0.122	0.0893	0.0994	
	rayon	293	288	299	$[\text{ \AA}]$
	Incohérent	0			$[cm^{-1}]$
	ρ milieu	0			$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$

Tableau A 9 : Paramètres obtenus en ajustant les profils de l'électrode Nafion/HSA-D avec un modèle de diffusion de deux populations de particules sphériques idéales.

		H₂O	Sec	D₂O	
Population A	ρ	6.7			$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	échelle	0.974	0.200	0.0634	
	rayon	217	231	173	$[\text{ \AA}]$
Population B	ρ	6.7			$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$
	échelle	0.0755	0.0582	0.0383	
	rayon	40.0	40.0	100	$[\text{ \AA}]$
	Incohérent	0			$[cm^{-1}]$
	ρ milieu	0			$[10^{-6} \text{ \AA}^{-2}]$

A.4. Mesures électrochimiques :

A.4.1. Conditions de mesures.

Les mesures ont été réalisées pour une température de pile régulée à 30°C ou à 80°C. Les mesures en fonctionnement, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, voltampérométrie cyclique sous O₂ dilué ont été réalisées à 80°C. Les conditions de pression et d'humidité relative sont les mêmes à la cathode et à l'anode. La pression totale est modifiée avec l'humidité relative, afin de garantir une pression partielle de dioxygène fixe à la cathode. Le **Tableau A 10** résume les conditions de pression et de température utilisées pour les mesures à 80°C.

Tableau A 10 : Conditions de pression et de température utilisées pour les mesures à 80°C.

Humidité relative	Température des bulleux	Pression Totale absolue
50	63.9	1.5
80	74.6	1.64
95	78.7	1.71
<i>[%]</i>	<i>[°C]</i>	<i>[bar]</i>

Les mesures hors-fonctionnement de désorption des protons, d'oxydation du CO et de capacité de double couche sont réalisées à 30°C et à pression atmosphérique. Les conditions de mesure sont présentées dans le **Tableau A 11**. Les conditions d'humidité, de pression et de température sont les mêmes à l'anode et à la cathode.

Tableau A 11 : Débits et conditions d'humidité relative utilisés pour les mesures à 30°C sous pression atmosphérique.

Humidité relative	Température des bulleux	Débit H₂ cathode	Débit N₂ anode
30	15.2	50	38
50	38	50	38
80	60.8	50	38
95	72.4	50	38
<i>[%]</i>	<i>[°C]</i>	<i>[NL/h]</i>	<i>[NL/h]</i>

A.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pour les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique, les électrodes cathodiques et anodiques sont respectivement balayées par 47 NL/h d'air et 50 NL/h d'hydrogène. Le courant est imposé pendant deux minutes avant la mesure pour stabiliser le fonctionnement. Les spectres d'impédances sont ensuite mesurés selon les conditions présentées en **Tableau A 12**.

Tableau A 12 : Paramètres utilisés pour les mesures de spectres d'impédances électrochimiques en fonctionnement.

Densité de courant	Stabilisation	Amplitude	Plage de fréquence	Points par décade
10	2	1	$200 \cdot 10^3 - 0.1$	6
20	2	2	$200 \cdot 10^3 - 0.1$	6
50	2	5	$200 \cdot 10^3 - 0.1$	6
100	2	10	$200 \cdot 10^3 - 0.1$	6
500	2	50	$200 \cdot 10^3 - 0.1$	6
<i>[mA/cm²]</i>	<i>[min]</i>	<i>[mA]</i>	<i>[Hz]</i>	

Références :

1. RTE France. <https://www.rte-france.com>.
2. RTE, Bilan Electrique 2020. <https://bilan-electrique-2020.rte-france.com/production-production-totale/>.
3. Néga Watt. <https://negawatt.org>.
4. The Shift Project. <https://theshiftproject.org>.
5. France Hydrogène. <https://www.france-hydrogene.org/comprendre-lhydrogene/enjeux-et-perspectives>.
6. Mass Production Cost Estimation of Direct H2 PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: *Department of Energy*.
7. Thomas, C.E. (2009) Fuel cell and battery electric vehicles compared. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (15), 6005-6020.
8. Mudd, G.M., Jowitt, S.M., et Werner, T.T. (2018) Global platinum group element resources, reserves and mining – A critical assessment. *Science of The Total Environment*, **622-623**, 614-625.
9. Naldrett, A.J. (2004) *Magmatic Sulfide Deposits*, Springer, Berlin, Heidelberg.
10. Kongkanand, A., et Mathias, M.F. (2016) The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (7), 1127-1137.
11. Freyssenet, M. Vers une théorisation des rapports sociaux. <http://freyssenet.com/?q=node/1827>.
12. Marconot, O. (2016) Croissance confinée de nanofils/nanotubes métalliques : élaboration et intégration dans les cathodes des PEMFC.
13. Guetaz, L., Lopez-Haro, M., Escribano, S., Morin, A., Gebel, G., Cullen, D.A., More, K.L., et Borup, R.L. (2015) Catalyst-Layer Ionomer Imaging of Fuel Cells. *ECS Trans.*, **69** (17), 455.
14. Park, Y.-C., Tokiwa, H., Kakinuma, K., Watanabe, M., et Uchida, M. (2016) Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, **315**, 179-191.
15. Morawietz, T., Handl, M., Oldani, C., Friedrich, K.A., et Hiesgen, R. (2018) Influence of Water and Temperature on Ionomer in Catalytic Layers and Membranes of Fuel Cells and Electrolyzers Evaluated by AFM. *Fuel Cells*, **18** (3), 239-250.
16. Kreuer, K.-D., et Portale, G. (2013) A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. *Advanced Functional Materials*, **23** (43), 5390-5397.
17. Gebel, G. (2000) Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, **41** (15), 5829-5838.
18. Rubatat, L., Rollet, A.L., Gebel, G., et Diat, O. (2002) Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. *Macromolecules*, **35** (10), 4050-4055.
19. Kusoglu, A., et Weber, A.Z. (2017) New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem. Rev.*, **117** (3), 987-1104.
20. Rubatat, L., Gebel, G., et Diat, O. (2004) Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. *Macromolecules*, **37** (20), 7772-7783.
21. Kreuer, K.D., Schuster, M., Obliers, B., Diat, O., Traub, U., Fuchs, A., Klock, U., Paddison, S.J., et Maier, J. (2008) Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **178** (2), 499-509.

22. Kusoglu, A., Dursch, T.J., et Weber, A.Z. (2016) Nanostructure/Swelling Relationships of Bulk and Thin-Film PFSA Ionomers. *Advanced Functional Materials*, **26** (27), 4961-4975.
23. Broka, K., et Ekdunge, P. (1997) Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (2), 117-123.
24. Giacinti Baschetti, M., Minelli, M., Catalano, J., et Sarti, G.C. (2013) Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (27), 11973-11982.
25. Lopez-Haro, M., Guétaz, L., Printemps, T., Morin, A., Escribano, S., Jouneau, P.-H., Bayle-Guillemaud, P., Chandezon, F., et Gebel, G. (2014) Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes. *Nat Commun*, **5** (1), 5229.
26. Koizumi, S., Ueda, S., Inada, T., Noda, Y., et Robinson, R.A. (2019) Microstructure and water distribution in catalysts for polymer electrolyte fuel cells, elucidated by contrast variation small-angle neutron scattering. *J Appl Cryst*, **52** (4), 791-799.
27. Paul, D.K., McCreery, R., et Karan, K. (2014) Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, **161** (14), F1395-F1402.
28. Kudo, K., Jinnouchi, R., et Morimoto, Y. (2016) Humidity and Temperature Dependences of Oxygen Transport Resistance of Nafion Thin Film on Platinum Electrode. *Electrochimica Acta*, **209**, 682-690.
29. Wood, D.L., Chlistunoff, J., Majewski, J., et Borup, R.L. (2009) Nafion Structural Phenomena at Platinum and Carbon Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (50), 18096-18104.
30. Ueda, S., Koizumi, S., Ohira, A., Kuroda, S., et Frielinghaus, H. (2018) Grazing-incident neutron scattering to access catalyst for polymer electrolyte fuel cell. *Physica B: Condensed Matter*, **551**, 309-314.
31. Woo, S., Lee, S., Taning, A.Z., Yang, T.-H., Park, S.-H., et Yim, S.-D. (2020) Current understanding of catalyst/ionomer interfacial structure and phenomena affecting the oxygen reduction reaction in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, S2451910320300636.
32. DeCaluwe, S.C., Baker, A.M., Bhargava, P., Fischer, J.E., et Dura, J.A. (2018) Structure-property relationships at Nafion thin-film interfaces: Thickness effects on hydration and anisotropic ion transport. *Nano Energy*, **46**, 91-100.
33. Wei, C., Rao, R.R., Peng, J., Huang, B., Stephens, I.E.L., Risch, M., Xu, Z.J., et Shao-Horn, Y. (2019) Recommended Practices and Benchmark Activity for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis in Water Splitting and Fuel Cells. *Advanced Materials*, **31** (31), 1806296.
34. Antoine, O., Bultel, Y., et Durand, R. (2001) Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **499** (1), 85-94.
35. Sui, S., Wang, X., Zhou, X., Su, Y., Riffat, S., et Liu, C. (2017) A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, **5** (5), 1808-1825.
36. Schuler, T., Chowdhury, A., Freiberg, A.T., Sneed, B., Spingler, F.B., Tucker, M.C., More, K.L., Radke, C.J., et Weber, A.Z. (2019) Fuel-Cell Catalyst-Layer Resistance via Hydrogen Limiting-Current Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (7), F3020-F3031.
37. Satake, T., Tabe, Y., et Chikahisa, T. (2018) Analysis of Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layers with Different Carbon Supports in PEFC. *ECS Trans.*, **86** (13), 171.
38. Padgett, E., Yarlalagadda, V., Holtz, M.E., Ko, M., Levin, B.D.A., Kukreja, R.S., Ziegelbauer, J.M., Andrews, R.N., Ilavsky, J., Kongkanand, A., et Muller, D.A. (2019)

- Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (4), F198.
39. Lee, M., Uchida, M., Yano, H., Tryk, D.A., Uchida, H., et Watanabe, M. (2010) New evaluation method for the effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts under operating conditions. *Electrochimica Acta*, **55** (28), 8504-8512.
 40. Salari, S., Tam, M., McCague, C., Stumper, J., et Bahrami, M. (2020) The ex-situ and in-situ gas diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layer and contribution of primary pores, secondary pores, ionomer and water to the total oxygen diffusion resistance. *Journal of Power Sources*, **449**, 227479.
 41. Neyerlin, K.C., Gu, W., Jorne, J., Clark, A., et Gasteiger, H.A. (2007) Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC: Analytical Model and Experimental Validation. *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2), B279.
 42. Barreiros Salgado, M., Schott, P., Guétaz, L., Gerard, M., David, T., et Bultel, Y. (2021) Towards the understanding of transport limitations in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer: Performing agglomerate scale direct numerical simulations on electron-microscopy-based geometries. *Journal of Power Sources*, **482**, 228893.
 43. de Bruijn, F.A., Dam, V. a. T., et Janssen, G.J.M. (2008) Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells*, **8** (1), 3-22.
 44. Ferreira, P.J., O', G.J. la, Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S., et Gasteiger, H.A. (2005) Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation. *J. Electrochem. Soc.*, **152** (11), A2256.
 45. Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y.S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J.E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K., et Iwashita, N. (2007) Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem. Rev.*, **107** (10), 3904-3951.
 46. Holby, E.F., Sheng, W., Shao-Horn, Y., et Morgan, D. (2009) Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen. *Energy Environ. Sci.*, **2** (8), 865.
 47. Kangasniemi, K.H., Condit, D.A., et Jarvi, T.D. (2004) Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, **151** (4), E125.
 48. Castanheira, L., Silva, W.O., Lima, F.H.B., Crisci, A., Dubau, L., et Maillard, F. (2015) Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere. *ACS Catal.*, **5** (4), 2184-2194.
 49. Macauley, N., Papadias, D.D., Fairweather, J., Spornjak, D., Langlois, D., Ahluwalia, R., More, K.L., Mukundan, R., et Borup, R.L. (2018) Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests. *J. Electrochem. Soc.*, **165** (6), F3148.
 50. Rodgers, M.P., Bonville, L.J., Kunz, H.R., Slattery, D.K., et Fenton, J.M. (2012) Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime. *Chem. Rev.*, **112** (11), 6075-6103.
 51. Coms, F.D. (2008) The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation. *ECS Trans.*, **16** (2), 235-255.
 52. Cipollini, N.E. (2007) Chemical Aspects of Membrane Degradation. *ECS Trans.*, **11** (1), 1071-1082.
 53. Zatoń, M., Rozière, J., et Jones, D.J. (2017) Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review. *Sustainable Energy Fuels*, **1** (3), 409-438.

54. Mittal, V.O., Kunz, H.R., et Fenton, J.M. (2007) Membrane degradation mechanisms in PEMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (7), B652-B656.
55. Healy, J., Hayden, C., Xie, T., Olson, K., Waldo, R., Brundage, M., Gasteiger, H., et Abbott, J. (2005) Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells. *Fuel Cells*, **5** (2), 302-308.
56. Huang, X., Solasi, R., Zou, Y., Feshler, M., Reifsnider, K., Condit, D., Burlatsky, S., et Madden, T. (2006) Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **44** (16), 2346-2357.
57. Wang, M., Park, J.H., Kabir, S., Neyerlin, K.C., Kariuki, N.N., Lv, H., Stamenkovic, V.R., Myers, D.J., Ulsh, M., et Mauger, S.A. (2019) Impact of Catalyst Ink Dispersing Methodology on Fuel Cell Performance Using in-Situ X-ray Scattering. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (9), 6417-6427.
58. Gilbert, J.A., Kariuki, N.N., Subbaraman, R., Kropf, A.J., Smith, M.C., Holby, E.F., Morgan, D., et Myers, D.J. (2012) In Situ Anomalous Small-Angle X-ray Scattering Studies of Platinum Nanoparticle Fuel Cell Electrocatalyst Degradation. *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (36), 14823-14833.
59. Koizumi, S., Ueda, S., Inada, T., Noda, Y., et Robinson, R.A. (2019) Microstructure and water distribution in catalysts for polymer electrolyte fuel cells, elucidated by contrast variation small-angle neutron scattering. *J Appl Crystallogr*, **52** (4), 791-799.
60. Khanefit, M., Holderer, O., Ivanova, O., Lüke, W., Kentzinger, E., Appavou, M.S., Zorn, R., et Lehnert, W. (2016) Structure and Proton Dynamics in Catalytic Layer of HT-PEFC. *Fuel Cells*, **16** (4), 406-413.
61. Chadwick, J. (1932) Possible Existence of a Neutron. *Nature*, **129** (3252), 312-312.
62. Cousin, F. (2015) Small angle neutron scattering. *EPJ Web of Conferences*, **104**, 01004.
63. Hammouda, B. *Probing nanoscale structures - The SANS toolbox*, NIST - Center for Neutron Research, Gaithersburg, USA.
64. SASView Software.
65. Porod, G. (1951) Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. *Kolloid-Zeitschrift*, **124** (2), 83-114.
66. Ryong-Joon Roe (2001) *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, New York.
67. Ryong-Joon Roe (2001) *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, New York.
68. Neutron Activation and Scattering, NIST.
69. Gebel, G., et Lambard, J. (1997) Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes. *Macromolecules*, **30** (25), 7914-7920.
70. Gebel, G. (2000) Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, **41** (15), 5829-5838.
71. Kreuer, K.D., Schuster, M., Obliers, B., Diat, O., Traub, U., Fuchs, A., Klock, U., Paddison, S.J., et Maier, J. (2008) Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **178** (2), 499-509.
72. Kreuer, K.-D., et Portale, G. (2013) A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. *Advanced Functional Materials*, **23** (43), 5390-5397.
73. Loppinet, B., Gebel, G., et Williams, C.E. (1997) Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions. *J. Phys. Chem. B*, **101** (10), 1884-1892.
74. Rubatat, L., Rollet, A.L., Gebel, G., et Diat, O. (2002) Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. *Macromolecules*, **35** (10), 4050-4055.

75. Rubatat, L., Gebel, G., et Diat, O. (2004) Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. *Macromolecules*, **37** (20), 7772-7783.
76. Yoshimune, W., et Harada, M. (2019) Effect of Pt Loading on the Adsorption of Perfluoro-sulfonic Acid Ionomer in Catalyst Ink for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Chem. Lett.*, **48** (5), 487-490.
77. Yoshimune, W., et Harada, M. (2021) Temperature-induced shear-thinning in catalyst inks. *Electrochemistry Communications*, **130**.
78. Morin, A., Chabot, F., Gebel, G., Jacqmin, L., Lyonnard, S., Micoud, F., Porcar, L., Roiron, C., Rosini, S., Toudret, P., et Vandenberghe, F. Nanostructure of ionomer in fuel cell electrodes by SANS. *Institut Laue-Langevin (ILL)*.
79. Morin, A., Chabot, F., Escribano, S., Lee, J., Micoud, F., Porcar, L., et Vandenberghe, F. Operando fuel cell structural studies. *Institut Laue-Langevin (ILL)*.
80. Wood, D.L., Chlistunoff, J., Majewski, J., et Borup, R.L. (2009) Nafion Structural Phenomena at Platinum and Carbon Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (50), 18096-18104.
81. Balu, R., Choudhury, N.R., Mata, J.P., de Campo, L., Rehm, C., Hill, A.J., et Dutta, N.K. (2019) Evolution of the Interfacial Structure of a Catalyst Ink with the Quality of the Dispersing Solvent: A Contrast Variation Small-Angle and Ultrasmall-Angle Neutron Scattering Investigation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (10), 9934-9946.
82. Padgett, E., Andrejevic, N., Liu, Z., Kongkanand, A., Gu, W., Moriyama, K., Jiang, Y., Kumaraguru, S., Moylan, T.E., Kukreja, R., et Muller, D.A. (2018) Editors' Choice—Connecting Fuel Cell Catalyst Nanostructure and Accessibility Using Quantitative Cryo-STEM Tomography. *J. Electrochem. Soc.*, **165** (3), F173-F180.
83. Chiang, W.-S., Chen, J.-H., et Liu, Y. (2019) Investigation of porous materials with large surface heterogeneity using the generalized Porod's scattering law method. *Phys. Rev. E*, **99** (4), 042801.
84. Ferraro, G., Fratini, E., Rausa, R., Fiaschi, P., et Baglioni, P. (2016) Multiscale Characterization of Some Commercial Carbon Blacks and Diesel Engine Soot. *Energy Fuels*, **30** (11), 9859-9866.
85. Padgett, E., Yarlagadda, V., Holtz, M.E., Ko, M., Levin, B.D.A., Kukreja, R.S., Ziegelbauer, J.M., Andrews, R.N., Ilavsky, J., Kongkanand, A., et Muller, D.A. (2019) Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (4), F198.
86. Park, Y.-C., Tokiwa, H., Kakinuma, K., Watanabe, M., et Uchida, M. (2016) Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, **315**, 179-191.
87. Morawietz, T., Handl, M., Oldani, C., Friedrich, K.A., et Hiesgen, R. (2018) Influence of Water and Temperature on Ionomer in Catalytic Layers and Membranes of Fuel Cells and Electrolyzers Evaluated by AFM. *Fuel Cells*, **18** (3), 239-250.
88. Loppinet, B., et Gebel, G. (1998) Rodlike Colloidal Structure of Short Pendant Chain Perfluorinated Ionomer Solutions. *Langmuir*, **14** (8), 1977-1983.
89. Ueda, S., Koizumi, S., Ohira, A., Kuroda, S., et Frielinghaus, H. (2018) Grazing-incident neutron scattering to access catalyst for polymer electrolyte fuel cell. *Physica B: Condensed Matter*, **551**, 309-314.
90. Ferraro, G., Fratini, E., Rausa, R., Fiaschi, P., et Baglioni, P. (2016) Multiscale Characterization of Some Commercial Carbon Blacks and Diesel Engine Soot. *Energy Fuels*, **30** (11), 9859-9866.
91. Koizumi, S., Ueda, S., Inada, T., Noda, Y., et Robinson, R.A. (2019) Microstructure and water distribution in catalysts for polymer electrolyte fuel cells, elucidated by contrast variation small-angle neutron scattering. *J Appl Cryst*, **52** (4), 791-799.

92. Castanheira, L., Silva, W.O., Lima, F.H.B., Crisci, A., Dubau, L., et Maillard, F. (2015) Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere. *ACS Catal.*, **5** (4), 2184-2194.
93. Kangasniemi, K.H., Condit, D.A., et Jarvi, T.D. (2004) Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, **151** (4), E125.
94. Kinoshita, K., et Bett, J.A.S. (1973) Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks. *Carbon*, **11** (4), 403-411.
95. Girault, H.H. (2001) *Electrochimie physique et analytique*.
96. WEAST, R.C. (1978) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.
97. Vilekar, S.A., et Datta, R. (2010) The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195** (8), 2241-2247.
98. Zhang, L., Ma, C., et Mukerjee, S. (2003) Oxygen permeation studies on alternative proton exchange membranes designed for elevated temperature operation. *Electrochimica Acta*, **48** (13), 1845-1859.
99. BROKA, K., et EKDUNGE, P. (1997) Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (2), 117-123.
100. Giacinti Baschetti, M., Minelli, M., Catalano, J., et Sarti, G.C. (2013) Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (27), 11973-11982.
101. Neyerlin, K.C., Gu, W., Jorne, J., Clark, A., et Gasteiger, H.A. (2007) Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC: Analytical Model and Experimental Validation. *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2), B279.
102. Fletcher, S. (2009) Tafel slopes from first principles. *J Solid State Electrochem*, **13** (4), 537-549.
103. Springer, T.E., Wilson, M.S., et Gottesfeld, S. (1993) Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (12), 3513-3526.
104. Heinzmann, M., Weber, A., et Ivers-Tiffée, E. (2019) Impedance modelling of porous electrode structures in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **444**, 227279.
105. Schuler, T., Chowdhury, A., Freiberg, A.T., Sneed, B., Spingler, F.B., Tucker, M.C., More, K.L., Radke, C.J., et Weber, A.Z. (2019) Fuel-Cell Catalyst-Layer Resistance via Hydrogen Limiting-Current Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (7), F3020-F3031.
106. Gaumont, T. (2017) Protonic resistance of a PEMFC electrode : effect of humidity and degradation.
107. Marković, N.M., Grgur, B.N., et Ross, P.N. (1997) Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B*, **101** (27), 5405-5413.
108. Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., et Wagner, F.T. (2005) Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, **56** (1-2), 9-35.
109. Kalhara Gunasooriya, G.T.K., et Saeys, M. (2018) CO Adsorption Site Preference on Platinum: Charge Is the Essence. *ACS Catal.*, **8** (5), 3770-3774.
110. Maillard, F., Savinova, E.R., et Stimming, U. (2007) CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **599** (2), 221-232.

111. Maillard, F., Eikerling, M., Cherstiouk, O.V., Schreier, S., Savinova, E., et Stimming, U. (2004) Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.*, **125** (0), 357-377.
112. Conway, B.E. (1999) Theoretical Treatment and Modeling of the Double Layer at Electrode Interfaces, in *Electrochemical Supercapacitors*, Springer US, Boston, MA, p. 125-168.
113. Karan, K. (2019) Interesting Facets of Surface, Interfacial, and Bulk Characteristics of Perfluorinated Ionomer Films. *Langmuir*, **35** (42), 13489-13520.
114. Woo, S., Lee, S., Taning, A.Z., Yang, T.-H., Park, S.-H., et Yim, S.-D. (2020) Current understanding of catalyst/ionomer interfacial structure and phenomena affecting the oxygen reduction reaction in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, S2451910320300636.
115. Wood, D.L., Chlistunoff, J., Majewski, J., et Borup, R.L. (2009) Nafion Structural Phenomena at Platinum and Carbon Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (50), 18096-18104.
116. Salari, S., Tam, M., McCague, C., Stumper, J., et Bahrami, M. (2020) The ex-situ and in-situ gas diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layer and contribution of primary pores, secondary pores, ionomer and water to the total oxygen diffusion resistance. *Journal of Power Sources*, **449**, 227479.
117. Satake, T., Tabe, Y., et Chikahisa, T. (2018) Analysis of Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layers with Different Carbon Supports in PEFC. *ECS Trans.*, **86** (13), 171.
118. Nonoyama, N., Okazaki, S., Weber, A.Z., Ikogi, Y., et Yoshida, T. (2011) Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **158** (4), B416.
119. Iden, H., Ohma, A., et Shinohara, K. (2009) Analysis of Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers. *J. Electrochem. Soc.*, **156** (9), B1078-B1084.
120. Iden, H., Sato, K., Ohma, A., et Shinohara, K. (2011) Relationship among Microstructure, Ionomer Property and Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers. *J. Electrochem. Soc.*, **158** (8), B987-B994.
121. Young, A.P., Stumper, J., Knights, S., et Gyenge, E. (2010) Ionomer degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **157** (3), B425-B436.
122. Nonoyama, N., Okazaki, S., Weber, A.Z., Ikogi, Y., et Yoshida, T. (2011) Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **158** (4), B416.
123. Salari, S., Stumper, J., et Bahrami, M. (2018) Direct measurement and modeling relative gas diffusivity of PEMFC catalyst layers: The effect of ionomer to carbon ratio, operating temperature, porosity, and pore size distribution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43** (34), 16704-16718.
124. Sun, X., Yu, H., Zhou, L., Gao, X., Zeng, Y., Yao, D., He, L., et Shao, Z. (2020) Influence of platinum dispersity on oxygen transport resistance and performance in PEMFC. *Electrochimica Acta*, **332**, 135474.
125. Iden, H., et Ohma, A. (2013) An in situ technique for analyzing ionomer coverage in catalyst layers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **693**, 34-41.
126. Ott, S., Bauer, A., Du, F., Dao, T.A., Klingenhof, M., Orfanidi, A., et Strasser, P. Impact of Carbon Support Meso-Porosity on Mass Transport and Performance of PEMFC Cathode Catalyst Layers. *ChemCatChem*, **n/a** (n/a).
127. Gaumont, T. (2017) Résistance protonique d'électrodes de piles a combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations.

128. Sepa, D.B., Vojnovic, M.V., Vracar, Lj.M., et Damjanovic, A. (1987) Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes. *Electrochimica Acta*, **32** (1), 129-134.
129. Antoine, O., Bultel, Y., et Durand, R. (2001) Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **499** (1), 85-94.
130. Yoshimune, W., et Harada, M. (2019) Effect of Pt Loading on the Adsorption of Perfluoro-sulfonic Acid Ionomer in Catalyst Ink for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Chem. Lett.*, **48** (5), 487-490.
131. Van Cleve, T., Khandavalli, S., Chowdhury, A., Medina, S., Pylypenko, S., Wang, M., More, K.L., Kariuki, N., Myers, D.J., Weber, A.Z., Mauger, S.A., Ulsh, M., et Neyerlin, K.C. (2019) Dictating Pt-Based Electrocatalyst Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells, from Formulation to Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (50), 46953-46964.
132. Padgett, E., Yarlagadda, V., Holtz, M.E., Ko, M., Levin, B.D.A., Kukreja, R.S., Ziegelbauer, J.M., Andrews, R.N., Ilavsky, J., Kongkanand, A., et Muller, D.A. (2019) Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (4), F198.
133. Ott, S., Bauer, A., Du, F., Dao, T.A., Klingenhof, M., Orfanidi, A., et Strasser, P. (2021) Impact of Carbon Support Meso-Porosity on Mass Transport and Performance of PEMFC Cathode Catalyst Layers. *ChemCatChem*, **n/a** (n/a).
134. Figueiredo, M.C., Hiltrop, D., Sundararaman, R., Schwarz, K.A., et Koper, M.T.M. (2018) Absence of diffuse double layer effect on the vibrational properties and oxidation of chemisorbed carbon monoxide on a Pt(111) electrode. *Electrochimica Acta*, **281**, 127-132.
135. Morawietz, T., Handl, M., Oldani, C., Gazdzicki, P., Hunger, J., Wilhelm, F., Blake, J., Friedrich, K.A., et Hiesgen, R. (2018) High-Resolution Analysis of Ionomer Loss in Catalytic Layers after Operation. *J. Electrochem. Soc.*, **165** (6), F3139-F3147.
136. Zhang, F.-Y., Advani, S.G., Prasad, A.K., Boggs, M.E., Sullivan, S.P., et Beebe, T.P. (2009) Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **54** (16), 4025-4030.
137. El Kaddouri, A., Flandin, L., et Bas, C. (2018) Chemical degradation of PFSA ionomer binder in PEMFC's catalyst layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43** (32), 15386-15397.
138. Gaumont, T. (2017) Protonic resistance of a PEMFC electrode : effect of humidity and degradation.
139. Young, A.P., Stumper, J., Knights, S., et Gyenge, E. (2010) Ionomer degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **157** (3), B425-B436.
140. Gaumont, T., Maranzana, G., Lottin, O., Dillet, J., Didierjean, S., Pauchet, J., et Guétaz, L. (2017) Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42** (3), 1800-1812.
141. Sharma, R., et Andersen, S.M. (2018) Quantification on Degradation Mechanisms of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers during an Accelerated Stress Test. *ACS Catal.*, **8** (4), 3424-3434.
142. Department of Energy DoE Accelerated Stress Test.
143. Guilminot, E., Corcella, A., Charlot, F., Maillard, F., et Chatenet, M. (2007) Detection of Pt²⁺ Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, **10**.

144. Tanuma, S., Powell, C.J., et Penn, D.R. (1994) Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, **21** (3), 165-176.
145. Padgett, E., Andrejevic, N., Liu, Z., Kongkanand, A., Gu, W., Moriyama, K., Jiang, Y., Kumaraguru, S., Moylan, T.E., Kukreja, R., et Muller, D.A. (2018) Editors' Choice—Connecting Fuel Cell Catalyst Nanostructure and Accessibility Using Quantitative Cryo-STEM Tomography. *J. Electrochem. Soc.*, **165** (3), F173-F180.
146. Wang, J., Yin, G., Shao, Y., Zhang, S., Wang, Z., et Gao, Y. (2007) Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, **171** (2), 331-339.
147. Sepa, D.B., Vojnovic, M.V., Vracar, Lj.M., et Damjanovic, A. (1987) Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes. *Electrochimica Acta*, **32** (1), 129-134.

Résumé :

Ce travail de thèse utilise la diffusion de neutrons aux petits angles, et les caractérisations électrochimiques, pour étudier la structure et les propriétés du ionomère dans les électrodes de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). L'objectif final de cette thèse est de faire le lien entre la dégradation du ionomère et la diminution des performances électrochimiques. La diffusion de neutrons aux petits angles, ou SANS pour Small Angle Neutron Scattering, permet d'étudier la structure de l'électrode pour des tailles caractéristiques allant du nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres. La méthode d'analyse développée dans cette thèse permet d'accéder à la distribution du ionomère, aux tailles des particules primaires de carbone et à leur porosité, ainsi qu'à l'adsorption et à la localisation de l'eau dans l'électrode. L'analyse des profils met en évidence que le ionomère se disperse en film fin de 1,5 à 2,5 nm d'épaisseur à la surface du catalyseur Pt/C, ou forme des agrégats (>50 nm) en fonction du procédé de fabrication des électrodes. Des caractérisations électrochimiques sont développées pour étudier le rôle du ionomère dans le fonctionnement de l'électrode. Des mesures de performance, de spectroscopie d'impédances électrochimiques, de capacité de double couche, d'oxydation de CO et de désorption de protons sont mises en œuvre. Ces mesures soulignent l'importance de l'eau adsorbée à la surface du catalyseur Pt/C pour le transport des protons, et montrent que le ionomère permet de conserver de l'eau à proximité des sites actifs aux faibles humidités relatives, mais qu'il limite l'accessibilité du platine au gaz, voire l'empêche complètement. Les mesures SANS et électrochimiques sont appliquées à des électrodes neuves ou vieilles pour étudier l'impact du vieillissement sur les propriétés et la structure du ionomère. La dégradation de la conduction protonique dans l'électrode contribue à la chute des performances et semble reliée à la dégradation de la structure chimique du ionomère.

This work uses small angle neutron scattering and electrochemical characterizations to study the structure and properties of ionomer in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) electrodes. The final objective of this thesis is to establish the link between ionomer degradation and the decrease of electrochemical performances. Small Angle Neutron Scattering (SANS) allows to study the electrode structure for characteristic sizes ranging from the nanometre to several hundreds of nanometres. The analysis method developed in this thesis gives access to the distribution of the ionomer, the size of the primary carbon particles and their porous structure as well as the adsorption and localization of water in the electrode. The

analysis of SANS profiles shows that the ionomer disperses as a thin film of 1.5 to 2.5 nm thickness on the surface of the Pt/C catalyst, or forms aggregates (>50 nm) depending on the electrode fabrication process. Electrochemical characterizations are developed to study the role of the ionomer in the electrode operation. Measurements of performance, electrochemical impedance spectroscopy, double layer capacitance, CO oxidation and proton desorption are carried out. These measurements underline the importance of adsorbed water on the surface of the Pt/C catalyst for proton transport and show that the ionomer allows to keep water in the vicinity of active sites at low relative humidity. However, ionomer limits the accessibility of platinum to the gas, or even prevents it completely. SANS and electrochemical measurements are applied to new and aged electrodes to study the impact of aging on the properties and structure of the ionomer. The degradation of protonic conductivity in the electrode contributes to the drop in performance and seems to be related to the degradation of the chemical structure of the ionomer.