



HAL
open science

Mise en place et utilisation de méthodes électroanalytiques pour quantifier le transport des espèces chargées dans des cathodes sans platine pour PEMFC

Nicolas Blanchard

► **To cite this version:**

Nicolas Blanchard. Mise en place et utilisation de méthodes électroanalytiques pour quantifier le transport des espèces chargées dans des cathodes sans platine pour PEMFC. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF020 . tel-04496034

HAL Id: tel-04496034

<https://theses.hal.science/tel-04496034>

Submitted on 8 Mar 2024

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.

Mise en place et utilisation de méthodes électroanalytiques pour quantifier le transport des espèces chargées dans des cathodes sans platine pour PEMFC

Implementation and use of electroanalytical methods to quantify the transport of charged species in platinum-free cathodes for PEMFC

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette, France)** sous la direction de **Renaud CORNUT**, directeur de recherche et la co-direction de **Bruno JOUSSELME**, directeur de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 7 mars 2023, par

Nicolas BLANCHARD

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Fabien MIOMANDRE Professeur des universités, Université Paris-Saclay, LPQM	Président
Yann BULTEL Professeur des universités, Université Grenoble, LEPMI	Rapporteur & Examineur
Jalal GHILANE Directeur de recherche, Université Paris-cité, ITODYS	Rapporteur & Examineur
Jennifer PERON Maîtresse de conférences, Université Paris-cité, ITODYS	Examinatrice

Titre : Mise en place et utilisation de méthodes électroanalytiques pour quantifier le transport des espèces chargées dans des cathodes sans platine pour PEMFC

Mots clés : Microscopie électrochimique, Spectroscopie d'impédance électrochimique, Piles à combustible à membrane échangeuse de protons, conductivité, méthodes électroanalytiques, catalyseurs sans platine

Résumé : La pile à combustible à membrane échangeuse de proton est une alternative intéressante à l'utilisation des énergies fossiles au quotidien étant donné qu'elle permet de produire de l'électricité à partir d'hydrogène et d'oxygène en ne rejetant que de l'eau. Son utilisation actuelle est cependant limitée, en raison notamment du coût économique et environnemental important de l'un de ses éléments clé : le platine. Ce métal, présent dans les couches catalytiques, sert de catalyseur aux réactions électrochimiques fondamentales permettant le fonctionnement de la pile à combustible.

A l'heure actuelle, les catalyseurs de remplacement les plus prometteurs ne permettent pas d'obtenir les mêmes performances à quantités massiques égales, c'est pourquoi, une plus grande quantité est ajoutée dans les couches catalytiques. Cependant, l'augmentation de masse de la couche entraîne une augmentation de son épaisseur, ce qui induit des pertes de tension d'origine ohmique.

L'objectif premier de la thèse a été de mettre en place des méthodes de quantification du transport des espèces chargées dans les couches catalytiques sans platine. Le transport électronique a été étudié principalement à l'aide de deux méthodes : la méthode à 4 pointes fonctionnant en voie sèche et une méthode par microscopie électrochimique, fonctionnant en voie humide et encore jamais appliquée aux électrodes poreuses pour la mesure de conductivité électrique. Le transport des protons a, quant à lui, été étudié en dispositif de pile sous azote ou sous oxygène à la cathode à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Après la mise en place des méthodes d'études, les conditions de mise en forme de la couche catalytique ont été modifiées afin de discuter des liens existants entre sa structure, le transport des espèces chargées et les performances finales obtenues en pile.

Title : Implementation and use of electroanalytical methods to quantify the transport of charged species in platinum-free cathodes for PEMFC

Keywords : Scanning Electron Microscopy, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Electrochemistry, conductivity, Electroanalytical methods, Platinum-free catalysts

Abstract : The proton exchange membrane fuel cell is an interesting alternative to the daily use of fossil fuels given that it makes it possible to produce electricity from hydrogen and oxygen by only releasing water. However, its current use is limited, due in particular to the significant economic and environmental cost of one of its key elements : platinum. This metal, present in the catalytic layers, serves as a catalyst for the fundamental electrochemical reactions allowing the operation of the fuel cell.

At the present time, the most promising replacement catalysts do not lead to the same performances with equal mass quantities, which is why a greater quantity is added in the catalytic layers. However, the increase in mass of the layer leads to an increase in its thickness, which induces voltage losses of ohmic origins.

The primary objective of the thesis was to set up methods for quantifying the transport of charged species in platinum-free catalytic layers. Electron transport has been studied mainly using two methods: the dry-activated 4-point method and a wet-activated electrochemical microscopy method never applied before to porous electrodes. The transport of protons has been studied in a battery device under nitrogen or under oxygen at the cathode using electrochemical impedance spectroscopy.

After setting up the study methods, the conditions for shaping the catalytic layer were modified in order to discuss the links between its structure, the transport of charged species and the final performance obtained in the fuel cell.

Remerciement

Je tiens tout d'abord à témoigner toute ma gratitude aux membres du jury, Monsieur Fabien Miomandre, Monsieur Yann Bultel, Monsieur Jalal Ghilane et Madame Jennifer Peron pour avoir accepté d'examiner avec la meilleure attention ce travail de thèse et pour toutes les questions posées durant la soutenance. Ce fut une discussion passionnante.

Je remercie ensuite mon directeur de thèse, Renaud Cornut, qui a cru en moi et m'a permis de travailler sur un sujet captivant. Ces quelques années passées auprès de lui m'ont permis de grandir autant scientifiquement que personnellement. J'ai toujours pu compter sur lui et pour cela, il a toute ma reconnaissance. Je remercie également Bruno Jusselme et Frédéric Oswald qui ont été d'une aide précieuse tout au long de ma thèse et qui ont pris le temps de me distiller une partie de leurs nombreuses connaissances.

Je remercie ensuite tous les membres permanents du LICSEN pour les nombreux moments de joies, les repas, les fous rires, ainsi que pour leur soutien sans faille. Un grand merci notamment à Vincent qui est un chef de laboratoire exemplaire et prend toujours de son temps pour aider tout un chacun. Un grand merci également à Céline, Maud, Pascal, Guy, Jocelyne, Jean-Christophe, Fanny et Nabilla pour les moments passés ensemble.

Viennent ensuite les doctorants, je pense particulièrement à Thomas, Sarah et Alice qui m'ont accueilli à bras ouverts au début de ce long chemin. Je me souviendrais toujours de nos conversations animées allant de One Piece à la musique classique. Je remercie aussi Alexandre et Emma qui ont apporté leur bonne humeur très contagieuse à un moment de ma thèse qui en était cruellement dépourvu. Je remercie également Mathieu, un stagiaire courageux et travailleur qui est venu travailler avec moi sur le projet, j'espère que cette expérience a été aussi enrichissante pour lui que pour moi.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, mes amis et surtout ma femme, Eva, qui a su me soutenir (et me supporter) ces dernières années. Sans elle, rien ne me serait possible, avec elle, rien ne m'est impossible.

Ces trois dernières années ne furent pas une sinécure, mais sans ces difficultés, la satisfaction d'être allé jusqu'au bout aurait sûrement été moins grande.

Remerciement

Notations

AME	Assemblage membrane électrode
C_{dl}	Capacité de double couche
CPE	Élément à phase constante
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
GDL	Couche de diffusion gazeuse
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
HRR	Réaction de réduction de l'hydrogène
I_{∞}	Courant infini
LICSEN	Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences
ORR	Réaction de réduction de l'oxygène
MEB	Microscope électronique à balayage
NiT	Courant normalisé
PaC	Pile à combustible
PEMFC	Piles à combustible à membrane échangeuse de protons
R_{BF}	Résistance basse fréquence
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
R_e	Résistance électronique de la couche catalytique
R_{HF}	Résistance haute fréquence
R_{MD}	Résistance de la membrane additionnée a la résistance liée au dispositif
R_p	Résistance protonique de la couche catalytique
R_t	Résistance totale
R_{tip}	Rayon de la partie conductrice d'une microélectrode
SECM	Microscopie électronique à balayage
TLM	Modèle en ligne de transmission
UME	Ultramicroélectrode
ρ_p	Résistivité protonique de la couche catalytique
ρ_e	Résistivité électronique de la couche catalytique

Notations

Sommaire

REMERCIEMENT	2
NOTATIONS	4
SOMMAIRE	6
INTRODUCTION GENERALE	10
CHAPITRE I ETAT DE L'ART SUR LES PEMFC	14
I.1 Généralités	15
I.1.1 La technologie PaC	15
I.1.2 Types de PaC.....	16
I.1.3 Fonctionnement d'une PEMFC.....	17
I.1.4 Tension et surtensions	18
I.2 Problématique	20
I.2.1 Remplacement du platine	20
I.2.2 Optimisation de la couche catalytique sans platine.....	23
I.3 Mesure du transport mixte dans la couche catalytique	26
I.3.1 Transport électronique.....	26
I.3.2 Transport protonique	28
I.4 Conclusion et Objectifs	30
CHAPITRE II PROSPECTIONS NUMERIQUES SUR L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	32
II.1 Notion d'impédance électrochimique	33
II.1.1 Définition de l'impédance	33
II.1.2 Représentation de l'impédance	34
II.2 Convergence vers le modèle de la littérature	36
II.2.1 Description d'une couche catalytique sous oxygène.....	36
II.2.2 Modèle simplifié	37
II.2.3 Passage en ligne de transmission	39
II.2.4 Conclusion.....	40
II.3 Hétérogénéités d'électrodes	41

Sommaire

II.3.1	Hétérogénéité dans le plan de l'électrode	41
II.3.2	Hétérogénéités dans l'épaisseur de l'électrode	44
II.3.3	Conclusion.....	46
II.4	Résistances négligées	47
II.4.1	Résistance de transfert de charges.....	47
II.4.2	Résistance électronique	49
II.5	Conclusion.....	51
CHAPITRE III MESURE DU TRANSPORT ELECTRONIQUE		52
III.1	Etat de l'art sur les mesures de conductivité électronique hors EIS	53
III.1.1	Notions de microscopie électrochimique	53
III.1.2	Principe de la méthode	55
III.1.3	Passage du qualitatif au quantitatif.....	56
III.1.4	Conclusion.....	57
III.2	Mise en place de la méthode par SECM	58
III.2.1	Installation	58
III.2.2	Amélioration pour matériaux conducteurs	61
III.2.3	Utilisation	66
III.2.4	Conclusion.....	66
III.3	Etude comparative	67
III.3.1	Comparaisons SECM et 4 pointes.....	67
III.3.2	Profils de résistivités	69
III.4	Conclusion.....	73
CHAPITRE IV MESURE DU TRANSPORT PROTONIQUE PAR EIS EN DISPOSITIF DE PILE.....		74
IV.1	Mise en place de la mesure de la résistance en pile	75
IV.1.1	Première approche	75
IV.1.2	Estimation de la résistance MD.....	77
IV.1.3	Extraction des résistances.....	79
IV.1.4	Stabilité des mesures	80
IV.1.5	Conclusion.....	81
IV.2	Influence des paramètres intrinsèques de la pile.....	82
IV.2.1	Pression des gaz	82
IV.2.2	Température de cellule	83
IV.2.3	Humidité relative.....	84
IV.3	Evolution de la résistance protonique au cours du temps	86
IV.3.1	Impact du fonctionnement de la pile sur la résistance protonique	86

IV.3.2	Stabilisation de la résistance protonique et mesure de la résistance de transfert de charge	89
IV.4	Conclusion	91
 CHAPITRE V DISCUSSION DU LIEN ENTRE LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES DE TRANSPORT DES ESPECES		
V.1	Importance du type de catalyseur	93
V.1.1	Couche catalytique en platine	93
V.1.2	Couche catalytique sans platine	95
V.2	Chargement en catalyseur	97
V.2.1	Corrélation mise en forme - épaisseur	97
V.2.2	Performances et propriété de transport	100
V.3	Homogénéisation de l'encre	103
V.3.1	Impact de la préparation sur la structure	103
V.3.2	Performances et propriétés de transport	106
V.4	Granulométrie	109
V.4.1	Diminution de la taille des agglomérats	109
V.4.2	Performances et propriété de transport	111
V.4.3	Conclusion sur l'impact de la granulométrie	114
V.5	Dispersion du ionomère	114
V.5.1	Composition en ionomère	114
V.5.2	Bicouches	118
V.6	Conclusion	123
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES		
124		
 ANNEXE 1 : SYNTHÈSE DU CATALYSEUR		
128		
 ANNEXE 2 : COMPLÈMENT PROSPECTION NUMÉRIQUE		
129		
 ANNEXE 3 : MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE		
131		
 ANNEXE 4 : MESURES 4 POINTES		
132		
 ANNEXE 5 : FABRICATION DES MICROÉLECTRODES		
133		
 ANNEXE 6 : MONTAGE DES PILES		
134		

Sommaire

ANNEXE 7 : COMPLEMENT MESURE RESISTANCE PROTONIQUE SOUS OXYGENE	135
ANNEXE 8 : TEMPS DE SECHAGE.....	137
BIBLIOGRAPHIE	138

Introduction générale

Selon diverses études dirigées par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) ¹, les activités humaines sont responsables d'une importante augmentation de la teneur atmosphérique en gaz à effet de serre. Ainsi, la concentration en CO₂ dans l'atmosphère était de 280 ppmv (parties par millions en volume) avant l'ère industrielle alors qu'elle a été mesurée à 415 ppmv en 2020 ¹. Le principal impact de cette augmentation est le déséquilibre du bilan radiatif de la Terre à cause de l'effet de serre. En pratique, les océans et continents se réchauffent, ce qui engendre des événements météorologiques exceptionnels, à l'instar des canicules touchant l'Europe en 2022 et plus généralement, des catastrophes climatiques dans le monde entier. L'ensemble de ces événements tendent à créer un avenir inhospitalier pour de nombreuses espèces animales et végétales, y compris l'humanité².

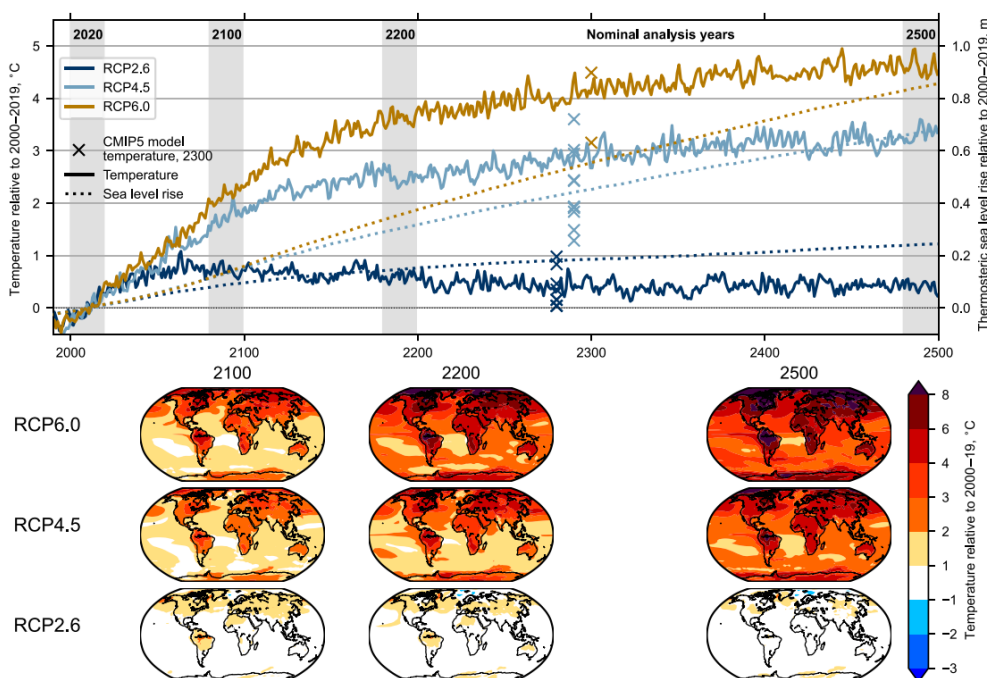


Figure 1 : Prévisions de l'augmentation des températures atmosphériques et de l'élévation d'eau dans le monde dans les 500 prochaines années (Lyon et coll., 2021) ³.

Nous pouvons voir sur la Figure 1 différentes projections montrant l'évolution de la température de l'atmosphère (traits pleins) et du niveau de l'eau (traits pointillés). Même dans le scénario le moins dramatique, les projections indiquent que les valeurs de températures ne reviendront pas à leurs états initiaux d'ici les cinq cents prochaines années. Un seuil de non-réversibilité a en quelque sorte été atteint. Dès lors, il nous appartient de diminuer l'impact de nos activités sur la production de gaz à effet de serre pour minimiser les variations climatiques dans le futur.

Introduction générale

Pour pouvoir diminuer la quantité de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, il faut tout d'abord connaître leurs compositions et leurs provenances. La Figure 2 montre leurs principales sources d'émissions. A la première place, il y a la filière de l'énergie avec 73,2 % des gaz émis provenant de l'industrie, du transport et du bâtiment, suivie de l'agriculture (18,4 %), de la gestion des déchets (3,2 %) et des procédés industriels (5,2 %). En 2010, les gaz à effet de serre sont majoritairement du dioxyde de carbone (71 %) provenant de la combustion d'énergies fossiles, du méthane (16 %), puis des oxydes nitreux et des gaz fluorés ⁴. Pour réduire la quantité de gaz à effet de serre, il apparaît donc pertinent de vouloir diminuer la plus importante variable, à savoir la production du CO₂ par les énergies fossiles dans la filière énergétique.

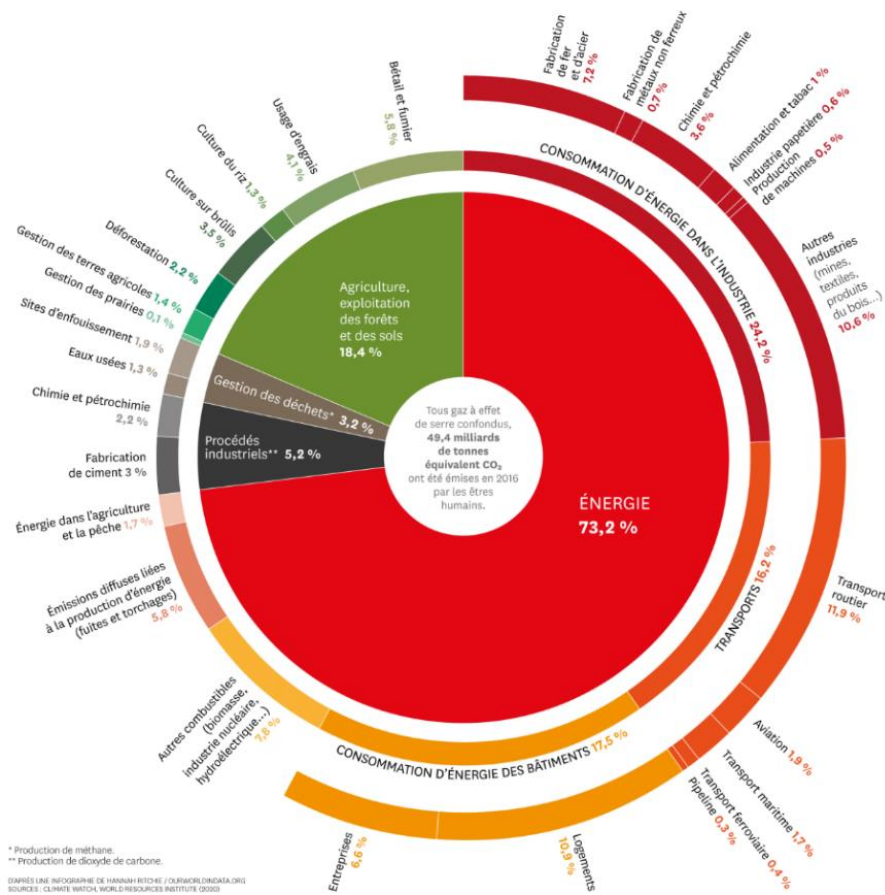


Figure 2 : Production de gaz à effet de serre dans le monde selon les secteurs d'activités ⁵

A ce titre, la filière de l'hydrogène semble tout particulièrement prometteuse. En effet, l'hydrogène est un élément omniprésent sur la planète et peut être produit sous la forme de dihydrogène à partir de l'eau ou des hydrocarbures ⁶. Grâce à sa forte densité énergétique massique (environ 3 fois supérieures à celles provenant des hydrocarbures liquides), il peut être utilisé comme vecteur énergétique pour remplacer les énergies fossiles ⁷, soit en produisant de l'énergie par combustion ou par conversion chimique, soit comme méthode de stockage de l'énergie. Par conséquent, La France a lancé en 2020 un grand programme de transition énergétique avec l'hydrogène comme vecteur phare ⁸. Ce programme est basé sur 3 axes principaux : la production d'hydrogène par électrolyse pour l'industrie,

Introduction générale

le développement de l'hydrogène comme soutien aux batteries dans le secteur du transport et la stabilisation des réseaux énergétiques. L'objectif est ainsi d'atteindre un taux de 32 % en énergies renouvelables d'ici 2030 et de 100 % d'ici 2050.

Un élément incontournable de ce projet est le développement de la technologie des piles à combustible (PaC) qui permettent, dans la plupart des cas, de produire de l'électricité à partir d'hydrogène et d'oxygène en ne rejetant que de l'eau. De nombreuses applications existent, mais si on ne devait en citer qu'une, ce serait son utilisation dans le secteur du transport, équipant par exemple les premières missions Apollo dans le passé et de nombreux trains et voitures de nos jours. Son utilisation actuelle est cependant limitée, en raison notamment du coût économique et environnemental important de l'un de ses éléments clé : le platine. Ce métal sert de catalyseur aux réactions électrochimiques fondamentales permettant le fonctionnement de la pile à combustible⁹. Son remplacement est complexe et focalise l'attention de nombreux chercheurs à travers le monde. C'est dans cette thématique que s'inscrit ce manuscrit.

Le premier chapitre commence par présenter les piles à combustible en débutant par leur histoire pour finir par une présentation succincte des différents types de piles à combustible. Cette présentation sera suivie d'un état de l'art sur un type de pile utilisé notamment dans le secteur du transport : la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Sa principale problématique va être explicitée, ainsi que les méthodes permettant de caractériser ses performances et les propriétés de transport de charges ayant lieu au sein de sa couche active. A la fin, les objectifs de la thèse seront présentés.

Le deuxième chapitre est une prospection numérique qui détaille les tenants et aboutissants de la mesure du transport des protons, et plus généralement des espèces chargées au sein d'une cathode de PEMFC par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Dans le troisième chapitre, deux méthodes relatives à la mesure du transport des électrons dans des cathodes de PEMFC hors EIS vont être abordées. La première, dite la méthode à 4 pointes, est classique et connue dans la littérature. La seconde est en revanche plus innovante et utilise la microscopie électrochimique. Elles seront ensuite mises en place expérimentalement et une étude comparative sera proposée à l'aide de deux matériaux de structures différentes.

Le quatrième chapitre abordera la mise en place de la mesure du transport des protons dans la cathode, par impédance en dispositif de pile sous azote et oxygène. Les paramètres intrinsèques de la pile seront ensuite affinés afin d'optimiser la conductivité protonique, puis l'évolution de cette dernière pendant le fonctionnement de la pile sera étudiée.

Introduction générale

Pour finir, le dernier chapitre consistera à modifier la mise en forme de l'électrode afin de discuter des liens entre la structure de la cathode, les propriétés de transport des espèces chargées et les performances finales obtenues en pile.

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les PEMFC

Dans ce premier chapitre, nous allons tout d'abord voir ce qui définit les piles à combustible, leurs origines historiques et généralités notamment, ainsi que les différentes variantes existantes. Puis, on va se focaliser sur un type de pile en particulier : la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Sa principale problématique est en lien avec le remplacement du platine dans les couches catalytiques cathodiques et l'optimisation de leurs structures pour le transport des espèces chargées. C'est pourquoi un état de l'art sera ensuite réalisé sur les méthodes de caractérisation du transport protonique et électronique dans les cathodes de PEMFC. Cela aboutira en conclusion à la présentation des objectifs de la thèse.

I.1 Généralités

I.1.1 La technologie PaC

Au 18^{ème} siècle, l'eau était considérée comme un élément à part entière jusqu'à sa décomposition et la découverte de l'hydrogène et de l'oxygène par Lavoisier ¹⁰. De nombreuses avancées scientifiques en découlèrent dont le principe de la pile à combustible (PaC). Celui-ci fut pour la première fois évoqué en 1801 par le chimiste britannique Humphry Davy, néanmoins, ce n'est qu'en 1839 qu'un premier dispositif expérimental fut créé par Sir William Groove. Comme illustré sur la Figure 3, il développa une cellule hydrogène-oxygène composée d'électrodes en platine plongées dans de l'acide sulfurique ¹¹ et parvint à réaliser la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau.

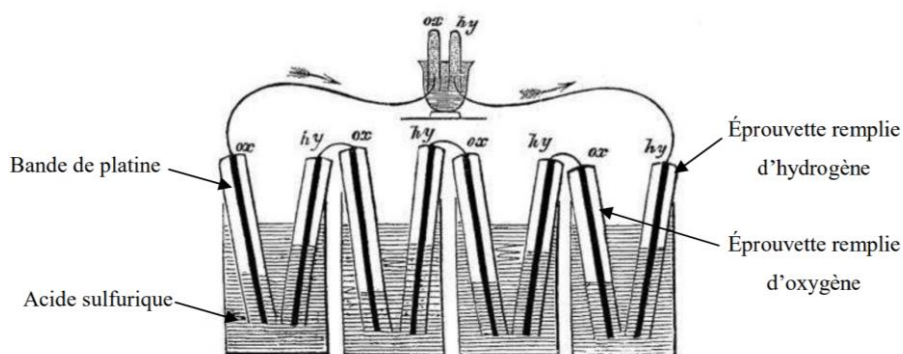


Figure 3 : Prototype de pile à combustible de Sir William Groove ¹²

Toutefois, le succès de cette découverte ne fut pas au rendez-vous à cause de l'apparition des moteurs thermiques à la même période et de la rareté et du coût important du platine. La pile à combustible fut donc mise de côté durant un certain temps ¹³. Malgré quelques avancées en la matière ¹⁴, il fallut attendre 1953 pour que la PaC reviennent davantage sur le devant de la scène, principalement grâce à F.Bacon qui développa un prototype de pile à combustible alcaline (AFC) permettant d'obtenir des performances prometteuses (1 A.cm^{-2} à $0,8 \text{ V}$) ¹⁵. La consécration pour ce type de pile eut lieu en 1960 lorsque la NASA les utilisa dans le cadre de la mission Apollo ¹⁶. A la même période, des chercheurs de Générale Electric développèrent une nouvelle pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui fut utilisée dans les capsules GEMINI.

Au cours des décennies suivantes, les avancées sur les PaC ont toujours été dépendantes des prises de conscience politiques et environnementales. Ainsi, ce n'est qu'après la crise pétrolière de 1973 et la flambée du coût d'importation du pétrole, qu'une politique commune fut mise en place dans les pays industrialisés pour trouver des solutions alternatives pour produire de l'énergie. De nos jours, la

prise de conscience collective sur l'environnement fait des PaC une technologie à fort intérêt dans le cadre de la transition énergétique.

I.1.2 Types de PaC

A l'instar d'autres systèmes électrochimiques comme les batteries, la pile à combustible permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Son principe est relativement simple : un combustible est oxydé à l'anode et un comburant est réduit à la cathode. Les produits de la réaction sont de l'électricité, de la chaleur et de l'eau, ce qui en fait une technologie propre car ne rejetant pas de polluants et intéressante dans le cadre de la transition énergétique.

Le Tableau 1 recense les différents types de PaC et leurs caractéristiques. Ces dernières influent fortement sur les applications futures, déterminant ainsi un usage privilégié pour chaque type de pile. Par exemple, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), qui nécessitent une température minimale de 600 °C pour fonctionner, seront privilégiées pour les applications purement stationnaires ¹⁷. *A contrario*, les PEMFC, qui peuvent fonctionner en dessous de 100 °C tout en possédant de bonne densité de puissance (3,8-6,5 W.m⁻²), auront des applications variées. Leurs caractéristiques sont alors parfaitement adaptées aux applications mobiles ¹⁸, ce qui en fait une technologie pratique pour réduire le taux de CO₂ émis par le secteur du transport.

Tableau 1 : Résumé des différentes technologies de PEM et leurs caractéristiques

Type de PEM	Electrolyte	Combustible	Comburant	Porteur de charge	Température de fonctionnement (°C)
AFC	Hydroxyde de potassium	H ₂	O ₂	OH ⁻	60-200
PAFC	Acide phosphorique	H ₂	O ₂	H ⁺	150-250
SOFC	Céramique	H ₂ , CO, CH ₄	O ₂	O ²⁻	600-1000
MCFC	Sels carbonates fondu	H ₂ , CO, CH ₄	O ₂	CO ₃ ²⁻	600-700
DMFC	Solide polymérique	CH ₃ OH	O ₂	H ⁺	60-200
PEMFC	Solide polymérique	H ₂	O ₂	H ⁺	50-200

I.1.3 Fonctionnement d'une PEMFC

La Figure 4 schématise les constituants, ainsi que le fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Tout d'abord, comme son nom l'indique, les électrodes de la pile sont séparées par une membrane échangeuse de protons dont la principale fonction est de permettre le transport des protons entre les deux électrodes, tout en empêchant les gaz, les liquides et les électrons de passer. Pour être performante, elle doit avoir plusieurs caractéristiques importantes, comme une bonne conductivité protonique et une bonne stabilité chimique et mécanique à la température de fonctionnement de la pile. Elle doit également être inerte dans le milieu de fonctionnement et être parfaitement imperméable^{19,20}. La taille de la membrane est importante car pour minimiser l'impact du transport des protons sur les performances de la pile, il faut qu'elle soit la moins épaisse possible^{21,22,23}. Actuellement, la membrane majoritairement utilisée est de type nafionique²⁴. Le Nafion désigne un fluoropolymère copolymère composé de chaînes latérales d'éther perfluoré²⁵.

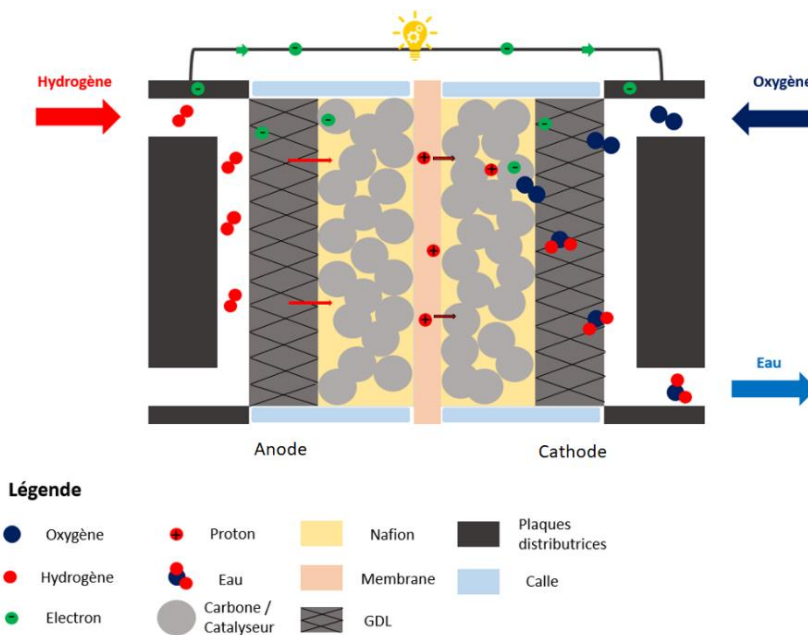


Figure 4 : schéma d'une PEMFC et de ses constituants

De part et d'autre de la membrane, sont disposées des électrodes composées d'une partie catalytique déposée sur une couche de diffusion gazeuse (GDL pour gaz diffusion layer). La GDL est généralement constituée d'un matériau bi-poreux : une première couche macroporeuse composée de fibres de carbone assure la tenue mécanique de l'électrode et une deuxième couche microporeuse moins épaisse, communément constituée de noir de carbone mélangé avec du polytétrafluoroéthylène (PTFE) assure l'évacuation de l'eau produite à la cathode par pression capillaire²⁶. La GDL permet également le transport des électrons et des gaz jusqu'aux sites actifs.

La couche catalytique est un conducteur mixte, car elle se décompose de deux matrices permettant le passage respectivement des électrons ou des protons. Généralement, la matrice conductrice protonique est constituée de ionomères et la matrice conductrice électronique de particules de carbone sur lesquelles sont déposées des catalyseurs permettant de réaliser la réaction électrochimique. L'addition de la membrane et des deux électrodes constitue l'assemblage membrane électrodes (AME).

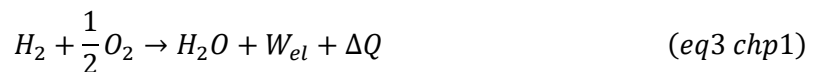
A l'anode, le dihydrogène est oxydé selon la demi-réaction suivante :



Les électrons générés passent par un circuit externe et les protons par la membrane jusqu'à la cathode où l'oxygène est réduit selon la demi-réaction suivante :



La réaction globale est alors la suivante :



Avec W_{el} le travail électrique et ΔQ la chaleur émise.

Pour finir, des plaques distributrices (ou plaques bipolaires) sont disposées de part et d'autre de l'assemblage membrane électrodes afin d'assurer la connectivité électrique du dispositif. Gravés directement sur les plaques, des canaux de géométrie variable permettent la distribution des gaz aux électrodes, tout en assurant l'évacuation de l'eau produite à la suite de la réaction électrochimique ^{27,28}.

I.1.4 Tension et surtensions

Dans une PEMFC à l'équilibre thermodynamique, E_{cat} est le potentiel de réduction de l'oxygène à la cathode et E_{an} est le potentiel de l'oxydation de l'hydrogène à l'anode. La différence entre ces deux potentiels donne le potentiel d'équilibre E_{eq} (ou tension réversible) associé à la réaction d'oxydoréduction globale exprimée en volt par rapport à la référence. Il peut être calculé à l'aide de l'équation de Faraday :

$$E_{eq} = \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} \quad (eq5 \text{ chp1})$$

Avec $\Delta_r G^\circ$ l'enthalpie libre de réaction associée à la réaction globale, F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés. Si le courant du système électrochimique est nul à 25 °C et 1 bar, alors le potentiel d'équilibre standard noté E_{eq}° vaut 1,23 V ²⁹.

Le potentiel d'équilibre dépend également de la pression des gaz et de la température de fonctionnement de la pile. La loi de Nernst permet de les prendre en compte :

$$E_{eq} = E_{eq}^{\circ} + \frac{RT}{nF} * \ln(P_{H_2} * P_{O_2}^{0,5}) \quad (eq6 \text{ chp1})$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température en K, n le nombre d'électrons échangés, P la pression partielle en bar. Il est visible que la tension de la pile est plus importante avec l'augmentation de la pression des gaz réactifs et de la température.

Dans la pratique, la tension effective U_{eff} d'une pile en fonctionnement est toujours plus faible que la valeur du potentiel d'équilibre standard en raison de phénomènes d'ordre cinétique appelés surtensions η . Une surtension peut être définie comme la différence entre le potentiel quand l'électrode est polarisée (courant non nul) et quand elle ne l'est pas (courant nul) :

$$U_{eff} = E_{eq} - \eta \quad (eq7 \text{ chp1})$$

Il existe trois formes de surtensions et leurs domaines d'applications sont visibles sur la courbe de polarisation schématique de la Figure 5. La première est la surtension d'activation. C'est la tension nécessaire au transfert de charge à l'interface catalyseur-électrolyte pour démarrer la réaction électrochimique. Elle est généralement caractérisée par l'équation de Butler-Volmer :

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (eq7 \text{ chp1})$$

Avec α le coefficient de transfert de charge anodique compris entre 0 et 1, I l'intensité du courant en ampère et I_o le courant d'échange. La surtension d'activation est fortement dépendante du catalyseur qui joue un rôle primordial dans l'abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction et donc sur la tension de fonctionnement de la pile ¹⁵.

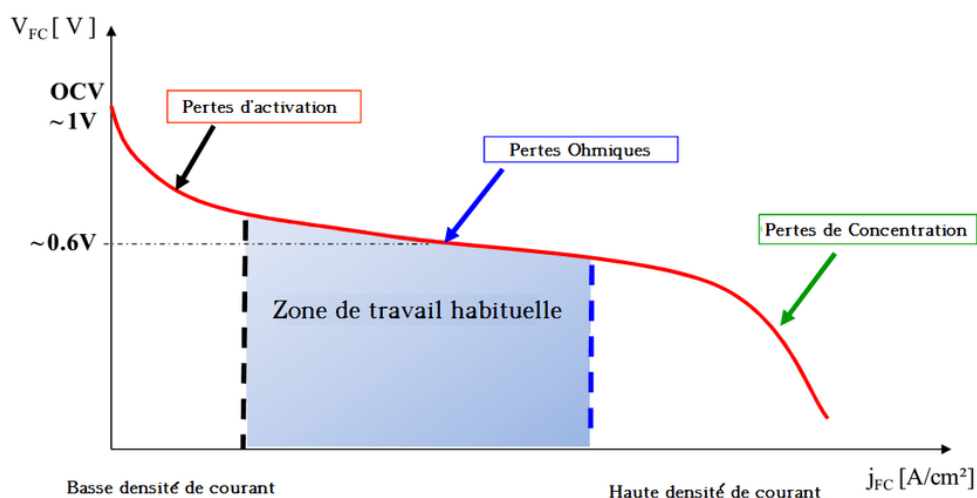


Figure 5 : Courbe de polarisation typique avec les domaines des différentes surtensions ³⁰

La deuxième surtension provient des résistances ionique et électronique dans la pile en fonctionnement. La résistance ionique correspond à la résistance de transport des protons dans l'électrode et dans la membrane. La résistance électronique est, quant à elle, due au transport d'électrons dans l'électrode. A cela, s'ajoutent des résistances de nature électrique dues aux contacts entre les électrodes et les connecteurs et au dispositif. Toutes ces résistances induisent des pertes de tension ou chute ohmique suivant la loi d'Ohm :

$$U = R * I \quad (eq8 \text{ chp1})$$

Avec R la résistance en Ohm, I l'intensité en A et U la tension en V.

La dernière surtension est due à un problème d'approvisionnement en oxygène jusqu'aux sites catalytiques à forte densité de courant. C'est pour cela qu'elle est appelée surtension de diffusion ou de concentration. En pratique, elle peut avoir de multiples sources : maillage poreux trop fin pour laisser passer les gaz, noyage de l'électrode, etc.³¹. Cependant, elle se traduit toujours par une chute brutale de tension au fort niveau de courant sur la courbe de polarisation.

I.2 Problématique

I.2.1 Remplacement du platine

Le catalyseur historiquement utilisé dans les PEMFC est le platine, principalement en raison de son efficacité dans la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène (oxygen reduction reaction (ORR)) et de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (hydrogen oxidation reaction (HOR))¹³. Si sa performance ne fait pas débat, son utilisation pose cependant d'autres problèmes : comme le montre la Figure 6, le platine est un élément particulièrement cher et peu produit comparé aux autres métaux. Il présente également un coût écologique catastrophique en raison des méthodes d'extraction et de raffinage nécessaires à sa production. Il paraît alors contradictoire de vouloir réduire l'utilisation des énergies fossiles en utilisant un élément si problématique pour les écosystèmes. Tous ces éléments font qu'il est nécessaire de réduire sa proportion dans les électrodes, particulièrement dans les couches catalytiques cathodiques qui sont généralement plus chargées en platine car l'ORR est cinétiquement plus lente que l'HOR (0,2 mg_{Pt}/cm² pour la cathode contre 0,05 mg_{Pt}/cm² pour l'anode en moyenne).

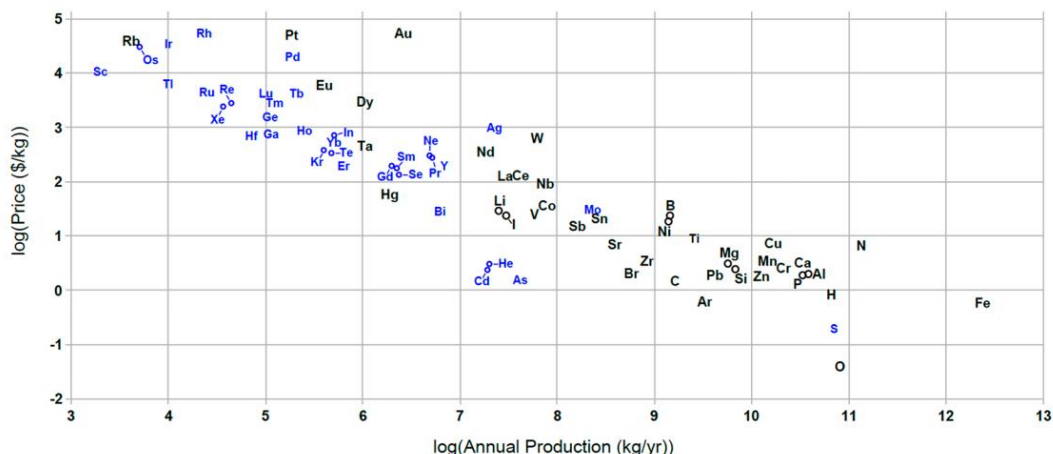


Figure 6 : Prix et production de chaque métal d'intérêt pour l'ORR (2012) ³².

Une première manière d'y arriver est d'améliorer l'activité catalytique des particules de platine. Cela permet de diminuer le chargement en catalyseur des piles, tout en gardant de bonnes performances. Pour cela, plusieurs études ont fait le lien entre activité catalytique et taille des particules de platine ^{33,34}. Il en ressort que les grosses particules ont une meilleure activité catalytique surfacique que les petites à surface identique. Cela s'explique par l'augmentation de la présence de faces cristallines préférentielles à l'ORR et l'HOR quand la taille d'une particule augmente. Cependant, utiliser une couche active composée de grosses particules n'est en réalité pas la solution la plus adéquate. En effet, pour une même masse de platine utilisée, la couche active composée de petites particules aura une surface active plus étendue. Par conséquent, elle sera *in fine* plus performante qu'une couche active composée de grosses particules.

Un deuxième axe pour réduire la quantité de platine dans les piles consiste à utiliser des alliages à base de platine comme catalyseurs. Pour cela, un atome de platine est substitué par un autre élément métallique dans la maille cristalline ³⁵. Utiliser de tels alliages a pour conséquence de diminuer la distance interatomique entre deux atomes de platine. Cela induit une augmentation de l'activité catalytique en raison de sites actifs plus favorables à l'adsorption dissociative de l'oxygène ³⁶. Les performances d'un alliage sont alors fortement dépendantes des atomes substituants. Actuellement, les plus étudiés sont des métaux de transition tels que le cobalt, le fer, le chrome ou bien le nickel ³⁷. Toutefois, les performances dépendent aussi du rapport atomique entre les éléments. Par exemple, les alliages Pt/Fe ont démontré une densité de courant optimale à 0,6 V pour un pourcentage nominal de Fer de 20 % ³⁸.

Le dernier axe, et le plus ambitieux, est le remplacement pur et simple du platine. A cette fin, les métaux de transition semblent les plus adaptés ^{39,40}. On peut le constater en regardant sur la Figure 7 leur activité de réduction de l'oxygène. Sans surprise, l'élément le plus performant est le platine, mais d'autres métaux se rapprochent de son activité comme le palladium et l'iridium. Cependant, une très bonne activité n'est pas suffisante, il faut également que le métal soit répandu et peu coûteux. La Figure

6 montre le prix et la quantité de production de chaque métal d'intérêt pour l'ORR. Le fer, le manganèse, le cobalt ou encore le nickel apparaissent ainsi comme étant les éléments les plus abondants et les moins coûteux.

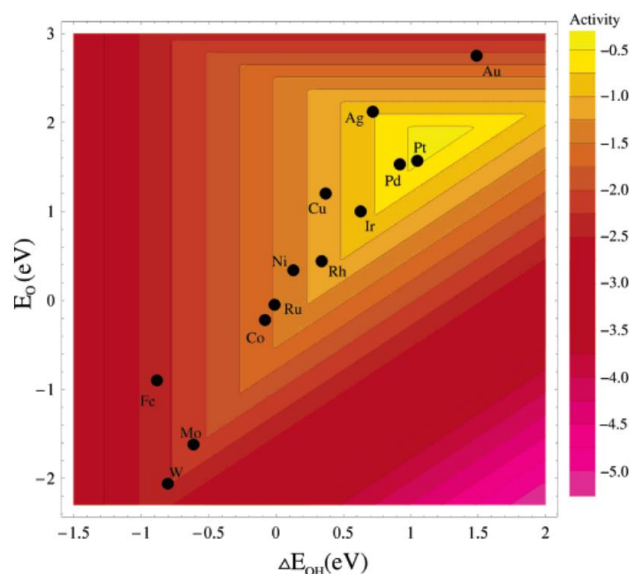


Figure 7 : activité de réduction de l'oxygène de différents métaux corrélés avec l'énergie de liaisons qu'a le métal avec O et OH ⁴⁰.

Actuellement, les catalyseurs sans platine les plus prometteurs sont issus du traitement à haute température d'un précurseur métallique, d'un précurseur azoté et d'un support carboné ³². Leur appellation est M-N-C, le M correspondant à un des métaux de transition cités précédemment ^{41,42,43,44}. Parmi les plus étudiés, on retrouve surtout les dérivés de fer et de cobalt ^{45,46}, voire d'iridium ^{47,48} présentant des performances intéressantes en piles. Plusieurs voies de synthèse existent dans la littérature : une première approche consiste à pyrolyser les précurseurs ensemble afin d'obtenir un matériau actif pour l'ORR. Il s'avère que les performances des catalyseurs (durabilité et activité entre autres) sont très variables et fortement dépendantes des conditions de pyrolyse, ainsi que des précurseurs employés ^{49,50,51}. Le principal axe pour améliorer ce type de catalyseurs est l'augmentation de la densité de sites actifs à la surface des matériaux ⁵². Cette propriété est notamment dépendante de la morphologie du catalyseur qui peut facilement être contrôlée à l'aide de la méthode de synthèse par support sacrificiel. Cette méthode consiste à mélanger les précurseurs de fer, azote et carbone avec un support sacrificiel (souvent une silice sphérique microporeuse), puis de chauffer le tout entre 800 et 1000 °C ⁵³. Après pyrolyse, un traitement acide est appliqué afin de supprimer le support. La morphologie et la porosité du catalyseur finales sont alors dépendantes du support utilisé pour la synthèse ⁵⁴.

La nécessité d'utiliser un support carboné, catalytiquement inerte, réduit l'intérêt de ces méthodes car cela revient à rendre un volume conséquent de la couche catalytique non actif vis-à-vis de l'ORR. Une solution est alors l'utilisation de matériaux poreux autosupportés comme les réseaux

métallo-organiques (metal–organic frameworks (MOF)) pouvant contenir à la fois du carbone, de l'azote et des métaux de transition ⁵⁵. Ces matériaux peuvent être synthétisés à partir de métaux de transition et de ligands organiques avec un contrôle optimal de la surface catalytique développée et de la taille des pores. Après pyrolyse, ils présentent les performances catalytiques se rapprochant le plus des catalyseurs en platine actuellement ⁵⁶.

I.2.2 Optimisation de la couche catalytique sans platine

L'amélioration de l'activité ORR des catalyseurs sans platine a permis d'éveiller l'intérêt de nombreux chercheurs sur le sujet ^{57,58}. Néanmoins, leurs activités massiques restent encore à ce jour inférieures à leurs homologues en platine ⁵⁹ ce qui induit de mauvaises performances en piles à chargement en catalyseur identique ⁶⁰. Les performances en dispositif de pile sont généralement mesurées à l'aide du courant à 0,6 V visible sur une courbe de polarisation.

Pour compenser cela, les piles à combustible sans platine fonctionnent généralement à des chargements compris entre 2 mg/cm² et 4 mg/cm² (contre 0,2 mg/cm² pour les piles en platine) ^{32,61}. Malheureusement, augmenter la quantité de catalyseur dans la couche active entraîne une augmentation de son épaisseur provoquant alors de nouveaux problèmes dus au transport des espèces ^{62,63}. A. Damjanovic et al ⁶⁴ ont ainsi étudié l'effet d'une augmentation en chargement en catalyseur dans la cathode sur les performances à l'aide, notamment, de courbes de polarisation. Leurs résultats, visibles sur la Figure 8, montrent que la tension mesurée à bas courant augmente avec le chargement en catalyseur de la cathode. En effet, à 20 mA/cm², la tension mesurée pour la pile la moins chargée est de 0,8 V et celle pour la pile la plus chargée est de 0,9 V. Cette augmentation est typique d'une amélioration de la surtension d'activation et confirme qu'un plus grand nombre de sites actifs est disponible pour l'ORR. Cela induit que les performances mesurées à 0,6 V s'améliorent quand le chargement en catalyseur de la cathode augmente. Néanmoins, le gain de performance décroît pour les électrodes les plus massiques à cause d'une augmentation de la résistance ohmique d'électrode (entre 2 et 4 mg_{cat}/cm² sur la Figure 8). Cette augmentation peut être due au transport des électrons ou des protons dans la couche catalytique.

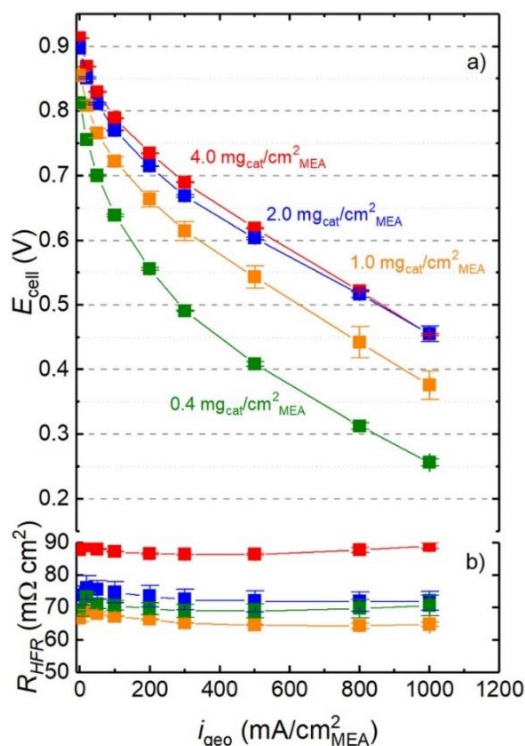


Figure 8 : (a) Courbes de polarisation effectuées à différent chargement en catalyseur à la cathode. (b) résistance haute fréquence rapportée. Les catalyseurs sont de type F-N-C. Les piles fonctionnaient à 80 °C et 90 % d'humidité relative.

Il est alors nécessaire d'optimiser les couches catalytiques sans platine pour améliorer les performances des piles. Leur structure est dépendante du procédé de fabrication qui se déroule en plusieurs étapes résumées sur la Figure 9.

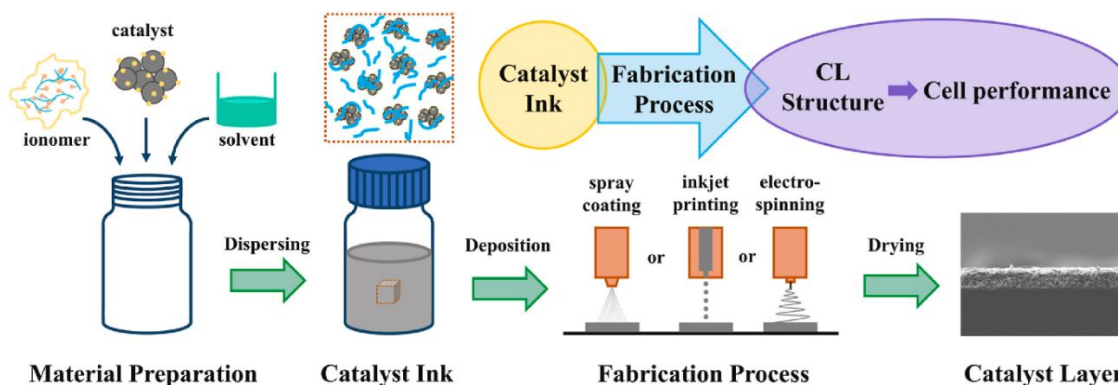


Figure 9 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de fabrication d'une électrode pour PEMFC ⁶⁵

La première étape consiste à formuler l'encre catalytique : elle est composée d'un solvant liquide dans lequel on ajoute une certaine quantité de catalyseur et de liant polymérique (ionomère, généralement du Nafion). Le rapport en ionomère de la couche catalytique est un élément important, car il influe sur la conduction des protons et des électrons. Un ratio trop faible en ionomère induira des problèmes de transport des protons dans la couche catalytique et à l'inverse, un ratio trop important

provoquera un problème de transport électronique. G.Li et al ⁶⁶ l'ont démontré expérimentalement en faisant varier la quantité de Nafion dans leurs piles, puis en réalisant des courbes de polarisation afin d'observer les performances (Figure 10). Dans un premier temps, l'augmentation de Nafion dans la couche catalytique cathodique entraîne une amélioration des performances en raison d'une diminution de la résistance ohmique d'électrode. Cependant, pour des quantités en Nafion supérieures à 0,9 mg/cm², la résistance ohmique augmente entraînant une diminution des performances. Ces résultats suggèrent qu'à partir de 0,9 mg/cm² de Nafion dans la couche catalytique, la résistance électronique est devenue limitante.

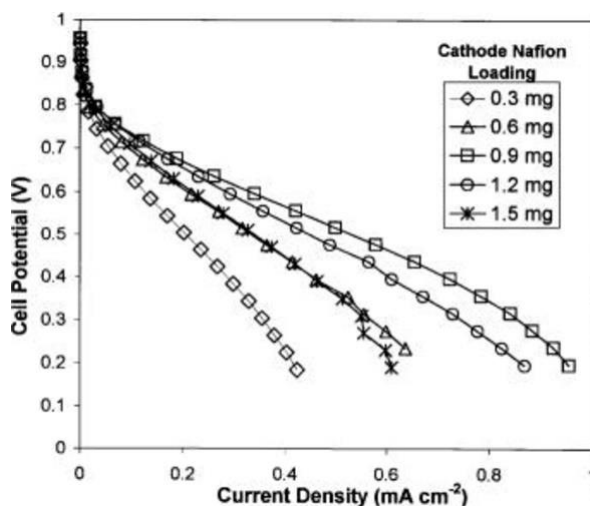


Figure 10 : courbes de polarisation pour des piles en platine avec différentes quantités en ionomère à la cathode fonctionnant à température et pression ambiantes ⁶⁶.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la porosité des constituants de l'AME sur les surtensions par le prisme du ratio en ionomère ⁶⁷. C'est notamment le cas de M.Okumura et al ⁶⁸ qui ont démontré que la forte augmentation en ionomère dans la couche catalytique entraîne une diminution de la taille des pores, ce qui induit une baisse des performances en pile due à une difficulté croissante de transport de l'oxygène. De manière générale, un très fort ratio en ionomère induit des pores petits et un risque de limitation du transport de l'oxygène ⁶⁹ mais des pores trop grands induiront une mauvaise surface développée ¹³.

La deuxième étape de fabrication est la dispersion de l'encre. Cette étape est cruciale car elle détermine la taille finale des agglomérats et leur dispersité dans la couche catalytique. Par exemple, une homogénéisation de l'encre aux ultrasons aboutira à des agglomérats de catalyseur de taille plus importante que si l'homogénéisation est réalisée par broyage ⁷⁰ (le broyage permettant de réduire la taille des agglomérats selon la dimension des billes utilisées).

Pour finir, la dernière étape consiste à déposer l'encre catalytique sur la GDL. Plusieurs méthodes existent dans la littérature comme le spray, le drop casting ou bien l'electrospinning ⁷¹. La

méthode utilisée va notamment influencer la qualité du dépôt, l'uniformité de la couche catalytique, ainsi que la reproductibilité des mesures ⁷².

De manière générale, une modification de la structure de la couche catalytique entraîne des variations de résistances qui impactent les performances de la pile. Cependant, il n'est pas simple de distinguer la nature de ces résistances à l'aide des courbes de polarisation. Celles-ci peuvent être en effet d'origine électronique ou protonique. Pour obtenir plus d'informations sur le lien entre la structure de la couche catalytique et les performances finales obtenues en piles, il est alors nécessaire d'utiliser des méthodes pour quantifier le transport des espèces chargées.

I.3 Mesure du transport mixte dans la couche catalytique

Comparée aux conducteurs purs que sont la membrane et la GDL, la couche catalytique est un conducteur mixte. Elle transporte à la fois les électrons et les protons, tout en permettant le transport des gaz réactifs jusqu'aux sites actifs. Cette nature particulière complexifie les méthodes de mesure des conductivités. En raison du développement tardif des catalyseurs sans platine, la plupart des méthodes de mesure existantes ont été développées initialement sur des couches catalytiques en platine.

I.3.1 Transport électronique

Une méthode simple à mettre en place pour mesurer la résistivité électronique d'un matériau conducteur est la mesure à 2 sondes ⁷³. Le matériau d'intérêt doit être au préalable déposé sur un support isolant afin que celui-ci ne participe pas au transport des électrons. Deux sondes fixées à la surface de l'échantillon vont ensuite appliquer une tension et mesurer simultanément le courant résultant à travers le matériau ^{74,75,76,77}. Il est alors possible de remonter à la résistivité électronique moyenne en se basant sur la loi d'Ohm et la géométrie du matériau :

$$\rho_e = \frac{V * S}{I * e} \quad (eq1 \text{ chap } 3)$$

On note ρ_e la résistivité électronique, V la tension, I le courant, S la surface entre les pointes et e l'épaisseur du matériau. En raison d'erreurs non négligeables dues aux résistances de contacts, cette méthode est principalement utilisée sur des matériaux possédant une faible conductivité électronique ^{78,79}. Pour des couches minces à forte conductivité, on lui préférera la méthode à 4 sondes. Comme visible sur la Figure 11, cette méthode utilise 4 pointes équidistantes qui sont fixées dans l'échantillon. Un courant est généré entre les deux pointes les plus externes et la chute de tension résultante est mesurée

entre les pointes centrales ^{80,81,82}. Son principal avantage est d'éliminer l'effet des contributions électriques dues aux contacts entre l'échantillon et les sondes.

Ces deux méthodes sont applicables sur des échantillons dont l'épaisseur est connue et négligeable par rapport à la distance entre les pointes. Si l'épaisseur n'est pas négligeable, il est possible d'ajuster les valeurs obtenues avec un facteur de correction ⁸³. En pratique, d'autres corrections peuvent être apportées en fonction de la géométrie et de la forme des pointes et de l'échantillon ⁸⁴.

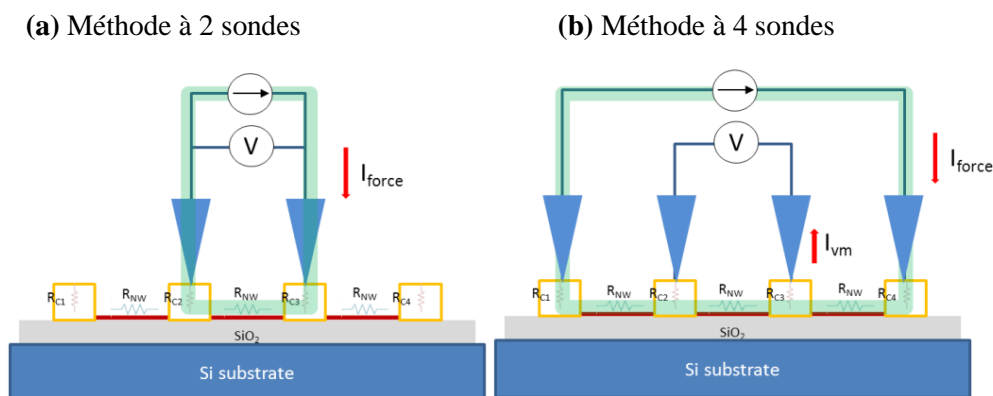


Figure 11 : Illustration des méthodes à 2 et 4 sondes ⁸¹.

Plusieurs auteurs ont utilisé la méthode à 4 sondes afin de mesurer la résistance électronique de cathodes de PEMFC ^{85,86,87,88,89}. Cependant, on observe une grande variabilité des valeurs de conductivité électronique mesurées. Par exemple, pour des électrodes en platine de même ratio catalyseur / ionomère, Gode et al ⁹⁰ et Suzuki et al ⁹¹ ont trouvé respectivement des valeurs de résistivité électronique allant de 0,25 à 1 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour un rapport I/C de 0,7. Selon Ahadi et al ⁹², ces différences peuvent aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur et dépendraient principalement du niveau de percolation des conducteurs électroniques, déterminé par les conditions de mise en forme de la couche catalytique. Ce phénomène est complexifié par la présence d'agglomérats. Dans les couches catalytiques avec platine, le transport des électrons est majoritairement porté par la matrice carbonée et non par le catalyseur en lui-même ⁹³. Cette même matrice carbonée est formée d'agglomérats de carbone liés par des interactions de faibles intensités (Van der Waals) ⁹⁴. Ainsi, la résistivité électronique d'une électrode dépend principalement du nombre d'agglomérats et de la nature de leurs contacts.

I.3.2 Transport protonique

Plusieurs auteurs ont développé des méthodes de mesure basées sur des piles inactives pour mesurer la résistivité protonique de leurs couches catalytiques^{95,96}. C'est le cas par exemple de C. Boyer et al⁹⁷ dont nous expliquons la démarche. Ils ont tout d'abord commencé par fabriquer plusieurs AME composées de couches catalytiques identiques à base de platine. Puis, lors du montage en pile, ils ont déposé une couche de même composition que la couche catalytique entre deux membranes. Non connectée, cette couche est électrocatalytiquement inactive et son seul rôle est de transporter les protons. Le schéma de leur montage expérimental est visible sur la Figure 12a. Ils ont ensuite réalisé des courbes de polarisation sous oxygène de chacune des piles et ajusté la région de faible densité de courant à l'aide de l'équation de Tafel pour déterminer un terme de résistance totale. Ce terme se décompose des résistances liées à la membrane, aux transports des protons et électrons dans la cathode, aux contacts électriques du dispositif expérimental, au transfert de masse et enfin aux résistances des couches inactives. En faisant varier le chargement de la couche inactive (Figure 12b), ils ont alors pu étudier la résistance protonique liée à leur couche catalytique. Après cela, ils ont déterminé la résistivité protonique de couches inactives de composition différente en ionomère. Pour un pourcentage de 50 % de Nafion dans la couche catalytique, ils ont déterminé une résistivité protonique de 25 $\Omega\cdot\text{cm}$ et pour un pourcentage de 30% de Nafion, la résistivité augmente à 50 $\Omega\cdot\text{cm}$. La résistivité protonique dépend d'une multitude de paramètres expérimentaux comme la température de fonctionnement ou de l'humidité relative de la pile. Mais globalement, pour une pile en platine à faible ratio en ionomère, elle est bien supérieure à la résistivité électronique estimée par 4 points.

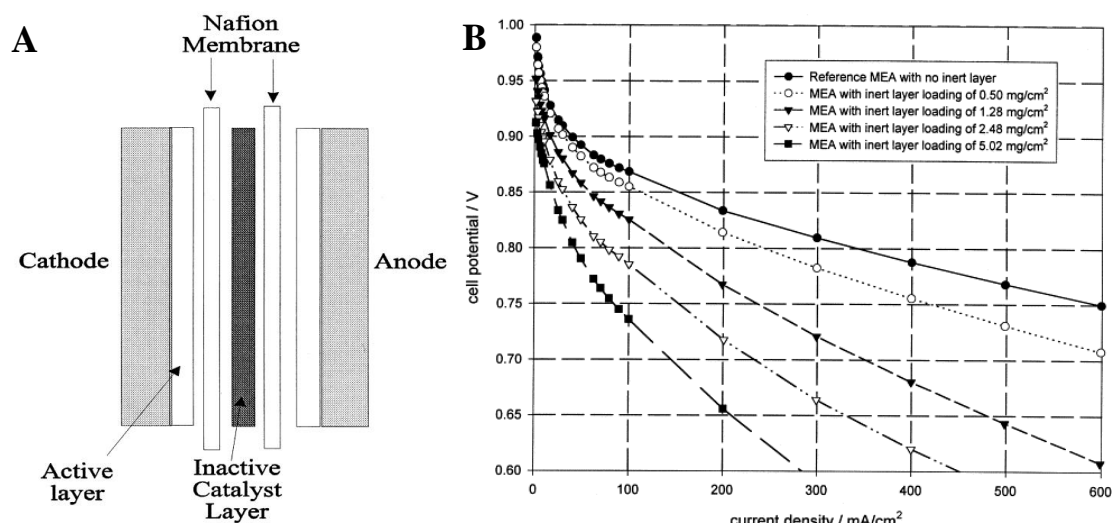


Figure 12 : (a) Montage expérimental (b) courbes de polarisation réalisées en faisant varier l'épaisseur de la couche inactive

Ce type de méthode est intéressant pour obtenir des réponses sur l'allure de la conductivité protonique de la couche catalytique en fonction de certains paramètres restreints, comme l'humidité relative, la température ou bien le pourcentage en ionomère de l'électrode. Néanmoins, son utilisation présente plusieurs problèmes majeurs, à commencer par la lourdeur de la mise en place, mais surtout, le fait qu'elle n'utilise pas un assemblage membrane électrode classique.

Pour mesurer la conductivité protonique d'une cathode fonctionnant en pile, la plupart des auteurs utilisent la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)^{98,99}. Le principal problème de la technique est que comme toutes les résistances interviennent sur les spectres d'impédance (cf. chap. 2), Il peut être compliqué de séparer les différentes contributions pour extraire celles d'intérêt. Dans le cas d'une couche catalytique en platine, la résistance électronique étant très petite vis-à-vis de la résistance protonique, elle a en réalité peu d'impact sur les mesures et est souvent considérée comme négligeable. Le principal problème est alors que la résistance protonique est masquée par la résistance de transfert de charge. Pour pallier ce problème, il est possible de faire fonctionner la pile sans oxygène à la cathode en utilisant de l'azote. Sous azote, il n'y a plus la réduction de l'oxygène, et donc le transfert de charge n'est plus possible. Il est ainsi supposé infini et l'allure des spectres est radicalement différente.

Une des premières approches pour mesurer la conductivité protonique d'électrodes de PEMFC sous azote a été établie par M. Lefebvre et al en 1999¹⁰⁰. Ils ont adapté un modèle d'impédance en ligne de transmission^{101,102} pour expliciter les phénomènes obtenus au sein de leurs électrodes poreuses en platine. Le circuit d'impédance représentant la couche de catalyseur est visible sur la Figure 13a et contient une résistance électrique pour représenter le transport d'électrons à travers le carbone. En parallèle, il y a une résistance ionique représentant le transport des protons. Les deux résistances sont reliées par un condensateur qui représente la double couche. Le tout est relié en série à une résistance qui prend en compte la membrane. Ils ont ensuite simulé ce circuit (Figure 13b) dans le cas d'une capacité de double couche uniforme et de résistances électronique et membranaire nulles. Ils ont ainsi obtenu une courbe de Nyquist composée d'une première droite de 45 ° à haute fréquence représentant le transport des ions à travers l'électrode, et d'une droite verticale à basse fréquence représentant la réponse capacitive. La résistance protonique est donnée par l'intersection de la pente basse fréquence en représentation de Nyquist. Selon M. Lefebvre et al, un échantillon non homogène provoque une dépendance fréquentielle de la résistance. Cela se traduit par une altération de la pente de la droite haute fréquence et un décalage de la droite à basse fréquence sur la courbe de Nyquist. Il est alors possible de connaître l'homogénéité de l'échantillon en fonction de la linéarité de la partie haute fréquence.

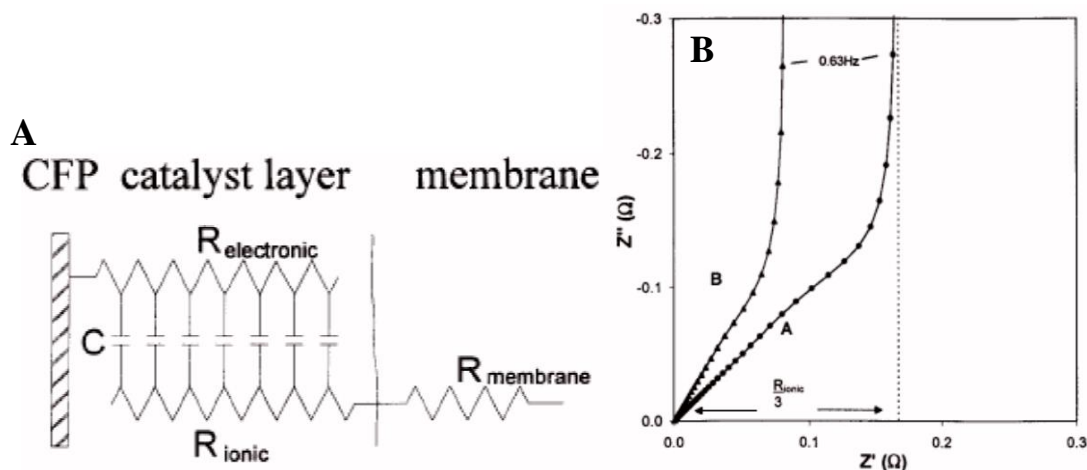


Figure 13 : (a) Ligne de transmission décrivant les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans une électrode en platine fonctionnant sous azote (b) spectres d'impédance simulés à partir de la ligne de transmission avec différentes valeurs de résistances ioniques.

Par la suite, de nombreux auteurs ont utilisé et amélioré la méthode pour étudier des électrodes en platine ^{103,9,104}. Ce n'est que très récemment que quelques auteurs ^{105,106,61} ont utilisé la méthode pour l'étude de couches catalytiques sans platine. La principale différence provient de la nécessité de prendre en compte la résistivité électrique qui n'est plus forcément négligeable.

I.4 Conclusion et Objectifs

Au LICSEN, des catalyseurs sans platine de type M-N-C sont synthétisés au laboratoire (annexe 1), puis étudiés en dispositif de pile. Conformément à la littérature, les piles possédant un faible chargement en catalyseur à la cathode ont de mauvaises performances. Les piles à fort chargement présentent quant à elles des pertes de tension importantes. En modifiant la structure de la couche catalytique, les performances en pile varient grandement. Il est fortement probable que cela soit dû à des changements au niveau des propriétés de transport des espèces chargées.

Cette thèse a ainsi plusieurs objectifs. Le premier est d'établir des méthodes afin d'étudier le transport des espèces chargées dans la cathode, à savoir les protons et les électrons. Pour cela, nous prendrons comme point de départ ce qui a été réalisé sur les mesures de conductivité mixte dans les couches catalytiques en platine et l'appliquerons aux électrodes sans platine.

Le second objectif consiste à déterminer les paramètres limitants les performances de la pile quand le chargement en catalyseur augmente, puis de discuter du lien entre différents paramètres structuraux de la couche catalytique, les propriétés de transport des espèces chargées et les performances finalement obtenues.

CHAPITRE II

Prospections numériques sur l'impédance électrochimique

Généralement, le transport des protons et des électrons au sein d'une couche catalytique d'une pile en fonctionnement est caractérisé à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour extraire les résistances des spectres d'impédance, il est nécessaire d'avoir un modèle adéquat. Dans la littérature, un modèle adapté pour la mesure de la résistance protonique d'électrodes homogènes en platine existe. Néanmoins, il faut déterminer dans quelle mesure il est adapté pour l'utilisation sur des électrodes sans platine. C'est pourquoi une prospection est proposée dans ce chapitre pour faire la lumière sur les limites du modèle de la littérature et les différentes manières d'extraire les résistances protonique et électronique à partir des spectres d'impédance.

II.1 Notion d'impédance électrochimique

Les méthodes de détermination de la résistance protonique d'électrode utilisent la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique est classique mais complexe, c'est pourquoi il apparaît utile dans ce chapitre de proposer une partie présentant des notions élémentaires. Ce sous-chapitre s'appuiera sur des informations provenant de formations suivies durant la thèse ¹⁰⁷, de livres élémentaires d'électrochimie ^{108,109} et de notes d'applications ¹¹⁰.

II.1.1 Définition de l'impédance

A l'instar d'une résistance classique, l'impédance est également mesurée en Ohm mais représente en revanche l'opposition d'un système complexe au passage d'un courant. Elle se mesure en appliquant un courant ou potentiel alternatif sinusoïdale à un système et en mesurant le courant ou potentiel alternatif résultant avec un déphasage ϕ .

La Figure 14b illustre le cas d'un signal d'excitation en potentiel et de la réponse en courant. On note l'expression analytique de ces signaux :

$$\text{Excitation} : E_t = E_0 \sin(\omega t) = E_0 \sin(2\pi f t) \quad \text{eq1 chp2}$$

$$\text{Réponse} : I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) = I_0 \sin(2\pi f t + \phi) \quad \text{eq2 chp2}$$

Avec ω la fréquence radiale et f la fréquence. Chaque intensité I ou potentiel E sont mesurés à un instant t . L'amplitude du signal d'excitation est donnée par E_0 et celui du signal de réponse par I_0 .

De manière équivalente pour la résistance avec la loi d'Ohm, l'expression de l'impédance est le rapport entre la tension appliquée et le courant obtenu :

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(2\pi f t)}{I_0 \sin(2\pi f t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(2\pi f t)}{\sin(2\pi f t + \phi)} \quad \text{eq3 chp2}$$

Cette expression peut ensuite être modifiée pour faire apparaître un terme complexe grâce à la relation d'Euler :

$$\text{Relation d'euler: } e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x) \quad \text{eq4 chp2}$$

expression de l'impédance :

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = Z_0 e^{i\phi} = Z_0 (\cos\phi + i\sin\phi) = Z_{\text{réel}} + iZ_{\text{imaginaire}} \quad \text{eq5 chp2}$$

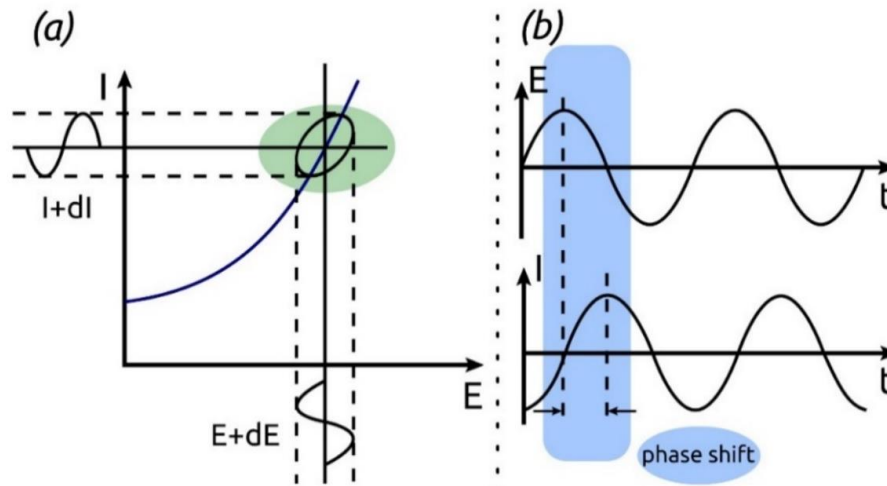


Figure 14 : (a) figure de Lissajous (b) signal d'excitation en potentiel et réponse en courant ¹¹¹

II.1.2 Représentation de l'impédance

On représente généralement l'impédance grâce au tracé de Nyquist : en abscisse, on note la partie réelle et en ordonnée, la partie imaginaire en négatif. Le principal problème de ce tracé est le fait que la fréquence de chaque point n'est pas directement visible. Pour compléter, les électrochimistes utilisent alors le diagramme de Bode qui est toujours représenté en abscisse par la fréquence logarithmique. En ordonnée, l'élément représenté diffère selon les études et une double ordonnée est même souvent utilisée avec le module de l'impédance et de la phase.

Pour simplifier la lourdeur des expressions analytiques et interpréter le résultat des mesures, l'impédance d'un système est souvent représentée à l'aide de circuits équivalents composés de briques élémentaires. Ces briques élémentaires sont des modèles électrochimiques simples avec une expression analytique de l'impédance. Le Tableau 2 détaille les briques élémentaires utilisées dans ce manuscrit. Les circuits équivalents sont constitués des briques élémentaires mises en série ou en parallèle afin de représenter au mieux le système étudié. Dans le Tableau 3, sont recensés des exemples de circuits élémentaires simples et la valeur de leurs impédances.

Dans certains cas, le système est si complexe qu'il nécessite l'utilisation de circuits en ligne de transmission (TLM) pour le représenter. Pour simplifier, une ligne de transmission peut être considérée comme un circuit électrique prenant en compte une infinité d'éléments répétitifs. Cela permet de rendre compte de manière efficace des propriétés de conduction mixte dans le volume de l'électrode.

Prospections numériques sur l'impédance électrochimique

Tableau 2 : Elément de base en EIS et leurs caractéristiques


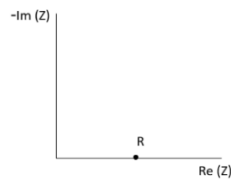

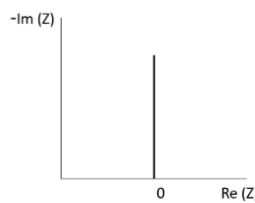

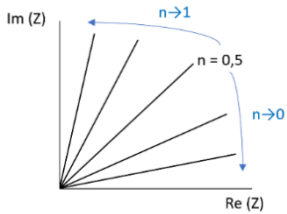
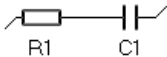
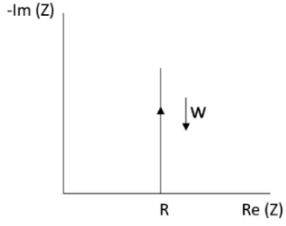
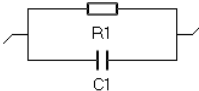
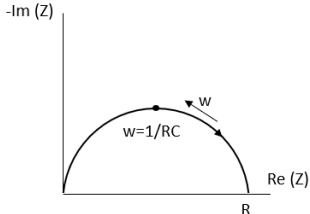
Nom/symbole/modèle	Plan de Nyquist	Expression de l'impédance
<p>Résistance</p> 		$Z = R$ Indépendant de la fréquence
<p>Condensateur</p> 		$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega * C}$ Tend vers l'infini aux basses fréquences
<p>Elément de phase constante (CPE)</p> 		$Z(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$

Tableau 3 : Exemple de circuits élémentaires simples et leurs caractéristiques

Circuit équivalent	Impédance
	$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega * C}$ 
	$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j * \omega * C * R}$ 

II.2 Convergence vers le modèle de la littérature

II.2.1 Description d'une couche catalytique sous oxygène

Pour décrire les phénomènes physico-chimiques se déroulant dans la couche catalytique cathodique, il est possible d'utiliser un circuit électrique. Pour commencer notre travail, nous avons choisi de partir du modèle le plus simple qu'on puisse imaginer pour décrire le système (Figure 15). Tout d'abord, deux résistances sont mises en parallèle afin de caractériser le transport des protons dans le ionomère « R_p » et des électrons dans la matrice carbonée « R_e ». On considère deux interfaces électrochimiques : une coté membrane et une autre coté GDL. A chaque interface, il peut y avoir soit transfert de la charge soit chargement de la double couche. Pour représenter une interface, un condensateur représentant la capacité de double couche « C_{dl} » est mis en parallèle à une résistance liée au transfert de la charge « R_{ct} ». Pour finir, si on veut prendre en compte la membrane et les contacts électriques des fils du dispositif expérimental, on ajoute une résistance « R_{MD} » en série au circuit de la couche catalytique. Il est à noter que la GDL n'est volontairement pas prise en compte comme sa participation à la résistance électronique du système est quasiment nulle. De plus, l'hypothèse qu'elle ne limite pas le transport d'oxygène est faite.

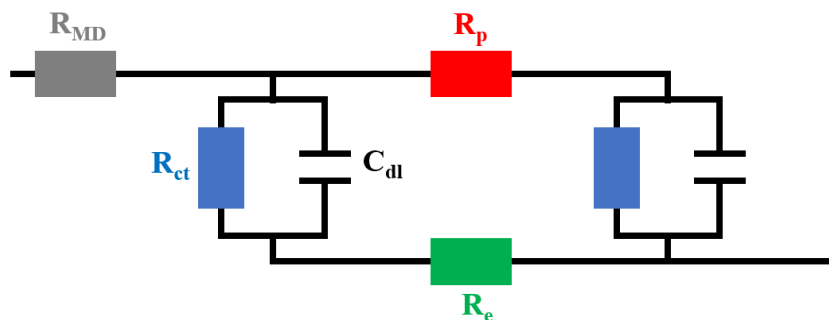


Figure 15 : Circuit équivalent décrivant les phénomènes de transport et de transfert de charges au sein de l'assemblage membrane électrode d'une PEMFC fonctionnant sous oxygène.

Nous simulons maintenant le circuit précédent pour différents paramètres de résistance correspondant approximativement à la valeur attendue des différentes contributions. La résistance membranaire est fixée à $5 \text{ m}\Omega$, la résistance protonique à $8 \text{ m}\Omega$, la résistance électronique à $8 \text{ m}\Omega$ et la résistance de transfert de charge à $50 \text{ m}\Omega$. Le spectre d'impédance simulé est visible sur la Figure 16 et

on constate assez rapidement qu'il n'est pas possible d'extraire chacune des résistances souhaitées à partir de ce spectre car les contributions se confondent. On note pour la suite de la prospection R_{HF} la résistance haute fréquence associée à l'intersection de la courbe à haute fréquence avec l'axe réel, et R_{BF} la résistance basse fréquence associée à l'intersection de la courbe à basse fréquence.

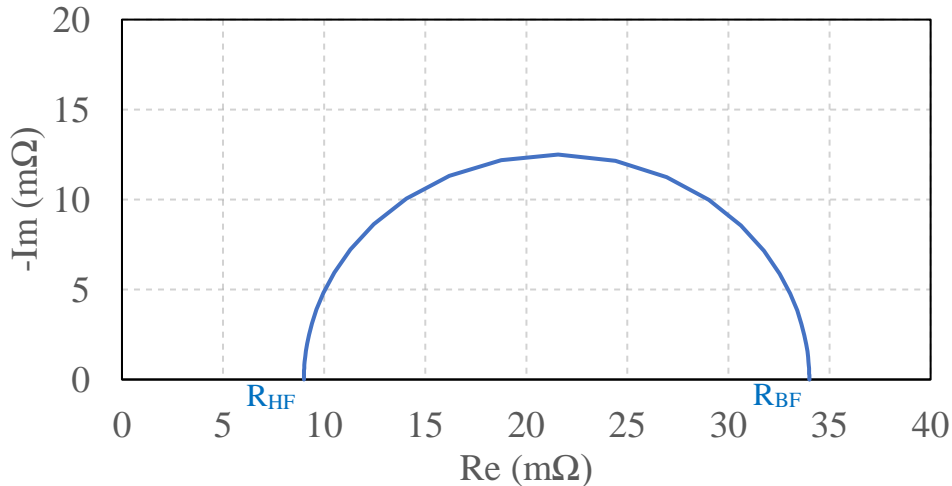


Figure 16 : Simulation numérique du circuit équivalent de la Figure 15. Paramètres : $R_{MB} = 5 \text{ m}\Omega$, $R_{ct} = 50 \text{ m}\Omega$, $R_p = 8 \text{ m}\Omega$, $R_e = 8 \text{ m}\Omega$ et $C_{dl} = 0,1 \text{ F}$

II.2.2 Modèle simplifié

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les couches catalytiques en platine présentent une faible résistivité électronique d'électrode. On peut donc s'intéresser au cas où la résistance électronique R_e est nulle dans le circuit équivalent précédent. Comme les mesures d'impédance peuvent aussi se faire sous azote, on suppose également qu'il n'y a pas de réaction de réduction de l'oxygène, et donc que la résistance de transfert de charge est infiniment grande. Ainsi, le courant mesuré est purement capacitif et la ligne faradique est donc supprimée. On aboutit à un circuit équivalent simplifié visible sur la Figure 17.

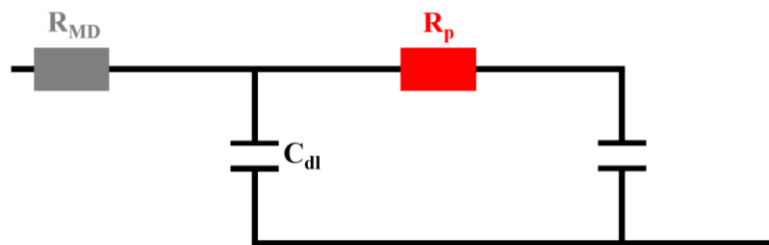


Figure 17 : Circuit équivalent simplifié au maximum décrivant le transport des protons au sein d'une PEMFC fonctionnant sous azote. La résistance électronique d'électrode est négligée.

Prospections numériques sur l'impédance électrochimique

L'expression analytique d'un tel circuit peut facilement être déterminée :

$$Z(w) = R_{MD} + \frac{1}{\frac{1}{R_p + \frac{1}{jwC_{dl}}} + jwC_{dl}} \quad \text{eq1 chp2}$$

Nous simulons le circuit précédent en fixant la valeur de la résistance protonique à 6 mΩ et en variant la valeur de la résistance MD. Les spectres d'impédance résultants sont visibles sur la Figure 18. Trois pentes caractéristiques sont observées sur les spectres, deux à haute fréquence et une à basse fréquence. Quand la résistance MD augmente, la résistance haute fréquence augmente également, les deux paramètres sont donc corrélés. Par prospection, il apparaît que $R_{HF} = R_{MD}$. De manière générale, ajouter une résistance en amont du circuit électrique induit un décalage du spectre de Nyquist d'une valeur égale à la valeur de la résistance.

On note R_x , la résistance correspondant à la partie réelle de l'impédance lorsque w tend vers 0. A partir de R_x et R_{HF} , il est possible de remonter à la résistance protonique :

$$R_x = R_{HF} + \frac{R_p}{4} \quad \text{eq2 chp2}$$

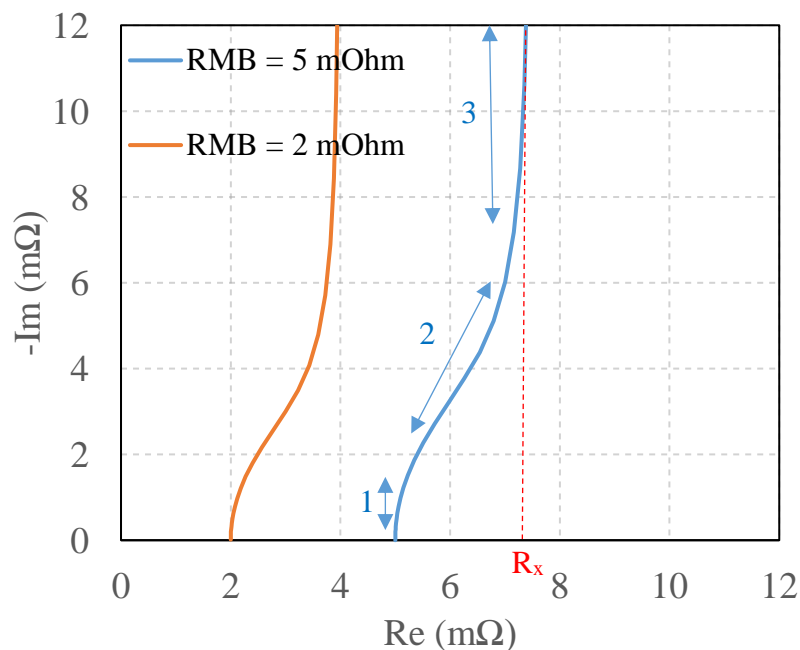


Figure 18 : Simulation numérique du circuit équivalent de la Figure 17. Paramètres : $R_p = 6 \text{ m}\Omega$ et $C_{dl} = 0,1 \text{ F}$

II.2.3 Passage en ligne de transmission

Pour décrire précisément le fonctionnement d'une couche catalytique, on utilise généralement une ligne de transmission. Cela permet de prendre en compte le fait que le transfert de charge peut avoir lieu en tout point de la couche catalytique. En pratique, on génère une infinité d'éléments répétitifs « n », visibles sur la Figure 19. Dans une couche catalytique homogène, tous les paramètres de la ligne sont égaux.

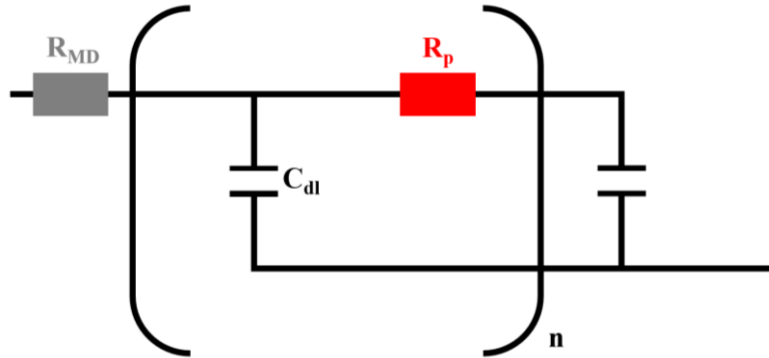


Figure 19 : Ligne de transmission décrivant le transport des protons au sein d'une PEMFC fonctionnant sous azote. La résistance électronique d'électrode est négligée.

L'expression analytique de l'impédance correspondant à la ligne précédente a été développée dans la littérature ¹¹² et vaut :

$$Z(w) = R_p \frac{\coth \sqrt{R_p C_{dl} J w}}{\sqrt{R_p C_{dl} J w}} \quad eq3 \text{ chp2}$$

A partir de cette expression, un spectre EIS est simulé avec des valeurs de R_p et de C_{dl} fixes. Celui-ci est visible sur la Figure 20. Le passage en ligne fait disparaître la première droite haute fréquence, il ne reste plus qu'une droite haute fréquence de 45° qui passe par l'origine et une droite basse fréquence à 90° . La résistance protonique d'électrode peut être à nouveau calculée à partir de R_{HF} et R_x . Cependant, une modification du dénominateur de la résistance protonique est observée lors du passage en ligne :

$$R_x = R_{HF} + \frac{R_p}{3} \quad eq4 \text{ chp2}$$

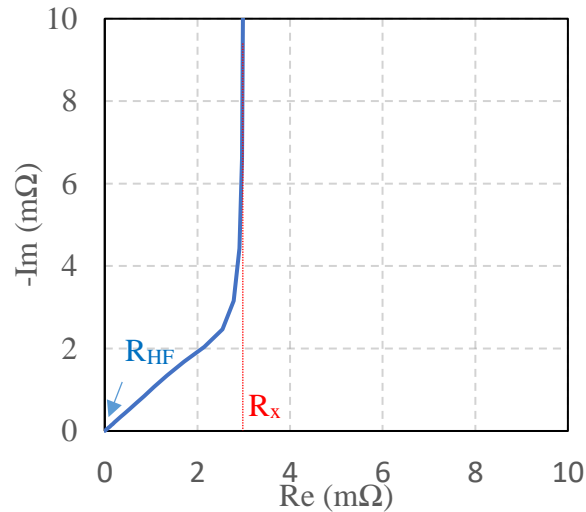


Figure 20 : Simulation numérique de la ligne de transmission de la Figure 19. Paramètres : $R_{MD} = 0$ $m\Omega$, $R_p = 9$ $m\Omega$ et $C_{dl} = 0,1$ F

II.2.4 Conclusion

Le modèle en ligne de transmission correspond à ce qui est utilisé dans la littérature pour déterminer la résistance protonique d'électrode. Plusieurs hypothèses ont néanmoins été faites et leurs impacts sur la détermination de la résistance protonique doivent être étudiés pour mieux comprendre le modèle et ses limites.

Du fait de sa nature, la ligne de transmission suppose que le matériau d'étude transporte les protons avec la même efficacité n'importe où dans son épaisseur. Ce n'est pas forcément le cas car en pratique, différents chemins de conduction préférentiels peuvent se former, en fonction de la répartition en ionomère dans la couche catalytique par exemple. Le modèle ne prévoit pas non plus que l'épaisseur de l'électrode puisse être hétérogène.

Les autres hypothèses qui ont été faites concernent les résistances dont l'impact a été négligé. Tout d'abord, l'équation 4 est obtenue en négligeant la résistance électronique de la couche catalytique. Cela peut se justifier dans le cas d'électrodes constituées de nanoparticules de platine déposées sur carbone, particulièrement bon conducteur électronique, mais dans le cas d'électrodes d'autres natures, la valeur de conductivité électronique est *a priori* inconnue. Négliger la résistance de transfert de charge paraît également handicapant. En pratique, une pile fonctionne sous oxygène pour mesurer ses performances. On peut par exemple s'interroger de l'impact sur les spectres de la présence d'oxygène résiduel ou d'eau générée par la réaction dans la cathode lors des mesures d'impédance sous azote.

II.3 Hétérogénéités d'électrodes

II.3.1 Hétérogénéité dans le plan de l'électrode

Idéalement, la surface d'une électrode est plane mais les conditions de dépôts peuvent induire différentes topologies qui ont un impact direct sur la résistance protonique. Par exemple, dans une zone de l'électrode où la couche catalytique est plus épaisse, la résistance protonique sera localement plus importante. Il s'agit d'hétérogénéités dites dans le plan de l'électrode et leurs impacts sur la détermination de la résistance protonique doivent être étudiés.

Considérons la coupe d'une électrode, générant un espace à deux dimensions avec un axe x désignant la position latérale (rapporté à la largeur totale de l'électrode) et un axe e désignant son épaisseur à cet endroit en micromètres. On pose que l'épaisseur de l'électrode décroît linéairement selon l'axe x de 16 à 8 micromètres et que les propriétés de transport des protons sont uniformément réparties dans l'épaisseur. La Figure 21 permet de se représenter la situation. Pour étudier l'impact de cette variation d'épaisseur sur la mesure de la résistance protonique d'électrode, il est tout d'abord nécessaire de modifier l'équation 3 pour faire apparaître un terme désignant la longueur de la ligne de transmission (notée e en référence à l'épaisseur de l'électrode).

$$Z(x) = \rho_p e_x \frac{\coth \sqrt{\rho_p C_{dl} e_x^2 J \omega}}{\sqrt{\rho_p C_{dl} e_x^2 J \omega}} \quad eq5 \text{ chp2}$$

Puis n lignes de transmissions avec différentes épaisseurs mais avec une résistivité protonique « ρ_p » identique sont mises en parallèle pour discrétiser l'axe x . L'impédance totale $Z(n)$ de l'électrode est ensuite calculée en passant par l'admittance :

$$Y(n) = \frac{1}{n} \sum_x^n \frac{1}{Z(x)} \quad eq6 \text{ chp2}$$

Pour une résistivité protonique de $1 \Omega \cdot \text{cm}$, la valeur de l'impédance totale théorique calculée selon le nombre de lignes de transmission utilisées pour discrétiser l'axe x est rapportée sur la Figure 21. Il apparait que le nombre de lignes de transmission mises en parallèle a une influence sur l'impédance totale. En toute logique, quand n tend vers l'infini, la valeur de l'impédance devrait tendre vers la valeur de l'impédance donnée par une ligne de transmission unique.

Prospections numériques sur l'impédance électrochimique

Pour étudier l'hétérogénéité d'électrodes, nous choisissons de discrétiser l'axe x avec 21 lignes de transmission car cela permet d'avoir la valeur de l'impédance avec une bonne précision, tout en permettant d'étudier facilement différentes variations d'épaisseur.

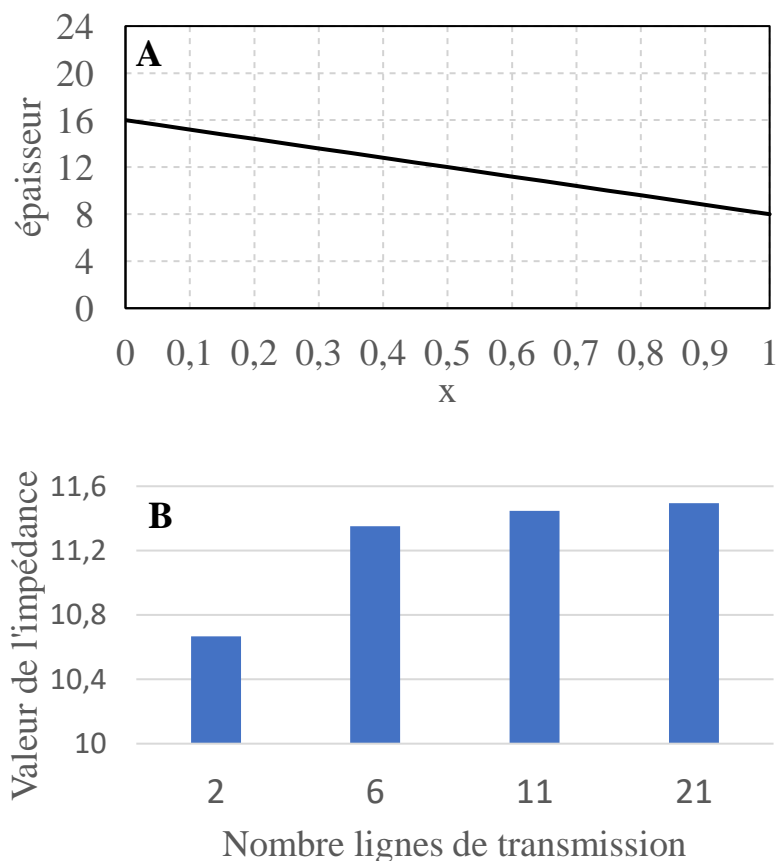


Figure 21 : (a) graphique montrant un profil d'épaisseur décroissant d'une électrode en deux dimensions. L'épaisseur moyenne est de 12 micromètres. (b) évolution de la valeur de l'impédance du profil en fonction du nombre de lignes de transmission utilisées pour discrétiser l'axe x et avec une résistivité protonique de $1 \Omega.cm$.

Maintenant que la méthode d'analyse de l'hétérogénéité de surface est mise en place, il faut établir les différents profils d'épaisseur que peuvent prendre nos couches catalytiques et regarder leurs impacts sur l'allure des spectres d'impédance et la détermination de la résistance protonique.

Le premier cas et le plus évident, est celui où l'électrode est homogène : toutes les ligne de transmission ont ainsi une épaisseur de même valeur. Pour une électrode parfaitement homogène avec une épaisseur de 11 micromètres tout le long du plan de la couche catalytique, l'allure du spectre de Nyquist associé est visible en noir sur la Figure 22. Celui-ci présente une allure typique et la résistance protonique peut être calculée classiquement en déterminant l'intersection de la pente basse fréquence avec l'axe des abscisses.

Prospections numériques sur l'impédance électrochimique

Un deuxième cas possible serait une épaisseur évoluant exponentiellement selon l'axe x . Cette situation est propre à notre méthode de dépôt qui consiste le plus souvent à déposer l'encre catalytique sur une GDL posée à la verticale sur une plaque chauffante. Il est possible que cela engendre des coulées de l'encre catalytique dues à la gravité. Ce type de profil a été simulé avec une épaisseur moyenne gardée à 11 micromètres afin de comparer avec le cas d'une couche catalytique homogène (trait bleu sur la Figure 22). Le spectre d'impédance résultant témoigne d'une absence de point de rupture de pente due à une multitude de fréquences caractéristiques. La mesure de la résistance protonique est alors particulièrement imprécise.

Le dernier cas que nous envisageons est une triangulaire de plus ou moins 5 micromètres autour de l'épaisseur moyenne de la couche catalytique (trait orange sur la Figure 22). L'allure du spectre témoigne également de multiples fréquences caractéristiques qui rendent imprécise la mesure de la résistance protonique.

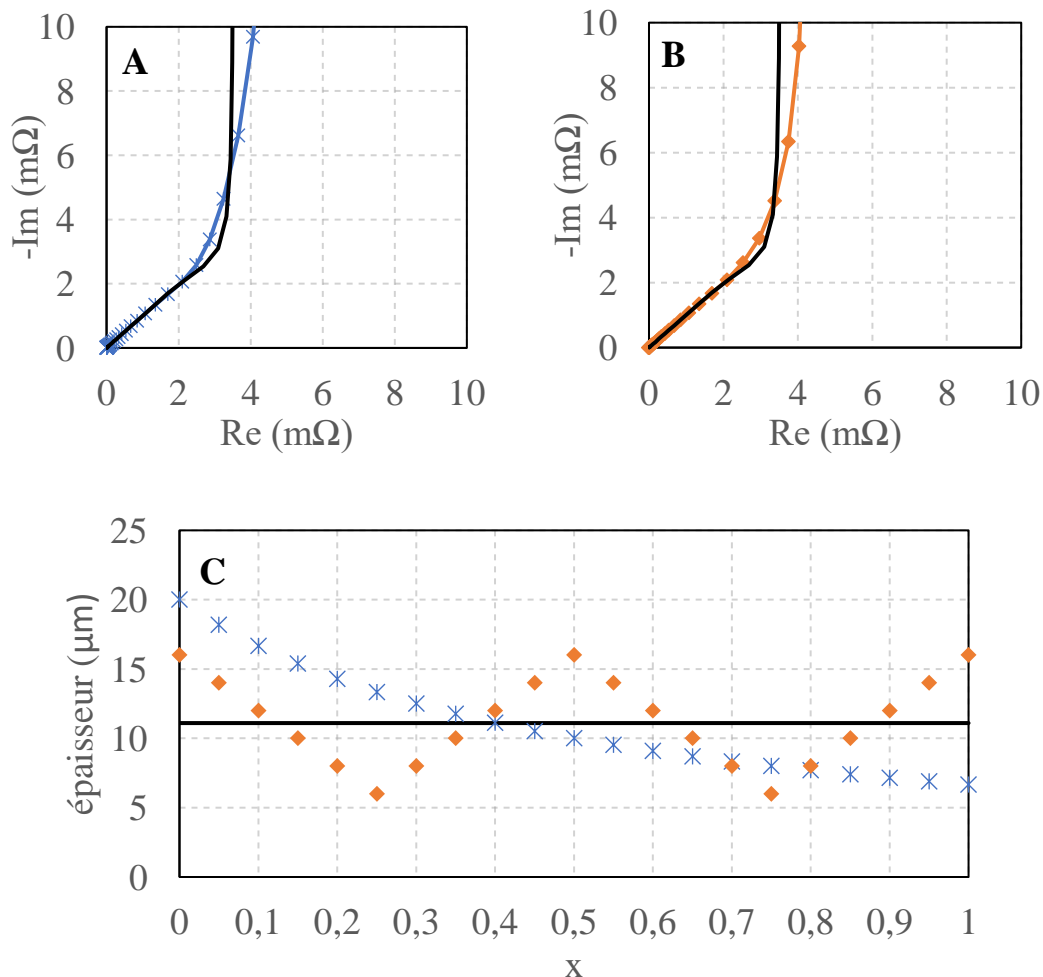


Figure 22 : (a) Spectre d'impédance du profil d'hétérogénéité décroissant ; (b) Spectre d'impédance du profil d'hétérogénéité aléatoire ; (c) Profils d'hétérogénéités avec une épaisseur moyenne de 11 micromètres et une résistivité protonique de 1 Ohm.cm.

II.3.2 Hétérogénéités dans l'épaisseur de l'électrode

La deuxième hétérogénéité à prendre en compte est celle qui peut se produire dans l'épaisseur de l'électrode. Elle résulte de variations de conductivité au sein même de la couche catalytique. Il n'est cependant pas possible d'étudier ce type d'hétérogénéité avec une ligne de transmission dans la mesure où elle considère que les résistances sont constantes à travers l'épaisseur. En revanche, avec une approche discrète de la couche catalytique, il est possible d'utiliser un logiciel de prospection afin de décrire à l'aide de motifs élémentaires une ligne de transmission pour un nombre de répétitions « n » fini. Cela présente l'avantage de pouvoir modifier la valeur de chaque composant. Le problème est de savoir quelle est l'erreur que l'on fait lorsqu'on utilise un nombre fini de circuit équivalent pour l'étude d'électrodes volumiques.

Pour résoudre ce problème, une étude de l'effet du nombre de motifs élémentaires de l'électrode que l'on considère sur la mesure de la résistance protonique a été réalisée. L'objectif est de quantifier l'écart entre l'approche discrète et la ligne de transmission. Pour cela, différents diagrammes de Nyquist pour différentes valeurs de n jusqu'à n = 8 ont été simulés et comparés à l'approche en TLM (n tendant vers l'infini) et sont visibles sur la Figure 23.

Quand n = 1, l'électrode est plane, la ligne de transmission apparait comme un simple circuit équivalent et R_x est égale à $R_p/4$, comme discuté précédemment. Quand n augmente, l'angle de la pente haute fréquence tend vers 45 °, la valeur de R_x augmente et n'est plus égale à $R_p/4$. Une relation entre R_x et R_p qui prend en compte le nombre d'unités n est alors déterminée par prospection à l'aide de la valeur de l'impédance des simulations :

$$R_x = \frac{R_p}{\frac{3}{2n+1} + 3} \quad \text{eq7 chp2}$$

Cette équation permet de voir que dans le cadre d'une électrode volumique (n infiniment grand), $R_x = R_p/3$ mais que dans le cas d'une électrode plan, $R_x = R_p/4$. Il est maintenant possible d'utiliser des circuits équivalents pour l'étude d'électrodes volumiques, à condition d'utiliser l'expression pour généraliser les observations faites à partir de circuits équivalents aux lignes de transmission.

En pratique, nous utilisons dans la suite 16 unités répétitives. Le nombre d'unités est suffisamment grand afin de pouvoir se rapprocher des conditions quand n tend vers l'infini. Utiliser plus d'unités répétitives présente un intérêt limité en raison du peu de différences observées et compte tenu du temps nécessaire pour modifier chaque paramètre pour la prospection.

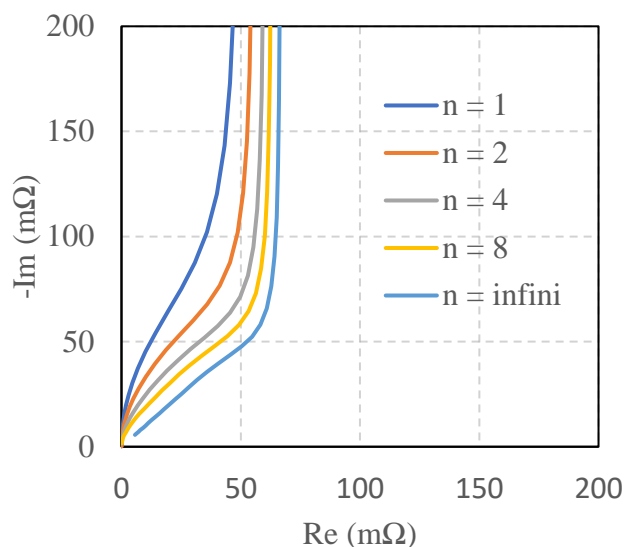


Figure 23 : Diagramme de Nyquist théorique quand n varie. $R_p = 200 \text{ m}\Omega$ et $C_{dl} = 0.1 \text{ F}$

L'hétérogénéité dans l'épaisseur de l'électrode peut présenter différents profils selon la répartition du ionomère dans la couche catalytique et les conditions de fabrication de l'électrode. De prime abord, une répartition sous la forme d'un gradient peut être considérée. En effet, lors de l'élaboration des piles, la cathode est pressée à chaud sur la membrane. Il est possible que cela engendre une légère pénétration de la membrane dans la couche catalytique. Proche de la membrane, la conductivité protonique peut alors être meilleure. Un profil présentant un gradient de résistance protonique logarithmique croissant est considéré pour prendre en compte cet effet, et son impact sur l'allure du spectre d'impédance est observé. Les résultats sont visibles sur la Figure 24. La répartition croissante induit une augmentation de l'angle de la pente haute fréquence et une diminution de la résistance x . La résistance protonique de l'électrode est alors sous-évaluée comparée à la valeur réelle.

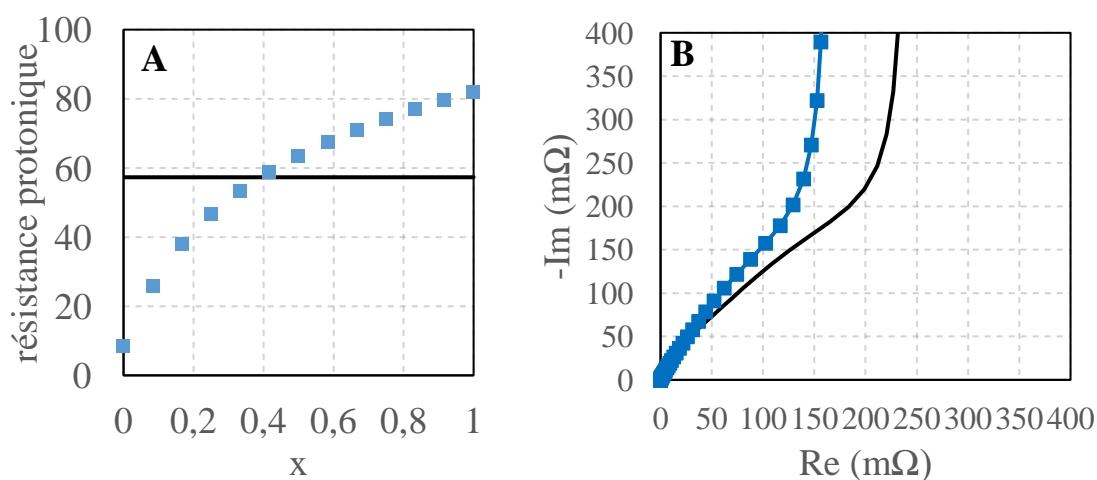


Figure 24 : (a) en bleu = profil logarithmique croissant de la résistance protonique dans l'électrode, en noir = profil homogène de résistance protonique dans l'électrode (b) Spectre d'impédance associé avec 16 unités répétitives. Les capacités sont gardées constantes

Un profil de conductivité décroissant peut aussi éventuellement apparaître. En effet, lors de l'homogénéisation de l'encre catalytique et avant le dépôt, les particules de catalyseurs ont tendance à tomber au fond du récipient, ce qui peut engendrer lors de la phase de dépôt une plus forte densité en catalyseur déposé en surface. Proche de la membrane, la conductivité protonique est ainsi moins bonne. Un profil présentant un gradient de résistance protonique exponentielle décroissant est établi pour prendre en compte cet effet et son impact sur l'allure du spectre d'impédance est regardé. Les résultats sont visibles sur la Figure 25. La répartition décroissante induit un aplatissement de la droite haute fréquence et une augmentation de la résistance x . La résistance protonique de l'électrode est alors surévaluée comparée à la valeur réelle.

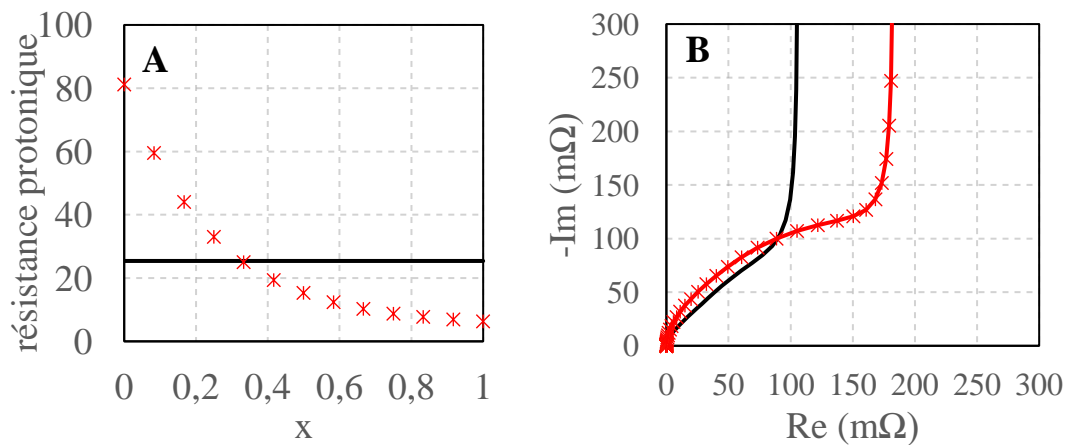


Figure 25 : (a) en rouge = profil exponentielle croissant de la résistance protonique dans l'électrode, en noir = profil homogène de résistance protonique dans l'électrode (b) Spectre d'impédance associé avec 16 unités répétitives. Les capacités sont gardées constantes.

II.3.3 Conclusion

Pour conclure, les hétérogénéités de la couche catalytique peuvent prendre plusieurs formes et ont des effets différents sur l'allure des spectres d'impédance :

- Quand l'épaisseur de la couche catalytique est hétérogène, alors le point de rupture de pente sur le diagramme de Nyquist disparaît à cause de la multitude de fréquences caractéristiques.
- Quand la couche catalytique est hétérogène dans son épaisseur, alors l'angle de la pente haute fréquence sur le diagramme de Nyquist varie en fonction du profil d'hétérogénéité. Une résistance protonique faible proche de la membrane induit un angle supérieur à 45° . *A contrario*, une résistance protonique forte proche de la membrane engendre un angle inférieur à 45° et une allure aplatie de la pente.

Ces hétérogénéités ont donc un impact sur la mesure de la résistance protonique et sa fiabilité. Il n'est pas faisable d'établir des expressions analytiques pour les prendre en compte, mais à l'aide de cette

prospection, il est maintenant possible d'interpréter l'allure des spectres pour en déduire des informations sur l'homogénéité de la couche catalytique.

II.4 Résistances négligées

II.4.1 Résistance de transfert de charges

Pour étudier l'effet de la résistance de transfert de charge sur la mesure de la résistance protonique, une résistance en parallèle de capacité de double couche est ajoutée dans la ligne de transmission. Une nouvelle ligne de transmission visible sur la Figure 26 est ainsi obtenue.

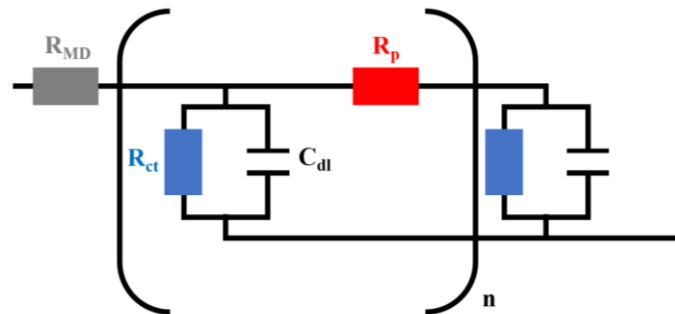


Figure 26 : Ligne de transmission décrivant le transport des protons au sein d'une PEMFC fonctionnant sous oxygène. La résistance électronique d'électrode est négligée.

L'expression analytique de l'impédance d'une telle ligne de transmission a été proposée dans la littérature ⁹ et vaut :

$$Z(w) = \frac{R_p}{\sqrt{iwR_p C_{dl} + \frac{R_p}{R_{ct}}}} \coth \sqrt{iwR_p C_{dl} + \frac{R_p}{R_{ct}}} \quad (\text{eq8 chp2})$$

A partir de cette expression, nous simulons des spectres d'impédance en faisant varier R_{ct} tout en gardant R_p constant. Les résultats sont visibles sur la Figure 27A. La première observation que l'on peut faire est que la résistance haute fréquence ne varie pas quand la résistance de transfert de charge varie. Ces deux termes sont donc décorrélés. La deuxième observation est que R_x est plus difficilement identifiable pour les spectres avec des faibles résistances de transfert de charge. C'est dû au fait que la rupture de pente est moins prononcée quand la valeur de la résistance de transfert de charge se rapproche de R_p . Il n'est alors pas possible de mesurer la résistance protonique dans le cas où la résistance de transfert de charge est faible. Dans les cas intermédiaires, pour une bonne évaluation de la résistance protonique, il semble plus approprié de considérer la valeur de la partie réelle de l'impédance au niveau

Prospections numériques sur l'impédance électrochimique

du point de rupture de pente que de prolonger linéairement la courbe à basse fréquence pour trouver l'intersection avec l'axe des abscisses. Ainsi, il est possible de mesurer la valeur de la résistance protonique sous oxygène, à condition que la résistance de transfert de charge soit suffisamment grande pour qu'on observe une rupture de pente. Pour cela, le plus simple est de diminuer le courant de fonctionnement de la pile.

La Figure 27b montre les spectres d'impédance simulés à partir d'une résistance de transfert de charge petite et constante ainsi que des résistances protoniques croissantes. Quand la résistance protonique augmente alors la résistance basse fréquence augmente également, cependant son impact est moins important que dans le cas où c'est la résistance de transfert de charge qui augmente. A partir de la prospection, nous avons pu établir l'expression de la résistance basse fréquence en fonction des différentes contributions :

$$R_{BF} = R_{MD} + R_{ct} + \frac{R_p}{3} + \frac{R_e}{3} \quad eq9 \text{ chp2}$$

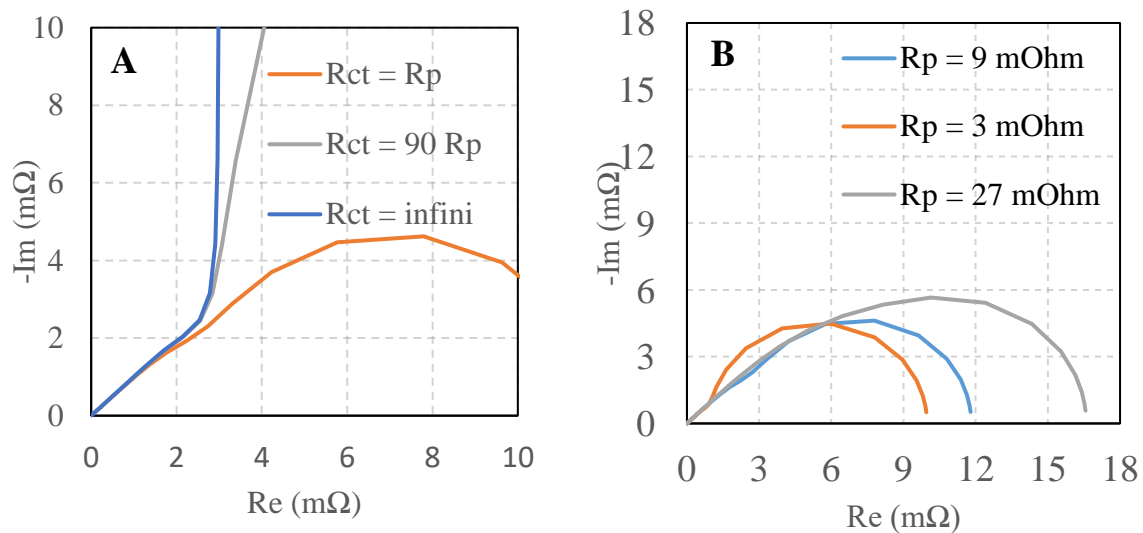


Figure 27 : (a) Diagramme de Nyquist théorique quand (a) R_{ct} varie. $C_{dl} = 0,1 \text{ F}$ et $R_p = 9 \text{ m}\Omega$; (b) Diagramme de Nyquist théorique quand R_p varie. $C_{dl} = 0,1 \text{ F}$ et $R_{cr} = 9 \text{ m}\Omega$

II.4.2 Résistance électronique

Pour étudier l'effet de la résistance électronique d'électrode sur la mesure de la résistance protonique, une résistance en parallèle de la résistance protonique est rajoutée dans la ligne de transmission. Une nouvelle ligne de transmission visible sur la Figure 28 est ainsi obtenue.

T.Gaumont et al ¹³ et Kulikovsky et al ¹¹³ ont développé l'expression analytique de l'impédance d'une telle ligne de transmission :

$$Z(\omega) = \frac{R_p R_e}{R_p + R_e} + \frac{2R_e R_p}{R_e + R_p} \frac{1}{\alpha * \sinh(\alpha)} + \frac{R_e^2 + R_p^2}{\alpha(R_e + R_p)} * \coth(\alpha) \quad eq10 \text{ chp2}$$

$$\text{avec : } \alpha = \sqrt{i(R_e + R_p)C_{dl}\omega}$$

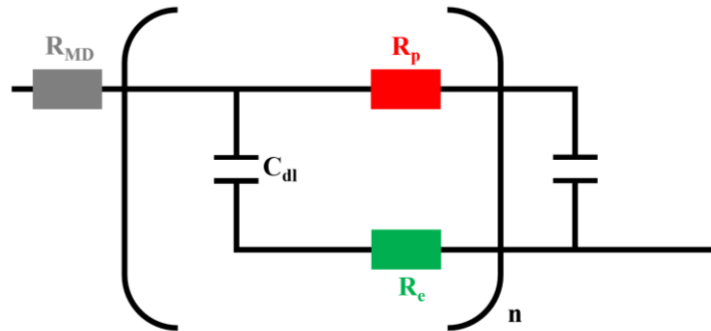


Figure 28 : Ligne de transmission décrivant le transport des protons et électrons au sein d'une PEMFC fonctionnant sous azote.

A partir de cette expression, des spectres d'impédance sont simulés en faisant varier R_e tout en gardant les autres paramètres constants. Les résultats sont visibles sur la Figure 29. Quand la résistance électrique augmente, alors la résistance haute fréquence augmente également et n'est plus égale à R_{MD} . C'est dû à une participation de l'électronique à la résistance haute fréquence quand les deux termes ne sont pas négligeables. On détermine ainsi une nouvelle expression pour la valeur de la résistance haute fréquence :

$$R_{HF} = R_{MD} + \frac{R_p * R_e}{R_p + R_e} \quad eq11 \text{ chp2}$$

Il est également observé que R_x augmente quand la résistance électronique augmente. Une valeur de résistance électronique non négligeable a donc un impact sur la détermination de la résistance protonique. C'est dû à une prise en compte de la résistance électronique dans la formulation de R_x . Une nouvelle formulation qui tient compte de R_e est alors établie et vérifiée par prospection :

$$R_x = R_{MD} + \frac{(R_p + R_e)}{3} \quad eq12 \text{ chp2}$$

A partir de cette formule, on peut établir qu'une relation linéaire existe entre le rapport R_e/R_p et l'erreur qu'on commet en considérant que $R_x=R_{MD}+R_p/3$. Ainsi, un rapport de 25 entre R_e et R_p génère une erreur de 4 % sur R_p .

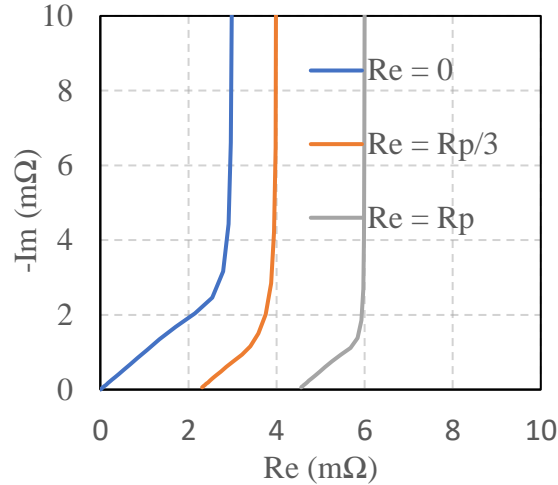


Figure 29 : (a) Diagramme de Nyquist quand R_e varie, R_p est fixée à 9 mOhm et C_{dl} à 0,1 F

Pour mesurer à la fois la résistance protonique et électronique de l'électrode, nous proposons une expression analytique permettant de déterminer rapidement la résistance protonique et électronique en fonction des valeurs identifiables graphiquement R_x et R_{HF} .

L'hypothèse de départ est que la valeur de R_{MD} est connue, ce qui ne peut être le cas que si la résistance membranaire et la résistance liées aux connectiques du système sont connues ou négligeables. En utilisant les équations 11 et 12, on peut obtenir :

$$R_{HF} = R_{MD} + \frac{(3R_x - 3R_{MD} - R_p) * R_p}{(3R_x - 3R_{MD} - R_p) + R_p} \quad eq13 \text{ chp2}$$

Nous pouvons travailler cette équation pour faire apparaître une équation polynomiale du second degré :

$$0 = R_p^2 - (3R_x - 3R_{MD})R_p + (3R_x - 3R_{MD})(R_{HF} - R_{MD}) \quad eq14 \text{ chp2}$$

Cette équation polynomiale du second degré a deux solutions : l'une est la valeur de la résistance électronique et l'autre est la valeur de la résistance protonique. Il faut donc savoir au préalable quelle résistance est la plus grande pour déterminer la valeur de chacune en utilisant les équations 15 et 16.

$$Solution\ 1 = \frac{3R_x - 3R_{MD} - \sqrt{(-3R_x + 3R_{MD})^2 - 4 * 1 * (3R_x - 3R_{MD})(R_{HF} - R_{MD})}}{2} \quad eq15\ chp2$$

$$Solution\ 2 = \frac{3R_x - 3R_{MD} + \sqrt{(-3R_x + 3R_{MD})^2 - 4 * 1 * (3R_x - 3R_{MD})(R_{HF} - R_{MD})}}{2} \quad eq16\ chp2$$

II.5 Conclusion

Pour mesurer la résistance ohmique de cathodes de PEMFC par EIS en dispositif de pile, il faut tout d'abord s'assurer que la résistance de transfert de charge est suffisamment grande. Selon la prospection, il n'est pas nécessaire de travailler sous azote à la cathode pour cela, il suffit d'avoir une résistance de transfert de charge suffisamment grande.

Il faut ensuite pouvoir interpréter les spectres d'impédance afin d'en extraire la participation électronique et protonique. Il est alors nécessaire d'estimer la conductivité électronique par une autre méthode que l'impédance. Si la valeur est au moins 25 fois supérieure à la résistance ohmique mesurée en pile ou si elle est manifestement importante, il sera possible d'affirmer que la résistance mesurée en pile est purement protonique. Dans le cas contraire, on pourra s'aider des équations développées dans la prospection afin d'extraire les deux valeurs simultanément.

Nous avons également vu l'impact des hétérogénéités dans le plan et à travers le plan sur les spectres d'impédance et sur la fiabilité des paramètres extraits. Ces démarches permettront d'apporter par la suite des informations supplémentaires sur l'homogénéité des couches catalytiques en fonction de l'allure des spectres expérimentaux. En effet, les hétérogénéités dans le plan impactent exclusivement la forme du point de rupture de pente sur les spectres de Nyquist, alors que les hétérogénéités dans l'épaisseur modifieront l'angle de la pente basse fréquence.

CHAPITRE III

Mesure du transport électronique

Comme nous l'avons vu au cours de la prospection numérique, pour mesurer à la fois la résistance protonique et électronique d'électrodes en dispositif de pile par EIS, il peut être utile d'avoir au préalable une estimation de l'une des deux valeurs. Par commodité, nous choisissons d'estimer la résistance électronique de nos couches catalytiques du fait d'une méthodologie déjà établie dans la littérature avec la technique dite à 4 pointes. Néanmoins, cette technique nous semble assez éloignée des conditions réelles de fonctionnement d'humidité d'une PEMFC, c'est pourquoi une autre méthode, plus innovante, utilisant la microscopie électrochimique et fonctionnant en milieu aqueux va être mise en place. Finalement, les deux méthodes seront comparées en fin de chapitre sur des couches catalytiques de différentes structures afin d'obtenir des informations sur l'impact de l'humidité de la couche catalytique sur la résistivité électronique d'électrode.

III.1 Etat de l'art sur les mesures de conductivité électronique hors EIS

La méthode à 4 sondes présente plusieurs avantages : premièrement, elle est facile à mettre en place et permet de mesurer rapidement la résistance électrique d'un échantillon. De plus, elle n'altère pas la structure de l'échantillon qui peut donc être réutilisé pour d'autres expériences. Et enfin, la méthode est connue et largement référencée dans la littérature. Plusieurs auteurs font notamment état de l'importance du contact entre les agglomérats de catalyseurs sur le transport électronique au sein de la couche catalytique. Ces contacts peuvent varier selon la méthode de dépôt de l'encre catalytique ou du pourcentage de ionomères dans la couche catalytique.

Néanmoins, la méthode a aussi des inconvénients. Le premier est que l'échelle de mesure est de l'ordre du millimètre. Il n'est donc pas possible de vérifier l'homogénéité de conductivité d'un échantillon à une échelle plus locale. Le deuxième élément est que la mesure est réalisée en condition sèche. Dans une pile en fonctionnement, de l'humidité est présente et il est possible que cela modifie la qualité du contact entre les agglomérats, et donc les valeurs de résistances électroniques. Il peut donc être pertinent de trouver une méthode complémentaire pour mesurer et étudier la conductivité électronique de nos électrodes.

III.1.1 Notions de microscopie électrochimique

La microscopie électrochimique à balayage (SECM pour Scanning ElectroChemical Microscopy) est une technique électrochimique qui consiste à approcher une ultramicroélectrode (UME) d'un substrat afin de le sonder localement. A la pointe de l'UME, une surface conductrice de forme et de dimension variable est entourée d'une surface isolante. Le rapport entre les deux surfaces désigne le paramètre R_g qui peut avoir une influence sur les mesures.

Dans le cas du mode dit feedback, l'UME est plongée dans une solution électrolytique contenant un agent oxydant ou réducteur. Selon le potentiel appliqué à la sonde, cet agent sera oxydé ou réduit grâce au transfert de charge à l'interface métal-solution. La convection étant négligée en raison de la stationnarité du système et la migration en raison de la présence en grande quantité d'un électrolyte support, le courant mesuré en solution loin du substrat ne dépend alors uniquement que de la diffusion du médiateur en solution. Ce courant de diffusion est aussi appelé courant infini et dépend de la

concentration en médiateur ainsi que de la taille et géométrie de la partie active de la microélectrode ^{114,115,116} :

$$I_{\infty} = 4nFD Cr_{tip}\beta(Rg) \quad (\text{eq2 chap3})$$

Avec I_{∞} le courant infini, n le nombre d'électrons, F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion du médiateur en solution, C la concentration du médiateur, r_{tip} le rayon de la partie active de la microélectrode et $\beta(Rg)$ un paramètre de correction.

Une courbe d'approche consiste à approcher la microélectrode d'un échantillon tout en mesurant le courant de réduction ou d'oxydation du médiateur à la sonde. En ordonnée, est rapporté le courant dit normalisé (NiT) qui est le rapport entre le courant mesuré à la sonde et le courant infini. En abscisse, est indiquée la distance entre la sonde et le substrat divisé par le rayon de la partie active de la microélectrode (noté L). Quand la sonde se rapproche de l'échantillon, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu en fonction de la nature de l'échantillon, du médiateur en solution et des caractéristiques de l'UME¹¹⁷. La Figure 30 illustre deux phénomènes importants.

Dans le cas d'un échantillon isolant, le courant mesuré à la sonde va diminuer à l'approche de l'échantillon en raison de l'encombrement stérique généré par la présence du substrat. C'est le feedback négatif. Cette technique est notamment utilisée pour sonder la topologie de surfaces¹¹⁸. Dans le cas d'un échantillon conducteur, le courant mesuré à la sonde va augmenter à l'approche de l'échantillon. C'est dû au renouvellement du médiateur redox à la sonde. L'amplitude de ce feedback peut servir à quantifier la réactivité électrochimique ou la conductivité électrique locale d'un échantillon ^{119,117}.

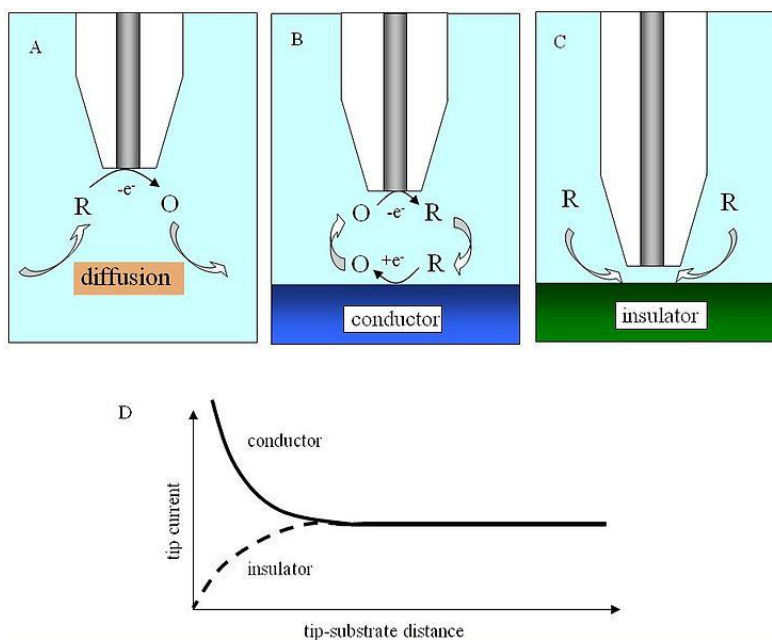


Figure 30 : Description des phénomènes de feedback négatif et positif¹²⁰

III.1.2 Principe de la méthode

Peter Liljeroth et al ¹²¹ ont décrit une méthode pour étudier par SECM la conductivité électronique de monocouches de nanoparticules d'or (MPC) déposées sur une lame de verre. Pour cela, ils déposent une goutte de solution aqueuse contenant du ferrocène-méthanol comme médiateur sur la monocouche d'or. Ils approchent ensuite une microélectrode et appliquent un potentiel pour oxyder le médiateur. Par diffusion, celui-ci atteint la surface, il en résulte une oxydation des nanoparticules d'or ($MPC^z \rightarrow MPC^{z+1}$), ce qui va établir un gradient d'état redox dans la monocouche induisant un transport électronique latéral. La Figure 31 illustre cette expérience. Le courant mesuré à la microélectrode est formé des contributions du courant résultant de la diffusion du médiateur en solution et du courant lié au renouvellement du médiateur. Ce renouvellement est possible grâce au transport électronique dans le matériau.

Plus tard, Peter Liljeroth and Co ¹²² ont continué leurs travaux et ont étudié la conductivité de MPC recouvert d'une couche thiol protectrice avant et après compression de la monocouche. Pour cela, ils ont à nouveau utilisé une solution aqueuse contenant du ferrocène-méthanol comme médiateur. A la différence de leurs précédentes expériences, tout l'échantillon est plongé dans la solution. Lorsque la microélectrode est loin de la surface de l'échantillon, le courant mesuré à la sonde est dû à l'oxydation du médiateur et dépend donc uniquement de sa diffusion en solution. Lorsque la microélectrode est approchée suffisamment près de l'échantillon, la concentration en espèces réduite entre la sonde et l'échantillon diminue. Cela provoque une chute locale du potentiel de surface de l'échantillon suivant la loi de Nernst. Une différence de potentiel entre la zone sous la sonde et celles éloignées de la sonde s'établit alors, ce qui induit le transport électronique dans le matériau. La principale conséquence de ce transport électronique est le renouvellement du médiateur oxydé sous la sonde qui se traduit par une augmentation du courant (rétroaction positive).

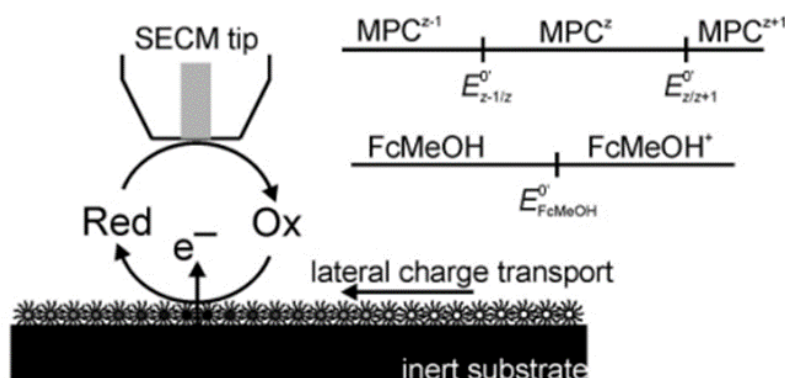


Figure 31 : schéma expérimental utilisé pour mettre en évidence le transport latéral d'électrons dans des MPC ¹²²

Plusieurs études font état de la nécessité de vérifier que ce courant est uniquement limité par le transport électronique dans le matériau et non aussi par le transfert électronique^{122,123}. Pour vérifier que la cinétique de transfert de charge n'est pas limitante, ces études ont démontré qu'un profil typique de feedback positif à basse concentration est symptomatique d'une cinétique de transfert de charge rapide et non limitative. Comme la cinétique de transfert de charge ne dépend pas de la concentration en médiateur au contraire du transport électronique, un profil typique d'un feedback positif suivi d'une diminution du courant normalisé lorsqu'on augmente la concentration suffit à affirmer que seul le transport de charge est limitant. C'est ce que l'on peut voir sur la Figure 32, tirée de la littérature¹²³.

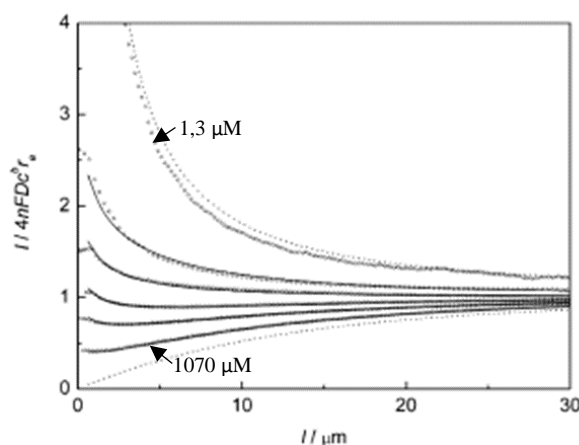


Figure 32 : Courbes d'approche expérimentale à différentes concentrations en médiateur sur des MPC recouverts (en partant du bas vers le haut : 1070, 450, 280, 170, 60 et 1.3 μM).¹²³

III.1.3 Passage du qualitatif au quantitatif

Pour interpréter quantitativement les mesures et ainsi mesurer la conductivité électronique, il est nécessaire d'utiliser un modèle. Ce travail a déjà été réalisé dans la littérature et les équations utiles à la démarche sont résumées. Pour un échantillon d'épaisseur e séparé de la microélectrode d'une distance l , la loi qui régit le transport électronique dans l'échantillon est la suivante^{124, 125} :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial R} - \frac{K}{\sigma^*} \left((1 - C) e^{\frac{\tilde{E}}{2}} - C e^{-\frac{\tilde{E}}{2}} \right) = 0 \quad (\text{eq3 chap3})$$

Avec R le rapport entre l'axe perpendiculaire à la microélectrode et le rayon de la microélectrode, \tilde{E} le potentiel électrochimique de l'échantillon, C le rapport entre la concentration de réducteur et la concentration totale et K la constante cinétique de transfert de charge. Une grandeur appelée conductivité normalisée σ^* est introduite dans la loi et fait le lien avec la conductivité électronique σ_e du matériau :

$$\sigma^* = \sigma_e e \frac{R_p T}{nF} \frac{1}{nFDC^t r_{tip}} = \sigma_e e \frac{R_p T}{nF} \frac{4}{I_\infty} \quad (eq4 \text{ chap3})$$

Joel Azevedo et al ¹²³ ont ensuite utilisé une méthode basée sur les éléments finis pour ajuster leurs courbes expérimentales afin d'établir une expression analytique qui relie la conductivité normalisée au courant normalisé NiT :

$$\sigma^* = (0138L + 0.0858) * \left(NiT^{0.6 + \frac{2.27L}{Rg^{0.146}}} + 0.22 \ln(Rg) + 0.4 \right)^{3.28 + \frac{2.3L}{Rg^{1.54}}} - 0.1152Rg^{0.2}L^{2-0.165 \ln(Rg)} - 0.0087Rg - 0.03 \quad (eq5 \text{ chap3})$$

Avec L, pour rappel, la distance microélectrode-échantillon sans dimension :

$$L = \frac{l}{r_{tip}} \quad (eq6 \text{ chap 3})$$

Cette expression analytique présente une validité avec une précision de 7 % sur la conductivité pour les conditions : $0.3 < L < 1.5$; $2 < Rg < 20$ et $0.1 < \sigma^* < 5$

Joel Azevedo et al ont donc montré qu'il était possible de mesurer la conductivité normalisée à partir du courant de rétroaction grâce à l'équation 5, puis de remonter à la conductivité électronique grâce à l'équation 4.

III.1.4 Conclusion

La méthode par SECM est prometteuse et présente plusieurs différences comparées à la méthode à 4 points. Tout d'abord, elle permet de mesurer la conductivité électrique d'un matériau conducteur à l'échelle du micromètre. Une application intéressante serait de sonder localement l'homogénéité d'un matériau. Elle permet également des mesures en conditions humides, ce que ne permet pas la méthode à 4 points. La méthode n'a cependant jamais été appliquée aux électrodes poreuses, il convient donc de l'adapter pour une utilisation sur nos cathodes.

III.2 Mise en place de la méthode par SECM

III.2.1 Installation

III.2.1.1 Dispositif expérimental



Figure 33 : Photographie du montage expérimental

Le dispositif expérimental est visible sur la Figure 33. Il s'agit d'un montage à trois électrodes constituées d'une cellule électrochimique, une microélectrode de nature et de taille variables, d'une contre électrode en or et d'une électrode de référence Ag/AgCl. Au fond de la cellule, le matériau est déposé et fixé à l'aide d'une calle. La calle a été dimensionnée grâce au logiciel FreeCaAD et imprimée au laboratoire. Son rôle est primordial pour éviter que l'échantillon ne bouge lors des manipulations (changement de solutions par exemple). Pour éviter toutes contributions électroniques de la part du matériau de support, les couches catalytiques à analyser sont déposées sur un matériau isolant. Celui utilisé est le Perfluoroalkoxy (PFA) qui supporte bien le dépôt. La cellule est disposée sur un montoir en métal permettant de régler la parallaxe. Le potentiostat utilisé est un Biologic model 470 connecté à un dispositif mécanique permettant de déplacer l'électrode de travail dans les trois dimensions de l'espace.

III.2.1.2 Fabrication des microélectrodes

Les microélectrodes utilisées dans cette thèse sont de dimensions variables. Afin de pouvoir avoir rapidement les dimensions souhaitées, les électrodes sont fabriquées directement au LICSEN. Un ancien doctorant, Oliver Henrotte ¹²⁶ a développé une méthodologie pour fabriquer des microélectrodes de petite taille. Sa méthode a été légèrement modifiée afin de pouvoir fabriquer des microélectrodes plus grandes. Une étireuse laser P-2000 de Sutter instruments est utilisée. Cet appareil visible sur la Figure 34 permet de chauffer un capillaire à l'aide d'un laser CO₂, puis d'exercer une force d'étirement à l'aide d'une barre de traction. Plusieurs paramètres intrinsèques à l'appareil sont à prendre en compte : la température et le rayon du laser, la force et la vitesse de déplacement de la barre de traction et le temps de chauffe avant étirement. Les étapes de fabrication sont données en annexe 5. La caractérisation de l'électrode se fait par microscopie optique. Il est toujours utile de vérifier au préalable que l'électrode ne présente pas de défaut à la suite de la fabrication. Des mesures du diamètre du verre et de l'or en bout d'électrode sont également nécessaires pour calculer le Rg qui apparait dans la formule utilisée pour extraire la conductivité à partir des mesures.



Figure 34 : étireuse laser P-2000 utilisée au LICSEN

III.2.1.3 Encre catalytique

Pour la formulation de l'encre catalytique, nous utilisons plusieurs types de catalyseurs. Pour les couches catalytiques en platine, un platine sur carbone graphité commercial est utilisé ¹²⁷ et pour les piles sans platine, le catalyseur est de type Fe-N-C et est synthétisé au laboratoire (annexe 1). Le ionomère utilisé est du Nafion industriel ¹²⁸ et le solvant est de l'éthanol 95. Le volume total de l'encre, sans compter le catalyseur, est de 7 % de polymère, 69 % de solvant et 24 % d'eau. Cette répartition a été affinée par expérience au laboratoire. Le rapport massique entre le Nafion et le catalyseur varie selon la nature du catalyseur. Pour le platine, nous utiliserons toujours 30 % de ionomère. L'encre est ensuite

homogénéisée par ultrasons ou par agitation ¹²⁹. Dans notre cas, l'agitation est réalisée à l'aide de broyeurs pouvant aller jusqu'à 8000 rotations par minute. L'encre est ensuite déposée sur un tapis rotatif jusqu'à son dépôt.

III.2.1.4 Dépôt

Une fois les encres préparées, nous les dispersons sur une plaque de GDL commerciale d'environ 200 micromètres d'épaisseur. Pour cela, deux méthodes ont été testées. La première est le dépôt par pipette de l'encre directement sur la GDL. Cette méthode n'a pas été concluante, car elle aboutit à des électrodes présentant des craquelures très importantes après séchage. De plus, le fait de déposer l'encre par le milieu de l'électrode entraîne une mauvaise dispersion sur la surface, ce qui induit de grandes variations d'épaisseur.

Une autre méthode possible est le spray ¹³⁰. La plaque de GDL est accrochée sur une plaque chauffante fixée perpendiculairement à la paillasse. Pour permettre l'évaporation du solvant, la température est fixée à 80 °C. L'encre est ensuite pulvérisée à l'aide d'un pistolet à spray manuel que l'on déplace en face de la surface. Plusieurs passages de spray sont nécessaires pour déposer toute l'encre. Plusieurs paramètres sont importants à prendre en compte. Tout d'abord, le sens de spray sur la surface : si on réalise des couches allant toujours du même sens (par exemple de gauche à droite), alors l'électrode finale risque de présenter un biais d'épaisseur et de structure. Pour éviter cela, nous alternons les sens de spray (bas en haut, droite-gauche, etc.). La distance entre le pistolet et la surface de spray est aussi très importante. Si le pistolet est trop loin, alors on risque de déposer de l'encre à côté. Si le pistolet est trop près, alors on dispersera mal l'encre sur la surface. Il s'agit de trouver le juste équilibre. Un dernier point important est le temps entre chaque passage de spray. Si ce temps est trop court, l'encre n'a pas le temps de sécher. Après dépôt, l'épaisseur des électrodes est mesurée par microscopie électronique à balayage (cf. annexe 3).

III.2.1.5 Traitement de l'échantillon

Une première courbe d'approche en milieu aqueux à 50 mM en ferricyanure de potassium est réalisée sur un échantillon composé à 40 % de Nafion et 60 % de catalyseur déposé sur carbone. Le résultat est visible en bleu sur la Figure 35. L'allure de la courbe n'est pas typique d'un feedback positif et le courant NiT atteint une valeur de 1,5 avant un court-circuit. Ces observations peuvent être expliquées par la présence de bulles d'air se formant à la surface de l'échantillon et initialement piégées dans le matériau au moment du dépôt. Pour les déloger, un traitement rapide est effectué. Le matériau est ainsi placé dans un bécher composé à moitié d'eau et à moitié d'éthanol et de l'azote est bullé pendant environ 10 minutes. Une nouvelle courbe d'approche est réalisée après le traitement, visible en orange

sur la Figure 35. La courbe est typique d'un feedback positif signifiant que le traitement a bien fonctionné et que le matériau renouvelle le médiateur redox proche de la sonde.

Pour mesurer la conductivité électronique de l'échantillon, il est cependant nécessaire de réaliser les mesures de sorte à obtenir un courant qui n'est pas trop proche du courant de feedback positif, car dans cette zone, la précision sur la détermination de la conductivité n'est pas bonne (une grande variation de conductivité entraînant une faible variation de courant). Pour améliorer la précision, il faut quitter la zone de feedback positif en accroissant le courant de réduction du médiateur en solution (cf. Eq4 chap3), soit en augmentant la taille de la microélectrode, soit en augmentant la concentration en médiateur. Cela implique que plus un matériau sera bon conducteur électronique, plus le courant de réduction nécessaire à la mesure de la conductivité devra être important.

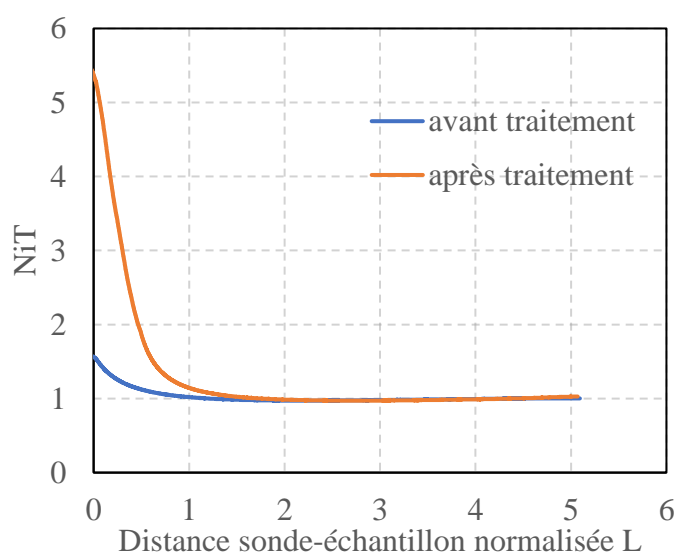


Figure 35 : Courbe d'approche sur un échantillon avant et après traitement à l'éthanol. Paramètres : $E = 0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $v = 1 \mu\text{m/s}$, $C_{\text{ferricyanure}} = 50 \text{ mM}$ et $r_{\text{sonde}} = 100 \mu\text{m}$.

III.2.2 Amélioration pour matériaux conducteurs

III.2.2.1 Choix du solvant et médiateur redox

Il est courant de choisir le solvant en fonction du médiateur redox, cependant, nous avons fait l'inverse pour plusieurs raisons. Un bon solvant est avant tout un solvant pratique. Il doit solubiliser un grand nombre de médiateurs redox. Le DMF apparaît ainsi parfait, malgré sa dangerosité, mais, après manipulations, il s'avère qu'il dissout les couches catalytiques. L'acétonitrile quant à lui est particulièrement volatile, son utilisation est alors incompatible avec les besoins du dispositif expérimental. La troisième option est l'eau qui présente l'avantage supplémentaire de ressembler au milieu d'une pile en fonctionnement.

Mesure du transport électronique

Le choix du médiateur redox est délicat. Celui-ci doit être stable, avoir une bonne solubilité dans le solvant, et si possible ne pas être dangereux à manipuler. Les médiateurs utilisés dans la partie bibliographique, le ferrocène et le ferrocédiméthanol, sont à première vue idéaux. Leurs mécanismes de transferts électroniques se font par sphère externe, ce qui induit une grande constante de transfert de charge. Ils sont aussi peu chers et solubles dans de nombreux solvants organiques. Cependant, le ferrocène n'est pas soluble dans l'eau et le ferrocédiméthanol ne l'est que légèrement (0,01 M). Le principal problème à leur utilisation vient de nos matériaux. Ceux-ci sont particulièrement bons conducteurs, ce qui implique d'utiliser des concentrations importantes de médiateur pour observer une limitation du transport électronique dans le matériau, et donc pour mesurer la conductivité électronique. Le ferrocène et ferrocédiméthanol n'étant pas suffisamment solubles dans l'eau pour les mesures, un autre composé redox est alors envisagé : le ferricyanure de potassium. Ce médiateur présente l'avantage d'être soluble jusqu'à 1 M en milieu aqueux. Son principal problème est que le transfert électronique se fait par un mécanisme de sphère interne, ce qui induit un transfert d'électrons plus lent, ainsi qu'une sensibilité accrue aux impuretés. Cela peut créer des difficultés de reproductibilité (blocage de l'électrode-sonde). En pratique, le ferricyanure de potassium a une faible valeur de la constante de transfert de charge apparente, ce qui provoque une constante cinétique faible et induit souvent une cinétique de transfert de charge limitante. Lors des manipulations, il est alors nécessaire de vérifier que le transfert électronique n'est pas limitant. Si c'est le cas, il est possible d'augmenter la taille de la microélectrode pour augmenter la valeur de la constante cinétique.

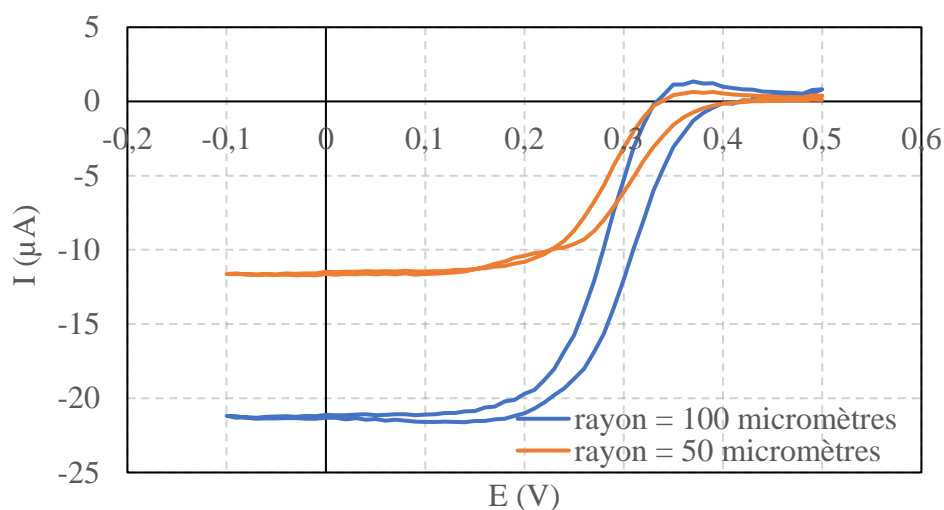


Figure 36 : Voltampérométrie cyclique pour du ferricyanure à 1 M dans l'eau. Variation de la taille de la microélectrode.

Afin de connaître le potentiel de réduction du ferricyanure, des mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec du ferricyanure à 1 M dans l'eau. Par la même occasion, des microélectrodes de grandes tailles ont été utilisées afin de connaître le courant de réduction maximal atteignable. Les résultats sont visibles sur la Figure 36. Comme dans la littérature, le potentiel de

réduction du ferricyanure est aux alentours de 0,2 V vs Ag/AgCl. Pour être confortable, les mesures de feedback seront prises à 0 V. Les électrodes fabriquées donnent des CV nettes sans bruit apparent, elles sont donc en parfait état de fonctionnement. Le courant de réduction obtenu à l'aide de la microélectrode de 100 μm de rayon est de 22 μA et celui avec la microélectrode de 50 μm de rayon est de 12 μA . Il est intéressant de noter que le courant de réduction obtenu est à peu près proportionnel à la taille de l'électrode. C'est un détail propre aux microélectrodes, cela illustre que les tailles d'électrodes ne sont pas trop importantes et qu'on peut encore utiliser le formalisme développé pour les microélectrodes de taille classique (25 μm de rayon).

III.2.2.2 Concentration

Afin de vérifier que l'augmentation du courant du feedback est limitée par le transport des électrons dans l'échantillon, différentes courbes d'approche sont réalisées en faisant varier la concentration en médiateur redox. Les résultats sont visibles sur la Figure 37. Quand la concentration est de 5 mM, le courant normalisé dépasse 2,5 lorsque L est proche de 0, puis la valeur diminue quand la concentration augmente. Elle est ainsi à 1,2 quand la concentration est de 100 mM et en dessous de 1 à 500 mM. Cela s'explique simplement : lorsque la concentration en médiateur augmente, le courant de réduction sous la sonde croît proportionnellement. Cela implique que le matériau est de plus en plus sollicité pour renouveler le médiateur. A partir d'un certain seuil, l'échantillon n'arrive plus à oxyder tout le médiateur réduit car le transport électronique limite. Cela se traduit par une diminution du courant normalisé.

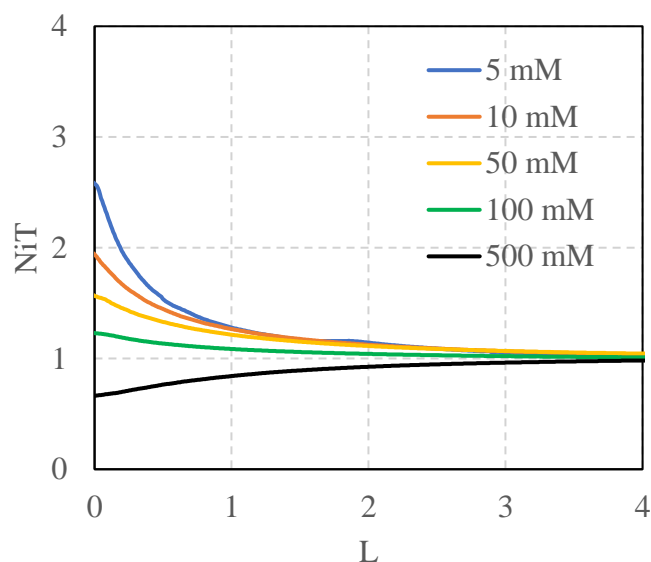


Figure 37 : Courbes d'approche expérimentale à différentes concentrations en médiateur sur une cathode sans nanotubes de carbone (en partant du bas vers le haut : 500, 100, 50, 10 et 5 mM). Paramètres : $E = 0$ V vs Ag/AgCl, $v = 1$ $\mu\text{m/s}$, et $r_{\text{sonde}} = 12,5$ μm (en platine).

III.2.2.3 Taille de la microélectrode

Augmenter la concentration pour sonder la conductivité électronique d'un matériau très conducteur peut s'avérer insuffisant, en raison de la limite de solubilité du médiateur et de la bonne conductivité du matériau. Dans ce cas, il est possible d'augmenter le courant de réduction en jouant sur la taille de la partie active de la microélectrode. Plusieurs courbes d'approche avec des microélectrodes de dimensions différentes ont été réalisées sur une cathode supposée bon conducteur car fabriquée à partir d'un catalyseur contenant un grand nombre de nanotubes de carbone dans sa composition (20 % massique). Le ferricyanure est en concentration maximale en solution (1 M). Les résultats sont visibles sur la Figure 38. Le courant normalisé mesuré à forte concentration en médiateur et avec une microélectrode de petite taille est plus important que pour les échantillons précédents. Pour cette étude, nous avons travaillé sur un autre catalyseur que précédemment, qui possède plus de nanotubes de carbone dans sa composition. Quand le rayon de la partie active de microélectrode passe de 25 μm à 50 μm , le courant normalisé maximal diminue de 2,25 à 2, puis quand le rayon passe à 100 μm , le courant normalisé diminue encore pour atteindre 1,7. Cette tendance est conforme aux attentes, en augmentant la taille de la microélectrode, on sollicite davantage le matériau. La courbe réalisée avec un rayon de surface active de 12,5 micromètres dénote des autres. Son allure, ainsi que sa faible valeur de courant normalisé maximal, suggèrent que le courant de réaction n'est plus limité par le transport électronique dans le matériau mais par le transfert électronique au substrat.

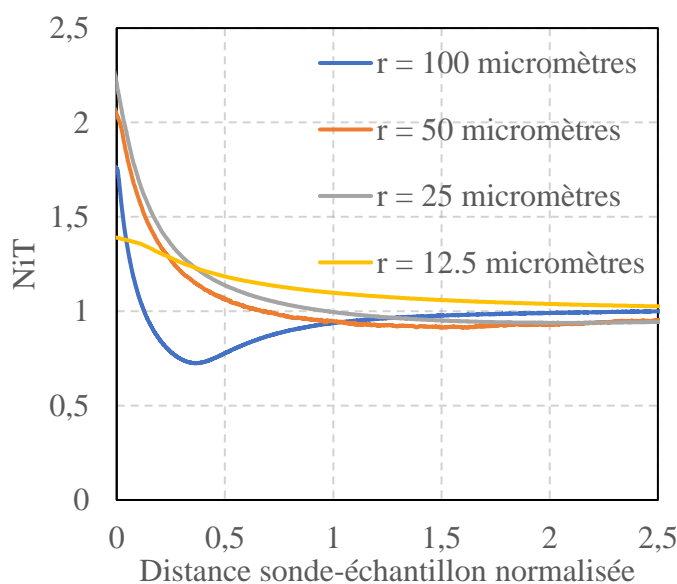


Figure 38 : Courbes d'approche expérimentale à différentes tailles de microélectrode sur une cathode avec nanotubes de carbone (en partant du bas vers le haut : 12,5, 100, 50, 25 μm). Paramètres : $E = 0$ V vs Ag/AgCl, $v = 1 \mu\text{m/s}$, et $C_{\text{ferricyanure}} = 1\text{M}$.

Avant le feedback positif, une diminution du courant normalisé est observée pour les électrodes de grande dimension. Par exemple, pour la microélectrode de 100 μm de rayon, cette diminution

intervient à partir de $L = 2$ et atteint un minimum relatif à $L = 0,3$. Quand la surface active de la microélectrode décroît, la diminution est de moins en moins marquée jusqu'à ne plus être perceptible. Une hypothèse permet d'expliquer cette tendance. Quand la sonde est suffisamment proche de l'échantillon, elle gêne stériquement la diffusion du médiateur en solution, ce qui aboutit dans un premier temps à une diminution du courant normalisé. Ce phénomène disparaît quand la sollicitation du matériau diminue par diminution de la taille de l'électrode.

III.2.2.4 Stationnarité du courant

Pour savoir si les mesures sont fiables, il est important de vérifier que le courant est stationnaire. Cette étape est particulièrement critique lorsqu'on utilise des grandes microélectrodes, car le temps de réponse de la sonde peut être important. A cette fin, plusieurs courbes d'approche ont été réalisées en faisant varier la vitesse d'approche de la sonde. Les résultats sont visibles sur la Figure 39. Quand la vitesse augmente de $0,5 \mu\text{m/s}$ à $2 \mu\text{m/s}$, les courbes d'approche sont identiques. Le courant est donc stationnaire. Quand la vitesse augmente à $4 \mu\text{m/s}$, un léger décalage est observé. La vitesse engendre de la convection par la microélectrode et le courant n'est alors plus stationnaire. Ces mesures ont été faites avec une sonde de $100 \mu\text{m}$ de rayon, toutefois, il est attendu qu'avec des sondes de dimensions inférieures, la situation soit encore plus favorable, et la vitesse du feedback peut être augmentée sans impacter à la stationnarité du courant.

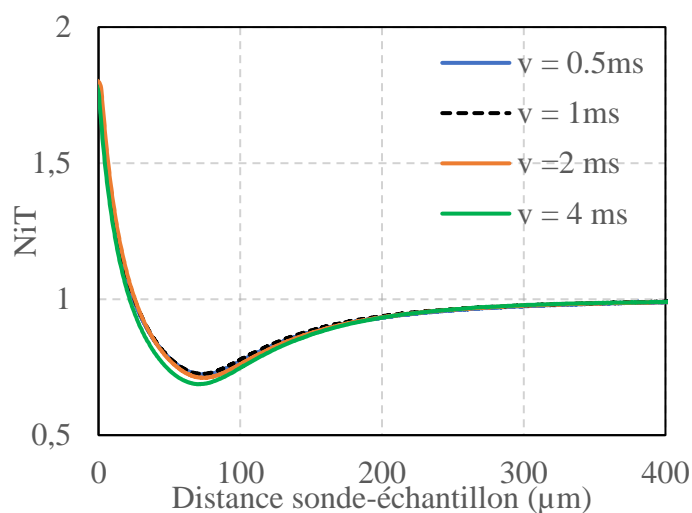


Figure 39 : Courbes d'approche expérimentale à différentes vitesses sur une cathode bonne conductrice électronique. Paramètres : $E = 0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $r_{\text{sonde}} = 100 \mu\text{m}$ et $C_{\text{ferricyanure}} = 1 \text{ M}$.

III.2.3 Utilisation

Pour déterminer la conductivité de l'échantillon, le courant normalisé est converti en conductivité normalisée à l'aide de l'équation 5. Puis, la résistivité électrique est calculée à l'aide de la conductivité normalisée et de l'équation 4. La Figure 40 montre la résistivité ainsi calculée en fonction de L pour différentes concentrations en médiateur redox. La plage de validité de la formule utilisée étant $0,3 < L < 1,5$, il ne faut pas considérer de résultats en dehors de cette zone qui correspond de toute manière à la zone où la précision est la meilleure : plus proche de l'électrode une très faible erreur sur la position de la sonde changera beaucoup le résultat, tandis que plus loin le courant ne varie pas assez sensiblement avec la conductivité. Ainsi, dans le cas présenté sur la Figure 40, les courbes à 1 et 0,5 M permettent de dire que la résistivité est comprise entre 0,1 et 1,5 $\Omega.m$. Dans la suite, nous considérons toujours le cas à $L = 0,3$ en raison de la bonne sensibilité de mesure.

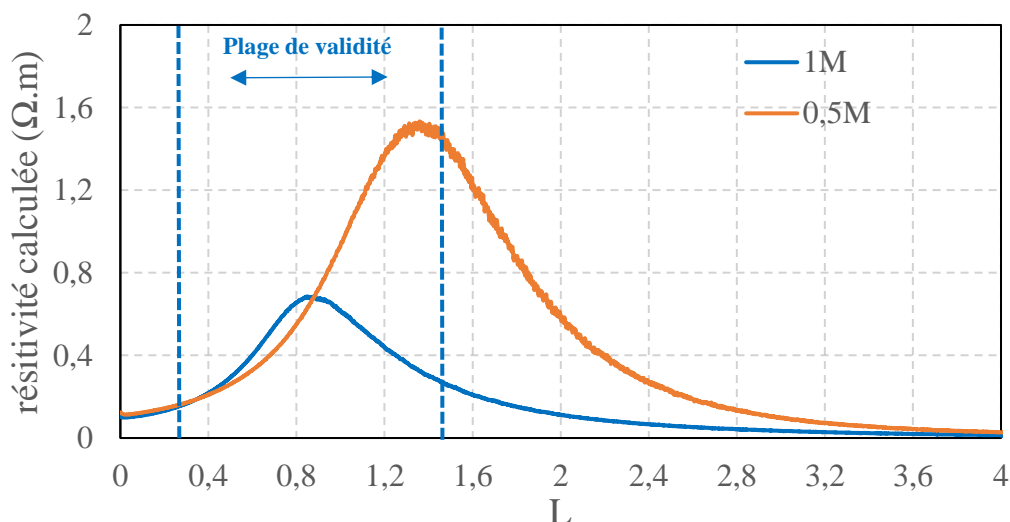


Figure 40 : résistivité électrique calculée en fonction de L pour différentes concentrations en médiateur redox. Paramètres des courbes d'approche : $E = 0 V$ vs $Ag/AgCl$, $v = 1 \mu m/s$, et $r_{sonde} = 100 \mu m$

III.2.4 Conclusion

Par microscopie électrochimique, il est possible de mesurer la résistivité électronique de couches catalytiques à l'échelle de la taille de la microélectrode. L'une de ses applications intéressantes pourrait être de cartographier le transport électronique d'échantillons. Un des avantages de la méthode est qu'elle fonctionne en conditions humides, ce qui est le cas également des électrodes en dispositif de pile. Cependant, les électrodes en pile ne pas non plus totalement noyées grâce à l'évacuation de l'eau par la GDL. Elles sont également compressées et il est probable que ça améliore la connectivité entre les agglomérats, et donc le transport électronique. Par la suite, il apparaît pertinent d'observer l'impact de

l'humidité sur la résistivité électronique d'électrode en comparant les valeurs obtenues par 4 pointes et par SECM.

III.3 Etude comparative

III.3.1 Comparaisons SECM et 4 pointes

Nous voulons comparer les conductivités électroniques mesurées par microscopie électrochimique avec la méthode par 4 pointes. Pour cela, deux échantillons de même composition à $1,3 \text{ mg}_{\text{Catalyseur}}/\text{cm}^2$ sont utilisés. En raison de méthodes de préparation différentes (broyage et ultrasons), les masses volumiques diffèrent (cf. chap. 5). L'électrode la plus compacte présente ainsi une masse volumique de $350 \text{ mg}/\text{cm}^3$ et l'électrode la moins compacte a une masse volumique de $200 \text{ mg}/\text{cm}^3$. Les images MEB de la Figure 41 permettent de se rendre compte des épaisseurs mesurées.

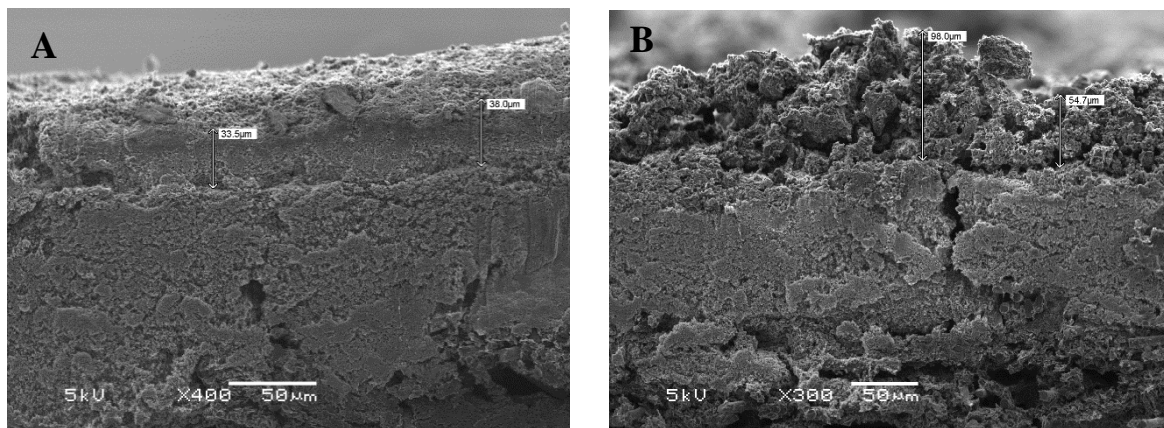


Figure 41 : images MEB de deux électrodes de même composition et de chargement en catalyseur de $1,3 \text{ mg}/\text{cm}^2$. L'électrode A a été préparée par broyage et présente une masse volumique plus importante que l'électrode B préparée par ultrasons.

Dans un premier temps, des mesures 4 pointes ont été réalisées. L'électrode la moins compacte présente une résistance carrée moyenne de $900 \Omega/\square$, ce qui représente une résistivité électrique de $5,4 \Omega.\text{cm}$ (cf. annexe 4). La plus compacte, quant à elle, présente une résistance carrée moyenne de $130 \Omega/\square$, ce qui correspond à une résistivité de $0,48 \Omega.\text{cm}$. Pour compléter ces résultats, des courbes d'approche ont été réalisées avec une électrode de $100 \mu\text{m}$ de diamètre et une solution en ferricyanure de 1 M. Les courbes d'approches sont visibles sur la Figure 42. La résistivité électrique de l'échantillon

le plus compacte est de $30,3 \Omega \cdot \text{cm}$, alors que celle de l'échantillon passé par ultrasons est de $111,1 \Omega / \text{cm}$. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Récapitulatif des mesures effectuées sur les deux électrodes

Electrodes	1	2
Caractéristiques		
Méthode de préparation	Broyage	Ultrasons
Epaisseur (μm)	35	60
Chargement (mg/cm^2)	1,28	1,34
Masse volumique (mg/cm^3)	350	200
ρ_e ($\Omega \cdot \text{cm}$) 4 pointes	0,48	5,4
ρ_e ($\Omega \cdot \text{cm}$) SECM	30,3	111,1

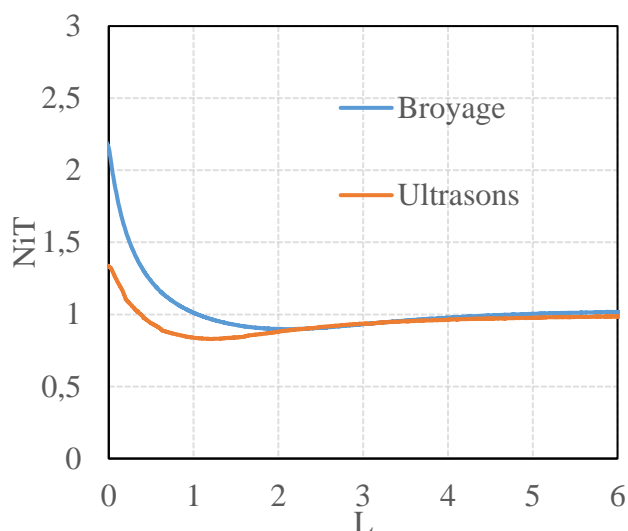


Figure 42 : Courbes d'approche expérimentale sur une cathode préparée aux ultrasons et sur une autre préparée par broyage. Paramètres : $E = 0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $v = 1 \mu\text{m/s}$, $r_{\text{sonde}} = 100 \mu\text{m}$ (en or) et $C_{\text{ferricyanure}} = 1 \text{ M}$.

Plusieurs informations peuvent être tirées de ces résultats. Tout d'abord, les mesures 4 pointes font état de résistivités bien inférieures à celles mesurées par SECM. C'est principalement dû au fait que l'échantillon utilisé en SECM est complètement inondé dans la cellule, ce qui doit diminuer les contacts entre les agglomérats et ainsi diminuer la connectivité électrique de l'échantillon. Les pré-traitements et le bullage peuvent également affecter négativement la mesure en modifiant la structure de la couche catalytique. Un élément accreditant cette hypothèse est le fait qu'expérimentalement, il est observé que la couche catalytique présente une perte de matière pendant les mesures.

Dans une pile en fonctionnement sous oxygène à la cathode, l'eau est continuellement évacuée de la cellule, l'électrode est alors forcément moins hydratée qu'en SECM. De plus, en pile, les électrodes passent par une étape de presse qui affecte la structure et rend les électrodes plus compactes (cf. chapitre 4). Il est raisonnable de penser que cela améliore la connectivité électronique des agglomérats. Un élément allant dans ce sens est la diminution de la résistivité électronique observée pour l'électrode la plus compacte. Tous ces éléments font que les résistivités électriques estimées par SECM nous paraissent bien supérieures à ce qu'elles sont réellement en pile. Ainsi, la méthode à 4 pointes nous semble être plus adaptée pour estimer la conductivité électronique des électrodes fonctionnant en pile mais il sera nécessaire de la vérifier avec les mesures par impédance.

III.3.2 Profils de résistivités

Le principal intérêt de la méthode par SECM développée dans ce chapitre, est le fait de pouvoir sonder de manière locale la conductivité électronique d'un échantillon. En déplaçant la sonde latéralement, il est en effet possible de cartographier un matériau, et ainsi de se renseigner sur son homogénéité. Deux couches catalytiques de $1 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ sont préparées par broyage et ultrasons afin d'obtenir, comme précédemment, des couches de différentes compacités (Figure 43). Nous souhaitons cartographier la résistivité électrique de chacun de ces échantillons.

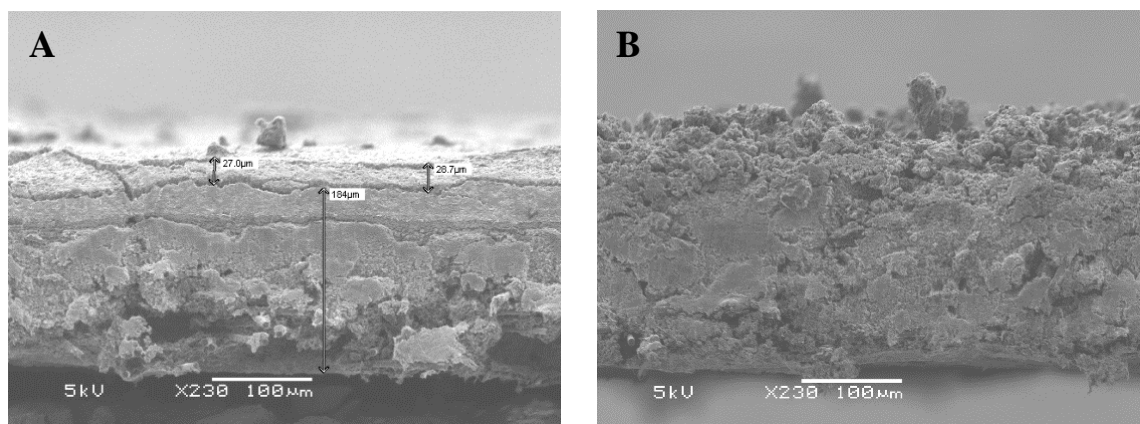


Figure 43 : couche catalytique de $1 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ et à 40 % de Nafion préparée (a) par broyage (b) par ultrasons

Pour parvenir à réaliser une cartographie efficace, il faut choisir la bonne distance entre la sonde et l'échantillon. A une distance trop importante, par exemple L supérieur à 2, le courant mesuré ne dépend que de la diffusion du médiateur en solution. A une distance trop proche, par exemple L aux alentours de 0, il peut y avoir des interactions physiques entre la sonde et l'échantillon lors de la cartographie. L'idée est de se placer à une distance entre $L = 0,3$ et L correspondant au début de la remontée du courant. Un profil selon un axe normal à la microélectrode (linescan en anglais) a été réalisé à $L = 0,5$ sur les échantillons (Figure 44).

Mesure du transport électronique

L'échantillon préparé par ultrasons présente une plus grande valeur de résistivité électrique moyenne que celui préparé par broyage. C'est attendu car, comme vu précédemment, un matériau avec une plus forte masse volumique aura une meilleure connectivité électronique. Le profil nous montre surtout que l'échantillon préparé par ultrasons présente une plus grande gamme de valeurs de résistivité, de 0,45 à 0,7 $\Omega\cdot\text{cm}$, que celui préparé par broyage (0,15 à 0,25 $\Omega\cdot\text{cm}$), il est donc plus hétérogène.

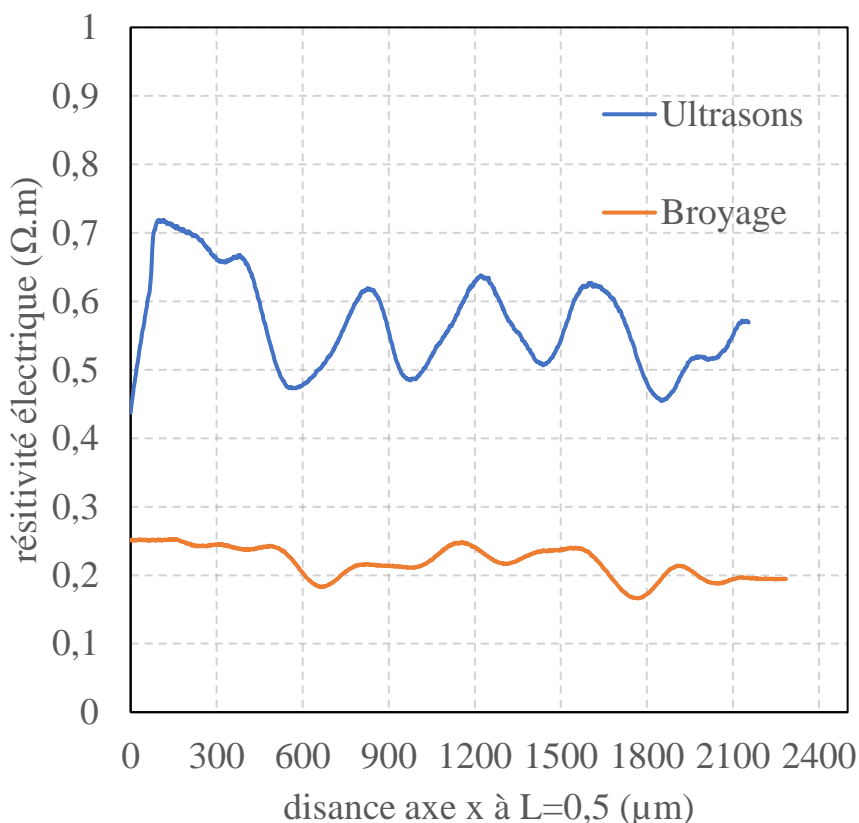


Figure 44 : profils selon l'axe x à $L = 0,4$ de couche catalytique de différentes préparations. Paramètres : $E = 0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $v = 10 \mu\text{m/s}$, $r_{\text{sonde}} = 100 \mu\text{m}$ (en or) et $C_{\text{ferricyanure}} = 1 \text{ M}$.

La variation de résistivité observée peut être due aux hétérogénéités de conductivité dans l'épaisseur, mais aussi à la topologie de la couche catalytique. Pour distinguer les deux effets, il faudrait pouvoir réaliser un profil de la topologie de l'échantillon dans la zone étudiée préalablement. Pour cela, il est possible de se placer en configuration de feedback négatif avec un médiateur en solution qui ne se régénère pas au substrat. Mais, en pratique, ce n'est pas possible car après le changement de solution, il n'est pas faisable de retrouver la zone à cartographier.

Une nouvelle manière de procéder est alors proposée. Nous réalisons un profil selon la même distance x mais à un L de 1. Au-delà de $L = 1$, d'après les courbes d'approche de la Figure 45, une variation de la conductivité n'a pas beaucoup d'impact sur la mesure, car les courbes à $C = 1 \text{ M}$ et à C

= 0,5 M se superposent. On peut donc attribuer la variation du courant observée à la variation de l'épaisseur.

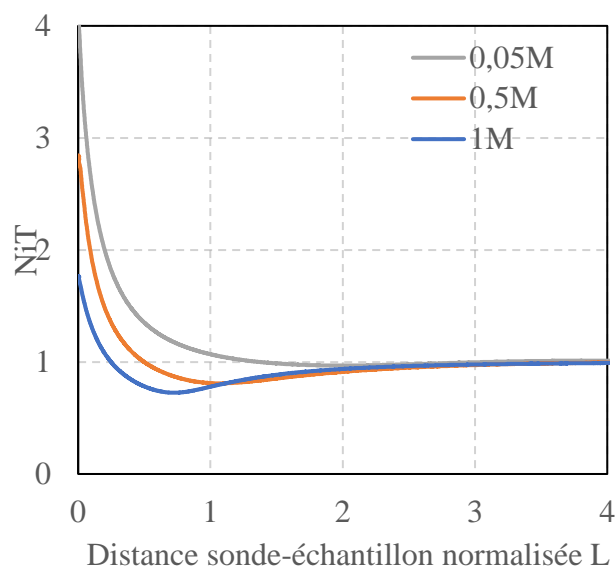


Figure 45 : Courbes d'approche expérimentale à différentes concentrations en médiateur sur une cathode (en partant du bas vers le haut : 1000, 500 et 50 mM). Paramètres : $E = 0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $v = 1 \text{ } \mu\text{m/s}$, et $r_{\text{sonde}} = 100 \text{ } \mu\text{m}$ (en or)

Le profil résultant est visible en rouge sur la Figure 46. Le courant normalisé varie entre 0,80 et 0,77. Il est intéressant d'observer que l'allure de la courbe présente un aspect similairement opposé à la cartographie faite quand $L = 0,4$. Cette aspect est logique et ne s'explique que par une dépendance du courant à la topologie du matériau. Prenons l'exemple du pic de courant à $x = 1600 \text{ } \mu\text{m}$. Le pic est positif à $L = 0,4$ car la sonde s'approche de l'échantillon, ce qui induit une augmentation du courant de rétroaction. Il est négatif à $L = 1$ car la sonde se rapproche de l'échantillon, ce qui induit une diminution du courant de diffusion du médiateur en solution. On peut donc penser que l'échantillon, sur cette distance, présente une conductivité électrique homogène et une épaisseur légèrement hétérogène.

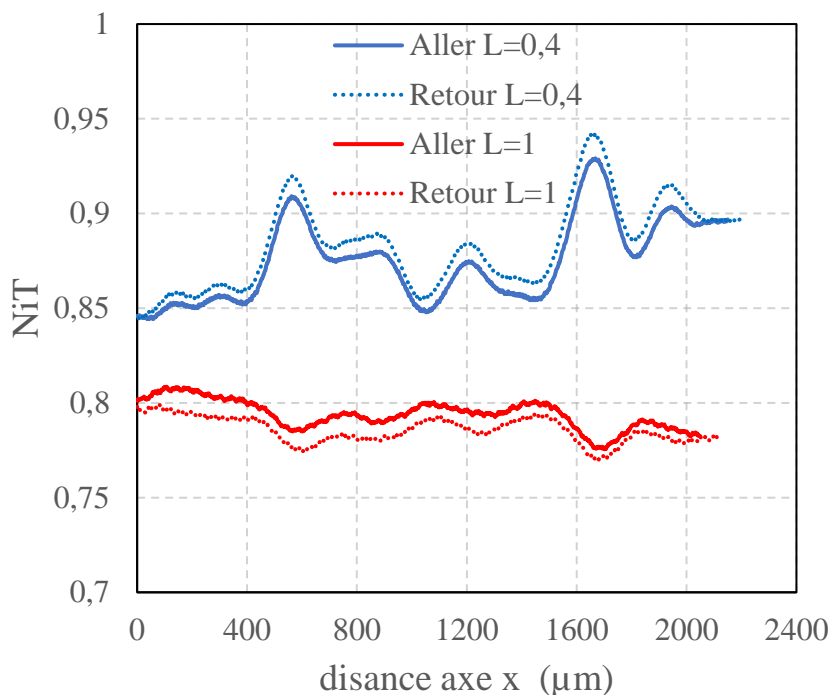


Figure 46 : Profil de la couche catalytique préparée par broyage selon l'axe x à $L = 0,4$ (bleu) et $L = 1$ (rouge). Paramètres : $E = 0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $v = 10 \text{ μm/s}$, $r_{sonde} = 100 \text{ μm}$ (en or) et $C_{\text{ferricyanure}} = 1 \text{ M}$.

Pour corroborer cette hypothèse, il est possible de s'appuyer sur les images MEB des couches catalytiques qui montrent une grande variabilité d'épaisseur pour l'électrode préparée par ultrasons. Nous avons également réalisé des mesures de la rugosité de chacun des échantillons à l'aide d'un profilomètre (Figure 47). Les résultats montrent que l'électrode préparée par ultrasons est beaucoup plus hétérogène que celle préparée par broyage avec des variations d'épaisseur allant jusqu'à 50 micromètres.

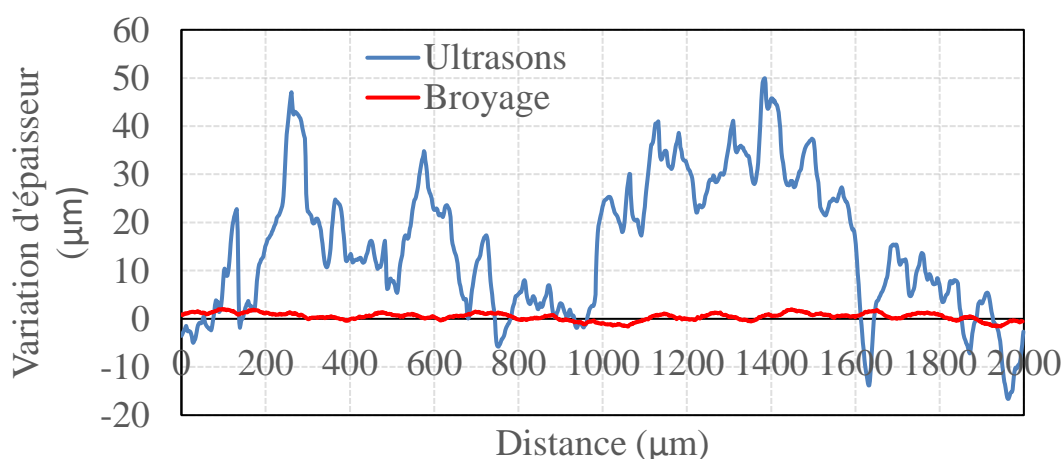


Figure 47 : Mesure de la rugosité des échantillons précédents déposés sur GDL (préparés soit par ultrasons, soit par broyage) au profilomètre.

III.4 Conclusion

Pour estimer efficacement le transport électronique dans des cathodes de PEMFC, il n'est pas évident de trancher entre la méthode à 4 pointes et la méthode par microscopie électrochimique. La méthode par SECM permet certes d'avoir des mesures en conditions humides, mais celles-ci nous paraissent en réalité trop extrêmes et éloignées du fonctionnement réel d'une pile en fonctionnement. Il est alors nécessaire de réaliser des mesures d'impédance en dispositif de pile pour avoir plus d'informations.

Néanmoins, la méthode par microscopie électrochimique a permis d'avoir des informations importantes sur le lien entre la structure de la couche catalytique et ses propriétés électriques. En premier lieu, il a été possible d'établir que l'état d'humidité de l'électrode impacte la connectivité entre les agglomérats dans la couche catalytique, ce qui influence la résistivité électrique. La méthode permet également de sonder l'homogénéité d'un échantillon à l'échelle de la taille de la microélectrode. Cela a permis de mettre en évidence que les électrodes préparées par ultrasons sont plus hétérogènes que les électrodes préparées par broyage. Au regard des images MEB, des profils loin de la sonde ($L = 1$) ainsi que des mesures de rugosité, il semblerait que l'hétérogénéité concernée soit une variation de l'épaisseur suivant la position considérée.

CHAPITRE IV

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

Des mesures de résistance électronique ont été réalisées par SECM et 4 pointes, il faut maintenant les comparer à la résistance ohmique mesurée par impédance en dispositif de pile pour avoir des informations sur le rapport entre la résistance protonique et électronique. Cela correspond à la première partie de ce chapitre. Dans la suite, nous verrons ensuite comment varie la résistance protonique en fonction des paramètres intrinsèques de la pile et en fonction du temps de fonctionnement.

IV.1 Mise en place de la mesure de la résistance en pile

IV.1.1 Première approche

Pour les tests en pile, les encres catalytiques sont déposées par spray sur une GDL commerciale d'environ 200 micromètres d'épaisseur. L'anode est toujours constituée d'une couche en platine de $0,2 \text{ mg}_{\text{pt}}/\text{cm}^2$ et la cathode d'une couche de composition variable selon les besoins expérimentaux. La membrane est de type nafionique et mesure 50 ou 25 micromètres d'épaisseur (PFSA NR212 ou NR211). Enfin, chaque électrode a une surface d'environ 16 cm^2 . Les grandes étapes de préparation de la pile sont détaillées en annexe 6. Les mesures d'impédance à courant faradique nul, comme c'est le cas lorsque la pile fonctionne sous azote, sont faites à l'aide d'un potentiostat Biologic model VSP permettant de mesurer des courants de l'ordre du milliampère. Les mesures sont prises à une amplitude de 5 mV, à un potentiel fixe de 0,5 V et la plage de fréquence utilisée varie de 10000 Hz à 1 Hz. Pour certains matériaux particulièrement mauvais conducteurs protoniques, des mesures seront prises jusqu'à 0,1 Hz.

Un premier spectre d'impédance, visible en représentation en Nyquist sur la Figure 48a, est réalisé sur une pile préparée par broyage, fonctionnant sous azote à la cathode et hydrogène à l'anode, à 80 °C, 2 bars, 100 % d'humidité relative et avec une membrane de 50 micromètres. La cathode est composée à 40 % de Nafion et 60 % de catalyseur sans platine déposé sur carbone pour un chargement de $0,9 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$. Il est à noter que les unités dans la représentation de Nyquist sont rapportées en multipliant la résistance par la surface de la pile. Il est possible d'observer qu'à l'instar de la littérature et du modèle considéré, les courbes obtenues présentent une pente haute fréquence de 45 °. L'angle de la pente basse fréquence est légèrement inférieur à 90 ° (aux alentours de 85 °) ce qui est typique de la présence d'un élément de phase constant (CPE). Pour vérifier cela, la phase est tracée en fonction de la fréquence sur la Figure 48b. Comme à haute et basse fréquence, la phase présente une allure linéaire, cela prouve la présence d'un CPE. Son origine est multifactorielle, mais en général, elle s'explique par une distribution de constantes de temps le long de la surface de l'électrode (hétérogénéités de surfaces, distribution du courant ou du potentiel non uniforme) ou le long de l'axe normal à la surface de l'électrode (variation de rugosités ou porosités).

La gamme de fréquence est assez large pour observer le point de rupture de pente sur la représentation de Nyquist. La résistance haute fréquence est obtenue à l'aide de l'intersection de la pente haute fréquence avec l'axe des abscisses et mesure $89 \text{ m}\Omega.\text{cm}^{-2}$. La résistance x est obtenue en

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

considérant la partie réelle au niveau du point de rupture de pente et mesure approximativement $225 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$. Il faut maintenant savoir à quoi est due cette résistance : à la résistance électronique, protonique ou à un mélange des deux.

Les résistivités électriques mesurées dans le chapitre trois sur des électrodes préparées par broyage font état d'une gamme de valeur de résistivités électriques allant de $0,5$ à $30 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ selon la méthode de mesure employée pour estimer le transport électronique des couches catalytiques. En prenant en compte les épaisseurs des couches catalytiques utilisées pour établir cette gamme de valeur dans le chapitre trois et la surface de la pile, il est alors possible de théoriser sur la valeur de la résistance électronique attendue sur les spectres d'impédance selon les deux méthodes. Ainsi par 4 pointes, la résistance électronique attendue serait de $1,8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ et par SECM de $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$. À la vue de la grande différence entre les valeurs, il n'est pas possible de statuer sur la négligeabilité de la résistance électronique vis-à-vis de la résistance ohmique mesurée.

Pour savoir quelle méthode permet d'estimer au mieux la résistance électronique d'une cathode en fonctionnement, nous allons alors tenter d'extraire simultanément la valeur des résistances protonique et électronique à partir des spectres d'impédance. Pour faire cela, selon la prospection du chapitre deux, il faut tout d'abord connaître la valeur de la résistance MD.

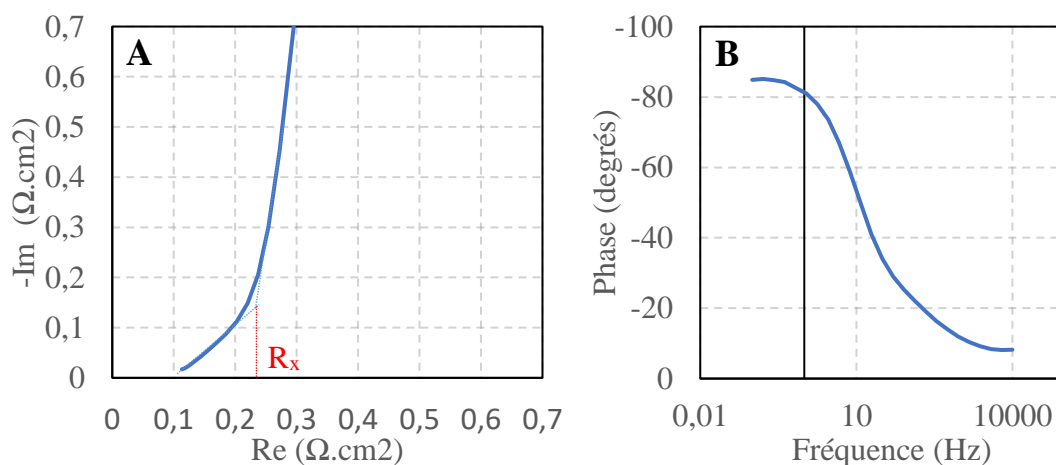


Figure 48 : Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode : (a) représentation de Nyquist ; (b) représentation de bode (phase en fonction de la fréquence). Paramètres : $E = 0,5 \text{ V}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 2 \text{ bars}$; $HR = 100 \text{ \%}$.

IV.1.2 Estimation de la résistance MD

La résistance MD se décompose de la résistance liée au transport des protons dans la membrane noté R_M et d'une résistance plus générale notée R_D . Cette dernière est une résistance globale comprenant les résistances électriques induites par le dispositif expérimental (câbles de mesure par exemple), mais aussi les résistances de contact dépendantes de l'assemblage de la pile par l'expérimentateur et de la nature des matériaux.

En première approche, nous cherchons à mesurer la résistance membranaire afin d'avoir une valeur minimale de R_{MD} . Pour cela, deux électrodes sans platine à faible chargement en catalyseur (environ 1 mg/cm^2), à 40 % de Nafion et exactement identiques, car provenant d'un même dépôt, sont montées en pile. Les résistances protonique et électronique d'électrodes sont donc supposées égales. La seule différence provient de la membrane utilisée pour l'assemblage membrane électrode : une membrane de 50 micromètres a ainsi été utilisée pour la pile 1 et une de 25 micromètres a été utilisée pour la pile 2.

La résistance haute fréquence d'une pile a pour expression :

$$R_{HF} = R_M + R_D + \frac{R_p * R_e}{R_p + R_e} \quad eq1 \text{ chp4}$$

On note R_{HF50} et R_{HF25} respectivement les résistances haute fréquence des piles avec la membrane de 50 et 25 micromètres. Et R_{M50} et R_{M25} respectivement les résistances membranaires des piles avec la membrane de 50 et 25 micromètres.

En faisant l'hypothèse que R_D ne varie pas ou que sa variation est négligeable entre les piles 1 et 2, on peut alors déterminer l'expression de la résistance d'une membrane de 25 micromètres à partir des résistances haute fréquence des deux piles.

$$R_{HF50} - R_{HF25} = R_{M50} - R_{M25} = 2R_{M25} - R_{M25} = R_{M25} \quad eq2 \text{ chp4}$$

En sachant cela, des spectres d'impédance de chacune des piles ont été réalisés sous azote à 80 °C et 100 % d'humidité relative. Les pentes haute fréquence des spectres d'impédance en représentation de Nyquist sont visibles sur la Figure 49. L'intersection de chaque pente avec l'axe des abscisses permet d'obtenir la valeur de la résistance haute fréquence de chacune des piles. Pour la pile 1, la résistance haute fréquence mesurée est ainsi de $88 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ et pour la pile 2, la résistance haute fréquence est de $55 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. La différence entre les deux valeurs permet de remonter à la valeur de la résistance d'une membrane de 25 μm . On obtient ainsi $33 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ pour une membrane de 25 μm et par déduction, $66 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ pour une membrane de 50 μm . Il est à noter que les pentes haute fréquence n'ont pas exactement

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

la même allure, ce qui peut s'expliquer par une variation de R_D sans doute à cause d'un contact différent entre l'électrode et une membrane de taille différente.

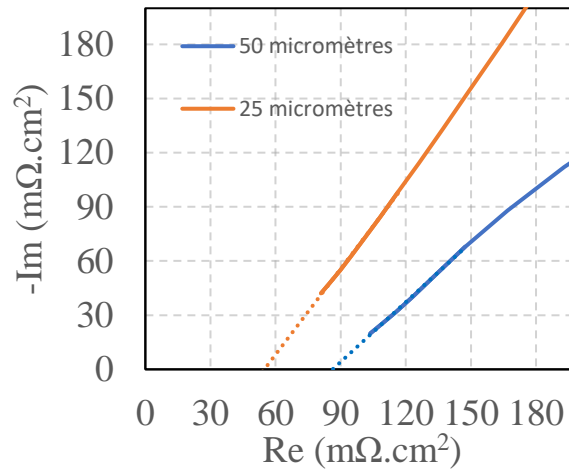


Figure 49 : mesure de la résistance haute fréquence pour 2 piles identiques mais avec une taille de membrane différente

Pour mesurer une valeur de R_{MD} , il faudrait mesurer la résistance haute fréquence d'une pile possédant une résistance protonique ou électronique négligeable. Dans ce cas précis, le terme Ohmique visible sur l'expression de la résistance haute fréquence tend vers 0, ce qui fait que la résistance haute fréquence est égale à la résistance MD. Pour cela, en pratique, nous faisons l'hypothèse que la résistance électronique d'une électrode possédant un faible ratio en ionomère est négligeable. Ainsi, une couche catalytique avec 30 % en ionomère et un chargement de $1 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ est préparée par broyage. L'électrode est ensuite utilisée en dispositif de pile avec une membrane de 50 micromètres, à 80 °C et 100 % d'humidité relative. Les spectres d'impédance (Figure 50) font état d'une valeur haute fréquence de $81 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$.

Dans la suite du document, nous considérons donc que la résistance MD est égale à $80 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ pour le calcul des résistances protonique et électronique. Néanmoins, il est nécessaire de rappeler que cette valeur est imprécise car elle est fortement dépendante de la nature des contacts entre les constituants de la pile.

Il est également intéressant d'observer que la partie réelle de la résistance mesurée au point de rupture de pente est de $700 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$, ce qui est bien supérieur à la résistance mesurée précédemment sur une pile avec un chargement en catalyseur similaire, mais avec une plus grande quantité en ionomère. Cette forte augmentation suggère que la résistance mesurée est majoritairement d'origine protonique et conforte l'idée que sa participation à la résistance haute fréquence est négligeable.

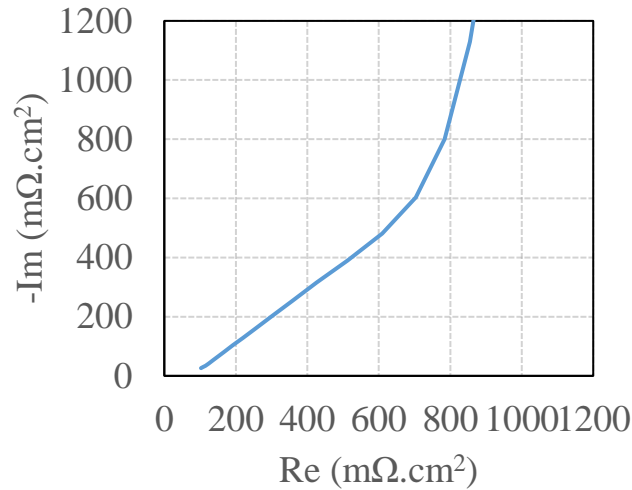


Figure 50 : Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode. Le pourcentage en ionomère de la cathode est de 30 % et une membrane de 50 μm est utilisée. Paramètres : $E = 0,5 \text{ V}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 2 \text{ bars}$; $HR = 100 \text{ \%}$.

IV.1.3 Extraction des résistances

Le spectre d'impédance de la pile de la première approche à 40 % en ionomère fonctionnant sous azote est visible en bleu continu sur la Figure 51. Pour traiter les données EIS et extraire proprement les résistances protonique et électronique, les logiciels Simad ou Zfit de Biologic sont utilisés. Les résultats sont les mêmes, la seule différence notable est le fait de pouvoir rentrer directement les expressions des lignes de transmission dans Simad.

Un premier fit de la courbe à l'aide du modèle prenant en compte à la fois la résistance électronique et protonique de la littérature (eq9 chp2) a été fait et est visible en pointillés orange. La résistance MD a été fixée à 80 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ pour le fit. Les deux valeurs de résistance déterminées sont alors de 525 et 12 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$. Cependant, cet ajustement ne permet pas de prendre correctement en compte l'angle de la pente basse fréquence, une nouvelle expression de l'impédance est alors établie en ajoutant un élément de phase constant noté n à l'expression (cf. chp2 représentation de l'impédance) :

$$Z(w) = \frac{R_p R_e}{R_p + R_e} + \frac{2R_e R_p}{R_e + R_p} \frac{1}{\alpha * \sinh(\alpha)} + \frac{R_e^2 + R_p^2}{\alpha(R_e + R_p)} * \coth(\alpha) \quad \text{eq3 chp4}$$

$$\text{avec : } \alpha = \sqrt{(R_e + R_p) Q_{dl} i w^n}$$

Un nouveau Fit a partir de cette expression est réalisé et est visible en pointillés vert sur la Figure 51. Le fit correspond mieux à la courbe expérimentale, c'est surtout flagrant à basse fréquence. D'un point de vue quantitatif, les deux résistances mesurées valent maintenant 405 et 9 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$. Selon

toute vraisemblance, la résistance électronique correspond à la valeur basse et la résistance protonique à la valeur haute et ce, en raison de l'estimation des résistances électriques du chapitre 2, ainsi que de l'influence du ionomère vue précédemment. La valeur de $9 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ est un peu plus grande que la valeur estimée par 4 points ($2 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$) et beaucoup moins grande que la valeur estimée par SECM ($100 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$). C'est plutôt logique car en dispositif de pile, l'électrode n'est pas complètement noyée comme dans la méthode par SECM, ni vraiment sèche comme dans la méthode par 4 points.

La valeur de la résistance électronique mesurée est 45 fois inférieure à la valeur de la résistance protonique, ce qui permet de dire que le fait de la considérer comme négligeable conduit à commettre une erreur inférieure à 4 % avec la formule de conductivité protonique seule (cf. chapitre 2).

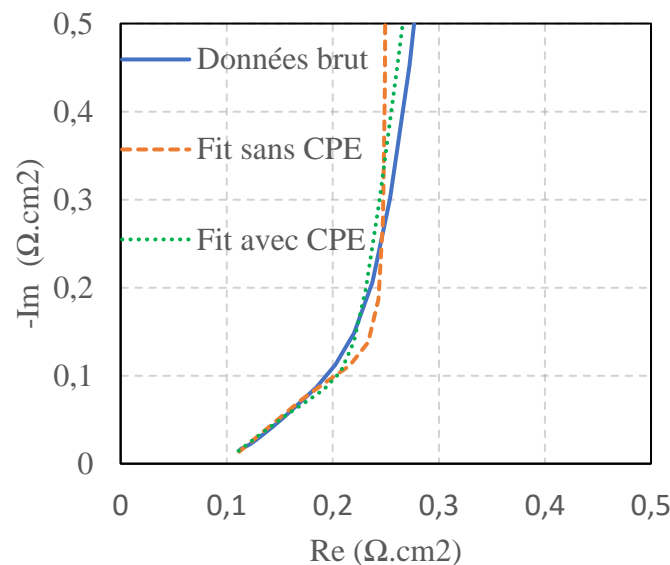


Figure 51 : Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode. Paramètres : $E = 0,5 \text{ V}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 2 \text{ bars}$; $HR = 100 \%$.

IV.1.4 Stabilité des mesures

Pour compléter la mise en place de la méthode, il est nécessaire de s'assurer que les mesures sont stables. Pour cela, des spectres d'impédance de l'électrode précédente ont été réalisés à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et 100% d'humidité relative pendant près d'1h30 sous azote. Les résultats sont visibles dans le Tableau 5. La résistance protonique est stable dans le temps allant de $376 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ à $435 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. Sur la base de ces résultats, la résistance moyenne est établie à $407 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ et l'écart moyen à $17 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. C'est très faible et probablement dû à des variations infimes de température ou d'humidité dans la couche catalytique. La résistance haute fréquence est quant à elle comprise entre 87 et $96 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. La résistance moyenne est de $90 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ et l'écart moyen de $3 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. La nature de cette résistance tend à nous indiquer que la différence observée est due à des variations de température ou d'humidité dans la membrane, ou moins certainement, à des variations de résistance électronique du dispositif

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

expérimental. Pour finir, la résistance électronique varie de 6 à 15 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. La résistance moyenne est de 9 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et l'écart moyen de 3 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Au regard de ces résultats, on peut conclure que les mesures EIS de résistance protonique sont fiables et reproductibles. Cependant, les résistances électroniques ne le sont pas car l'écart moyen est du même ordre de grandeur que la valeur moyenne. C'est dû aux imprécisions sur la valeur de la résistance haute fréquence mesurée. Il est important de rappeler que plus la valeur d'une résistance est faible, plus les variations intrinsèques de la pile entraîneront des conséquences importantes sur les mesures.

Tableau 5 : Récapitulatif des résistances haute fréquence, des résistances protoniques, des capacités de double couche et du paramètre α mesurés à partir de spectres d'impédance à 0,5 V au cours du temps pour une pile fonctionnant sous azote à 80 °C, $P = 2$ bars, et $HR = 100$ %.

Temps (min)	0	6	42	54	63	72
R_{HF} ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	87	89	93	90	96	89
R_p ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	402	376	414	423	435	391
R_e ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	6	8	12	9	15	8
C_{dl} (mF)	18	18	20	18	18	18
α CPE	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,94

IV.1.5 Conclusion

La méthode de mesure de la résistance ohmique a été mise en place par impédance sur des piles sans platine fonctionnant sous azote à la cathode. Pour des couches catalytiques préparées par broyage et avec un pourcentage de Nafion équivalent ou supérieur à 40 %, la résistance visible sur les spectres est majoritairement protonique et les mesures sont stables. En revanche, les résistances électroniques extraites sont particulièrement imprécises en raison de leurs faibles valeurs, mais permettent tout de même de conclure que la méthode par 4 pointes est plus représentative pour estimer le transport électronique de cathodes en dispositif de pile que la méthode par SECM.

Dans la suite de ce chapitre, l'hypothèse est faite que la résistance ohmique mesurée par impédance est entièrement protonique. Néanmoins, elle sera discutée ultérieurement lorsque les situations expérimentales l'exigeront (variations du ionomère, augmentation du chargement, etc.).

IV.2 Influence des paramètres intrinsèques de la pile

IV.2.1 Pression des gaz

Quand la pile fonctionne sous hydrogène à l'anode et oxygène à la cathode, une augmentation de la pression ou du débit en gaz permet d'augmenter la densité de courant délivrée. C'est dû, notamment, à une meilleure diffusion de l'oxygène jusqu'au site catalytique induisant une diminution de la résistance de transfert de charge. Lorsque la pile fonctionne sous azote, il n'y a pas d'oxygène, le courant délivré par la pile est purement capacitif. Ainsi, la pression ou le débit en gaz ne devraient pas avoir d'incidence sur le courant délivré et *a fortiori*, sur le transport des protons dans la CCL. Pour vérifier cela, des mesures EIS sur une pile fonctionnant sous azote à différentes pressions sont effectuées. La membrane utilisée est de 50 micromètres et la cathode est composée à 40 % de Nafion et 60 % de catalyseur sans platine déposé sur carbone pour un chargement de 0,7 mg_{catalyseur}/cm². Les résultats sont visibles dans le Tableau 6.

Entre 0,4 et 2 bars, les mesures de résistances protoniques et les valeurs de capacités ne varient pas significativement, ce qui suggère que la pression en gaz n'est pas une variable à prendre en compte pour mesurer le transport des protons. Cependant, la résistance haute fréquence montre une tendance de diminution quand la pression augmente. Il est possible que ce soit dû à une amélioration de contact entre la membrane et la couche catalytique quand la pression en gaz augmente.

Tableau 6 : Récapitulatif des résistances haute fréquence, des résistances protoniques, des capacités de double couche et du paramètre α mesurés à partir de spectres d'impédance à 0,5 V pour une pile fonctionnant sous azote à différentes pressions, à 80 °C et HR = 100 %.

Pression (bar)	0,4	0,8	1,2	1,6	2
R_{HF} (mOhm.cm ²)	83	87	80	77	77
R_p (mOhm.cm ²)	300	345	345	300	300
C_{dl} (mF)	4,5	5	4,9	4,2	4,3
α CPE	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92

IV.2.2 Température de cellule

Une étude similaire est réalisée pour étudier l'influence de la température sur la résistance protonique. Pour cela, plusieurs spectres EIS d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode à un chargement de $1,3 \text{ mg}_{\text{cat}}/\text{cm}^2$ et avec une membrane de 50 micromètres ont été réalisés en faisant varier la température de la cellule de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 52). Le Nafion présentant une conductivité maximale aux alentours de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹³¹, il ne paraissait pas pertinent d'augmenter plus la température sachant qu'il y aurait alors un risque de court-circuit pour des température supérieures dû au fait que le Nafion deviendrait trop liquide.

Les résultats montrent que la résistance protonique d'électrode diminue quand la température augmente, passant de $2160 \text{ m}\Omega.\text{cm}^{-2}$ à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $735 \text{ m}\Omega.\text{cm}^{-2}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. La résistance haute fréquence à la même tendance, passant de $134 \text{ m}\Omega.\text{cm}^{-2}$ à $97 \text{ m}\Omega.\text{cm}^{-2}$. Ce résultat était attendu car l'augmentation de température joue un rôle favorable sur les phénomènes de transports grâce à l'augmentation de l'agitation thermique. Un élément moins prévisible est la diminution de la pente basse fréquence quand la température augmente. En effet, le coefficient α passe de 0,88 à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à 0,94 à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Une hypothèse est que les propriétés du matériau se sont homogénéisées sous l'effet d'une augmentation de la température.

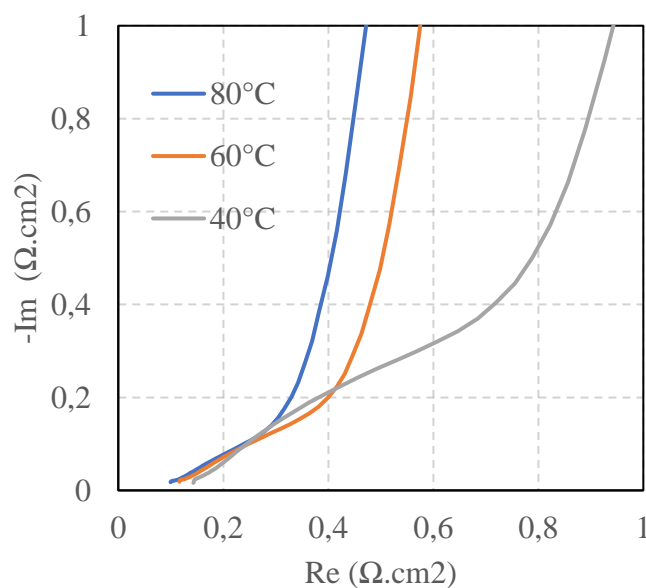


Figure 52 : Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode à différentes températures. Paramètres : $E = 0,5 \text{ V}$; $P = 2 \text{ bars}$ et $HR = 100 \%$.

IV.2.3 Humidité relative

Pour étudier l'impact de la variation d'humidité sur la valeur des résistances protoniques d'électrodes, de l'humidité est générée au sein de la pile sous la forme de vapeur d'eau (jusqu'à saturation du gaz). Expérimentalement, il est possible de fixer l'humidité relative de la pile grâce aux humidificateurs de la pile à combustible. Plusieurs spectres EIS d'une pile fonctionnant sous azote à la cathode ont été réalisés en faisant varier l'humidité relative de 50 % à 100 %. La membrane est de 50 micromètres et la cathode est composée à 40 % de Nafion et 60 % de catalyseur sans platine déposé sur carbone pour un chargement de $1,1 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$. Les spectres EIS résultant sont visibles sur la Figure 53 et le Tableau 7 récapitule les valeurs mesurées.

L'impact de l'humidité relative est flagrant : en effet, la résistance protonique passe de $15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 50 % à $0,8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 100 % d'humidité et la résistance haute fréquence passe de $180 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $99 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. A faible humidité relative, les propriétés de conduction des protons dans la couche catalytique et dans la membrane des protons sont mauvaises. Quand l'humidité relative augmente, le Nafion s'humidifie et gonfle, entraînant une amélioration des propriétés de conduction des protons. Le coefficient α augmente également, ce qui peut être interprété comme la signature d'un transport d'espèce plus homogène dans la couche.

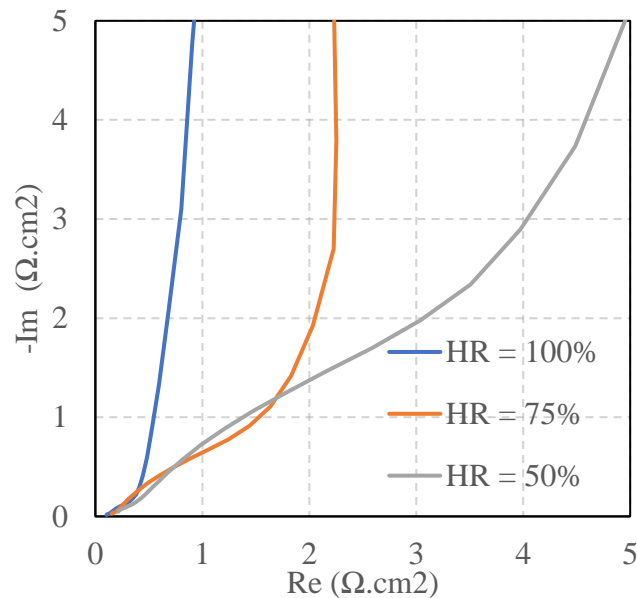


Figure 53 : Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode à différentes humidités relatives. Paramètres : $E = 0,5 \text{ V}$; $P = 1,6 \text{ bar}$ et $T = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

Tableau 7 : Récapitulatif des résistances haute fréquence, des résistances protoniques, des capacités de double couche et du paramètre α mesurés à partir de spectres d'impédance à 0,5 V pour une pile fonctionnant sous azote à différentes humidités relatives, à 80 °C et 2 bars.

Humidité relative (%)	50	75	100
R_{HF} (mOhm.cm ²)	180	134	99
R_p (mOhm.cm ²)	15*10 ³	5910	840
C_{dl} (mF)	925	412	67
α CPE	0,84	0,88	0,91

IV.3 Evolution de la résistance protonique au cours du temps

IV.3.1 Impact du fonctionnement de la pile sur la résistance protonique

Des spectres d'impédance ont été réalisés sous azote avant et après un fonctionnement sous oxygène d'une pile afin d'observer l'impact du fonctionnement sur la valeur de la résistance protonique. La membrane mesure 50 micromètres d'épaisseur et la cathode est composée à 40 % de Nafion et 60 % de catalyseur sans platine déposé sur carbone pour un chargement de $2,8 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$. En pratique, pour faire fonctionner la pile, des courbes de polarisation ont été enregistrées pendant 1h30 sous oxygène. Plusieurs cycles à différents temps sont visibles sur la Figure 54. Le premier cycle montre une allure atypique laissant penser que les propriétés de l'électrode ne sont pas encore uniformément réparties dans l'épaisseur. Ce cycle correspond en réalité à l'activation de la pile. Globalement, le courant à 0,6 V diminue quand le temps de fonctionnement de la pile augmente, signifiant que les performances baissent.

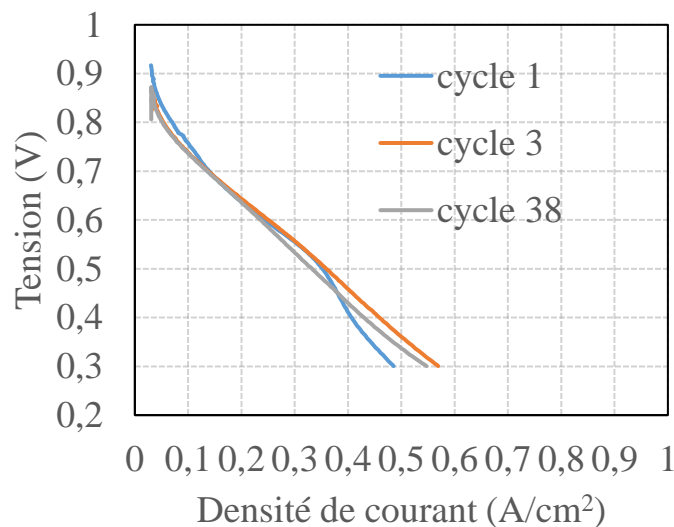


Figure 54 : Courbes de polarisation d'une pile sans platine à la cathode. Paramètre : $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ bars}$, $HR = 100 \text{ } \%$.

Les spectres d'impédance avant et après fonctionnement sont visibles sur la Figure 55. Avant fonctionnement sous oxygène, le spectre présente une droite haute fréquence inférieure à 45 ° et une allure aplatie propre aux problèmes de conductivité proche de la membrane. La résistance protonique

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

d'électrode relevée est de $2055 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ à 100 % d'humidité relative, ce qui est extrêmement important et pourrait s'expliquer par le fort chargement en catalyseur dans la couche catalytique. Après fonctionnement, l'allure du spectre s'améliore avec une pente basse fréquence plus proche de 45° et la résistance protonique d'électrode descend à $1140 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$, ce qui est deux fois inférieur à la résistance protonique mesurée avant utilisation de la pile sous oxygène. Cette observation ne s'applique pas à la résistance haute fréquence qui était de $102 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ avant fonctionnement sous oxygène et est de $98 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ après. L'explication de la diminution de la résistance protonique trouve sa source dans la génération d'eau au sein de la cathode qui induit une meilleure solvataion des protons.

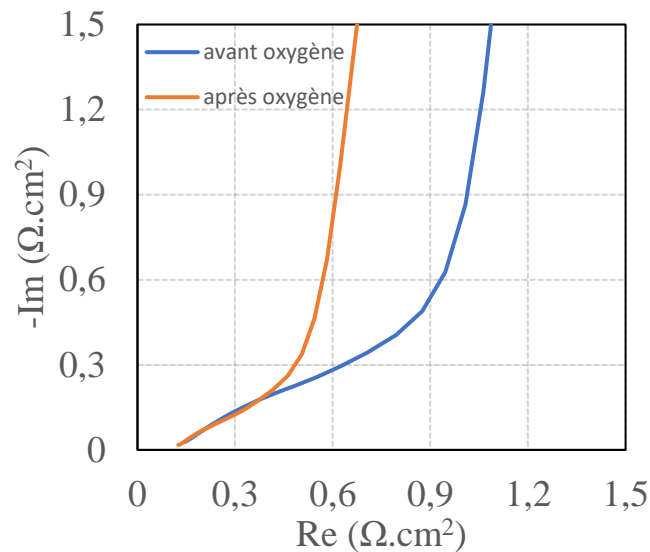


Figure 55 : Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode avant et après utilisation sous oxygène. Paramètres : $E = 0,5\text{V}$; $P = 2 \text{ bars}$ et $T = 80^\circ\text{C}$.

Les mesures sous azote après fonctionnement de la pile sont réalisées après un temps nécessaire à l'évacuation de toute l'oxygène de la cathode. Ce temps induit peut-être une mauvaise évaluation de la résistance protonique sous l'effet d'une déshumidification de la pile. Pour vérifier cela et observer au mieux les propriétés de transport des protons dans la cathode, il faudrait mesurer la résistance protonique en fonctionnement réel sous oxygène. L'idée est alors de minimiser le courant faradique de la pile sous oxygène afin d'être dans des conditions de mesures similaires à celles sous azote. Pour cela, il est possible d'augmenter le potentiel des mesures d'impédance.

La Figure 56a montre des spectres EIS réalisés à différents potentiels sur la pile précédente fonctionnant sous oxygène à la cathode et la Figure 56b montre les valeurs de résistance protonique mesurées à partir des spectres et du modèle classique de détermination de la littérature. En dessous de $0,87 \text{ V}$, le modèle d'impédance ne correspond pas et la résistance protonique extraite n'est pas fiable en raison d'une résistance de transfert de charge apparaissant dans la même gamme de fréquence.

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

Entre 0,87 V et 0,95 V, l'allure des spectres EIS se rapproche de celui classique sous azote. Les pentes se dessinent et le point de rupture de pente apparaît. Les valeurs de résistances protoniques augmentent et tendent à se stabiliser, signifiant que le modèle d'impédance devient de plus en plus pertinent pour ajuster les courbes du fait de l'augmentation de la résistance de transfert de charge.

Les mesures de résistances protoniques tendent à se stabiliser autour $1,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Le modèle d'impédance est adapté à la mesure car la résistance de transfert de charge est suffisamment importante pour que son impact ne soit pas visible. La résistance mesurée à haut potentiel sous oxygène est similaire à celle mesurée après oxygène sous azote, ce qui signifie que l'évacuation de l'oxygène de la cathode n'induit pas, au moins dans le délai nécessaire à réaliser nos mesures, d'altération des propriétés de conduction protonique de la cathode. Dans la suite, pour obtenir la résistance protonique d'électrode, les mesures seront le plus souvent réalisées sous oxygène à 0,95 V en raison d'une plus grande facilité expérimentale. En annexe 7, des mesures complémentaires sur une autre électrode sont visibles afin de compléter les résultats et les vérifier.

La diminution de la résistance protonique au cours du fonctionnement de la pile ne permet pas d'expliquer la baisse de performances observée à 0,6 V sur les courbes de polarisation. Nous souhaitons par la suite établir une méthode d'estimation de la résistance de transfert de charge à 0,6 V pour avoir plus d'informations sur l'évolution des propriétés des piles.

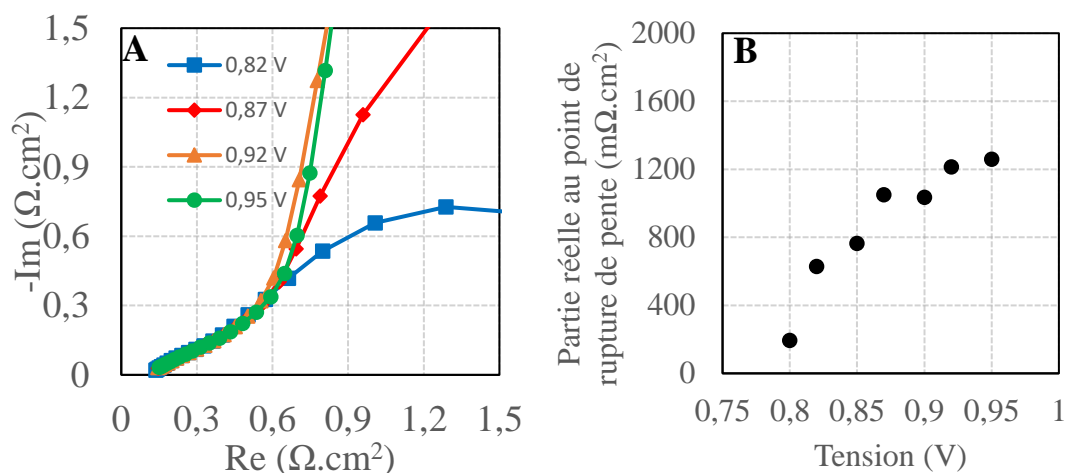


Figure 56 : (a) Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous oxygène à la cathode. (b) valeurs de résistances protoniques mesurées en fonction du potentiel. Paramètres : $E = 0,5\text{V}$; $P = 2$ bars et $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.3.2 Stabilisation de la résistance protonique et mesure de la résistance de transfert de charge

Nous souhaitons suivre pendant le temps de fonctionnement de la pile l'évolution de la résistance protonique et la comparer avec l'évolution de la résistance de transfert de charge. Pour cela, une électrode de $1,8 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$, composée à 40 % de Nafion, est montée en dispositif de pile. A différents temps de fonctionnement de la pile sous polarisation ($t = 2, 60$ et 120 minutes), des spectres d'impédance à $0,6 \text{ V}$ sous oxygène sont réalisés pour mesurer la résistance totale à partir de la résistance basse fréquence de la représentation de Nyquist. Puis, des spectres à $0,95 \text{ V}$ sont réalisés sous oxygène afin de mesurer la résistance protonique d'électrode. Les performances sont mesurées à $0,6 \text{ V}$ sur les courbes de polarisation. Les courbes expérimentales sont visibles sur la Figure 57 et les résultats recensés dans le Tableau 8.

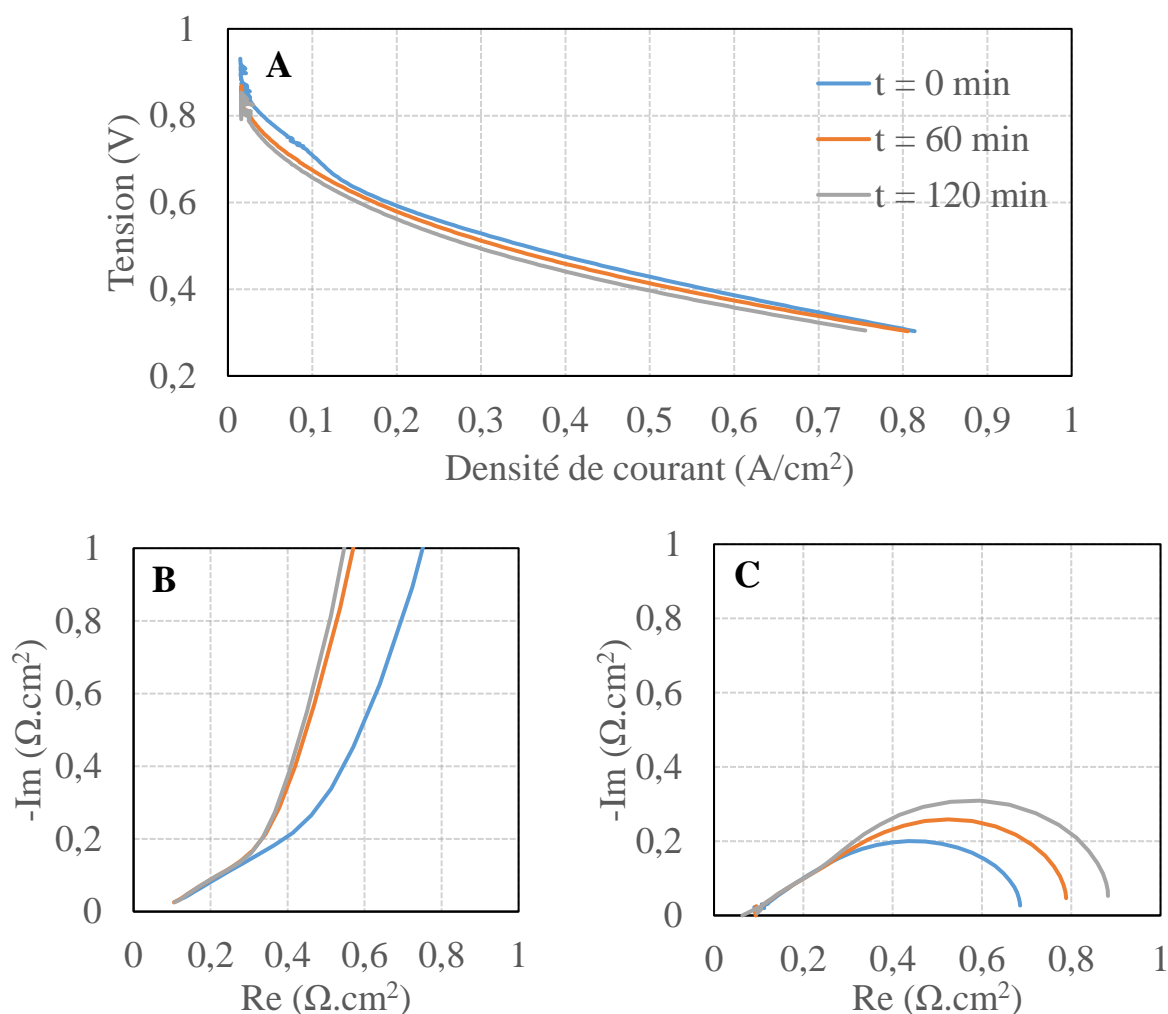


Figure 57 : (a) courbes de polarisation ; (b) spectres d'impédance à $0,95 \text{ V}$; (c) spectres d'impédance à $0,6 \text{ V}$ réalisés à différents temps de fonctionnement sous oxygène d'une pile sans platine à la cathode. Paramètres : $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ bars}$, $HR = 100 \%$.

Mesure du transport protonique par EIS en dispositif de pile

Les résultats montrent que les performances mesurées à 0,6 V diminuent avec le temps de fonctionnement de la pile sous oxygène. En effet, la densité de courant est de 0,2 A.cm⁻² en début de fonctionnement, puis de 0,16 A.cm⁻² après 120 minutes. Au début, les performances de la pile sont principalement limitées par la résistance protonique de la couche catalytique, puis celle-ci tend à se stabiliser à partir de 60 minutes de fonctionnement aux alentours de 850 mΩ.cm².

La résistance de transfert de charge à 0,6 V peut être estimée à partir de la résistance totale mesurée sur les spectres d'impédance à 0,6 V, de la résistance protonique et électronique et de la résistance MD (ou Haute fréquence) à l'aide de l'équation suivante (cf. chap. 2) :

$$R_{BF(0,6V)} = R_{MB} + R_{ct} + \frac{R_e}{3} + \frac{R_p}{3} \quad eq4 \text{ chp4}$$

La résistance de transfert de charge augmente au cours du temps de fonctionnement. Elle vaut par exemple 686 mΩ.cm² à t = 0 minute et 882 mΩ.cm² à t = 120 minutes. C'est ainsi la composante qui limite majoritairement les performances de la pile après 120 minutes de fonctionnement.

Plusieurs phénomènes permettent d'expliquer ces tendances. Tout d'abord, les propriétés de transport protonique en début de fonctionnement de la pile ne sont pas optimales car il est nécessaire d'atteindre un délai, d'environ 60 minutes dans le cas de la pile vue dans cette partie, pour que l'humidification du ionomère soit optimale et sa répartition homogène dans la couche catalytique. Dans la suite de ce manuscrit, nous mesurerons ainsi la résistance protonique d'électrode sur des piles après au moins 60 minutes de fonctionnement. Ensuite, la résistance de transfert de charge, elle, augmente avec le temps, une hypothèse est que les sites catalytiques se dégradent au cours du temps de fonctionnement de la pile.

Tableau 8 : valeurs de résistances et de courants mesurées à différents temps de fonctionnement sous oxygène d'une pile sans platine à la cathode

Temps de fonctionnement (min)	2	60	120
J (A/cm ²)	0,20	0,18	0,16
R _{HF} (mΩ.cm ²)	98	86	87
R _p (mΩ.cm ²)	1275	855	825
R _t (mΩ.cm ²)	686	789	882
R _{ct} (mΩ.cm ²)	164	418	520

IV.4 Conclusion

Pour conclure sur ce chapitre, la méthode de mesure de la résistance ohmique d'électrode a été mise en place par EIS en dispositif de pile sous azote à la cathode et confirme que la résistance électronique de nos électrodes est négligeable vis-à-vis de la résistance protonique. Les mesures de résistances électroniques par impédance, malgré leurs fortes variabilités, sont semblables à celles mesurées par 4 pointes, ce qui signifie que cette méthode est plus adaptée que la méthode par SECM pour estimer la résistance électronique d'électrode.

Les mesures de résistances protoniques sous azote sont reproductibles et montrent une évolution logique en fonction des paramètres intrinsèques de la pile. Néanmoins, elles sont limitées car elles ne permettent pas de suivre l'évolution de la résistance protonique quand la pile fonctionne en condition réelle d'humidité. C'est pour cela que des mesures sous oxygène ont été établies en minimisant le courant de réduction par une augmentation du potentiel de mesure des spectres EIS.

Au final, une méthode complémentaire pour déduire la résistance de transfert de charge à partir des autres résistances a été vue et permet de se rendre compte qu'au cours du fonctionnement de la pile les propriétés limitantes changent. En début de fonctionnement, la résistance protonique est particulièrement grande, puis diminue sous l'effet de l'hydratation du Nafion, alors que la résistance de transfert de charge suit le chemin inverse, sans doute en raison des dégradations des catalyseurs.

CHAPITRE V

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Dans ce chapitre, nous discutons des liens existants entre différents paramètres structurels d'une électrode sans platine et le transport des espèces chargées au sein de cette électrode. L'objectif est de comprendre comment fonctionne la couche catalytique afin d'appréhender les propriétés limitant les performances de la pile.

V.1 Importance du type de catalyseur

V.1.1 Couche catalytique en platine

Maintenant que les méthodes de mesure du transport des espèces chargées dans la couche catalytique sont mises en place et avant de discuter des liens entre la structure d'une couche catalytique sans platine, ses performances et ses propriétés de transport, il apparaît important d'avoir un point de comparaison avec des piles plus conventionnelles. A ce titre, les PEMFC utilisant des catalyseurs en platine sont largement employées, réputées pour être performantes à faible chargement et stables dans le temps avec un temps moyen avant défaillance estimé à plus de 1000 heures de fonctionnement¹³². A titre d'exemple, la densité de courant mesurée à 0,6 V est supérieure à 1,5 A.cm⁻² pour une pile en platine fonctionnant à 80 °C sous oxygène et avec une humidité relative de 100 %^{133,134} et dépend principalement de la nature et du conditionnement du platine utilisé¹³⁵.

Nous avons alors préparé par broyage une encre catalytique avec 60 % de platine commercial déposé sur nanoparticules de graphite et 40 % de ionomère. Après dépôt de l'encre par spray, la couche catalytique présente un chargement de 0,4 mg_{Pt}.cm⁻². Les images MEB font état d'une épaisseur moyenne de 8 μm et d'une répartition homogène du dépôt.

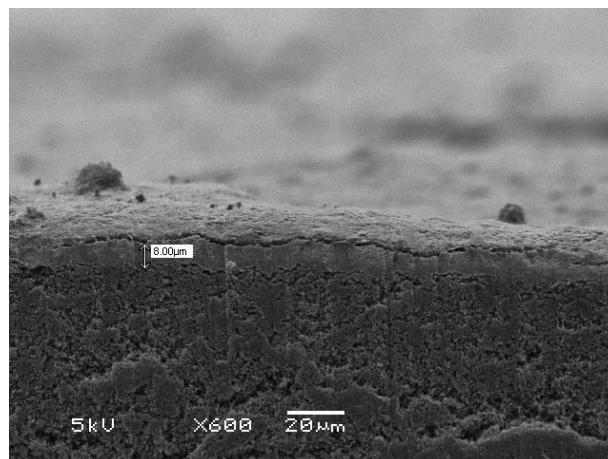


Figure 58 : image MEB de la couche catalytique en platine. Caractéristiques : chargement = 0,4 mg_{Pt}.cm⁻², encre homogénéisée par broyage avec des billes de 5 mm.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

L'électrode est ensuite utilisée en dispositif de pile avec une membrane de 50 micromètres sous oxygène à 80 °C, 100 % HR et 2 bars. Plusieurs courbes de polarisation sont réalisées afin d'observer les performances au cours du temps, puis un spectre d'impédance est réalisé sous oxygène à 0,95 V pour déterminer la résistance protonique d'électrode. Les résultats sont visibles sur la Figure 59 et montrent que le courant mesuré à 0,6 V est de 1,8 A.cm⁻² et ne varie presque pas au cours du temps.

Pour connaître les paramètres limitants de cette pile, il faut au préalable déterminer sa résistance totale qui comprend la contribution de plusieurs résistances : protonique, électronique, membranaire, et de transfert de charge. Cette donnée est accessible en regardant la valeur de la pente à 0,6 V sur la courbe de polarisation. La résistance totale de la pile est ainsi de 135 mΩ.cm². Cette valeur ne donne pas directement des informations sur les paramètres limitants, il y a besoin d'individualiser les contributions. Comme vu au cours du manuscrit, la résistance électronique des électrodes en platine est négligeable. Dès lors, il est possible de mesurer la résistance protonique et membranaire par impédance à haut potentiel.

Le spectre d'impédance réalisé à 0,95 V visible sur la Figure 59b ne présente pas de point de rupture de pente ni d'allure différente à basse et haute fréquence. La résistance protonique est en fait trop petite pour être mesurable et peut donc être considérée comme négligeable. La résistance MB (membrane + fils électriques du dispositif) est obtenue en prolongeant la pente de la droite, on obtient alors 67 mΩ.cm². Étonnamment, c'est très proche de la valeur de résistance d'une membrane de 50 micromètres calculée au chapitre 4 (66 mΩ.cm²) suggérant que les résistances liées au dispositif expérimental et aux contacts sont quasi inexistantes. À partir de cette valeur et de la résistance totale, nous estimons une résistance de transfert de charge de 68 mΩ.cm² à 0,6 V.

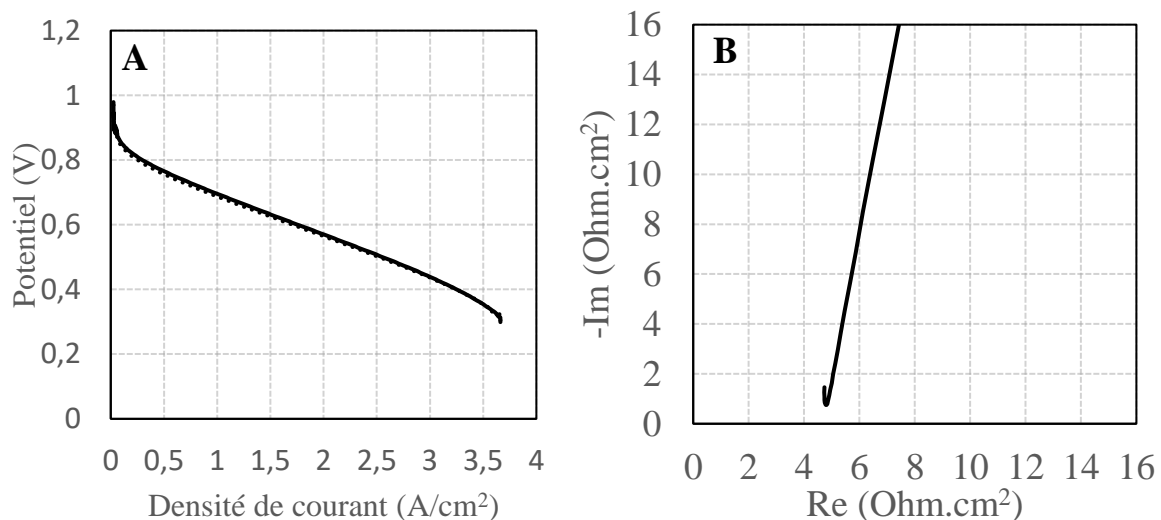


Figure 59 : (a) courbe intensité-potential à $t = 0$ minute (trait plein noir) et $t = 30$ minutes (trait pointillé noir) ; (b) spectres d'impédance sous oxygène à 0,95 V. Paramètres de la pile : 80 °C, 100 % HR, 2 bars à l'anode et à la cathode, Surface active = 15 cm²

Il apparaît donc que dans une pile sans platine, à un chargement de $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$, il n'y a pas de problème de transport des protons dans l'électrode jusqu'aux sites catalytiques. Le courant à $0,6 \text{ V}$ est majoritairement limité par la résistance membranaire et par la résistance de transfert de charge qui dépend notamment de l'activité intrinsèque des sites catalytiques et de leur nombre.

V.1.2 Couche catalytique sans platine

Dans le cadre de cette thèse, le platine a été remplacé par des catalyseur synthétisés directement au LICSEN à base de nanotubes de carbone modifiés avec de l'azote et contenant du fer. Une couche catalytique à base de ce type de catalyseur est préparée par broyage avec un chargement de $0,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}.\text{cm}^{-2}$ et une composition à 40 % de Nafion. Les images MEB de l'électrode font état d'un dépôt catalytique d'une épaisseur moyenne de 16 micromètres (Figure 60), ce qui est deux fois supérieur à la valeur d'épaisseur mesurée sur la CCL en platine à même chargement (8 micromètres).

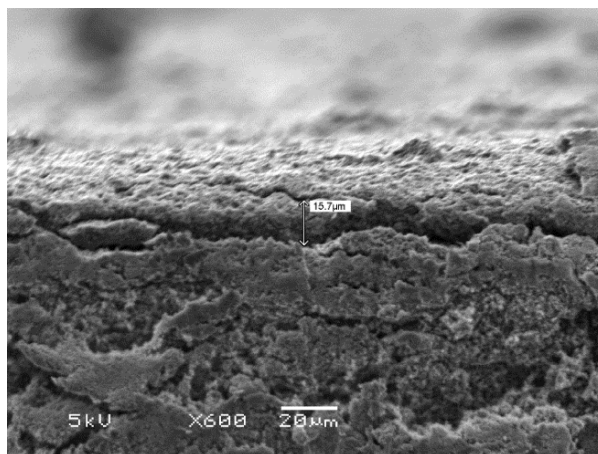


Figure 60 : image MEB de la couche catalytique sans platine. Caractéristiques : chargement = $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$, composition en Nafion = 40 %, encre homogénéisée par broyage avec des billes de 5 mm.

Comme pour l'électrode en platine, l'électrode sans platine est utilisée en dispositif de pile avec une membrane de 50 micromètres sous oxygène à $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 % HR et 2 bars. Plusieurs courbes de polarisation sont réalisées afin d'observer les performances au cours du temps (Figure 61). Le courant mesuré à $0,6 \text{ V}$ est de $0,19 \text{ A}.\text{cm}^{-2}$ en début du fonctionnement de la pile et de $0,13 \text{ A}.\text{cm}^{-2}$ après 30 minutes de fonctionnement. Dans les mêmes conditions de mesure, la pile avec platine génère donc un courant 10 fois plus important tout en étant plus stable. L'allure des courbes de polarisation nous indique également que la tension d'activation mesurée à faible courant est inférieure à celle mesurée pour l'électrode en platine. En effet, la tension mesurée à $0,05 \text{ A}.\text{cm}^{-2}$ pour la pile en platine est de $0,9 \text{ V}$ et celle pour la pile sans platine est de $0,72 \text{ V}$. Cela provient du fait que les catalyseurs sans platine sont moins actifs.

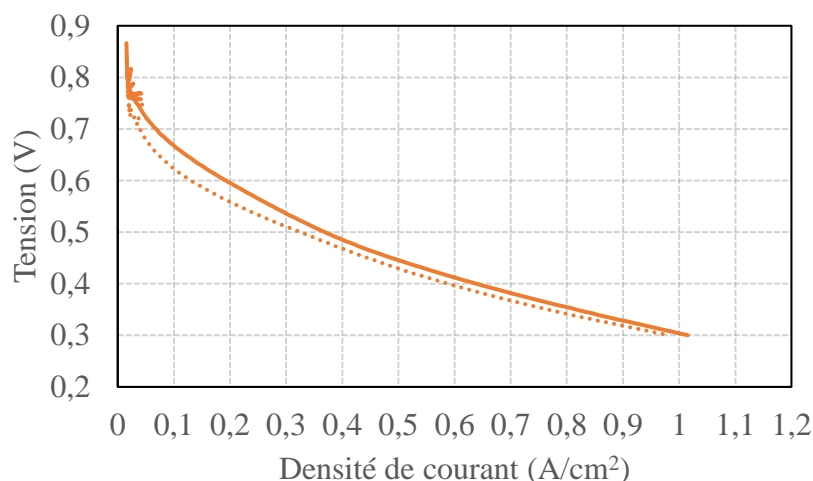


Figure 61 : courbe intensité potentiel à $t = 0$ min (trait plein orange) et $t = 30$ min (trait pointillé orange). Paramètres de la pile : $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100% HR, 2 bars à l'anode et à la cathode, Surface = 15 cm^2

Un spectre d'impédance est ensuite réalisé sous oxygène à $0,95\text{ V}$ pour déterminer la résistance protonique d'électrode (Figure 62A). Nous pouvons observer sur le spectre deux droites à basse et haute fréquences de pente différente, ainsi qu'une rupture de pente bien marquée signifiant que la résistance protonique est mesurable. L'intersection de la droite haute fréquence avec l'axe des abscisses indique une valeur de résistance MD de $60\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur de la résistance d'une membrane de 50 micromètres . Nous pensons que cela provient d'une imprécision liée à l'extrapolation en raison de la pente de la courbe mesurée à haute fréquence.

Pour extraire simultanément la résistance protonique et électronique, un ajustement a été réalisé en pointillés orange sur la Figure 62A avec comme valeur de résistance MD celle mesurée dans le chapitre 4 ($80\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$). La résistance protonique vaut alors $330\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et la résistance électronique est très faible, autour de $9\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. En divisant par l'épaisseur, on obtient une résistivité protonique de $206\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ et une résistivité électrique de $6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. Pour compléter ces résultats, la résistance électronique carrée de la couche catalytique est mesurée par 4 points et fait état de valeurs allant de 540 à $821\text{ }\Omega/\square$. Cela correspond à une résistivité électronique comprise entre $0,9$ et $1,3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui est là aussi très faible.

Pour finir, un spectre sous oxygène à $0,6\text{ V}$ est également réalisé afin de connaître la résistance totale d'électrode et estimer la résistance de transfert de charge (Figure 62B). La résistance basse fréquence visible sur le spectre d'impédance sous oxygène à $0,6\text{ V}$ correspond à la valeur de la résistance totale d'électrode à $0,6\text{ V}$ et vaut $720\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Comme prévu, elle est supérieure à la valeur mesurée sur la couche catalytique en platine ($135\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$). A partir de ces valeurs de la résistance MD, de la résistance protonique et de la résistance électronique, il est possible d'établir que la résistance de transfert de charge vaut $527\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Cette valeur est environ 10 fois supérieure à celle mesurée sur la pile en platine ($68\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$).

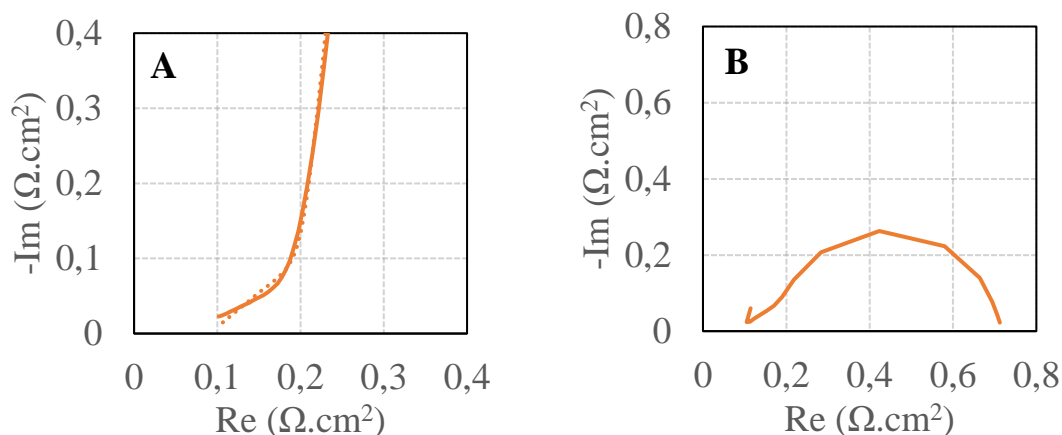


Figure 62 : (a) spectres d'impédance sous oxygène à 0,95 V à $t = 30$ min (ajustement en pointillé) ; (b) spectre d'impédance sous oxygène à 0,6 V à $t = 30$ min. Paramètres de la pile : 80 °C, 100 % HR, 2 bars à l'anode et à la cathode, Surface = 15 cm²

En conclusion, pour un chargement en catalyseur identique (0,4 mg_{catalyseur}.cm⁻²), une pile à base de catalyseur sans métaux nobles présente de moins bonnes performances que ses homologues en platine. Cela peut s'expliquer par deux éléments : l'augmentation de la résistance protonique d'électrode, peut-être à cause d'une augmentation de l'épaisseur de la couche catalytique mais surtout par une mauvaise activité catalytique, qui se traduit par une résistance de transfert de charge environ 10 fois plus grande. Pour améliorer ce type de pile, il est alors nécessaire d'augmenter les sites actifs pour l'ORR et une manière d'y parvenir est de rajouter plus de catalyseurs dans la couche catalytique. Dans la partie suivante, nous regardons alors l'effet d'une augmentation du chargement en catalyseur sur les performances en pile.

V.2 Chargement en catalyseur

V.2.1 Corrélation mise en forme - épaisseur

Pour observer l'impact d'une augmentation du chargement en catalyseur sur les performances, plusieurs encres catalytiques de même composition (40 % de ionomère), mais avec une quantité en catalyseur croissante, ont été préparées par ultrasons, puis déposées sur GDL. Les couches catalytiques finales font état de chargements réels compris entre de 0,4 mg_{catalyseur}/cm² et 2,9 mg_{catalyseur}/cm². Les épaisseurs des couches catalytiques ont ensuite été mesurées à l'aide d'images MEB à partir des AME et des électrodes (Figure 63), puis corrélées au chargement (Figure 64a).

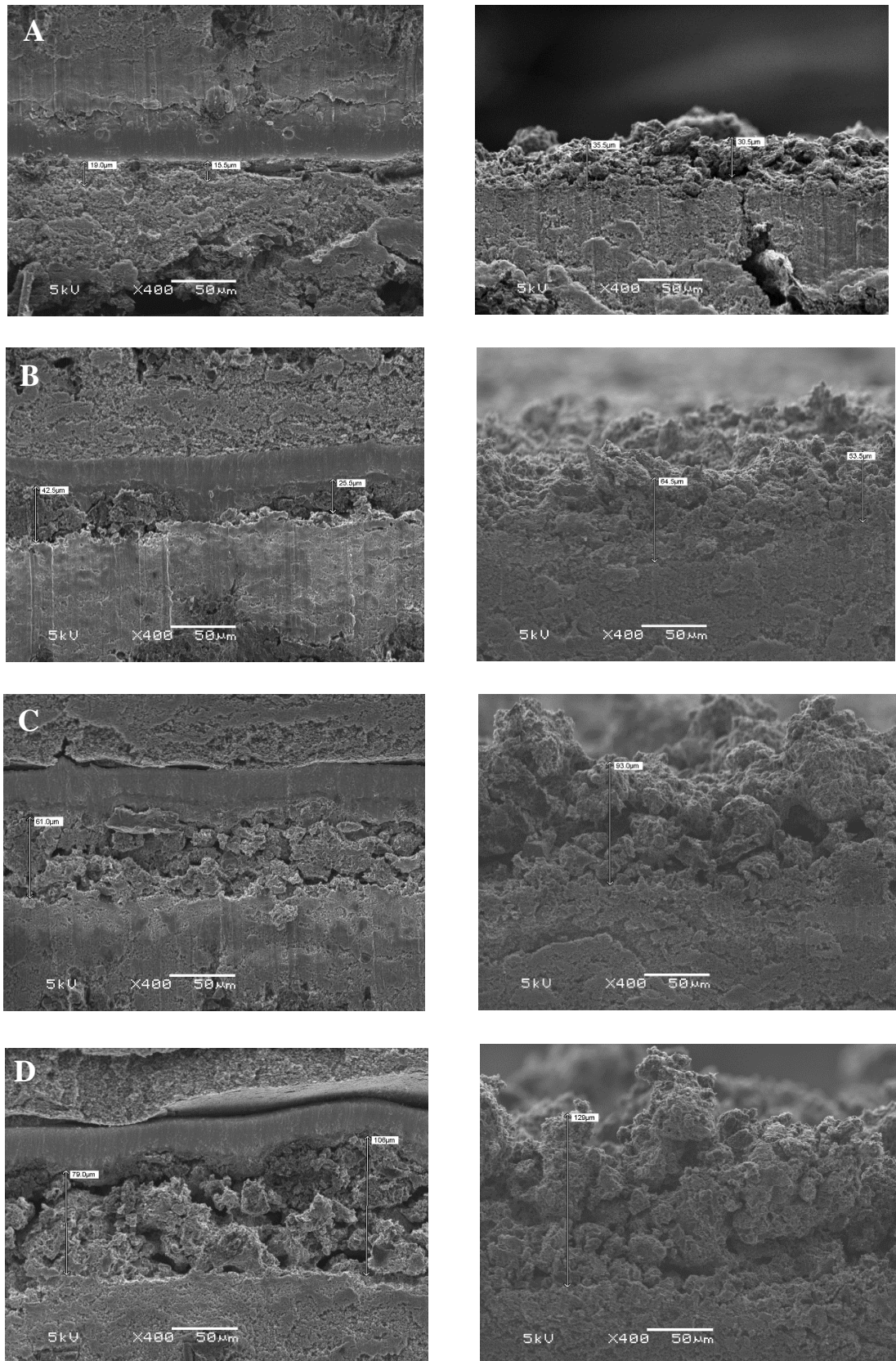


Figure 63 : Images MEB en coupes transverses des AME (à gauche) et des électrodes (à droite) avec des chargements différents en catalyseur sans platine. (a) $0,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}} \cdot \text{cm}^{-2}$; (b) $1,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}} \cdot \text{cm}^{-2}$; (c) $2,5 \text{ mg}_{\text{catalyseur}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et (d) (a) $2,9 \text{ mg}_{\text{catalyseur}} \cdot \text{cm}^{-2}$

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Le premier élément intéressant à observer est l'état de la couche catalytique avant presse (électrode) et après étape de presse (AME). Avant compression, les couches catalytiques sont particulièrement hétérogènes, avec une grande variation d'épaisseur. Puis, après l'étape de pressage à chaud, les couches catalytiques sont d'apparence plus homogène et présente globalement des épaisseurs bien inférieures à celles avant l'étape de presse. La principale implication de ces observations est que l'étape de presse influence *de facto* les propriétés des électrodes en diminuant leur épaisseur. Pour discuter au mieux des propriétés des électrodes en dispositif de pile, il est alors nécessaire de prendre en compte les épaisseurs des AME dans la suite du document.

Comme attendu, l'épaisseur des AME augmente quand le chargement en catalyseur dans la couche catalytique augmente (Figure 64a). En effet, pour une CCL de 0,4 mg/cm², l'épaisseur moyenne est de 20 µm, alors qu'elle est de 85 µm pour une CCL de 2,9 mg/cm². L'épaisseur n'apparaît pas exactement proportionnelle à la quantité de catalyseur présente dans la couche active. Pour avoir des informations plus précises, on regarde alors la variation de la masse volumique de la couche catalytique en fonction du chargement, calculée en divisant le chargement par l'épaisseur mesurée par MEB (Figure 64b). Dans un premier temps, la masse volumique de la couche catalytique augmente quand le chargement passe de 0,4 à 1,4 mg/cm², puis tend à plafonner aux alentours de 350 mg.cm⁻³ quand le chargement augmente encore. Une hypothèse est faite pour expliquer la tendance : les électrodes à faible chargement en catalyseur ne doivent pas être compactes, ce qui fait qu'une augmentation de la quantité en catalyseur déposé permet de combler des espaces vacants dans la couche catalytique induisant alors une augmentation de la masse volumique.

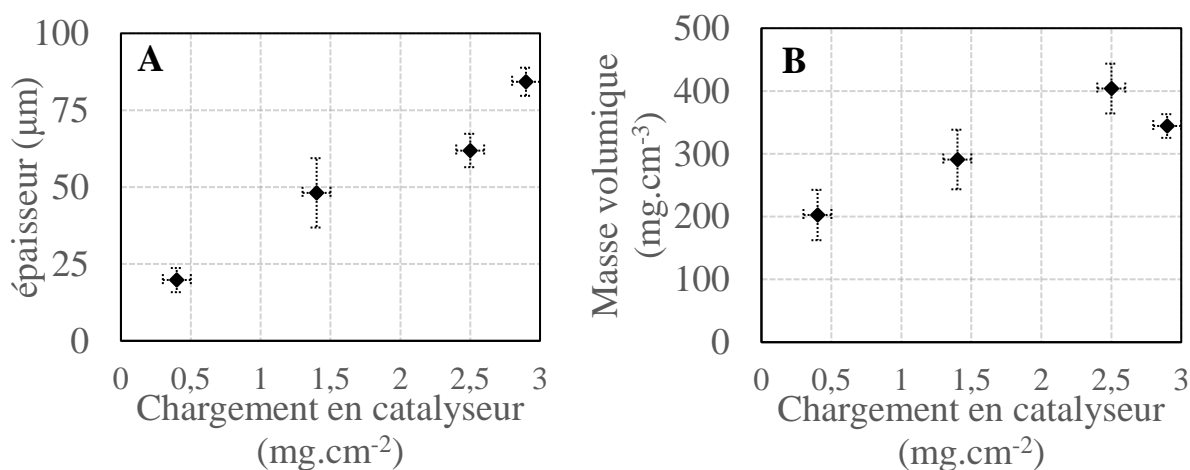


Figure 64 : évolution de (a) l'épaisseur et de (b) la masse volumique en fonction du chargement en catalyseur. Les barres en pointillés noirs indiquent l'écart moyen sur les valeurs mesurées.

V.2.2 Performances et propriété de transport

Chacune des électrodes précédentes ont été testées en piles sous oxygène avec une membrane de 50 micromètres, à 80 °C, 2 bars et 100 % d'humidité relative. Tout d'abord, des courbes de polarisation ont été effectuées après 1 heure d'utilisation pour observer les performances (Figure 65). On constate que la densité de courant mesurée à 0,6 V s'améliore quand le chargement augmente. Par exemple, elle est de 80 mA.cm² pour une électrode de 0,4mg/cm² et de 180 mA.cm² pour une électrode de 2,9 mg/cm², soit une augmentation de 125 %. L'allure des courbes de polarisation, ainsi que l'augmentation de la tension à faible courant, suggèrent que comme attendu, la surtension d'activation diminue quand la quantité en catalyseur dans la cathode augmente. Augmenter le chargement en catalyseur permet effectivement d'avoir plus de sites actifs disponibles pour l'ORR améliorant *de facto* les performances en pile.

Cependant, la densité de courant mesurée suggère un plafonnement des performances à partir d'une certaine quantité en catalyseur ajouté. L'allure des courbes de polarisation montrent visuellement une pente plus importante entre 0,5 et 0,7 V pour les électrodes à fort chargement en catalyseur ce qui est typique d'une limitation des performances par le transport des espèces chargées.

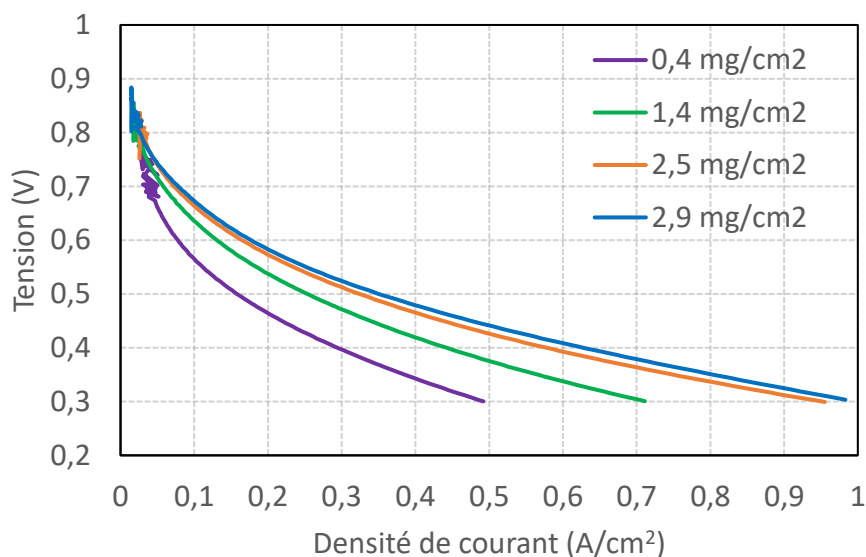


Figure 65 : courbes de polarisation de piles possédant différents chargements en catalyseur à la cathode (de haut en bas : 2,9 mg/cm², 2,5 mg/cm², 1,4 mg/cm² et 0,4 mg/cm²). A l'anode, un catalyseur en platine est utilisé (0,2 mg_{Pt}/cm²). Paramètre de fonctionnement : T = 80 °C, HR = 100 %, P = 2 bars, gaz = H₂ à l'anode et O₂ à la cathode.

Pour avoir des informations sur les propriétés limitant les performances des électrodes à fort chargement en catalyseur, la résistance électronique a été mesurée au préalable par 4 pointes sur des couches catalytiques identiques, mais déposées sur isolant (Tableau 9). Les mesures montrent que la

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

résistivité électronique d'électrode diminue quand le chargement en catalyseur de la cathode augmente. Effectivement, elle passe de 6,8 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour une électrode de 0,4 $\text{mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ à 0,7 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour une électrode de 2,9 $\text{mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'augmentation de la masse volumique de la couche catalytique : il y a une meilleure connectivité électronique des agglomérats due au remplissage des espaces vides dans la couche catalytique quand la quantité en catalyseur augmente. Au regard des faibles valeurs de résistivité, et même en considérant une augmentation de la résistance électronique d'électrode à cause de l'humidité présente dans la pile, il apparaît improbable que les performances des piles fortement chargées en catalyseur soient significativement limitées par le transport des électrons dans la cathode.

Pour savoir si la résistance protonique d'électrode limite les piles à fort chargement, il faut regarder les spectres d'impédance réalisés sous oxygène à fort potentiel (Figure 66). Globalement, l'allure des spectres témoigne de la présence de fortes hétérogénéités dans le plan des électrodes. Cela se traduit par une pente basse fréquence bien inférieure à 90° et par une absence de point de rupture de pente bien délimité (cf. prospection chap. 2). Il est possible de corrélérer ces observations avec les images MEB des couches catalytiques. Celles-ci montraient en effet une hétérogénéité d'épaisseur marquée et une grande dispersion de taille des agglomérats. Ces éléments structurels rendent *de facto* plus difficile et imprécise l'extraction de la résistance protonique à partir des spectres d'impédance.

Plusieurs spectres ont ensuite été réalisés pour chaque pile. De manière générale, la résistance protonique moyenne d'électrode augmente avec l'augmentation de la quantité en catalyseur dans la cathode. Elle passe ainsi de 355 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une électrode de 0,4 $\text{mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ à 1706 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une électrode de 2,9 $\text{mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ (Tableau 9). Dès lors, l'augmentation de la résistance protonique quand l'épaisseur de la couche catalytique augmente peut expliquer la diminution du gain de performances observée sur les courbes de polarisation.

Tableau 9 : Récapitulatif des caractéristiques d'électrodes et mesures de résistances des piles précédentes présentant un chargement croissant en catalyseur à la cathode.

Chargement en catalyseur	0,4 mg/cm^2	1,4 mg/cm^2	2,5 mg/cm^2	2,9 mg/cm^2
e (μm)	20 (± 3)	48 (± 11)	62 (± 5)	84 (± 4)
R_p ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	355 (± 213)	1080 (± 20)	1143 (± 318)	1706 (± 62)
R_{HF} ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	70 (± 2)	65 (± 4)	96 (± 10)	79 (± 8)
ρ_p ($\Omega \cdot \text{cm}$)	180	224	127	203
R_e (Ω/\square)	3400 (± 265)	800 (± 15)	248 (± 74)	87 (± 14)
ρ_e ($\Omega \cdot \text{cm}$)	6,8	3,9	1,5	0,7
R_t ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1800	940	750	660
R_{ct} ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1607	505	294	16

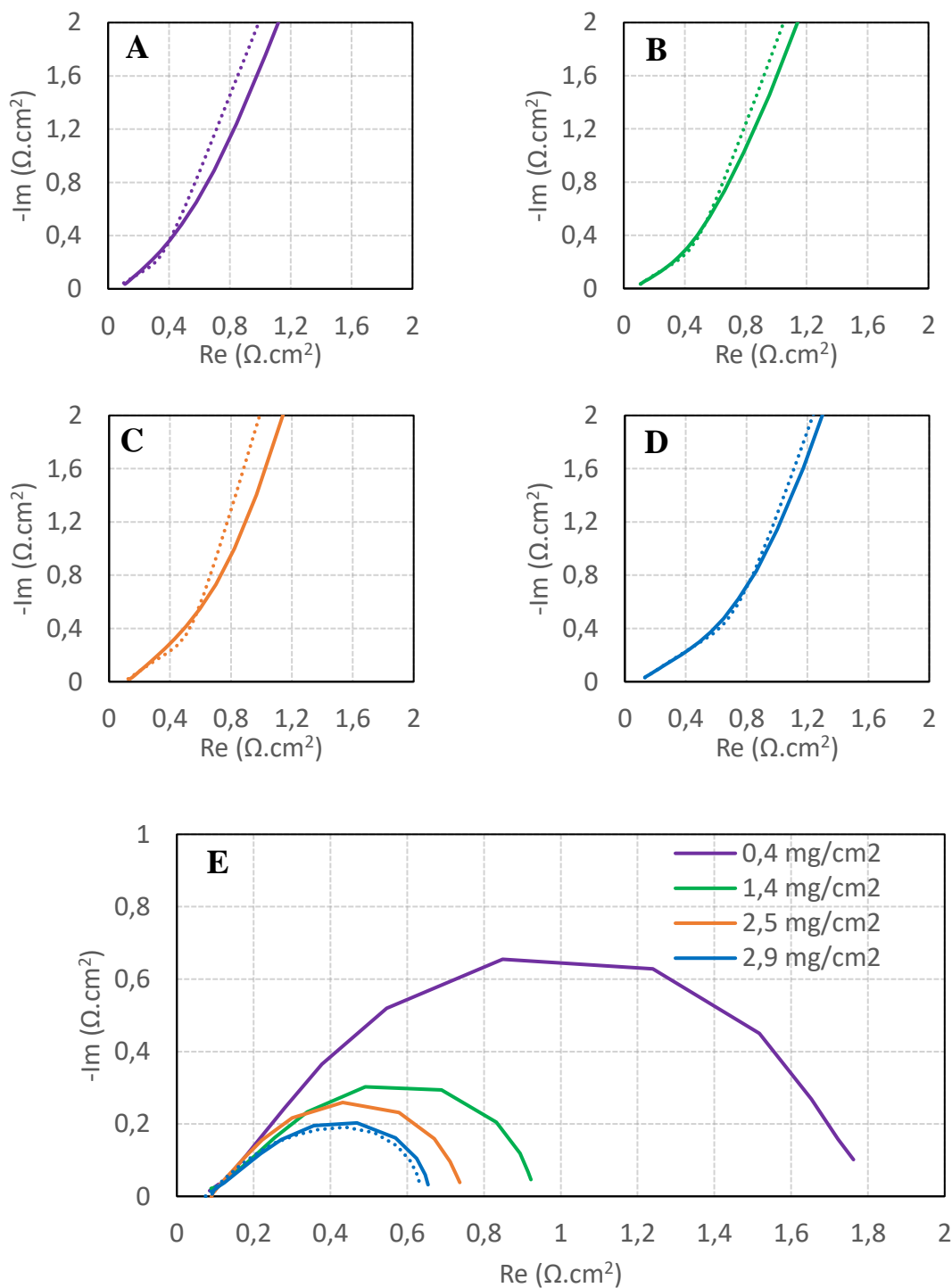


Figure 66 : Spectre d'impédance sous oxygène à 0,95 V pour des piles à différent chargement en catalyseur à la cathode : (a) 0,4 mg/cm² ; (b) 1,4 mg/cm² ; (c) 2,5 mg/cm² et (d) 2,9 mg/cm² (trait plein = courbe expérimentale, pointillés = fit). (d) spectre d'impédance sous oxygène à 0,6 V de chacune des piles (+ Courbe théorique en pointillés pour la pile à 2,9 mg/cm²).

Des spectres EIS à 0,6 V ont ensuite été réalisés sous oxygène pour déterminer la résistance totale d'électrode et estimer la résistance de transfert de charge de chacune des piles (Figure 66e). L'augmentation des performances constatée sur les courbes de polarisation quand le chargement en

catalyseur augmente se traduit logiquement sur les spectres d'impédance à 0,6 V par une diminution de la résistance basse fréquence, qui passe de $1800 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une électrode de $0,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ à $660 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une électrode de $2,9 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ (Tableau 9). La conclusion faisant état d'une augmentation du nombre de sites actifs est corroborée par la diminution importante de la résistance de transfert de charge avec le chargement. La résistance de transfert de charge est déterminée par soustraction des autres résistances à la résistance totale et passe en effet de $1607 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une électrode de $0,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ à $16 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une électrode de $2,9 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$. Cette dernière valeur est cependant imprécise car elle est du même ordre de grandeur que l'erreur sur la résistance protonique. Pour étayer ces résultats, nous avons simulé en pointillés bleus sur la Figure 66d, un spectre d'impédance avec les valeurs de résistances protoniques et de transfert de charge mesurées pour la pile avec une couche catalytique à $2,9 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Le spectre simulé montre une allure quasi confondante avec le spectre expérimental confirmant ainsi la qualité des mesures.

Il est possible de conclure que si la résistance de transfert de charge est le constituant majoritairement limitant à faible chargement en catalyseur (89 % à $0,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$), ce n'est plus le cas à fort chargement car elle ne représente plus qu'une partie infime de la résistance totale d'électrode (3 % à $2,9 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$). Quand le chargement en catalyseur, et donc l'épaisseur, de la cathode augmente, c'est la résistance protonique qui limite de plus en plus les performances de la pile. Elle représente ainsi 86 % de la résistance totale de la pile à $2,9 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$.

V.3 Homogénéisation de l'encre

V.3.1 Impact de la préparation sur la structure

Les électrodes à fort chargement en catalyseur présentent donc une grande valeur de résistance protonique, ce qui limite les performances en pile. Une hypothèse est que le ionomère est mal réparti dans les couches catalytiques, ce qui engendre des problèmes de transport protonique quand l'épaisseur augmente. L'homogénéisation des encres catalytiques étant une étape importante de la fabrication d'une électrode en permettant la bonne dispersion des sites actifs et du ionomère dans la solution, il paraît pertinent tester une autre méthode de dispersion pour étoffer l'hypothèse précédente. Deux méthodes différentes de préparation des encres catalytiques vont donc être testées : le broyage et l'ultrason. L'homogénéisation des encres par broyage consiste à rajouter des billes dans la solution catalytique, puis de l'agiter à l'aide d'un moulin à billes. La dimension des billes a son importance car elle détermine la taille finale des agglomérats de catalyseur. Par exemple, des billes de 3 millimètres induiront une taille finale d'agglomérats 1000 fois inférieure, soit aux alentours de 3 micromètres. Pour finir, la méthode par ultrasons consiste simplement à placer la solution dans un sonificateur.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Trois encres catalytiques de formulations identiques sont préparées avec une quantité de catalyseur intermédiaire afin de pouvoir observer les effets de la méthode de dispersion sur la résistance de transfert de charge et sur la résistance protonique. La première encre servira de témoin car préparée à l'aide des deux méthodes (60 minutes de broyage puis 120 minutes de sonificateur), la deuxième est passée au sonificateur pendant 120 minutes et la troisième est broyée pendant 60 minutes avec des billes de 3 mm. Les couches catalytiques obtenues après spray sont de chargement en catalyseur similaire, entre $1,2 \text{ mg/cm}^2$ et $1,4 \text{ mg/cm}^2$. Pour commencer l'analyse, leur surface et leur épaisseur sont étudiées par MEB.

L'image de la surface de la couche catalytique préparée par ultrasons montre une répartition de taille des agglomérats particulièrement irrégulière, allant de 1 micromètre à plusieurs dizaines de micromètres de diamètre (Figure 67). Sur la couche catalytique préparée par broyage, les agglomérats sont manifestement plus petits et présentent une dispersion homogène, de l'ordre du micromètre, ce qui est conforme aux attentes.

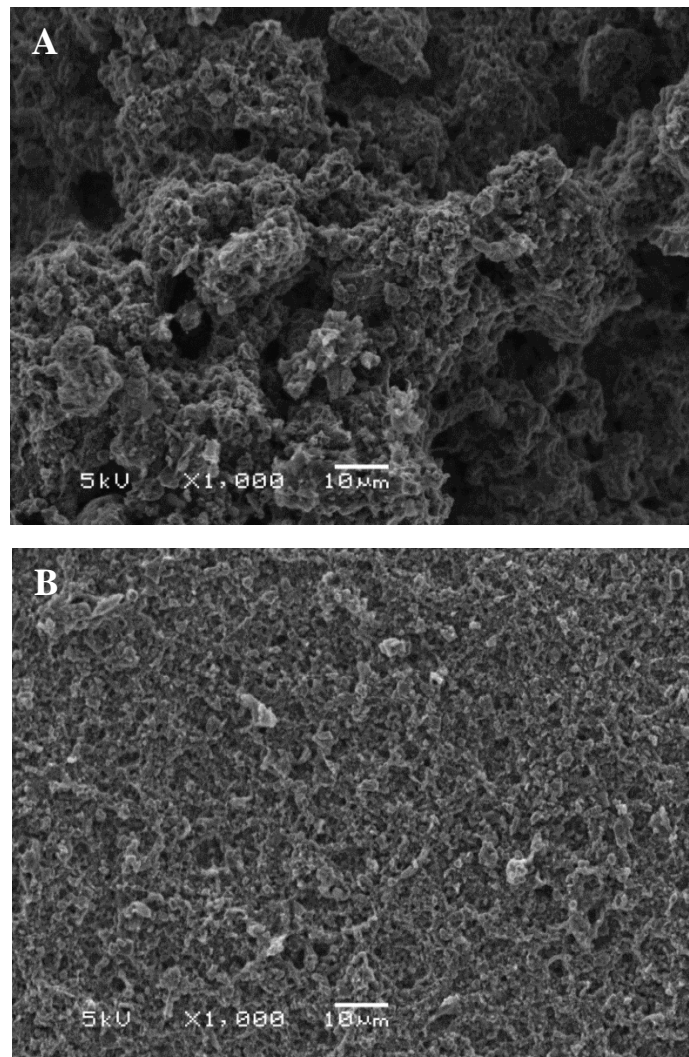


Figure 67 : Images MEB de surface de cathodes d'environ $1,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}} \cdot \text{cm}^{-2}$ préparées selon différentes méthodes d'homogénéisation de l'encre catalytique. (a) ultrasons et (b) Broyage billes 3 mm.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Il est intéressant d'observer que pour un même chargement en catalyseur, les encres préparées par broyage ont des épaisseurs significativement plus faibles (Figure 68). L'épaisseur de l'électrode broyée est ainsi d'environ 30 micromètres, alors que celle préparée aux ultrasons est d'environ 50 micromètres. Cela induit que les couches catalytiques préparées par broyage présentent une masse volumique plus importante (397 contre 268 mg/cm³).

Dans un empilement compact, la taille des particules n'influe pas sur l'épaisseur du dépôt. Cela signifie donc que nos couches catalytiques ne sont pas des empilements compacts. Une hypothèse est faite pour l'expliquer : quand la taille des particules diminue, le temps nécessaire pour sédimenter optimalement la matière diminue. Cela expliquerait pourquoi les épaisseurs des couches catalytiques varient quand la taille des agglomérats diminue. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait faire varier le temps de séchage lors du dépôt des couches catalytiques sur GDL, puis observer l'impact sur l'épaisseur. Pour information, une expérience similaire est rapportée en annexe 8 et montre que l'épaisseur d'une couche catalytique déposée avec un temps long est nettement inférieure à celle déposée avec un temps court et ce, pour le même chargement en catalyseur.

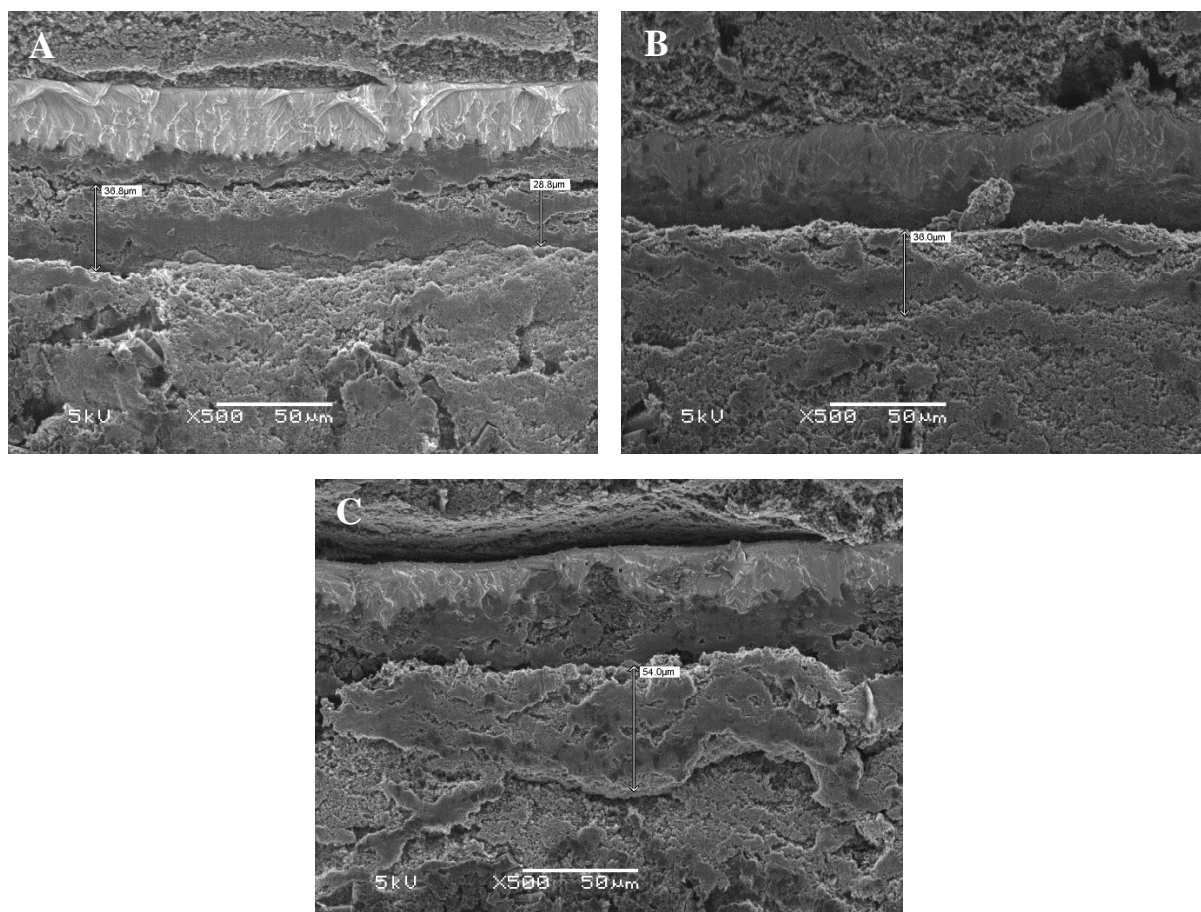


Figure 68 : Images MEB en coupes transverses d'AME avec des cathodes d'environ $1,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}} \cdot \text{cm}^{-2}$ préparées selon différentes méthodes d'homogénéisation de l'encre catalytique. (a) Broyage billes 3 mm ; (b) Ultrasons + broyage billes 3 mm et (c) ultrasons.

V.3.2 Performances et propriétés de transport

Chacune des électrodes précédentes ont été testées en pile avec une membrane de 50 micromètres sous oxygène, à 80 °C, 2 bars et 100 % d'humidité relative. Des courbes de polarisation ont été effectuées après 1 heure d'utilisation pour observer les performances (Figure 69), un spectre EIS à 0,6 V a ensuite été réalisé sous oxygène pour déterminer la résistance totale d'électrode, et pour finir, plusieurs spectres EIS ont été réalisés sous oxygène à fort potentiel pour déterminer la résistance protonique d'électrode (Figure 70). Le Tableau 10 récence les résultats obtenus.

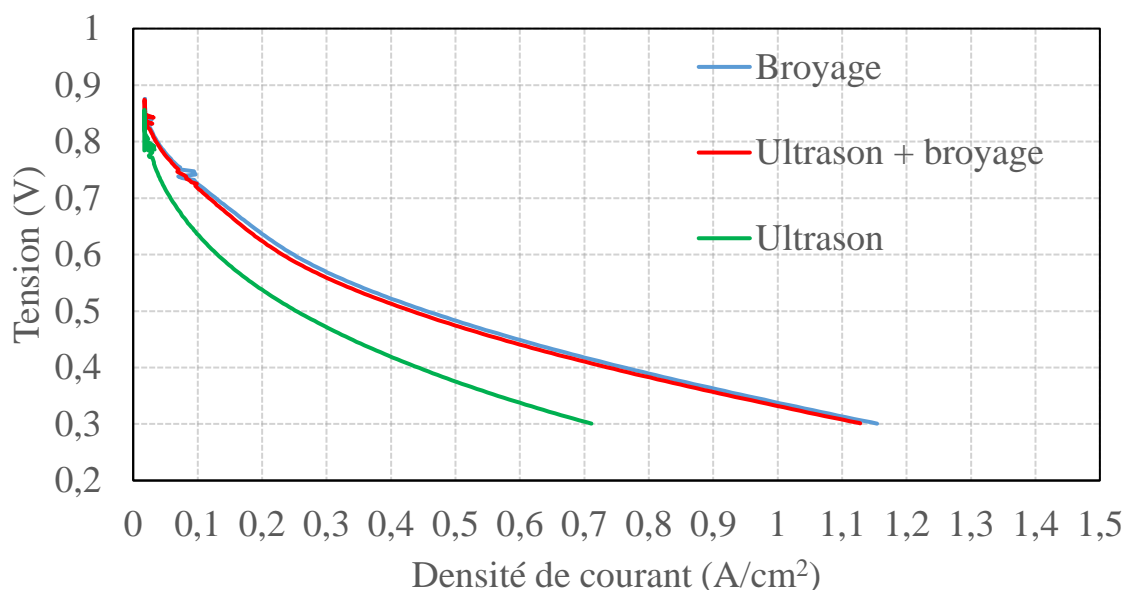


Figure 69 : courbes de polarisation de piles avec des cathodes d'environ $1,4 \text{ mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ préparées avec des méthodes de broyage différentes. A l'anode, un catalyseur en platine est utilisé ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) et une membrane de $50 \mu\text{m}$ comme électrolyte. Paramètre de fonctionnement : $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{HR} = 100 \%$, $P = 2 \text{ bars}$, gaz = H_2 à l'anode et O_2 à la cathode.

La méthode de dispersion des encres catalytiques a un réel impact sur les performances en pile. En effet, la densité de courant à 0,6 V des piles préparées par broyage est de $0,25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui correspond au double du courant délivré par la pile préparée aux ultrasons ($0,12 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). La tension aux faibles courants est également supérieure pour les piles préparées par broyage. Il est possible de corréler cette amélioration à l'augmentation du nombre de sites actifs dans la couche catalytique due à la plus faible répartition de la taille des agglomérats. Cela se traduit notamment par une diminution de la résistance de transfert de charge des électrodes préparées par broyage. En effet, comme visible sur le Tableau 10, la valeur de résistance de transfert de charge est de $505 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'électrode préparée aux ultrasons et inférieure à $300 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les électrodes préparées par broyage.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Tableau 10 : Récapitulatif des caractéristiques d'électrodes et mesures de résistances des piles précédentes présentant différentes méthodes de préparation des cathodes (la pile ultrasons seule est reprise de l'étude précédente sur le chargement).

Homogénéisation	Ultrason	Ultrason + broyage	Broyage
e (µm)	52 (±4)	34 (±3)	29 (±4)
Chargement en catalyseur (mg/cm ²)	1,4 (±0,1)	1,3 (±0,1)	1,2 (±0,1)
Masse volumique (mg _{catalyseur} /cm ³)	268	386	397
R _p (mΩ.cm ²)	1080 (±20)	590 (±23)	555 (±10)
R _{HF} (mΩ.cm ²)	65 (±4)	96 (±1)	93,5 (±1)
ρ _p (Ω.cm)	207	175	192
R _t (mΩ.cm ²)	940	555	570
R _{ct} (mΩ.cm ²)	505	298	295

Les spectres d'impédance sous oxygène à haut potentiel ont des allures différentes selon la méthode d'homogénéisation utilisée. La couche catalytique préparée par ultrasons n'affiche pas de point de rupture de pente bien dessiné et a une pente basse fréquence bien inférieure à 90 ° (Figure 70C). D'après l'étude prospective présentée au chapitre 2, c'est typique d'une électrode présentant de fortes hétérogénéités dans le plan. Cependant, les épaisseurs sur les images MEB d'AME font état de faibles variations d'épaisseur, il est alors probable que les hétérogénéités soient dues à la forte dispersion de la taille des agglomérats. Les électrodes préparées par broyage affichent des spectres de Nyquist idéaux avec un point de rupture de pente bien dessiné et un faible décalage de l'angle des pentes basse et haute fréquences (Figure 70A et B). Il est vraisemblable que ce soit dû à une faible dispersion de la taille des agglomérats.

L'impact de la méthode de préparation sur la résistance électronique a déjà été étudiée dans le chapitre 3. Comme attendu, la résistance électronique carrée mesurée par 4 pointes sur la couche catalytique préparée aux ultrasons est plus basse que la résistance électronique des couches catalytiques préparée par broyage (800 Ω/□ contre 130 Ω/□ en moyenne). Les résistivités électroniques montrent la même tendance avec une résistivité moyenne de 3,9 Ω.cm pour la couche catalytique préparée aux ultrasons et 0,5 Ω.cm pour la couche catalytique préparée par broyage. Cette tendance peut s'expliquer par une meilleure connectivité des agrégats quand la compacité de la couche catalytique augmente. Comme prévu et au regard des faibles valeurs de résistivité électrique, on peut estimer que la résistance mesurée par impédance est entièrement protonique.

La résistance protonique d'électrode passe de 1080 mΩ.cm² pour l'électrode préparée aux ultrasons, à moins de 400 mΩ.cm² pour les électrodes préparées par broyage. Elle est donc plus basse pour les électrodes préparées par broyage, ce qui signifie que les performances s'améliorent également grâce à un transport des protons facilités dans la couche catalytique. Les résistivités protoniques

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

moyenne sont légèrement inférieures pour les électrodes préparées par broyage (aux alentours de 190 mΩ.cm) comparées à l'électrode préparée aux ultrasons (aux alentours de 210 mΩ.cm). Cela peut vouloir dire que la répartition en ionomère s'est légèrement améliorée dans la couche catalytique. Cependant, les résistivités protoniques sont relativement proches, l'amélioration du transport protonique pour les électrodes préparées par broyage doit donc être majoritairement due à la diminution de l'épaisseur de la couche catalytique.

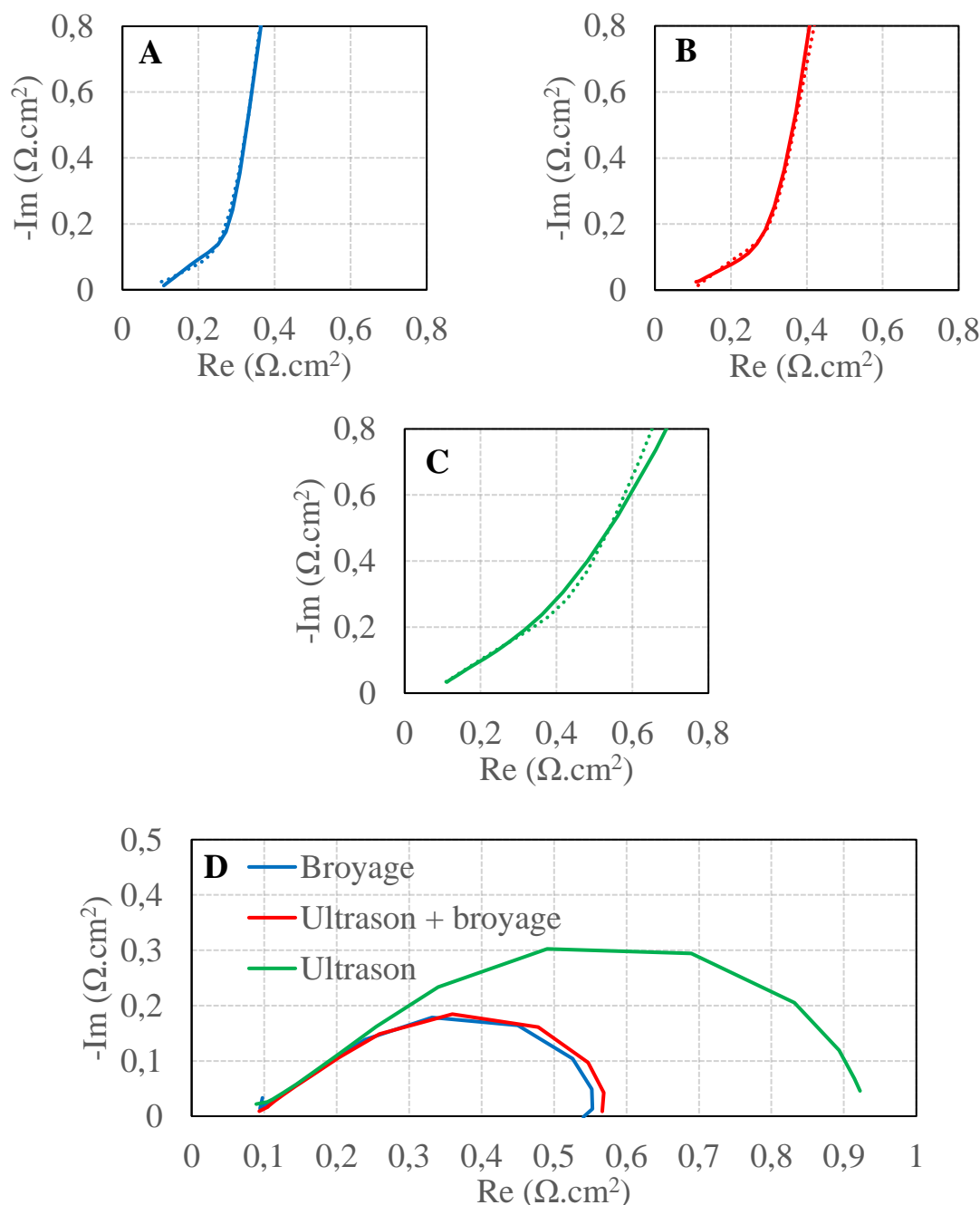


Figure 70 : Spectre d'impédance sous oxygène à 0,95 V de piles avec des cathodes de même chargement en catalyseur mais préparées différemment : (a) broyage ; (b) broyage + ultrasons ; (c) ultrasons (trait plein = courbe expérimentale, pointillés = fit). (d) spectre d'impédance sous oxygène à 0,6 V de chacune des piles.

En conclusion, une manière simple permettant d'améliorer les performances des électrodes sans platine est de diminuer la taille des agglomérats. Pour cela, il est possible de broyer les encres catalytiques à l'aide d'un moulin à billes. Cela permet d'avoir une surface active plus grande et de minimiser la résistance de charge, tout en réalisant des couches catalytiques moins épaisses induisant une diminution de la résistance protonique. A partir de l'allure des spectres d'impédance et des images MEB, il a également été possible d'affirmer que la dispersion de la taille des agglomérats diminue quand la méthode d'homogénéisation des encres se fait par broyage. Par la suite, nous allons chercher à diminuer de manière plus importante la taille des agglomérats.

V.4 Granulométrie

V.4.1 Diminution de la taille des agglomérats

Pour observer l'impact d'une diminution plus importante de la taille des billes de broyage sur la taille des agglomérats finaux obtenus, plusieurs encres catalytiques de mêmes formulations et avec une composition en ionomère de 40 % ont été préparées à l'aide de billes allant de 5 mm à 1 mm de diamètre. Chaque encre catalytique a été broyée pendant 60 minutes à 6000 rotations par minute et placée sur un tapis rotatif pendant trois jours. Les couches catalytiques finales présentent un chargement aux alentours de 1,3 mg/cm².

Afin d'observer la taille des agglomérats, des images MEB x1500 de la surface des couches catalytiques sont présentées sur la Figure 71. Globalement, la taille des agglomérats diminue et leur dispersion s'améliore quand la taille des billes utilisées pour broyer les encres catalytiques diminue. La surface de la couche catalytique préparée par broyage avec des billes de 1 mm dénote des autres avec un aspect particulièrement lisse et un relief quasiment invisible.

Les épaisseurs des couches catalytiques sont ensuite mesurées à l'aides d'images MEB en coupes transversales (Figure 71) et leurs valeurs, ainsi que les masses volumiques calculées, sont recensées dans le Tableau 11. Les mesures d'épaisseur font état, à chargement égal, d'une diminution de la taille de la couche catalytique quand la dimension des billes diminue. Il y a donc une augmentation de la masse volumique quand la taille des particules diminue. Celles-ci passent par exemple de 325 mg/cm³ pour la couche catalytique préparée avec des billes de 5 mm, à 680 mg/cm³ pour celle préparée avec des billes de 3 mm. Les épaisseurs présentent également un écart moyen plus faible quand la taille des billes diminue, témoignant d'une amélioration de l'homogénéité dans le plan de la couche catalytique.

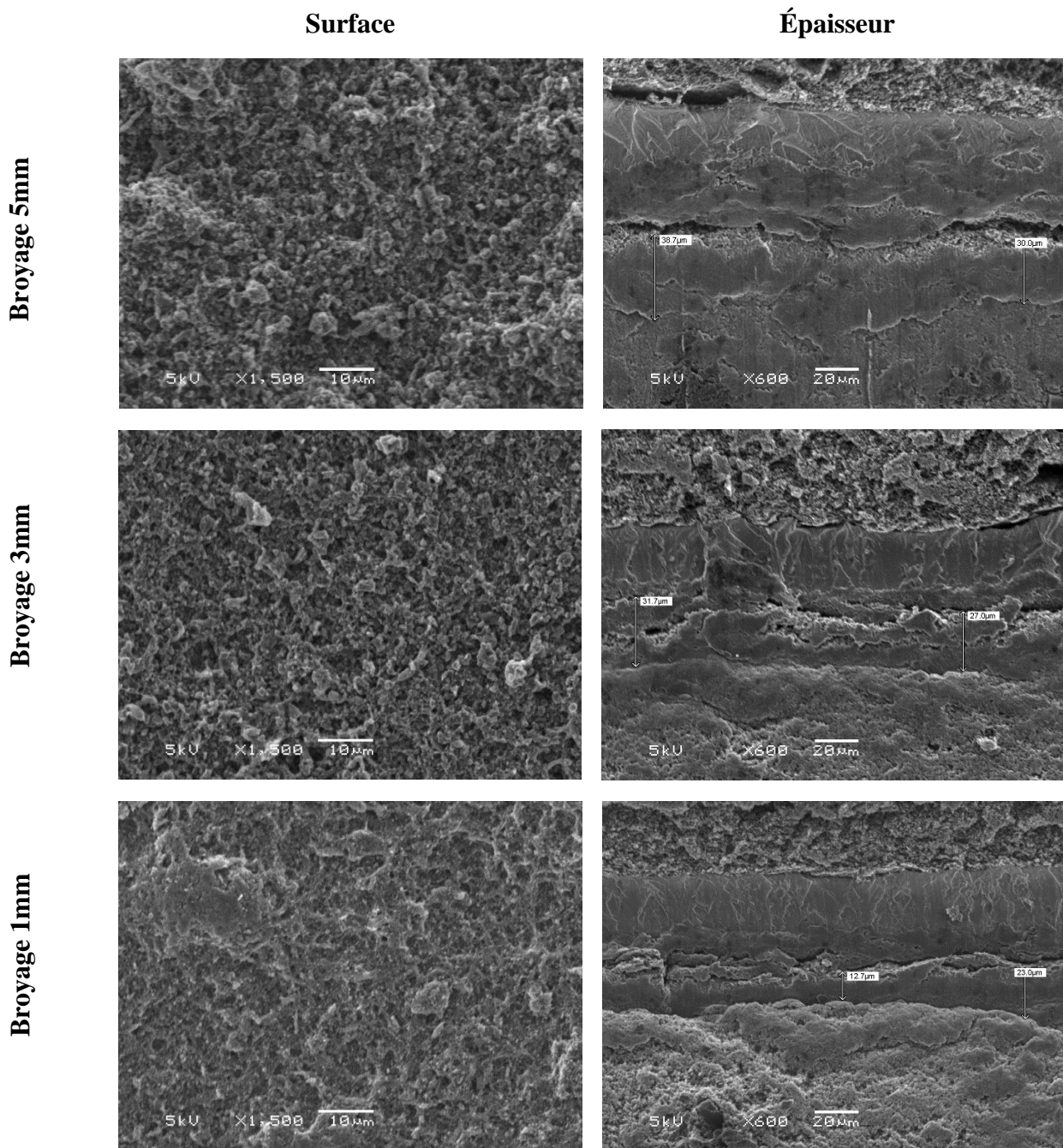


Figure 71 : Images MEB de surfaces d'électrodes et d'épaisseurs d'AME préparées avec des billes de broyage de différentes dimensions

Tableau 11 : épaisseurs, masses volumiques et chargement en catalyseur de piles préparées par broyage avec différentes tailles de billes.

Taille des billes (mm)	5	3	1
e (µm)	40 (±5)	29 (±4)	21 (±1)
Chargement en catalyseur (mg/cm ²)	1,3 (±0,1)	1,2 (±0,1)	1,4 (±0,1)
Masse volumique (mg _{catalyseur} /cm ³)	325	415	680

V.4.2 Performances et propriété de transport

Chacune des électrodes précédentes ont été testées en piles avec une membrane de 50 micromètres sous oxygène, à 80 °C, 2 bars et 100 % d'humidité relative. Des courbes de polarisation ont été effectuées après 1 heure d'utilisation pour observer les performances (Figure 72). Un spectre EIS à 0,6 V a ensuite été réalisé sous oxygène pour déterminer la résistance totale d'électrode, puis, des spectres EIS ont été réalisés sous oxygène à fort potentiel pour déterminer la résistance protonique d'électrode (Figure 73). Les résultats sont recensés dans le Tableau 12.

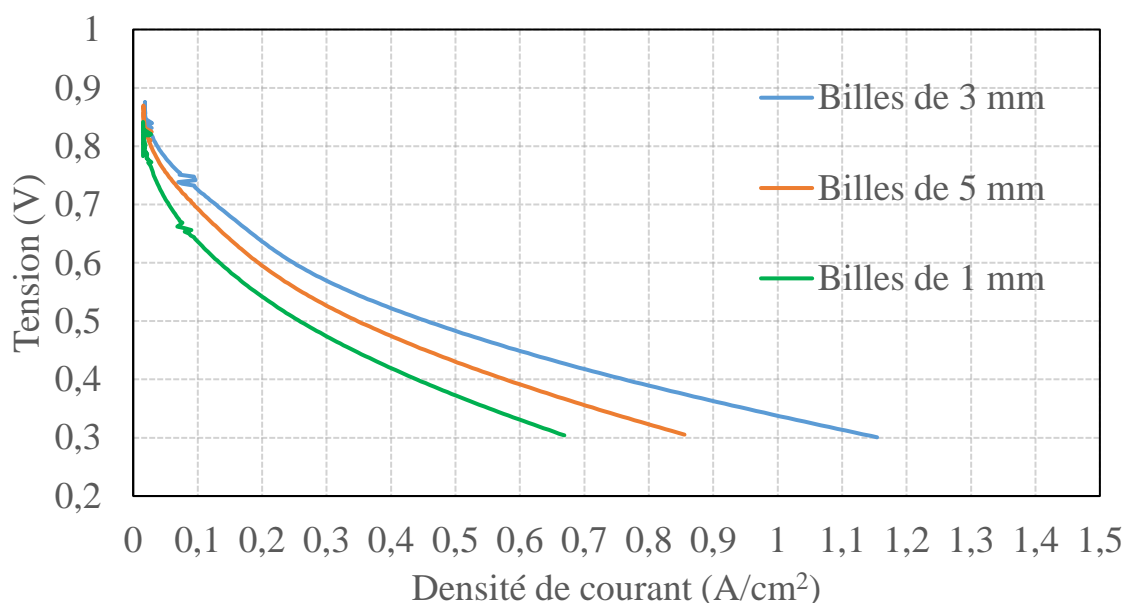


Figure 72 : courbes de polarisation de piles avec des cathodes d'environ 1,3 mg/cm² préparées avec des méthodes par broyage avec des billes de 5 à 1 mm. A l'anode, un catalyseur en platine est utilisé (0,2 mg_{Pt}/cm²) et une membrane de 50 μm comme électrolyte. Paramètre de fonctionnement : T = 80 °C, HR = 100 %, P = 2 bars, gaz = H₂ à l'anode et O₂ à la cathode.

Au début, quand la taille des billes de broyage diminue, de 5 à 3 mm, les performances des piles s'améliorent. La densité de courant à 0,6 V passe ainsi de 0,2 A/cm² à 0,25 A/cm² (Figure 72). Cependant, quand la taille des billes continue à décroître, les performances diminuent grandement. En effet, la densité de courant mesurée à 0,6 V est de 0,13 A/cm² pour la pile préparée avec des billes de 1 mm. A première vue, cette baisse peut être corrélée à une diminution de l'activité des sites catalytiques car la tension d'activation mesurée à bas courant pour la pile préparée avec des billes de 1 mm est particulièrement faible. Mais on observe également une chute ohmique plus importante, ce qui nous fait dire qu'il peut y avoir un problème au niveau du transport des espèces chargées.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Pour étudier plus en détail ces différentes contributions, on peut s'intéresser aux spectres d'impédance mesurés sous oxygène à haut potentiel (Figure 73). Comme vu précédemment, la diminution de la taille des agglomérats impacte positivement le transport protonique car la couche catalytique est de moins en moins épaisse et de plus en plus homogène. Cependant, la résistance protonique de la pile préparée avec des billes de 1 mm dénote car elle est beaucoup plus importante et variable que les résistances protoniques des piles préparées avec des billes de dimensions supérieures. Sa valeur de résistance moyenne est ainsi de $2410 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ avec un écart moyen de $757 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et sa résistivité protonique moyenne est environ 10 fois supérieure à celle des autres couches catalytiques. L'allure du spectre montre également une pente haute fréquence inférieure à 45° et aplatie, ce qui témoigne d'une importante hétérogénéité dans le plan de l'électrode.

Cette grande variabilité de résistance protonique induit qu'il est difficile d'estimer la résistance de transfert de charge qui est alors comprise entre 0 et $490 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Il est seulement possible de conclure que la résistance protonique limite majoritairement la pile quand les agglomérats de catalyseur sont trop petits. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène.

Tout d'abord, une première hypothèse serait que la résistance que nous attribuons initialement au transport des protons provienne en fait du transport des électrons. Quand les agglomérats de catalyseur sont trop petits, le Nafion engloberait et isolerait les particules, ce qui engendrerait une forte augmentation de la résistance électronique. Ce phénomène s'accroîtrait avec le gonflement du Nafion lors du fonctionnement de la pile. La principale implication de cette hypothèse est que la résistance observée sur les spectres EIS à 0.95 V soit majoritairement due aux transports des électrons. Afin de s'assurer que la résistance observée sur les spectres EIS ne soit pas due à une limitation par le transport électronique, des mesures de résistance *ex situ* ont alors été réalisées par 4 pointes sur la couche catalytique broyée avec des billes de 1 mm. Une résistivité électronique moyenne de $0.5 \Omega\cdot\text{cm}$ a été déterminée. Cela correspond à une résistance en pile de $1.1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Même en prenant en compte une augmentation de la résistance due à l'humidité générée pendant un fonctionnement en pile, il ne paraît pas vraisemblable que l'électrode broyée à 1 mm soit limitée par le transport électronique. La résistance visible sur le spectre EIS est donc bien protonique.

Une autre hypothèse possible pour expliquer la chute de performance à 1 mm concerne la répartition du Nafion dans la couche catalytique. Il est en effet possible que diminuer de manière trop importante la taille des agglomérats revienne à diminuer la percolation du Nafion. Il n'y aurait alors pas assez de ionomère dans la couche catalytique pour assurer un transport protonique efficace. D'après la prospection du chapitre 2 et à la vue de l'allure du spectre d'impédance possédant une pente haute fréquence particulièrement faible et aplatie, il est possible que la répartition du ionomère soit surtout mauvaise à l'interface avec la membrane.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Enfin, une dernière possibilité serait que la mouillabilité de l'électrode ait diminué en raison de la diminution de la taille des pores dans la couche catalytique.

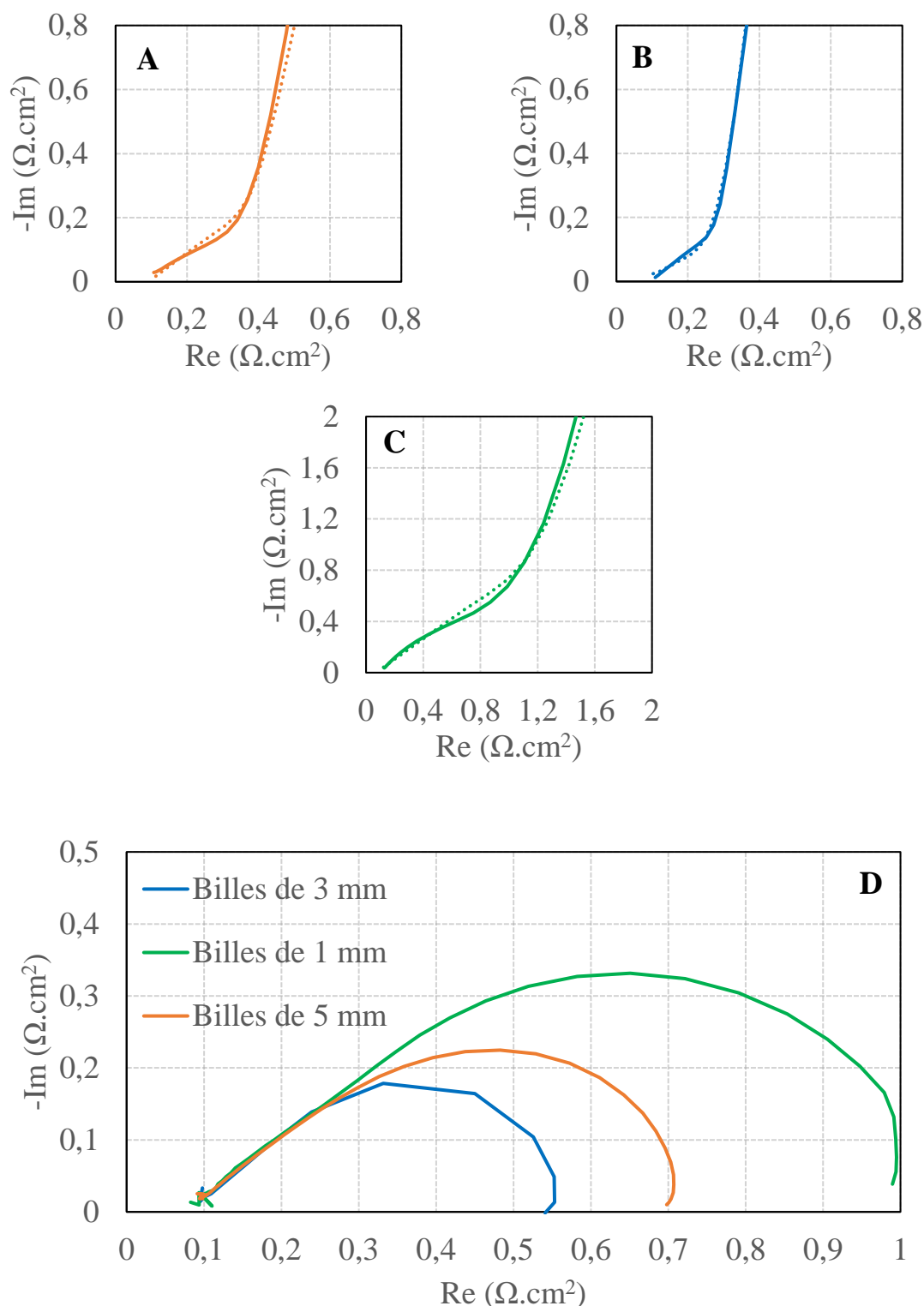


Figure 73 : Spectre d'impédance sous oxygène à 0,95 V de piles avec des cathodes de même chargement en catalyseur mais préparées avec des billes de broyage de tailles différentes : (a) 5 mm ; (b) 3 mm ; (c) 1 mm (trait plein = courbe expérimentale, pointillés = fit). (d) spectre d'impédance sous oxygène à 0,6 V de chacune des piles.

Tableau 12 : Récapitulatif des caractéristiques d'électrodes et mesures de résistances des piles précédentes présentant des préparations avec différentes tailles de billes de broyage.

Taille des billes (mm)	5	3	1
e (µm)	40 (±5)	29 (±4)	21 (±1)
R _p (mΩ.cm ²)	860 (±17)	555 (±10)	2410 (±757)
R _{HF} (mΩ.cm ²)	93 (±1)	94 (±1)	69 (±3)
ρ _p (Ω.cm)	215	192	1170
R _t (mΩ.cm ²)	705	555	990
R _{ct} (mΩ.cm ²)	343	295	0-490

V.4.3 Conclusion sur l'impact de la granulométrie

Dans un premier temps, diminuer la taille des agglomérats de catalyseur de la couche catalytique peut être une bonne solution pour diminuer la résistance protonique via une diminution de l'épaisseur du dépôt catalytique. Cependant, si les agglomérats sont trop petits, on observe alors une forte augmentation de la résistivité protonique d'électrode. Cette augmentation est probablement due à une mauvaise connectivité du ionomère dans la couche catalytique, sans doute à l'interface avec la membrane ou à une diminution de la mouillabilité de l'électrode due à des pores trop petits. Pour avoir plus d'informations et optimiser le transport protonique dans les électrodes préparées par broyage, il peut alors être pertinent d'augmenter le pourcentage de ionomère dans la couche catalytique soit dans son entièreté, soit à l'interface en réalisant des bicouches.

V.5 Dispersion du ionomère

V.5.1 Composition en ionomère

Pour assurer un transport protonique efficace dans les électrodes préparées par broyage, il paraît pertinent d'augmenter la quantité en ionomère présent dans la couche catalytique. Dans cette optique, plusieurs encres sont formulées avec un pourcentage en ionomère croissant, mais avec une quantité en catalyseur identique, puis broyées à l'aide de billes de 3 mm. Après dépôt, les couches catalytiques font état de chargement en catalyseur allant de 1 à 1,3 mg/cm². Leurs épaisseurs sont caractérisées par MEB (Figure 74) et recensées avec les masses volumiques dans le Tableau 13. De façon logique, une augmentation en ionomère dans la couche catalytique doit se traduire par une augmentation de l'épaisseur, et donc une diminution de la masse volumique en catalyseur. Les résultats montrent bien cette tendance, avec notamment une masse volumique de 357 mg/cm³ en catalyseur pour la couche

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

catalytique à 40 % en ionomère et une masse volumique de 240 mg/cm³ pour la couche catalytique à 55 % en ionomère.

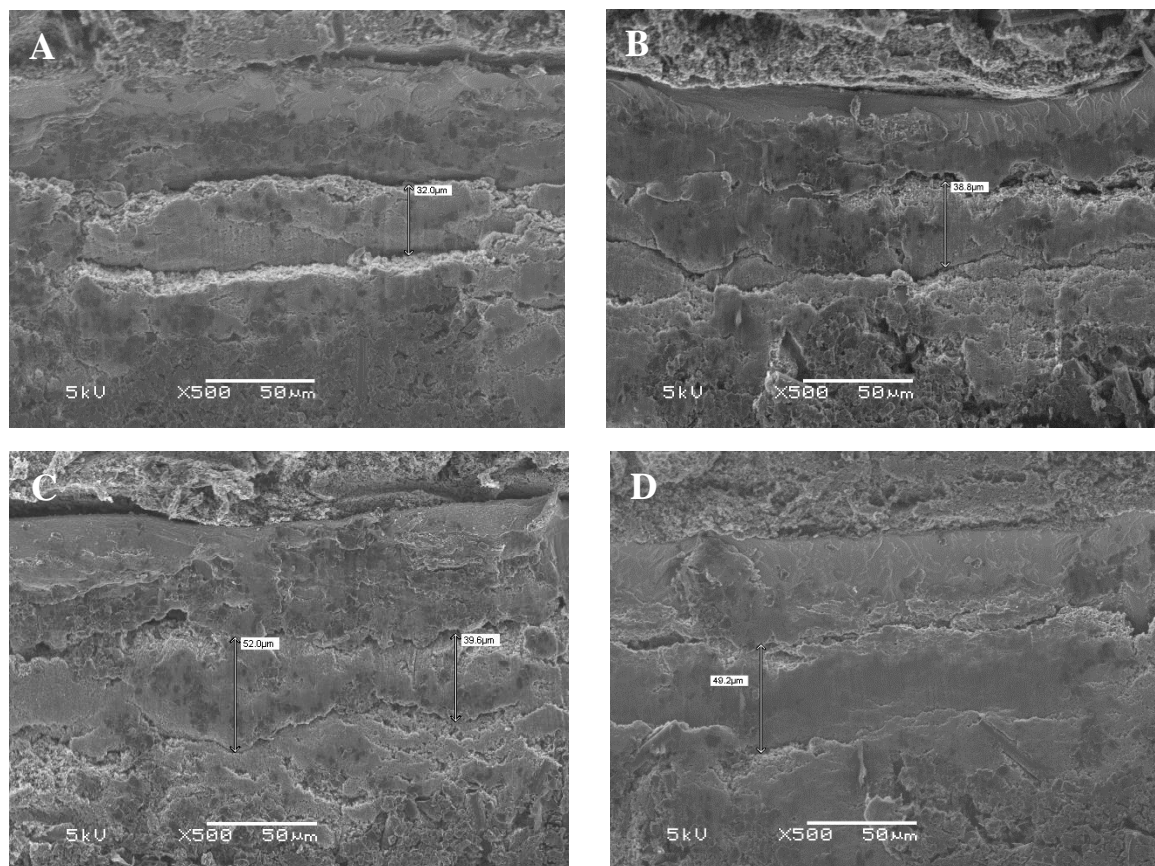


Figure 74 : Images MEB en coupes transverses d'AME avec des cathodes d'environ 1,3 mg_{catalyseur}.cm⁻² préparées par broyage avec des billes de 3 mm. Les cathodes ont différents pourcentages de Nafion : (a) 40 % ; (b) 45 % ; (c) 50 % et (d) 55 %.

Tableau 13 : épaisseurs, masses volumiques et chargement en catalyseurs de piles préparées par broyage avec différentes tailles de billes.

% Ionomère	40	45	50	55
Épaisseur (μm)	36 (±5)	36 (±6)	49 (±9)	50 (±6)
Chargement en catalyseur (mg/cm ²)	1,3 (±0,1)	1 (±0,1)	1,3 (±0,1)	1,2 (±0,1)
Masse volumique moyenne (mg _{catalyseur} /cm ³)	357	282	268	240

Pour observer les performances, chacune des électrodes ont été testées en pile avec une membrane de 50 micromètres sous oxygène, à 80 °C, 2 bars et 100 % d'humidité relative. Les courbes de polarisation effectuées après 1 heure d'utilisation sont visibles sur la Figure 75. De manière générale, les performances augmentent quand le pourcentage en ionomère dans la couche catalytique croit. La

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

tension mesurée à bas courant semble plus ou moins similaire pour chaque pile, laissant supposer qu'il y a le même nombre de sites catalytiques qui sont actifs.

La densité de courant mesurée à 0,6 V est par ailleurs de 0,15 A/cm² pour la couche catalytique à 40 % de Nafion, et de 0,2 A/cm² pour celle à 50 % de Nafion. Les courbes de polarisation montrent ainsi une diminution des surtensions d'origine ohmique quand la concentration en ionomère de la couche catalytique augmente. Néanmoins, pour une quantité en ionomère supérieure à 50 %, les performances en pile ne s'améliorent plus.

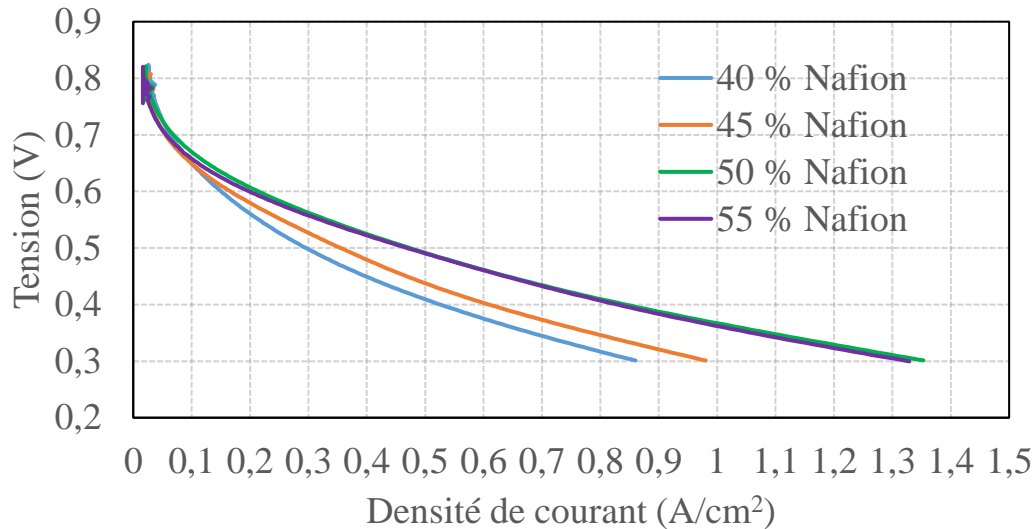


Figure 75 : courbes de polarisation de piles avec des cathodes préparées par broyage avec des billes de 3 mm et à différentes concentrations en ionomère. A l'anode, un catalyseur en platine est utilisé (0,2 mg_{Pt}/cm²) et une membrane de 50 μm comme électrolyte. Paramètre de fonctionnement : T = 80 °C, HR = 100 %, P = 2 bars, gaz = H₂ à l'anode et O₂ à la cathode.

Pour corrélérer l'augmentation des performances avec les propriétés de transport des espèces chargées, des spectres sous oxygène à fort potentiel sont réalisés après les courbes de polarisation (Figure 76a). Des mesures 4 pointes sont également faites sur des couches catalytiques similaires mais sprayées sur isolant. Tous les résultats sont résumés dans le Tableau 14.

La pile avec une cathode à 40 % de ionomère présente une forte résistance ohmique qui peut être attribuée à la résistance protonique à la vue de la faible valeur de résistivité électronique mesurée par 4 pointes. Cependant, quand la concentration en ionomère de la couche catalytique augmente, la résistance ohmique diminue, alors que la résistivité électronique mesurée par 4 pointes augmente, cela induit le fait que la résistance électronique n'est plus négligeable. Il faut donc la prendre en compte dans les calculs pour pouvoir extraire proprement la résistance protonique. A cette fin, nous utilisons l'expression de l'impédance prenant en compte la résistance électronique et protonique (eq 9 chp 2) pour fiter les courbes expérimentales. Il est au préalable nécessaire de connaître la résistance de la membrane et du dispositif. En toute logique, celle-ci est égale à la valeur de la résistance haute fréquence dans le

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

cas d'une pile non limitée par le transport électronique, comme c'est le cas pour la couche catalytique à 40 % en ionomère. C'est d'ailleurs la valeur que nous sélectionnons.

Les mesures de résistivités électroniques par impédance montrent alors des valeurs et une tendance similaire à celles mesurées par 4 pointes, hormis pour la couche catalytique à 45 % de Nafion qui fait état d'une résistance électronique anormalement haute, probablement en raison d'une imprécision de l'ajustement sur la valeur de la résistance haute fréquence. Le transport des protons dans la couche catalytique s'améliore quand la concentration en ionomère augmente. La résistivité mesurée est ainsi de 276 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour la couche catalytique à 40 % en ionomère, et de seulement 20 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour celle à 55 % en ionomère. Il est à noter que le gain de résistance diminue avec la concentration en ionomère, laissant supposer qu'une valeur plateau peut être présente.

Si cette diminution constante permet dans un premier temps d'expliquer l'augmentation des performances en pile à 0,6 V avec l'amélioration du transport protonique dans les couches catalytiques à plus forte concentration en ionomère, elle n'explique en revanche pas la stagnation des performances constatée pour la pile à 55 % en ionomère. Pour avoir plus d'informations, les résistances de transfert de charges sont calculées à partir de la résistance totale mesurée sur les spectres d'impédance réalisés à 0,6 V sous oxygène (Figure 76b). Globalement, l'augmentation en ionomère dans la couche catalytique ne montre pas de corrélation concrète avec la résistance de transfert de charge qui n'a l'air de dépendre que de la quantité en catalyseur. Cependant, la pile à 55 % en ionomère a une résistance de transfert de charge relativement plus importante que celle à 50 % avec des quantités en catalyseur relativement similaires. Il est alors possible qu'augmenter la concentration en ionomère dans la couche catalytique induit une plus forte dégradation des sites catalytiques, pendant la première heure d'utilisation, d'où l'augmentation de la résistance de transfert de charge.

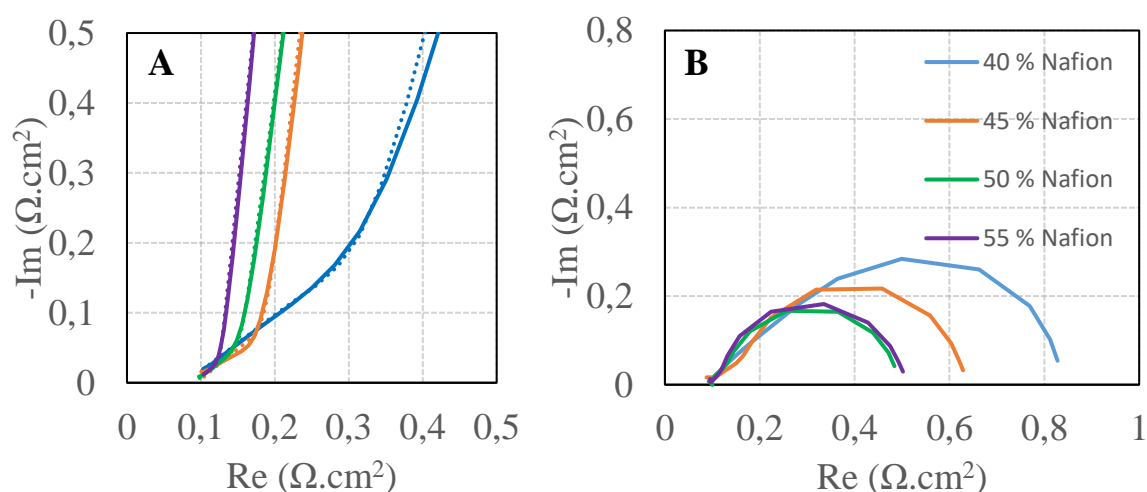


Figure 76 : Spectre d'impédance sous oxygène à 0,95 V (a) et 0,6 V (b) de piles avec des cathodes de même chargement en catalyseur et préparées avec des billes de broyage de 3 mm mais avec différentes concentrations en ionomère.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Tableau 14 : Récapitulatif des caractéristiques d'électrodes et mesures de résistances des piles précédentes présentant un chargement croissant en catalyseur à la cathode.

% Ionomère	40	45	50	55
Épaisseur (μm)	36 (± 5)	36 (± 6)	49 (± 9)	50 (± 6)
R_{HF} ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	81 (± 2)	97 (± 2)	89 (± 1)	90 (± 1)
R_p ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	1005 (± 280)	300 (± 30)	173 (± 8)	100 (± 7)
ρ_p ($\Omega\cdot\text{cm}$)	276	85	36	20
R_c ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) impédance	X	60	18	27
ρ_e ($\Omega\cdot\text{cm}$) impédance	X	4	1,2	1,8
R_c (Ω/\square) 4 pointes	312 (± 18)	329 (± 16)	293 (± 21)	374 (± 35)
ρ_e ($\Omega\cdot\text{cm}$) 4 pointes	1,2	1	1,6	1,7
R_t ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	765	645	495	510
R_{ct} ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	348	463	355	394

V.5.2 Bicouches

Pour compléter les résultats précédents, nous avons cherché un autre moyen de modifier la répartition du ionomère dans la couche catalytique. A cette fin, trois électrodes monocouches de même chargement en catalyseur et constituées à 40 % de Nafion ont été préparées par broyage avec des billes de 5 mm. Pour deux d'entre elles, une autre couche de même chargement en catalyseur, mais de constitution en Nafion différente, a été déposée par-dessus. On obtient alors des bicouches avec une partie inférieure identique, mais une partie supérieure différente. Le pourcentage en Nafion de la partie supérieure est de 30 % pour l'électrode 2 et 65 % pour l'électrode 3. L'électrode 1 monocouche sert de témoin pour les comparaisons de performances. Finalement, les chargements finaux en catalyseur sont de 1,3 mg/cm² pour les bicouches et de 0.7 mg/cm² pour la monocouche. Chacune de ces électrodes a ensuite été caractérisée par MEB et les images résultantes sont visibles sur la Figure 77. Comme attendu, les bicouches sont plus épaisses que les monocouches, et la bicouche avec le plus de Nafion est également la plus épaisse. Par endroit, il est possible de voir la délimitation entre les deux couches catalytiques d'une bicouche mais elles semblent globalement peu présentes.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Tableau 15 : épaisseurs, masses volumiques et chargement en catalyseur de piles préparées par broyage avec différentes tailles de billes.

Électrodes	1	2	3
Caractéristiques	Monocouche	Bicouche 30%	Bicouche 65 %
Épaisseur (μm)	30 (± 3)	40 (± 7)	60 (± 8)
Chargement en catalyseur (mg/cm^2)	0,7 ($\pm 0,1$)	1,3 ($\pm 0,1$)	1,3 ($\pm 0,1$)
Masse volumique moyenne ($\text{mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^3$)	228	325	217

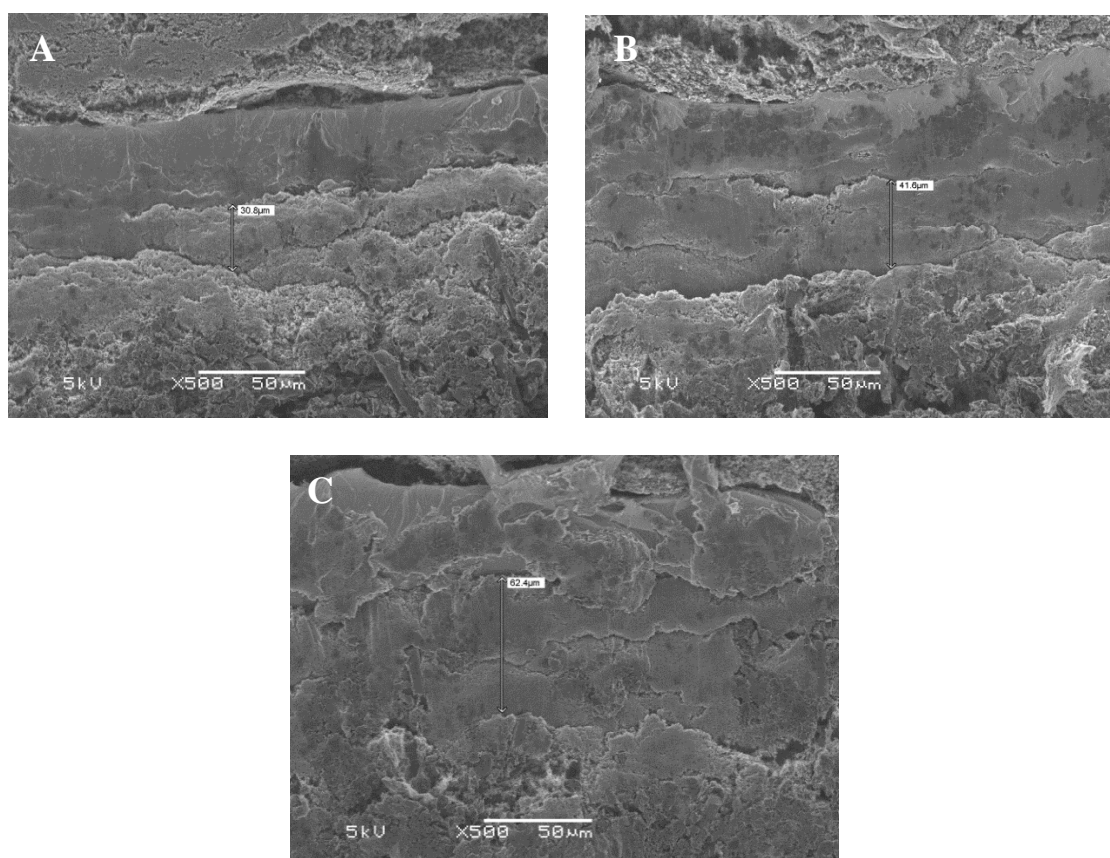


Figure 77 : Images MEB en coupes transverses d'AME préparées par broyage avec des billes de 5 mm mais de constitutions différentes : (a) monocouche ; (b) bicouche 30 % ; (c) bicouche 65 %.

Chacune des électrodes précédentes ont ensuite été testées en pile avec une membrane de 50 micromètres sous oxygène, à 80 °C, 2 bars et 100 % d'humidité relative. Tout d'abord, des courbes de polarisation ont été effectuées pendant 90 minutes pour observer les performances dans le temps (Figure 78). Après 90 minutes de fonctionnement, la densité de courant délivrée à 0,6 V par la monocouche est de 0,1 A/cm² et celles des bicouches de 0,2 A/cm². Ce résultat était attendu étant donné que les bicouches possèdent plus de catalyseurs. Si après 90 minutes de fonctionnement les bicouches délivrent les mêmes valeurs de courant, ce n'est pas le cas en début de fonctionnement. En effet, lors du premier cycle, la densité de courant délivrée par la bicouche à 65 % de Nafion est de 0,58 A/cm² et celle délivrée par la

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

bicouche à 35 % de Nafion de 0,3 A/cm². Cette différence est probablement due à une accessibilité plus rapide des sites catalytiques grâce à une amélioration du transport des protons quand le pourcentage en Nafion de la couche catalytique augmente. Cette hypothèse est créditée par l'allure des courbes de polarisation qui témoigne d'une diminution de la surtension ohmique pour la bicouche à 65 % de Nafion comparée à celle à 30 %.

Il est également intéressant d'observer que les performances décroissent plus rapidement pour la bicouche à 65 % de Nafion que pour la bicouche à 30 %. Une hypothèse est que l'augmentation en ionomère de la couche catalytique permet d'augmenter les performances grâce à une diminution de la résistance protonique qui rend les sites catalytiques plus accessibles. Cependant, les sites catalytiques qui deviennent plus accessibles lorsqu'on met plus de Nafion dans la deuxième couche ne semblent pas fonctionner dans la durée.

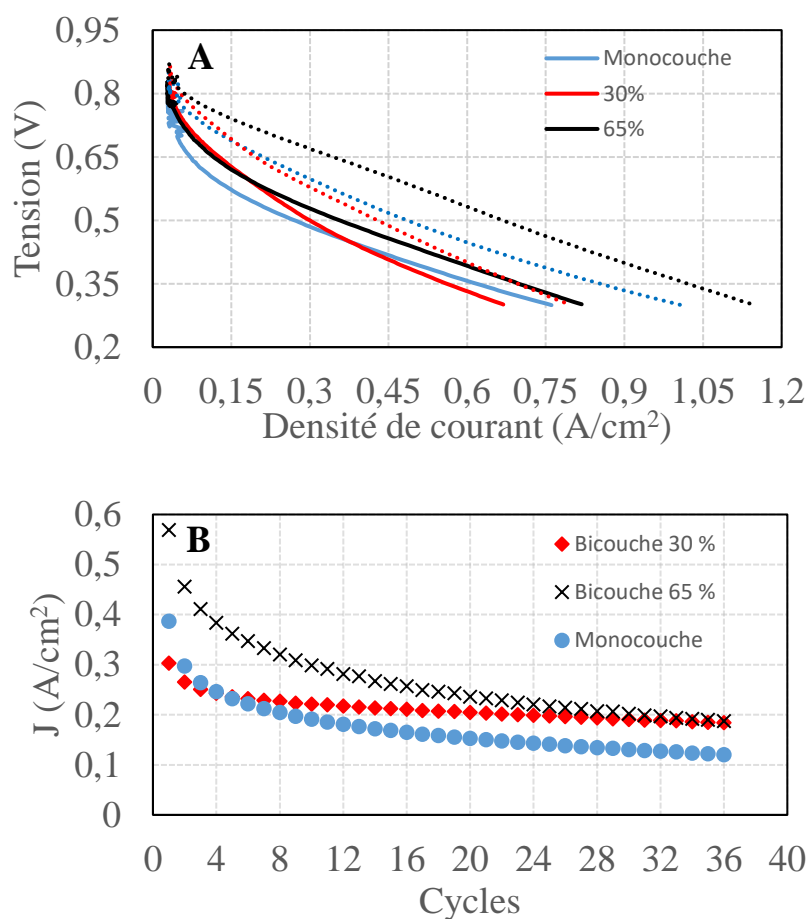


Figure 78 : (a) courbe intensité potentielle après 2 min de fonctionnement (traits pointillés) et après 90 minutes de fonctionnement (trait plein) de piles avec des cathodes monocouches ou bicouches avec variation du pourcentage en ionomère ; (b) Variation de la densité de courant mesuré à 0,6 V en fonction des cycles. A l'anode, un catalyseur en platine est utilisé (0,2 mg_{Pt}/cm²) et une membrane de 50 μm comme électrolyte. Paramètre de fonctionnement : T = 80 °C, HR = 100 %, P = 2 bars, gaz = H₂ à l'anode et O₂ à la cathode

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

Pour avoir plus d'informations, les résistances protoniques de chacune des piles sont mesurées à partir de spectres d'impédance réalisés à 0,95 V (Figure 79b) et recensées dans le Tableau 16. De premier abord, les spectres d'impédance à haut potentiel sont conformes aux attentes à la suite de la prospection numérique sur les hétérogénéités dans l'épaisseur de l'électrode. En effet, quand un gradient décroissant de résistance est instauré dans la couche catalytique de la membrane vers la GDL (bicouche à 30 % en ionomère), l'angle de la pente haute fréquence sur la représentation de Nyquist est inférieur à 45° et montre un aspect aplati au point de rupture de pente. A l'inverse, pour un gradient croissant de résistance (bicouche à 65 % en ionomère), l'angle de la pente haute fréquence sur la représentation de Nyquist est supérieur à 45° .

La résistance protonique mesurée sur la bicouche à 65 % en ionomère est beaucoup plus faible que celle mesurée sur la bicouche à 30 % (27 contre 430 $m\Omega.cm^2$). Cependant, comme les performances à 0,6 V après 90 minutes de fonctionnement sont les mêmes, cela implique que les performances sont limitées par un autre élément que la résistance protonique. On pourrait penser que cela est dû à une augmentation de la résistivité électronique dans la bicouche à 65 % en ionomère, cependant, la résistance électronique mesurée par impédance est de 74 $m\Omega.cm^2$ et en l'additionnant à la valeur de la résistance protonique, on obtient un résultat qui est toujours inférieur à la résistance ohmique mesurée pour la bicouche à 30 % en ionomère (Tableau 16).

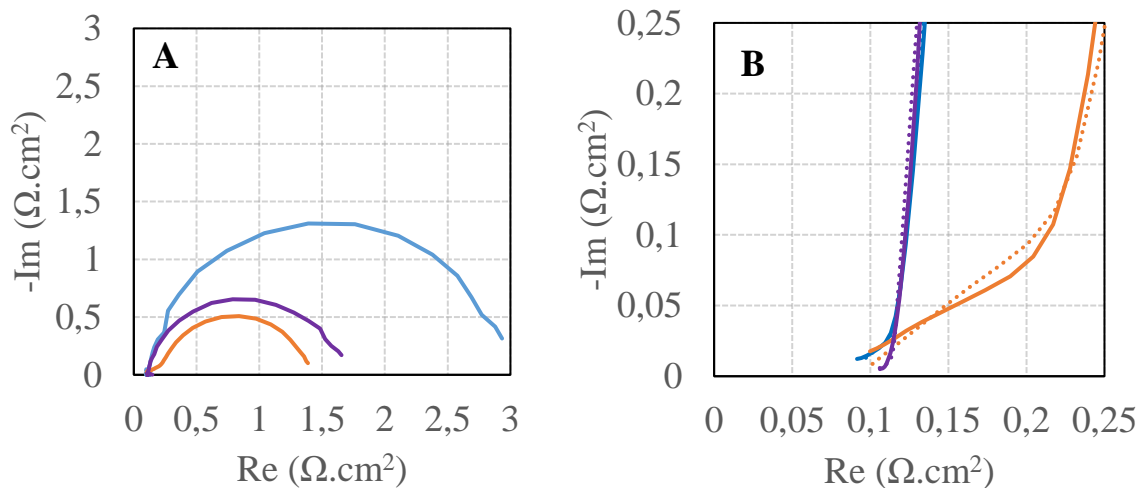


Figure 79 : (a) spectre d'impédance à 0,7 V ; (b) spectres d'impédance à 0,95 V après 90 minutes de fonctionnement de piles avec des cathodes monocouches ou bicouches avec variation du pourcentage en ionomère. A l'anode, un catalyseur en platine est utilisé ($0,2 mg_Pt/cm^2$) et une membrane de $50 \mu m$ comme électrolyte. Paramètre de fonctionnement : $T = 80^\circ C$, $HR = 100\%$, $P = 2$ bars, gaz = H_2 à l'anode et O_2 à la cathode.

Discussion du lien entre la structure et les propriétés de transport des espèces

On regarde alors les valeurs des résistances de transfert de charge estimées à 0,7 V à partir de la résistance basse fréquence visible sur les spectres EIS réalisés à 0,7 V (Figure 79a). Comme prévu, la résistance de transfert de charge de la monocouche est particulièrement importante (2883 mΩ.cm²) en raison du faible chargement en catalyseur dans la couche catalytique. De tout évidence, la bicouche à 30 % en ionomère possède un plus grand nombre de sites actifs que la bicouche à 65 % en ionomère car sa résistance de transfert de charge est inférieure (1169 contre 1579 mΩ.cm²). Cette observation tend à confirmer que les sites catalytiques sont moins accessibles quand le pourcentage en Nafion dans la couche catalytique augmente.

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques d'électrodes et mesures de résistances des piles précédentes.

Électrodes	1	2	3
Épaisseur (μm)	30 (±3)	40 (±7)	60 (±8)
R _p (mΩ.cm ²)	103 (±3)	430 (±33)	27 (±3)
R _{HF} (mΩ.cm ²)	84 (±1)	90 (±1)	99 (±1)
ρ _p (Ω.cm)	33	108	5
R _e (mΩ.cm ²) par impédance	X	X	74 (±3)
ρ _e (Ω.cm)	X	X	12
R _t (mΩ.cm ²)	3000	1395	1695
R _{ct} (mΩ.cm ²)	2883	1169	1579

Pour conclure, quand la quantité en ionomère à l'interface avec la membrane augmente, alors la résistance protonique d'électrodes mesurée en dispositif de pile diminue. Cela induit, dans un premier temps, que la densité de courant à 0,6 V est plus importante pour les piles présentant un pourcentage de Nafion élevé à la cathode. Néanmoins, après une heure d'utilisation sous oxygène, on remarque que les performances des piles à forte quantité en ionomère diminuent plus rapidement que les autres.

V.6 Conclusion

Les piles fonctionnant sans platine à la cathode délivrent, pour un même chargement en catalyseur, une densité de courant à 0,6 V inférieure à celle délivrée par les piles en platine. C'est dû à une moins bonne activité des sites catalytiques et cela se traduit par une forte résistance de transfert de charge sur les spectres d'impédance.

Pour améliorer les performances des piles sans platine, deux solutions peuvent être envisagées : la première consiste à augmenter le chargement en catalyseur dans la courbe catalytique. Cela permet d'augmenter le nombre de sites actifs et ainsi la densité de courant délivrée. Néanmoins, le gain de performance diminue quand le chargement augmente en raison d'une limitation par le transport protonique.

La deuxième solution est de diminuer la taille des agglomérats. En pratique, cela peut être fait en utilisant une méthode d'homogénéisation par broyage des encres catalytiques. Avec la diminution de la taille des agglomérats, plusieurs effets sont alors visibles : la résistance de transfert de charge diminue en raison d'une augmentation de la surface active, les électrodes deviennent de plus en plus compactes, ce qui induit une diminution de l'épaisseur de la couche catalytique, et donc une diminution de la résistance protonique d'électrode, et enfin la connectivité entre les agglomérats s'améliore, ce qui provoque une baisse de la résistance électronique d'électrode. Néanmoins, quand la taille des agglomérats diminue de manière trop importante, la résistivité protonique de la couche catalytique augmente énormément probablement à cause d'un besoin plus important en ionomère pour assurer une bonne percolation du transport protonique

Dès lors, pour augmenter les performances de piles présentant un problème de transport protonique, il est possible d'augmenter la concentration en ionomère à l'intérieur de la couche catalytique. Cela permet d'améliorer la résistivité protonique d'électrode et induit une meilleure accessibilité des sites actifs en début de fonctionnement de la pile. Cependant, augmenter de manière trop importante la concentration en ionomère diminue le transport électronique dans la couche catalytique en raison d'une diminution de connectivité entre les agglomérats. On observe également que cela provoque une diminution plus importante des sites catalytiques actifs lors du fonctionnement de la pile. Il faudrait alors plus d'études pour savoir si cette diminution est réversible (noyage de l'électrode) ou non (dégradation des sites catalytiques).

Conclusion et perspectives

Pour diminuer les impacts économique et écologique des PEMFC, celles-ci peuvent fonctionner sans catalyseur en platine à la cathode. Toutefois, en raison d'une activité catalytique moindre des catalyseurs substituants vis-à-vis du platine, il apparaît nécessaire d'augmenter le chargement en catalyseur dans la couche active. Cela entraîne une augmentation de l'épaisseur de l'électrode qui est alors sujette à des pertes ohmiques limitant les performances en pile. Il est alors primordial d'optimiser la structure de l'électrode afin de résoudre les problèmes de transport des espèces chargées en son sein. La première étape de ce processus d'optimisation est le développement de méthodes permettant de quantifier le transport des protons et électrons dans la cathode.

Théoriquement, il est possible de mesurer à la fois les résistances électronique et protonique de couches catalytiques sans platine à partir de spectres d'impédance réalisés sur des PEMFC fonctionnant sous azote ou oxygène à faible courant à la cathode. Cependant, comme les deux résistances extraites par EIS ne sont pas discernables, il est nécessaire de réaliser une estimation au préalable d'une des deux résistances à l'aide d'une méthode complémentaire afin d'avoir une idée du rapport entre les deux.

Nous avons choisi d'estimer la résistivité électronique de nos électrodes en utilisant une méthodologie déjà existante dans la littérature avec la méthode à 4 pointes. Cette technique, qui fonctionne en condition sèche, est non destructive, parfaitement reproductible et facile à mettre en place. Néanmoins, de prime abord, les conditions de mesures nous paraissaient trop éloignées du fonctionnement réel d'une PEMFC, notamment celles relatives à l'humidité. C'est pour cela qu'une autre méthode fonctionnant en voie humide par microscopie électrochimique a été mise en place. Une étude comparative entre les deux méthodes indique, pour un même échantillon, des valeurs de résistivités électroniques radicalement différentes (la mesure par SECM faisant apparaître une conductivité électronique typiquement 100 fois plus grande que la mesure 4 pointes). Cette observation peut s'expliquer par la diminution de la connectivité entre les agglomérats quand la couche catalytique est humide, entraînant ainsi une forte augmentation de la résistivité électronique.

Les résistances protonique et électronique ont ensuite été mesurées en dispositif de pile par EIS à 100 % d'humidité relative, 80 °C et 2 bars. Pour réaliser un suivi efficace des résistances d'une PEMFC en fonctionnement, une méthode de mesure de la résistance ohmique d'électrode a été établie sous oxygène à la cathode en augmentant le potentiel de mesure afin de minimiser l'impact de la résistance de transfert de charge sur l'interprétation des spectres d'impédance. Pour des couches catalytiques composées à 40 % en ionomère, plusieurs éléments nous font dire que la résistance électronique correspond à la plus petite valeur de résistance extraite : tout d'abord, la valeur de la résistance ohmique apparente est supérieure à la valeur de résistance électronique la plus haute estimée. Ensuite, une faible

Conclusion et perspectives

diminution du pourcentage en ionomère dans la couche catalytique s'accompagne d'une forte augmentation de la résistance ohmique, laissant suggérer que celle-ci est majoritairement protonique. Il apparaît finalement que la résistivité électronique mesurée par impédance est supérieure à celle mesurée par 4 pointes, mais du même ordre de grandeur. La méthode par SECM indique des valeurs beaucoup plus élevées, sans doute à cause des conditions d'humidité trop extrêmes comparées à une PEMFC en fonctionnement. Globalement, à 40 % en ionomère, une couche catalytique sans platine possède une résistivité électronique négligeable car 25 fois inférieure à la valeur de la résistivité protonique.

Les étapes de mises en forme des électrodes ont ensuite été modifiées afin de discuter du lien entre la structure de la couche catalytique, les propriétés de transport des espèces chargées et les performances finales obtenues en pile.

Le premier paramètre modifié est le chargement en catalyseur dans la couche active. Quand celui-ci augmente, l'épaisseur de l'électrode croît logiquement, mais c'est également le cas de la masse volumique, ce qui suggère que nos électrodes ne sont pas compactes. L'augmentation de la quantité en catalyseur dans la couche active permet dans un premier temps d'améliorer les performances de la pile grâce à une diminution de la résistance de transfert de charge. Puis, dans un second temps, les performances stagnent en raison d'une limitation par le transport des protons dans la couche active.

Le deuxième paramètre modifié est la méthode de dispersion de l'encre catalytique. Celle-ci est effectuée par broyage ou par ultrasons. Les images MEB de surface et de tranche des CCL permettent de constater que broyées, les encres catalytiques permettent d'obtenir des dépôts plus homogènes et avec des agglomérats beaucoup plus petits que la méthode par ultrasons. Les performances des piles préparées par broyage sont plus importantes que celles des piles préparées par ultrasons en raison d'une plus grande surface active pour l'ORR, qui se traduit par une diminution de la résistance de transfert de charge. Pour un même chargement en catalyseur, les piles préparées par broyage ont également une plus faible résistivité protonique grâce à un effet d'épaisseur dû à une meilleure compacité.

Une étude de l'effet de la méthode de dispersion sur le transport électronique a été effectuée par SECM car la méthode permet de sonder à l'échelle du micromètre la résistivité électronique de la couche catalytique. L'étude montre qu'une couche catalytique préparée par ultrasons a une résistivité électronique bien supérieure à celle d'une électrode préparée par broyage et ce, en raison d'une diminution de la connectivité entre les agglomérats. Elle possède également une grande variabilité de résistivité attribuée à des problèmes d'hétérogénéité dans le plan de l'électrode (épaisseur, taille des agglomérats). Conformément à la prospection numérique, ces hétérogénéités dans le plan de l'électrode ont également une forte incidence sur l'allure des spectres d'impédance des piles préparées par ultrasons qui montrent de multiples fréquences caractéristiques.

En diminuant la taille des billes de broyage, il est possible de diminuer d'avantage la taille des agglomérats et d'augmenter ainsi les performances des piles. Cependant, quand les agglomérats sont

Conclusion et perspectives

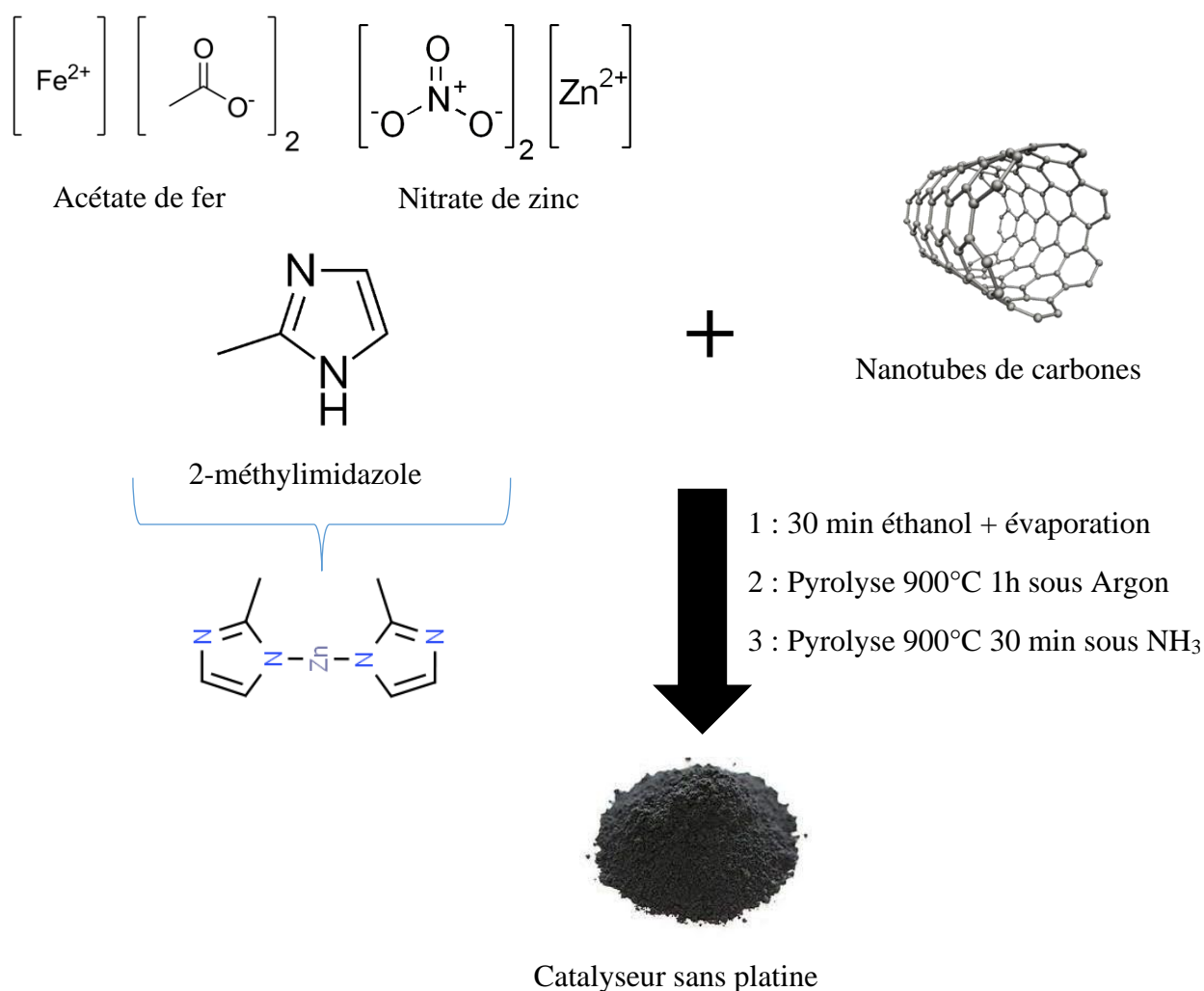
trop petits, les performances décroissent en raison d'une forte augmentation de la résistivité protonique de la couche catalytique. Nous supposons que c'est dû à un problème de répartition du ionomère dans l'électrode.

Il est alors nécessaire d'optimiser le transport protonique des électrodes préparées par broyage soit en augmentant le pourcentage de Nafion dans toute l'électrode, soit juste à l'interface avec la membrane. Globalement quand la quantité en ionomère dans la couche catalytique augmente, les performances en pile augmentent également en raison d'une diminution de la résistivité protonique. Cependant, à partir d'un certain seuil, les performances décroissent car la résistance électronique d'électrode n'est plus négligeable et la résistance de transfert de charge augmente.

L'augmentation de la résistance de transfert de charge quand le pourcentage en ionomère dans la couche catalytique augmente témoigne d'un problème au niveau des sites catalytiques. Il est cependant difficile d'en trouver la cause : une dégradation plus rapide des sites catalytiques ou une mauvaise accessibilité, etc. Pour avoir plus d'informations, on pourrait par exemple réaliser des tests complémentaires pour savoir si la diminution de performances est réversible.

Annexe 1 : synthèse du catalyseur

Les catalyseurs sans platine utilisés dans ce manuscrit sont obtenus par la pyrolyse d'un réseau métallo-organique (MOF pour Metal-organic framework) à base de Zinc et dopé en fer (ratio atomique fer/zinc : 2 %). Des nanotubes de carbones multi-parois sont ajoutés avant pyrolyse afin d'améliorer la conductivité électronique du matériau final. Les MOF sont formés par agitation du nitrate de zinc, d'acétate de fer et de 2-méthylimidazole dans de l'éthanol. Après 30 minutes d'agitation, le solant est évaporé. La poudre obtenue est pyrolysée une première fois à 900 °C sous atmosphère inerte, puis une deuxième fois sous ammoniac à cette même température afin d'améliorer la surface spécifique du matériau.

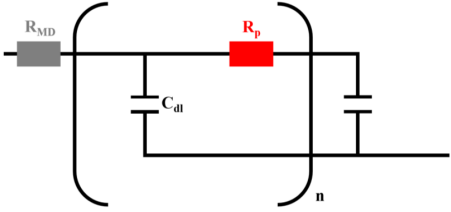
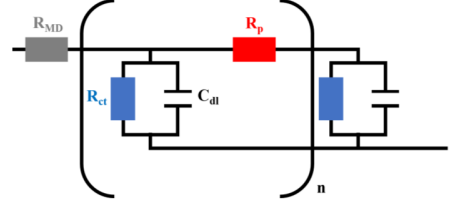


Annexe 2 : complément prospection numérique

1 : SIMAD

Le logiciel d'analyse et de prospection EIS SIMAD a été développé au LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques) de Sorbonne Université. A partir de notations préétablies dans le logiciel, il est possible d'écrire les expressions analytiques des impédances des lignes de transmission utilisées dans ce manuscrit (Tableau 17).

Tableau 17 : expressions de l'impédance des lignes de transmission utilisées dans ce manuscrit et écritures dans SIMAD

Ligne de transmission	
Expression de l'impédance	$Z(w) = \frac{R_p}{\sqrt{iwR_p C_{dl} + \frac{R_p}{R_{ct}}}} \coth \sqrt{iwR_p C_{dl} + \frac{R_p}{R_{ct}}}$
Ecriture SIMAD	$b=j*w*C;$ $Z=R_{md}+SQRT(R_p/(b))*COTH(SQRT(R_p*b))$
Ligne de transmission	
Expression de l'impédance	$Z(w) = R_{MD} + R_p \frac{\coth \sqrt{R_p C_{dl}} jw}{\sqrt{R_p C_{dl}} jw}$
Ecriture SIMAD	$Z=R_{MD}+(R_p/(SQRT(j*w*R_p*C+(R_p/R_{ct}))))$ $*COTH(SQRT(j*w*R_p*C+(R_p/R_{ct})))$

Annexe 2 : complément prospection numérique

Ligne de transmission	
Expression de l'impédance	$Z(w) = R_{MD} \frac{R_p R_e}{R_p + R_e} + \frac{2R_e R_p}{R_e + R_p} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sinh(\alpha)} + \frac{R_e^2 + R_p^2}{\alpha(R_e + R_p)} * \coth(\alpha)$ <p style="text-align: center;">avec : $\alpha = \sqrt{i(R_e + R_p)C_{dl}w}$</p>
Ecriture SIMAD	<pre> b=SQRT(j*(Re+Rp)*C*w); Z=RMD+((Rp*Re)/(Rp+Re))+((2*Rp*Re)/(Re+Rp)) *(1/(b*SINH(b)))+(POW(Re,2) +POW(Rp,2))/(b*(Re+Rp))*COTH(b) </pre>

Le logiciel SIMAD a également été utilisé pour l'étude des hétérogénéités dans le plan de la couche catalytique. Pour cela, n lignes impédances Z ont été mises en parallèle avec une résistivité protonique RP fixe et une épaisseur E variable :

```

b=j*w*C;
Z1=RP*E1*(COTH(SQRT(RP*E1*E1*b)))/(SQRT(RP*b*E1*E1));
Z2=RP*E2*(COTH(SQRT(RP*E2*E2*b)))/(SQRT(RP*E2*E2*b));
.
.
.
Zn=RP*En*(COTH(SQRT(RP*En*En*b)))/(SQRT(RP*En*En*b));
Y=1/n*(1/Z1+1/Z2+...+1/Zn);
Z=1/Y

```

2 : EC-LAB

Le logiciel EC-LAB de BIOLOGIC a principalement été utilisé pour l'étude de circuit électrique simple et de l'hétérogénéité de résistance dans l'épaisseur de l'électrode. Pour une ligne de transmission du modèle simplifié avec n = 16 unités répétitives, le circuit résultant dans EC-LAB s'écrit comme ceci :

$$R1+(R2+(R3+(R4+(R5+(R6+(R7+(R8+(R9+(R10+(R11+(R12+(R13+(R14+(R15+(R16+(R17$$

$$+C17)/C16)/C15)/C14)/C13)/C12)/C11)/C10)/C9)/C8)/C7)/C6)/C5)/C4)/C3)/C2)/C1$$

Avec R1 la résistance MD et R2 à R17 les valeurs de différentes résistances protoniques dans l'épaisseur de l'électrode

Annexe 3 : Microscopie électronique à balayage

Pour caractériser la structure des électrodes, la technique la plus couramment utilisée est la microscopie électronique à balayage (MEB). Elle permet d'obtenir des informations liées à la compacité de la couche catalytique ou bien encore à la dispersion des particules ¹³⁶. Son principe est illustré sur la Figure 80 ¹³⁷.

Tout d'abord, un canon à électron va générer et accélérer des électrons sous la forme d'un faisceau électronique en direction de la surface de l'échantillon à analyser. Ce faisceau va ensuite être réduit successivement par plusieurs lentilles électromagnétiques afin de focaliser une partie réduite de l'échantillon. Lentilles et canons forment la colonne électrique. Au bout de cette colonne, sont placées des bobines électromagnétiques permettant de réfléchir le faisceau focalisé afin de balayer le matériau. Les électrons primaires vont interagir avec la matière composant l'échantillon induisant l'émission de plusieurs types de particules : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, électrons d'Auger, électrons absorbés et rayons X. A partir principalement des électrons secondaires renvoyés, une image de la surface de l'échantillon est formée numériquement ^{138,139}.

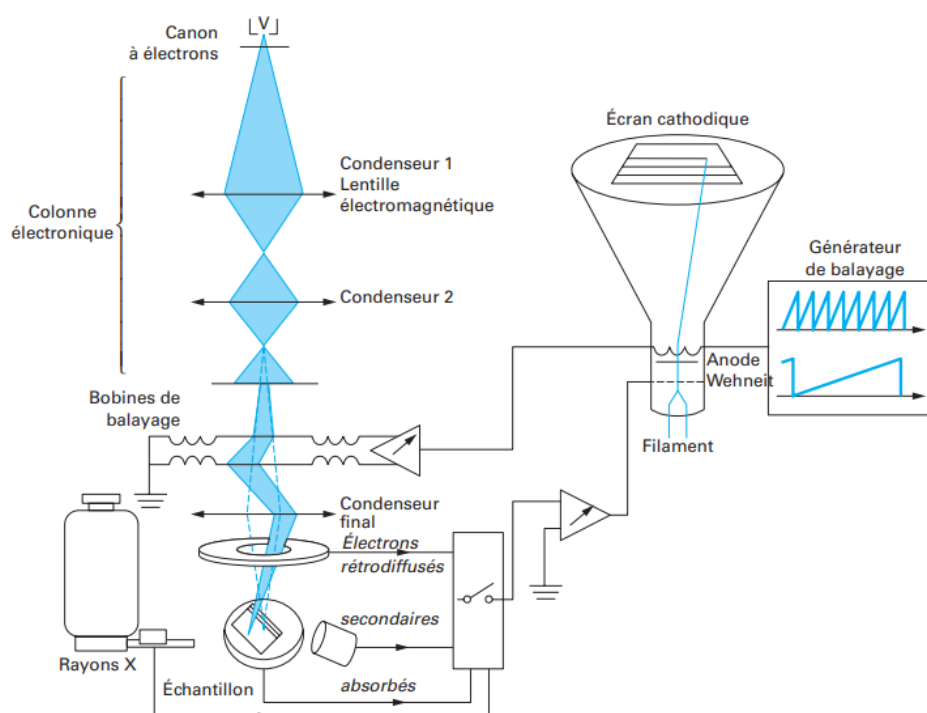


Figure 80 : Schéma illustrant le principe d'un MEB ¹³⁷

Annexe 4 : mesures 4 pointes

Pour obtenir des mesures de résistances électroniques de nos couches catalytiques sprayées sur isolant, une sonde à 4 pointes JANDEL Model RM3000 est utilisée (Figure 81). Elle permet d'obtenir une résistance électronique dite carrée car prenant en compte les dimensions entre les pointes de mesures. Pour obtenir la résistivité électronique d'électrode, il suffit de multiplier la résistance carrée par l'épaisseur e de la couche catalytique.

$$R_e = \rho_e * \frac{L}{e * w} = \frac{L}{w} * R_{\square}$$

Avec w la largeur des pointes et L la distances entre les pointes.



Figure 81 : Photo de l'appareillage 4 pointes

Annexe 5 : Fabrication des microélectrodes

Le protocole de fabrication de microélectrode en or de 100 micromètres de rayon est indiqué ci-dessous :

- Etape 1 : Etirage

Un fil d'or de 100 micromètres de rayon est placé dans un capillaire en borosilicate d'une épaisseur totale de 1 mm et d'espace vide de 0,5 mm. Le capillaire est ensuite fixé dans le laserpuller, puis étiré et chauffé en son milieu selon les paramètres suivants : HEAT (température de chauffe) = 380 ; FIL (rayon du laser) = 4 ; VEL (force d'étirement) = 15 ; DEL (vitesse de déplacement de la barre de traction) = 120 et PUL (temps de chauffe avant étirement) = 0.

- Etape 2 : Scellage

Après étirage, les extrémités du capillaire sont bloquées dans le laserpuller, puis sceller en son milieu selon les paramètres suivant : HEAT = 315 ; FIL = 4 ; VEL = 255 ; DEL = 255 et PUL = 1. Au cours du scellage, l'air dans le capillaire est évacué à l'aide d'une pompe afin d'éviter la formation de bulles dans l'électrode.

- Etape 3 : Séparation

Un dernier programme est appliqué afin de séparer le capillaire en deux électrodes : HEAT = 440 ; FIL = 4 ; VEL = 32 ; DEL = 190 et PUL = 50.

- Etape 4 : Contact électrique

Un fil de cuivre est ajouté dans chaque électrode afin de faire la connexion avec le fil d'or. Pour garantir le contact, une solution de laque d'argent est également rajoutée. Puis, l'embout des électrodes sont soudée a l'étain pour assurer leurs imperméabilités. Pour finir et assurer une surface active plane, les microélectrodes sont polies.

Annexe 6 : Montage des piles

Le montage des piles est illustré sur la Figure 82. En premier lieu, l'anode est déposée sur un montage composé d'une plaque de fer et d'une feuille de Kapton. Une calle d'une dimension variable dépendante de l'épaisseur de l'électrode est déposée de façon à l'entourer (Figure 82a). La membrane est ensuite placée de manière à recouvrir entièrement l'électrode. La cathode et sa calle sont alors posées en miroir. Une nouvelle feuille de Kapton, puis une plaque de fer finit le montage.

L'étape suivante consiste à chauffer le montage à 130 °C sous 2 tonnes pendant 3 minutes. L'objectif est de faire accrocher le Nafion aux électrodes pour former la pile. Le rôle de la feuille de Kapton est de s'assurer que la pile puisse se séparer facilement lors du démontage.

Enfin, une fois la pile légèrement refroidie, elle est placée entre des plaques distributives en graphite (Figure 82b), puis montée en cellule à l'aide de plaques connectives (Figure 82c). L'arrivée des gaz et de la température dans la pile se fait à l'aide de câbles reliés entre les plaques connectives et le potentiostat. Un montage à 4 électrodes directement reliées aux plaques de graphite est mis en place pour les mesures électrochimiques. Un tel montage permet de prendre en compte la pollution du signal électrochimique par la cellule. La pile est commandée à distance à l'aide d'un potentiostat Biologic FCT-50s permettant de supporter de forts courants, et du logiciel d'exploitation FC-Lab.

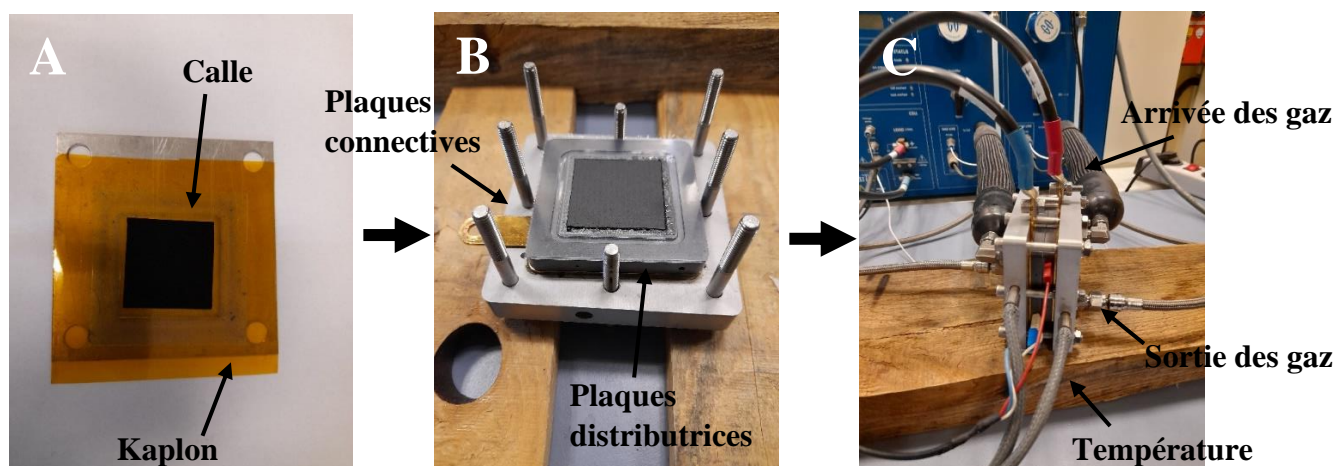


Figure 82 : étapes de montage d'une pile

Annexe 7 : complément

mesure résistance protonique

sous oxygène

Des spectres d'impédance ont été réalisés sous azote avant et après un fonctionnement d'une pile sans platine à la cathode sous oxygène avec une membrane de 50 micromètres (Figure 83). Le chargement en catalyseur est de $1,4 \text{ mg/cm}^2$ et la couche catalytique est composée à 40 % de Nafion. Le spectre d'impédance réalisé avant le fonctionnement de la pile sous oxygène présente une droite haute fréquence inférieure à 45° et une allure aplatie propre aux problèmes de conductivité proches de la membrane. La résistance protonique d'électrode relevée est de $3,5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 100 % d'humidité relative, ce qui est très important compte tenu des paramètres expérimentaux de l'électrode. Une erreur expérimentale peut expliquer ce résultat (quantité de Nafion ajoutée dans l'encre catalytique, par exemple). Après fonctionnement de la pile sous oxygène, un temps a été nécessaire pour éliminer toute l'oxygène restant sous azote. Après 20 minutes de séchage, les spectres EIS se superposent démontrant que le temps a été suffisant. La résistance protonique d'électrode mesurée est alors de $1,3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, soit 3 fois inférieure à celle avant utilisation sous oxygène.

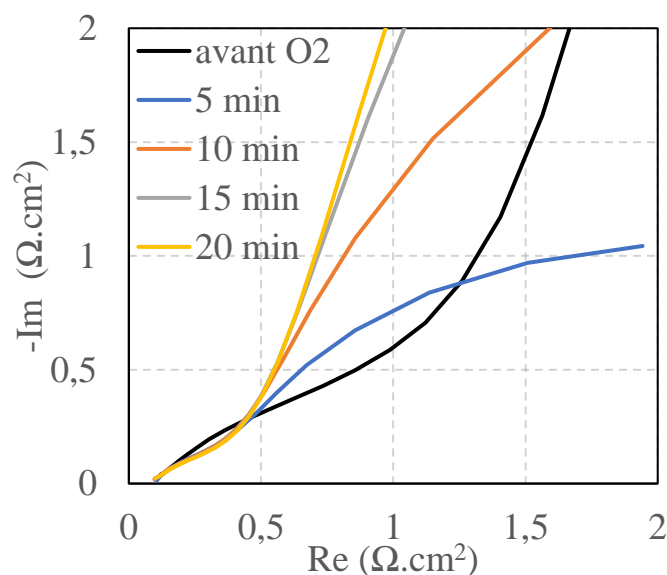


Figure 83 : Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous azote à la cathode avant et après utilisation sous oxygène. Paramètres : $E = 0,5 \text{ V}$; $P = 2 \text{ bars}$ et $T = 80^\circ \text{ C}$

Annexe 7 : complément mesure résistance protonique sous oxygène

Nous réalisons ensuite des mesures sous oxygène de la pile à différents potentiels afin de varier le courant de réduction et donc la résistance de transfert de charge (Figure 84). Visuellement, il est possible d'observer qu'avec l'augmentation de potentiel, l'allure du spectre EIS se rapproche de celui classique sous azote. Les pentes se dessinent et le point de rupture de pente apparaît. Les courbes à 0,9 V et 0,95 V se superposent parfaitement, laissant supposer qu'augmenter encore plus le potentiel ne servira à rien. En dessous de 0,8 V, le modèle d'impédance ne correspond pas et la résistance protonique extraite n'est pas fiable. Entre 0,8 V et 0,87 V, les valeurs de résistances protoniques augmentent et tendent à se stabiliser. Le modèle d'impédance devient en fait de plus en plus pertinent pour fiter les courbes. A partir de 0,87 V, les mesures de résistances protoniques sont identiques et stabilisées autour $1,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Le modèle d'impédance est adapté à la mesure. La résistance de transfert de charge est suffisamment importante pour que son impact ne soit pas visible.

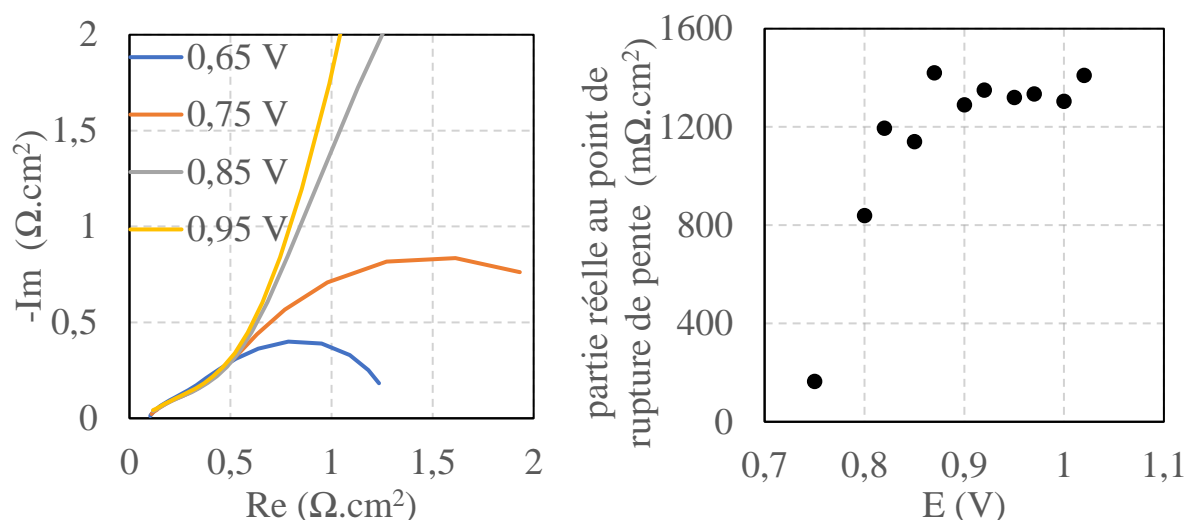


Figure 84 : (a) Spectre d'impédance d'une pile sans platine fonctionnant sous oxygène à la cathode. (b) valeurs de résistances protoniques mesurées en fonction du potentiel. Paramètres : $E = 0,5\text{V}$; $P = 2$ bars et $T = 80^\circ\text{C}$.

Annexe 8 : Temps de séchage

Les études précédentes indiquent que les électrodes que l'on dépose ne sont pas compactes. Une théorie serait que le temps de séchage lors de la phase de dépôt de l'encre catalytique joue un rôle dans l'état de compacité de la couche catalytique. Pour prouver cette hypothèse, deux électrodes de 2 mg/cm^2 avec 40 % de ionomère sont préparées par broyage. L'une présente un temps court ($\approx 10 \text{ s}$) entre chaque couche de dépôts et l'autre un temps plus long ($\approx 1 \text{ min}$). Les épaisseurs de chacune de ces électrodes sont visibles sur la Figure 85.

Il apparaît que l'épaisseur de la couche catalytiques sprayée avec un temps long est nettement inférieure à celle avec un temps court. En découle une masse volumique plus importante pour l'électrode qui a eu plus de temps pour sécher (630 mg/cm^3 contre 450 mg/cm^3). Une diminution du temps de séchage lors de la phase de dépôt induit donc une diminution de la masse volumique de la CCL obtenue et une compacité plus petite.

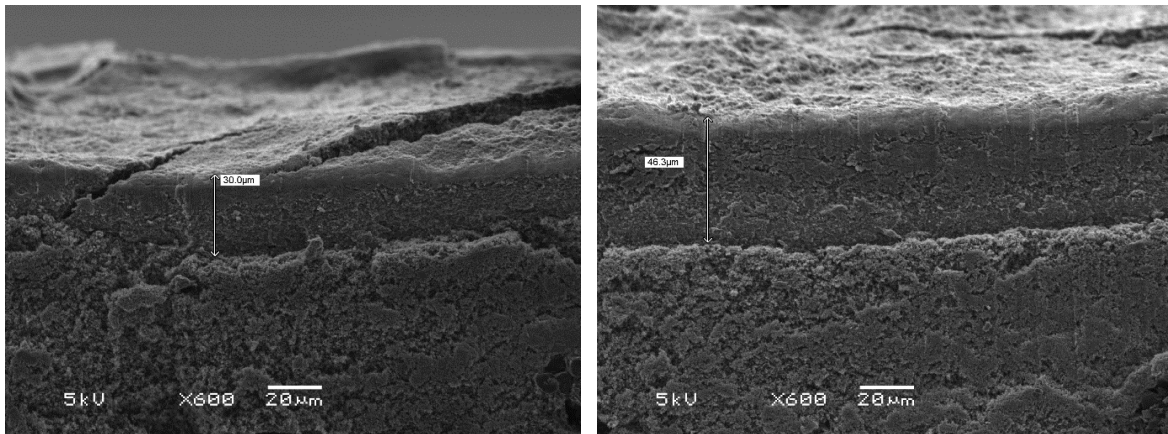


Figure 85 : Images MEB d'épaisseur de deux couches catalytiques. Celle de gauche a eu un temps de séchage entre chaque couche de spray long et celle de droite a eu un temps de séchage court.

Bibliographie

¹ Valérie Masson-Delmotte, « Réchauffement climatique : état des connaissances scientifiques, enjeux, risques et options d'action », *Comptes Rendus. Géoscience* 352, n° 4-5 (2020): 251-77, <https://doi.org/10.5802/crgeos.29>.

² Christopher Lyon et al., « Climate Change Research and Action Must Look beyond 2100 », *Global Change Biology* 28, n° 2 (janvier 2022): 349-61, <https://doi.org/10.1111/gcb.15871>.

³ Alex Dunhill et al., « Nos Projections Climatiques Pour l'an 2500 Montrent Que La Terre Sera Inhospitale Pour Les Humains », The Conversation, consulté le 26 octobre 2022, <http://theconversation.com/nos-projections-climatiques-pour-lan-2500-montrent-que-la-terre-sera-inhospitaliere-pour-les-humains-169977>.

⁴ R. K Pachauri, Leo A Meyer, et Groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat, *Changements climatiques 2014: rapport de synthèse*, 2015.

⁵ « Infographie. Quel secteur émet le plus de gaz à effet de serre ? », Courrier international, 30 octobre 2021, <https://www.courrierinternational.com/grand-format/infographie-quel-secteur-emet-le-plus-de-gaz-effet-de-serre>.

⁶ « IFPEN | Tout savoir sur l'hydrogène », IFPEN, consulté le 26 octobre 2022, <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-renouvelables/tout-savoir-lhydrogene>.

⁷ Sofyane Abbou, « Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end) » (phdthesis, Université de Lorraine, 2015), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01754472>.

⁸ « Plan_deploiement_hydrogene.pdf », consulté le 22 août 2022, https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/Plan_deploiement_hydrogene.pdf.

⁹ Thomas Gaumont, « Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations » (These de doctorat, Université de Lorraine, 2017), <http://www.theses.fr/2017LORR0002>.

¹⁰ Danielle Fauque, « La grande expérience de Lavoisier », Purlascience.fr (Pour la Science), consulté le 22 août 2022, <https://www.purlascience.fr/sd/histoire-sciences/https://www.purlascience.fr/sd/histoire-sciences/la-grande-experience-de-lavoisier-1884.php>.

¹¹ Mohammed Jourdani, « Simulation Numérique Couplée des Phénomènes Thermo- fluide, Electrochimique et Mécanique dans une Pile à Combustible type PEMFC » (phdthesis, Université Mohammed V - Rabat, 2019), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02194893>.

¹² Jérôme Bernard, « Véhicules hybrides à pile à combustible : dimensionnement et stratégies de commande. » (phdthesis, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2007), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00271090>.

¹³ Thomas Gaumont, « Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations » (phdthesis, Université de Lorraine, 2017), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01546366>.

Bibliographie

- ¹⁴ Jourdani, « Simulation Numérique Couplée des Phénomènes Thermo- fluide, Electrochimique et Mécanique dans une Pile à Combustible type PEMFC ».
- ¹⁵ « Cédric Grolleau - Étude d'électrocatalyseurs pour PEMFC en couche mince - UPthèses - Les thèses en ligne de l'Université de Poitiers », consulté le 22 août 2022, <http://theses.univ-poitiers.fr/notice/view/2042>.
- ¹⁶ « Historique de la Pile à Combustible », consulté le 22 août 2022, <http://pileacombustible.free.fr/historique.htm>.
- ¹⁷ « Pile à combustible à oxyde solide », in *Wikipédia*, 20 juillet 2022, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pile_%C3%A0_combustible_%C3%A0_oxyde_solide&oldid=195454778.
- ¹⁸ « Pile à combustible à membrane échangeuse de protons », in *Wikipédia*, 4 septembre 2022, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pile_%C3%A0_combustible_%C3%A0_membrane_%C3%A9changeuse_de_protons&oldid=196688436.
- ¹⁹ Ludivine Franck-Lacaze, Caroline Bonnet, et François Lopicque, « Les membranes pour piles à combustible PEMFC », *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, janvier 2016, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03223403>.
- ²⁰ Houssemeddine Ben Attia, « Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion® / H3 et Nafion® / H1 pour les piles à combustible » (phdthesis, Université de Grenoble, 2013), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01201723>.
- ²¹ Sajad Rezazadeh et al., « Using Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System (ANFIS) for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) performance modeling », *Journal of Mechanical Science and Technology* 26 (13 juillet 2012), <https://doi.org/10.1007/s12206-012-0844-2>.
- ²² Pourak Kahroba, Iraj Mirzaee, et Hassan Shirvani, « The Influence of Membrane thickness on the PEM Fuel Cell Operation », 2009.
- ²³ Paritosh Mohanta et al., « Impact of Membrane Types and Catalyst Layers Composition on Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *ChemistryOpen* 9 (1 mai 2020): 607-15, <https://doi.org/10.1002/open.202000089>.
- ²⁴ S. Lyonard, « Membranes pour piles à combustible : structure et transport. Apport de la diffusion neutronique », *École thématique de la Société Française de la Neutronique* 11 (2010): 177-97, <https://doi.org/10.1051/sfn/201011011>.
- ²⁵ « Nafion », in *Wikipédia*, 14 juillet 2022, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Nafion&oldid=195321282>.
- ²⁶ Jenny Jonquille, « Développement de couches de diffusion de piles PEMFC pour un fonctionnement à faible humidité relative » (phdthesis, Université de Grenoble, 2011), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00631359>.
- ²⁷ Nizar Doss, « Plaques bipolaires dans une pile à combustible à membrane : effet du design sur les performances et recherche de matériaux métalliques adaptés » (phdthesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008), <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751636>.
- ²⁸ Imen Elferjani, « De la réactivité des plaques bipolaires métalliques à la dégradation de la membrane : Modélisation couplée du vieillissement des piles à combustible » (phdthesis, Université de Lyon, 2021), <https://doi.org/10/document>.
- ²⁹ Andres Jacome, « Estimation précise et robuste de l'état de vieillissement de piles PEMFC par observateurs bayésiens dans le cadre d'une approche basée modèle » (These de doctorat, Bourgogne Franche-Comté, 2021), <https://www.theses.fr/2021UBFCD058>.

Bibliographie

- ³⁰ Rafael Antonio Linares Lamus, M. Hinaje, et Kévin Berger, « Alimentation d'une bobine supraconductrice par une pile à hydrogène », 2014.
- ³¹ Julien Cellier, « Etude et caractérisations de membranes nanocomposites hybrides pour pile à combustible du type PEMFC » (These de doctorat, Tours, 2017), <https://www.theses.fr/2017TOUR4001>.
- ³² Minhua Shao et al., « Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction », *Chemical Reviews* 116, n° 6 (23 mars 2016): 3594-3657, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- ³³ Francisco J. Perez-Alonso et al., « The Effect of Size on the Oxygen Electroreduction Activity of Mass-Selected Platinum Nanoparticles », *Angewandte Chemie (International Ed. in English)* 51, n° 19 (7 mai 2012): 4641-43, <https://doi.org/10.1002/anie.201200586>.
- ³⁴ K. Kinoshita, « Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes », *Journal of The Electrochemical Society* 137, n° 3 (1 mars 1990): 845, <https://doi.org/10.1149/1.2086566>.
- ³⁵ Hubert A. Gasteiger et al., « Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs », *Applied Catalysis B: Environmental, Fuel processing and PEM Fuel Cells: advanced catalysts, adsorbents and electrocatalysts*, 56, n° 1 (10 mars 2005): 9-35, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>.
- ³⁶ V. Jalan et E. J. Taylor, « Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid », *Journal of The Electrochemical Society* 130, n° 11 (1 novembre 1983): 2299, <https://doi.org/10.1149/1.2119574>.
- ³⁷ Zhiming Liu et al., « Pt Alloy Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review », *Catalysis Reviews* 55 (3 juillet 2013), <https://doi.org/10.1080/01614940.2013.795455>.
- ³⁸ Arthur R. Malheiro, Joelma Perez, et H. Mercedes Villullas, « Well-Alloyed PtFe / C Nanocatalysts of Controlled Composition and Same Particle Size: Oxygen Reduction and Methanol Tolerance », *Journal of The Electrochemical Society* 156, n° 1 (4 novembre 2008): B51, <https://doi.org/10.1149/1.3006082>.
- ³⁹ Olivier Henrotte, « Méthode pour l'analyse de l'activité de la réduction de l'oxygène de catalyseurs sans métaux nobles par microscopie électrochimique. » (Theses, Université Paris Saclay (COMUE), 2018), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03070793>.
- ⁴⁰ J. K. Nørskov et al., « Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode », *The Journal of Physical Chemistry B* 108, n° 46 (1 novembre 2004): 17886-92, <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- ⁴¹ Santiago Rojas-Carbonell et al., « Transition Metal-Nitrogen-Carbon Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Neutral Electrolyte », *Electrochemistry Communications* 75 (1 février 2017): 38-42, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.12.011>.
- ⁴² Hao Xu et al., « Atomically Dispersed M–N–C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction », *Journal of Materials Chemistry A* 8, n° 44 (17 novembre 2020): 23187-201, <https://doi.org/10.1039/D0TA08732G>.
- ⁴³ Luigi Osmieri, « Transition Metal–Nitrogen–Carbon (M–N–C) Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. Insights on Synthesis and Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *ChemEngineering* 3, n° 1 (mars 2019): 16, <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010016>.
- ⁴⁴ L. Mølmen et al., « Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells », *APL Materials* 9, n° 4 (avril 2021): 040702, <https://doi.org/10.1063/5.0045801>.

Bibliographie

- ⁴⁵ « Highly active atomically dispersed CoN₄ fuel cell cathode catalysts derived from surfactant-assisted MOFs: carbon-shell confinement strategy - Energy & Environmental Science (RSC Publishing) », consulté le 26 septembre 2022, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ee/c8ee02694g>.
- ⁴⁶ Ruixiang Wang et al., « ZIF-Derived Co–N–C ORR Catalyst with High Performance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Progress in Natural Science: Materials International* 30, n° 6 (1 décembre 2020): 855-60, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.09.010>.
- ⁴⁷ Qingtao Liu et al., « Sequential Synthesis and Active-Site Coordination Principle of Precious Metal Single-Atom Catalysts for Oxygen Reduction Reaction and PEM Fuel Cells », *Advanced Energy Materials* 10, n° 20 (2020): 2000689, <https://doi.org/10.1002/aenm.202000689>.
- ⁴⁸ Meiling Xiao et al., « A Single-Atom Iridium Heterogeneous Catalyst in Oxygen Reduction Reaction », *Angewandte Chemie International Edition* 58, n° 28 (2019): 9640-45, <https://doi.org/10.1002/anie.201905241>.
- ⁴⁹ Gang Wu et al., « Synthesis–Structure–Performance Correlation for Polyaniline–Me–C Non-Precious Metal Cathode Catalysts for Oxygen Reduction in Fuel Cells », *Journal of Materials Chemistry* 21, n° 30 (19 juillet 2011): 11392-405, <https://doi.org/10.1039/C0JM03613G>.
- ⁵⁰ Yucheng Wang et al., « S-Doping of an Fe/N/C ORR Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with High Power Density », *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 54 (3 juillet 2015), <https://doi.org/10.1002/anie.201503159>.
- ⁵¹ Yuta Nabae et al., « High Performance Pt-Free Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Prepared from Widely Available Chemicals », *Journal of Materials Chemistry A* 2, n° 30 (8 juillet 2014): 11561-64, <https://doi.org/10.1039/C4TA01828A>.
- ⁵² Shengwen Yuan et al., « A Highly Active and Support-Free Oxygen Reduction Catalyst Prepared from Ultrahigh-Surface-Area Porous Polyporphyrin », *Angewandte Chemie International Edition* 52, n° 32 (2013): 8349-53, <https://doi.org/10.1002/anie.201302924>.
- ⁵³ Luigi Osmieri, Lorenzo Pezzolato, et Stefania Specchia, « Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells », *Current Opinion in Electrochemistry* 9 (1 mai 2018), <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.011>.
- ⁵⁴ « Fe-N-C Oxygen Reduction Fuel Cell Catalyst Derived from Carbendazim: Synthesis, Structure, and Reactivity - Serov - 2014 - Advanced Energy Materials - Wiley Online Library », consulté le 8 décembre 2022, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201301735>.
- ⁵⁵ Heather M. Barkholtz et Di-Jia Liu, « Advancements in Rationally Designed PGM-Free Fuel Cell Catalysts Derived from Metal–Organic Frameworks », *Materials Horizons* 4, n° 1 (3 janvier 2017): 20-37, <https://doi.org/10.1039/C6MH00344C>.
- ⁵⁶ Luigi Osmieri et al., « Status and Challenges for the Application of Platinum Group Metal-Free Catalysts in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells », *Current Opinion in Electrochemistry* 25 (2 septembre 2020), <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.08.009>.
- ⁵⁷ Yuyan Shao et al., « PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges », *Advanced Materials* 31, n° 31 (2019): 1807615, <https://doi.org/10.1002/adma.201807615>.
- ⁵⁸ Vincent Goellner et al., « Degradation of Fe/N/C Catalysts upon High Polarization in Acid Medium », *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, n° 34 (6 août 2014): 18454-62, <https://doi.org/10.1039/C4CP02882A>.

Bibliographie

- ⁵⁹ Frederic Jaouen et al., « Toward Platinum Group Metal-Free Catalysts for Hydrogen/Air Proton-Exchange Membrane Fuel Cells », *Johnson Matthey Technology Review* 62, n° 2 (1 avril 2018): 231, <https://doi.org/10.1595/205651318X696828>.
- ⁶⁰ Xiaohua Yang et al., « PGM-Free Fe/N/C and Ultralow Loading Pt/C Hybrid Cathode Catalysts with Enhanced Stability and Activity in PEM Fuel Cells », *ACS Applied Materials & Interfaces* 12, n° 12 (25 mars 2020): 13739-49, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18085>.
- ⁶¹ Ana Marija Damjanović et al., « Loading Impact of a PGM-Free Catalyst on the Mass Activity in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Journal of The Electrochemical Society* 168, n° 11 (novembre 2021): 114518, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac3779>.
- ⁶² N. Bevilacqua et al., « Impact of Catalyst Layer Morphology on the Operation of High Temperature PEM Fuel Cells », *Journal of Power Sources Advances* 7 (1 février 2021): 100042, <https://doi.org/10.1016/j.powera.2020.100042>.
- ⁶³ Shiyang Liu et al., « Fe–N–C/Fe Nanoparticle Composite Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Chemical Communications* 58, n° 14 (2022): 2323-26, <https://doi.org/10.1039/D1CC07042H>.
- ⁶⁴ Damjanović et al., « Loading Impact of a PGM-Free Catalyst on the Mass Activity in Proton Exchange Membrane Fuel Cells ».
- ⁶⁵ Hong Ren et al., « Structural Stability of Catalyst Ink and Its Effects on the Catalyst Layer Microstructure and Fuel Cell Performance », *Journal of Power Sources* 517 (1 janvier 2022): 230698, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230698>.
- ⁶⁶ Guangchun Li et Peter G. Pickup, « Ionic Conductivity of PEMFC Electrodes : Effect of Nafion Loading », *Journal of The Electrochemical Society* 150, n° 11 (15 septembre 2003): C745, <https://doi.org/10.1149/1.1611493>.
- ⁶⁷ Justo Lobato et al., « Influence of the Teflon loading in the gas diffusion layer of PBI-based PEM fuel cell », *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (1 juin 2008): 793-802, <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9512-8>.
- ⁶⁸ M. Okumura et al., « Correlating Cathode Microstructure with PEFC Performance Using FIB-SEM and TEM », *Journal of The Electrochemical Society* 164, n° 9 (7 juillet 2017): F928, <https://doi.org/10.1149/2.0581709jes>.
- ⁶⁹ Tobias Morawietz et al., « Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers », *ACS Applied Materials & Interfaces* 8, n° 40 (12 octobre 2016): 27044-54, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07188>.
- ⁷⁰ Daozeng Yang et al., « Effect of Rheological Properties of Catalyst Slurry on the Structure of Catalyst Layer in PEMFC », *International Journal of Hydrogen Energy* 47, n° 14 (15 février 2022): 8956-64, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.227>.
- ⁷¹ Alice Boudet, « Investigation of platinum-free ORR catalysts at agglomerate scale : from local probe characterizations to modeling studies » (These de doctorat, université Paris-Saclay, 2021), <https://www.theses.fr/2021UPASF037>.
- ⁷² « The Effects of Catalyst Layer Deposition Methodology on Electrode Performance - Jhong - 2013 - Advanced Energy Materials - Wiley Online Library », consulté le 2 novembre 2022, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201200759>.
- ⁷³ Yadunath Singh, « Electrical Resistivity Measurements: a Review », *International Journal of Modern Physics Conference Series* 22 (1 janvier 2013): 745-56, <https://doi.org/10.1142/S2010194513010970>.

Bibliographie

- ⁷⁴ Heydar Dehghanpour et Kemalettin Yilmaz, « The Relationship between Resistances Measured by Two-Probe, Wenner Probe and C1760-12 ASTM Methods in Electrically Conductive Concretes », *SN Applied Sciences* 2, n° 1 (2 décembre 2019): 10, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1811-7>.
- ⁷⁵ Miguel Muñoz Rojo et al., « Review on Measurement Techniques of Transport Properties of Nanowires », *Nanoscale* 5, n° 23 (8 novembre 2013): 11526-44, <https://doi.org/10.1039/C3NR03242F>.
- ⁷⁶ Qin Li et Venkataraman Thangadurai, « A Comparative 2 and 4-Probe DC and 2-Probe AC Electrical Conductivity of Novel Co-Doped Ce_{0.9-x}RE_xMo_{0.1}O_{2.1-0.5x} (RE = Y, Sm, Gd; x = 0.2, 0.3) », *Journal of Materials Chemistry* 20, n° 37 (2010): 7970, <https://doi.org/10.1039/c0jm01324b>.
- ⁷⁷ Jihoon Choi, « SiC Nanowires : from growth to related devices », 21 mars 2013.
- ⁷⁸ Rojo et al., « Review on Measurement Techniques of Transport Properties of Nanowires ».
- ⁷⁹ Yadunath Singh, « Electrical Resistivity Measurements: a Review », *International Journal of Modern Physics Conference Series* 22 (1 janvier 2013): 745-56, <https://doi.org/10.1142/S2010194513010970>.
- ⁸⁰ L. Valdes, « Resistivity Measurements on Germanium for Transistors », *Proceedings of the IRE* 42, n° 2 (février 1954): 420-27, <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1954.274680>.
- ⁸¹ Jihoon Choi, « SiC Nanowires : From Growth to Related Devices » (phdthesis, Université de Grenoble, 2013), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01061784>.
- ⁸² Joon Han Kim et al., « Four Electrode Resistivity Probe for Porosity Evaluation », *Geotechnical Testing Journal* 34 (27 juin 2011), <https://doi.org/10.1520/GTJ102866>.
- ⁸³ Fahid Algahtani et al., « Four point probe geometry modified correction factor for determining resistivity », 26 décembre 2013, <https://doi.org/10.1117/12.2034057>.
- ⁸⁴ Laure Arbenz, « Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgé de géométrie non triviale », 4 juin 2014.
- ⁸⁵ Mohammad Ahadi et al., « Electronic Conductivity of Catalyst Layers of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Through-Plane vs. in-Plane », *International Journal of Hydrogen Energy* 44, n° 7 (5 février 2019): 3603-14, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.016>.
- ⁸⁶ Toyota Crdl, « Fuel Cell Research at Toyota Central R&D Labs., Inc. », 2015, 15.
- ⁸⁷ C. Y Du et al., « Effective Protonic and Electronic Conductivity of the Catalyst Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Electrochemistry Communications* 6, n° 5 (1 mai 2004): 435-40, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.02.006>.
- ⁸⁸ David R. P. Morris et al., « Effect of Water Sorption on the Electronic Conductivity of Porous Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers », *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, n° 21 (12 novembre 2014): 18609-18, <https://doi.org/10.1021/am503509j>.
- ⁸⁹ D.W. Koon et C.J. Knickerbocker, « What Do You Measure When You Measure Resistivity? », *Review of Scientific Instruments* 63, n° 1 (1992): 207-10, <https://doi.org/10.1063/1.1142958>.
- ⁹⁰ Peter Gode et al., « Influence of the Composition on the Structure and Electrochemical Characteristics of the PEFC Cathode », *Electrochimica Acta* 48, n° 28 (15 décembre 2003): 4175-87, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00603-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00603-0).
- ⁹¹ Takahisa Suzuki et al., « Analysis of the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells », *R&D Review of Toyota CRDL* 39 (1 janvier 2004).

Bibliographie

- ⁹² Mohammad Ahadi et al., « Electronic Conductivity of Catalyst Layers of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Through-Plane vs. in-Plane », *International Journal of Hydrogen Energy* 44, n° 7 (5 février 2019): 3603-14, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.016>.
- ⁹³ Karren More, Rod Borup, et Kimberly Reeves, « Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Via Electron Microscopy », *ECS Transactions* 3, n° 1 (20 octobre 2006): 717, <https://doi.org/10.1149/1.2356192>.
- ⁹⁴ Christopher M. Long, Marc A. Nascarella, et Peter A. Valberg, « Carbon Black vs. Black Carbon and Other Airborne Materials Containing Elemental Carbon: Physical and Chemical Distinctions », *Environmental Pollution* 181 (1 octobre 2013): 271-86, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009>.
- ⁹⁵ « Analysis of Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers - IOPscience », consulté le 8 septembre 2022, <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3169514>.
- ⁹⁶ Ruili Sun et al., « Experimental Measurement of Proton Conductivity and Electronic Conductivity of Membrane Electrode Assembly for Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Progress in Natural Science: Materials International* 30, n° 6 (1 décembre 2020): 912-17, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.10.016>.
- ⁹⁷ C. Boyer and Co, Measurements of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp. 3703±3709, 1998
- ⁹⁸ « In Operando and Local Estimation of the Effective Humidity of PEMFC Electrodes and Membranes - IOPscience », consulté le 8 septembre 2022, <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0161714jes>.
- ⁹⁹ T. Gaumont et al., « Measurement of Protonic Resistance of Catalyst Layers as a Tool for Degradation Monitoring », *International Journal of Hydrogen Energy*, The 6th European Fuel Cell Technology & Applications Piero Lunghi Conference & Exhibition (EFC15), 16-18 December 2015, Naples, Italy, 42, n° 3 (19 janvier 2017): 1800-1812, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.035>.
- ¹⁰⁰ M.Lefebvre and Co, Characterization of Ionic Conductivity Profiles within Proton Exchange Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Electrodes by Impedance Spectroscopy, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 259-261 (1999)
- ¹⁰¹ Z. Qi, M. C. Lefebvre, and P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, 459, 9 (1998).
- ¹⁰² M. C. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana, and P. G. Pickup, *Chem. Mater.*, In press
- ¹⁰³ S. Touhami et al., « Transmission Line Impedance Models Considering Oxygen Transport Limitations in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *Journal of The Electrochemical Society* 166, n° 15 (7 novembre 2019): F1209, <https://doi.org/10.1149/2.0891915jes>.
- ¹⁰⁴ « In Operando and Local Estimation of the Effective Humidity of PEMFC Electrodes and Membranes - IOPscience », consulté le 3 novembre 2022, <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0161714jes>.
- ¹⁰⁵ Andrei Kulikovsky, « A Model for Impedance of a PEM Fuel Cell Cathode with Poor Electron Conductivity », *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801 (15 septembre 2017): 122-28, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.038>.
- ¹⁰⁶ Tatyana Reshetenko et al., « Electron and Proton Conductivity of Fe-N-C Cathodes for PEM Fuel Cells: A Model-Based Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurement », *Electrochemistry Communications* 118 (1 septembre 2020): 106795, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106795>.

Bibliographie

- ¹⁰⁷ « Mesures d'impédance appliquées à l'électrochimie « niveau 2 avancé » », Formation Continue Sorbonne Université, consulté le 12 septembre 2022, <https://fc.sorbonne-universite.fr/nos-offres/mesures-dimpedance-appliquees-a-lelectrochimie-niveau-2-avance/>.
- ¹⁰⁸ C. Lefrou et al., "L'électrochimie, fondamentaux avec exercices corrigés", EDP SCIENCES
- ¹⁰⁹ F. Miomandre et al., "électrochimie, des concepts aux applications", 4ème édition, DUNOD
- ¹¹⁰ « Principes de base de l'EIS : Instruments de recherche électrochimique - Impédance Gamry », consulté le 12 septembre 2022, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- ¹¹¹ Ying Zhuo, « Investigation of nanostructured lithium-ion battery materials » (2021).
- ¹¹² BioLogic, EC-LAB, Application Note #43, 09/2012
- ¹¹³ Kulikovskiy, « A Model for Impedance of a PEM Fuel Cell Cathode with Poor Electron Conductivity ».
- ¹¹⁴ Christine Lefrou et Renaud Cornut, « Analytical Expressions for Quantitative Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) », *Chemphyschem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 11, n° 3 (22 février 2010): 547-56, <https://doi.org/10.1002/cphc.200900600>.
- ¹¹⁵ Sébastien Lhenry, « Nouveaux développements en microscopie électrochimique (SECM) pour l'analyse de surfaces fonctionnalisées » (phdthesis, Université Rennes 1, 2014), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01215337>.
- ¹¹⁶ Cédric Goyer, « Développement d'une microscopie électrochimique à médiateur lié à la sonde en vue de son application à l'étude du fonctionnement d'une molécule d'enzyme unique. » (phdthesis, Université Paris-Diderot - Paris VII, 2008), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00350666>.
- ¹¹⁷ N. Limani et al., « Local Probe Investigation of Electrocatalytic Activity », *Chemical Science* 12, n° 1 (2021): 71-98, <https://doi.org/10.1039/D0SC04319B>.
- ¹¹⁸ « La microscopie électrochimique à balayage (SECM) | Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques », consulté le 5 octobre 2022, <https://www.lise.upmc.fr/secm>.
- ¹¹⁹ Thuan-Nguyen Pham-Truong et Jalal Ghilane, « Investigating Localized Electrochemical of Ferrocenyl-Imidazolium in Ionic Liquid Using Scanning Electrochemical Microscopy Configuration », *Molecules* 27, n° 18 (juin 2022): 6004, <https://doi.org/10.3390/molecules27186004>.
- ¹²⁰ Francoislaforge, *English: Fig. 3. Feedback modes: (A) bulk oxidation - no feedback, (B) oxidation near a perfect conductor - positive feedback, (C) oxidation near a perfect insulator - negative feedback. (D) Approach curves corresponding to B and C.*, 13 novembre 2011, 13 novembre 2011, Own work, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fig3_SECM.jpg.
- ¹²¹ Peter Liljeroth, Bernadette Quinn, et Virginia Ruiz, « Charge injection and lateral conductivity in monolayers of metallic nanoparticles », *Chemical Communications - CHEM COMMUN* 9 (7 juillet 2003), <https://doi.org/10.1039/b302958a>.
- ¹²² Peter Liljeroth et al., « Electron Transport in Two-Dimensional Arrays of Gold Nanocrystals Investigated by Scanning Electrochemical Microscopy », *Journal of the American Chemical Society* 126, n° 22 (1 juin 2004): 7126-32, <https://doi.org/10.1021/ja0493188>.
- ¹²³ Joel Azevedo et al., « Contactless Surface Conductivity Mapping of Graphene Oxide Thin Films Deposited on Glass with Scanning Electrochemical Microscopy », *Analytical Chemistry* 85, n° 3 (5 février 2013): 1812-18, <https://doi.org/10.1021/ac303173d>.

Bibliographie

- ¹²⁴ Hui Xiong, Jidong Guo, et Shigeru Amemiya, « Probing Heterogeneous Electron Transfer at an Unbiased Conductor by Scanning Electrochemical Microscopy in the Feedback Mode », *Analytical chemistry* 79, n° 7 (1 avril 2007): 2735-44, <https://doi.org/10.1021/ac062089i>.
- ¹²⁵ Päivi Ahonen et al., « Electrochemical Gating in Scanning Electrochemical Microscopy », *The Journal of Physical Chemistry C* 112, n° 7 (1 février 2008): 2724-28, <https://doi.org/10.1021/jp0776513>.
- ¹²⁶ Henrotte, « Méthode pour l'analyse de l'activité de la réduction de l'oxygène de catalyseurs sans métaux nobles par microscopie électrochimique. »
- ¹²⁷ « Platinum on graphitized carbon - », consulté le 14 septembre 2022, https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/substance/platinumongraphitizedcarbon1950898765?gclid=EAIaIQobChMIONTZx-KT-gIVFYXVCh0FXgvsEAAAYASAAEgJygPD_BwE.
- ¹²⁸ « Nafion™ perfluorinated resin solution - », consulté le 14 septembre 2022, <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/substance/nafionperfluorinatedresinsolution1234531175209>.
- ¹²⁹ Shalmali Bapat et al., « On the State and Stability of Fuel Cell Catalyst Inks », *Advanced Powder Technology* 32, n° 10 (1 octobre 2021): 3845-59, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.08.030>.
- ¹³⁰ Zarina Turtayeva et al., « Manufacturing Catalyst-Coated Membranes by Ultrasonic Spray Deposition for PEMFC: Identification of Key Parameters and Their Impact on PEMFC Performance », *International Journal of Hydrogen Energy* 47, n° 36 (29 avril 2022): 16165-78, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.043>.
- ¹³¹ S Avramov et al., « Comparative study on the proton conductivity of perfluorosulfonic and polybenzimidazole based polymer electrolyte membranes », *Bulgarian Chemical Communications* 48 (1 janvier 2016): 43-50.
- ¹³² Patrícia Da Silva Pagetti de Oliveira et al., « A Reliability-Based Strategy for the Analysis of Single Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *Energy and Power Engineering* 11 (1 janvier 2019): 303-19, <https://doi.org/10.4236/epe.2019.118019>.
- ¹³³ Jon Owejan, Jeanette Owejan, et Wenbin Gu, « Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure on PEMFC Performance », *Journal of the Electrochemical Society* 160 (25 avril 2013): F824-33, <https://doi.org/10.1149/2.072308jes>.
- ¹³⁴ Eric Proietti et al., « Iron-Based Cathode Catalyst with Enhanced Power Density in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *Nature Communications* 2, n° 1 (septembre 2011): 416, <https://doi.org/10.1038/ncomms1427>.
- ¹³⁵ A. N. A. Mubin et al., « Analysis Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) », *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 210, n° 1 (juin 2017): 012052, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/210/1/012052>.
- ¹³⁶ Ijaems Journal, « The Effectiveness of using a Non-Platinum Catalyst for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) », consulté le 26 septembre 2022, https://www.academia.edu/19794972/The_Effectiveness_of_using_a_Non-Platinum_Catalyst_for_a_Proton_Exchange_Membrane_Fuel_Cell_PEMFC_.
- ¹³⁷ « Microscopie électronique à balayage », *Techniques de l'Ingénieur*, consulté le 14 septembre 2022, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/>.

Bibliographie

¹³⁸ « Microscopie électronique à balayage », in *Wikipédia*, 25 août 2022, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage&oldid=196412970.

¹³⁹ K. D. Vernon-Parry, « Scanning Electron Microscopy: An Introduction », *III-Vs Review* 13, n° 4 (1 juillet 2000): 40-44, [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).