
Etude du vieillissement des Assemblages Membrane Electrodes étudiés

Dans ce chapitre nous nous intéressons au comportement des aérogels de carbone vis à vis du vieillissement, ce qui à notre connaissance n'a pas été réalisé de manière systématique [222]. Il s'agit d'un point important à considérer puisque la durabilité des piles PEM est un des problèmes clés à résoudre pour envisager leur développement à grande échelle. Dans les chapitres précédents, nous avons vu qu'il était possible d'approcher les performances de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E via différentes modifications de la couche catalytique (architecture du support carboné, diminution de la quantité de nafion[®] introduite, utilisation de PTFE, modification de la méthode de dépôt de platine). Il s'agit maintenant d'une part de comparer le comportement au vieillissement des aérogels de carbone avec un matériau commercial et d'autre part de voir si les aérogels de carbone peuvent atteindre les objectifs fixés par le DOE en termes de durabilité.

Pour cette étude, nous avons étudié le vieillissement du support carboné cathodique. Pour cela nous avons utilisé les améliorations déterminées dans les chapitres précédents i.e. la meilleure architecture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III, la meilleure composition de couche catalytique déterminée au chapitre IV et les deux meilleures méthodes de dépôt de platine déterminées au chapitre V. Nous avons comparé le vieillissement de nos matériaux avec celui de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E mis en œuvre dans la couche catalytique cathodique d'un AME en utilisant la meilleure composition de couche catalytique déterminée au chapitre IV. Après les tests de vieillissement, nous avons réalisé des analyses post mortem pour analyser plus précisément la dégradation de la couche catalytique cathodique. L'eau produite a été analysée par ionométrie afin de mesurer la concentration en ion fluor et ainsi vérifier que la dégradation touchait majoritairement les électrocatalyseurs et non la membrane. Des clichés des couches catalytiques cathodiques ont été pris grâce à un microscope électronique à balayage et un microscope électronique en transmission afin de visualiser les évolutions de texture du carbone, de répartition du Pt et plus généralement de dégradation.

VI.1. Méthodes de vieillissement

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode de vieillissement des piles PEM universelle bien que des tentatives en ce sens soient menées par le DOE [4] ou par l'Union

Européenne dans le cadre du projet FCTESTNET (Fuel Cell Testing and Standardisation Network) [273]. Une des méthodes utilisées pour faire vieillir une pile PEM (stack ou monocellule) consiste à maintenir la densité de courant à une valeur constante pendant plusieurs centaines ou milliers d'heures. Il est également possible de simuler les conditions normales de fonctionnement pendant la durée nécessaire pour l'application souhaitée [143]. Ce type de méthode permet d'avoir une bonne idée de la durabilité de la pile mais il génère de fortes contraintes en termes de temps et de coût. Ainsi, une pile destinée à une utilisation dans un bus (275 kW) nécessite des tests d'une durée de 20000 heures (soit plus de 2 ans en continu) et coûte 2 millions de dollars en hydrogène (3.8 milliards de litres d'hydrogène à 5.3 \$US/m³) [127]. Par conséquent les méthodes de vieillissement accéléré sont de plus en plus populaires [274-276]. Ces méthodes ne permettent pas d'avoir une idée de la durée de vie de la pile mais elles permettent d'étudier le vieillissement d'un des composants en particulier en se basant sur les paramètres qui affectent son vieillissement (cf. chapitre I, I.5).

VI.2. Détermination du protocole de vieillissement

VI.2.1. Choix de la méthode

Pour des raisons évidentes de gain de temps et d'argent, nous avons choisi d'utiliser la méthode de vieillissement accéléré pour étudier le vieillissement des aérogels de carbone. Puisque l'originalité de ce travail repose sur l'utilisation d'aérogels de carbone comme support de catalyseur, c'est ce composant que nous avons choisi de faire plus particulièrement vieillir. La difficulté pour établir le protocole de vieillissement réside dans le fait que la méthode de vieillissement accéléré ne doit pas seulement activer le mode de dégradation du composant sélectionné mais elle doit aussi minimiser les effets de confusion liés aux autres composants. Ainsi, dans notre cas il faut dégrader le support de catalyseur sans affecter significativement le catalyseur même si la dégradation du support n'est bien sûr pas sans conséquence pour les particules de catalyseur déposées.

VI.2.2. Conditions opératoires du protocole de vieillissement

L'objectif des tests de vieillissement accéléré est de simuler de manière accélérée les conditions dans lesquelles un des composants va être amené à se dégrader. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la dégradation du support de catalyseur se traduit par sa

corrosion. Cette corrosion est favorisée lorsqu'il y a un manque de combustible, lors des phases de démarrages/arrêts de la pile ou encore lorsque les gaz contiennent une faible humidité relative (cf. chapitre I, I.5.3.1.2).

Plutôt que de réaliser des démarrages et arrêts fréquents de la pile ou d'alimenter la pile en hydrogène appauvri, nous avons choisi de simuler les conséquences pour la pile de ces situations. On estime qu'une pile à combustible utilisée pour une application automobile sera soumise à 30000 démarrages/arrêts, ce qui peut amener le potentiel cathodique à atteindre des valeurs de 1.2 V à 1.5 V [277] en raison de la création d'un front hydrogène/air à l'anode (cf. chapitre I, Figure 20). Il existe des méthodes permettant d'éviter que le potentiel cathodique ne dépasse la valeur de 1.2 V (par exemple en vidant l'hydrogène contenu dans le compartiment anodique et en le remplaçant par de l'air de manière à avoir de l'air à l'anode et à la cathode), mais la cathode atteint tout de même des potentiels de 1.2 V [278]. En considérant qu'à chaque démarrage/arrêt le potentiel reste à une valeur de 1.2 V pendant 10 secondes (temps nécessaire pour refroidir le stack de manière significative), le support de catalyseur doit pouvoir supporter ce potentiel pendant un temps cumulé de 100 heures avec une perte de tension inférieure à 30 mV à 1.5 A/cm² [278]. A partir de ces considérations, nous avons choisi de maintenir le potentiel de la cellule à 1.2 V pour les tests de vieillissement. La thermodynamique impose de réaliser ces tests en utilisant de l'hydrogène à l'anode et de l'azote à la cathode. Un protocole similaire a été établi par le DOE [279] pour étudier entre autres le vieillissement des supports de catalyseur. Les paramètres de ce protocole sont présentés dans le Tableau 25.

Type de cellule testé	Monocellule de 25 cm ² ou 50 cm ²
Cycle de test	1. Maintien du potentiel à 1.2 V pendant 24 h 2. Mesure de la courbe de polarisation (U=f(j)) et de la surface de platine actif 3. Répétition des étapes 1 et 2 pendant 200 h
Durée des tests	200 h
Température de la cellule	95°C
Gaz anode/cathode	Hydrogène/azote
Humidité relative anode/cathode	80 % / 80 %
Pression	1.5 bar

Tableau 25: Protocole de vieillissement accéléré du support de catalyseur établi par le DOE

Le protocole que nous avons choisi est similaire à celui présenté dans le Tableau 25. Cependant, pour des raisons pratiques il n'est pas possible d'utiliser le banc de test la nuit. Par conséquent, après avoir conditionné l'AME (cf. chapitre II, II.3.2.2.1), nous avons choisi de maintenir le potentiel à 1.2 V pendant 7 heures et d'évaluer les performances complètes (courbe de polarisation, résistance, surface de platine actif et courant de crossover) toutes les 7 heures. Afin d'éviter que les démarrages et arrêts répétés ne viennent perturber la dégradation du support de catalyseur de manière incontrôlée, le banc de test est mis en route en utilisant de l'azote à l'anode et à la cathode pendant 15 minutes avant d'utiliser de l'hydrogène et de l'azote. En phase d'arrêt, de l'azote est utilisé à l'anode et à la cathode jusqu'à ce que la tension de cellule soit inférieure à 0.2 V. Pour pouvoir comparer les performances avant et après vieillissement, nous avons conservé les paramètres habituels de température (70 °C) et de pression (1.3 bar). Puisque la corrosion du carbone est favorisée par les faibles humidités relatives, nous avons diminué l'humidité relative à la cathode à 50 %. Les conditions opératoires de notre protocole de vieillissement sont résumées dans le Tableau 26.

Type de cellule testé	Monocellule de 50 cm ²
Cycle de test	<ol style="list-style-type: none"> 1. Maintien du potentiel à 1.2 V pendant 7 h 2. Mesure de la courbe de polarisation ($U=f(j)$), de la surface de platine actif, de la résistance et du courant de crossover 3. Répétition des étapes 1 et 2 jusqu'à atteinte des critères d'arrêt (cf. VI.2.3)
Durée des tests	Jusqu'à atteinte des critères d'arrêt (cf. VI.2.3)
Température de la cellule	70°C
Gaz anode/cathode pour les tests	hydrogène/azote
Gaz anode/cathode pour les phases de démarrage/arrêt	azote/azote
Humidité relative anode/cathode	100 % / 50 %
Pression	1.3 bar

Tableau 26: Protocole de vieillissement accéléré du support de catalyseur utilisé dans ce chapitre

VI.2.3. Critères d'arrêt des tests de vieillissement

Pour déterminer la durée à partir de laquelle les tests de vieillissement peuvent être arrêtés, nous nous sommes basés sur les objectifs de durabilité de différents paramètres établies par le DOE [279]. Le DOE se base sur quatre critères pour évaluer la corrosion du support de catalyseur : la quantité de CO₂ produit par la réaction de corrosion du carbone, l'activité catalytique évaluée sur l'AME, la courbe de polarisation et la surface de platine actif. Les objectifs de durabilité pour ces différents critères ainsi que les fréquences de mesure sont donnés dans le Tableau 27.

Critère d'évaluation	Fréquence de mesure	Objectif de durabilité
CO ₂ produit	En ligne	Perte massique en carbone correspondante < 10 %
Activité catalytique massique ⁵	Toutes les 24 h	Perte d'activité catalytique massique par rapport à sa valeur initiale ≤ 60 %
Courbe de polarisation	Toutes les 24 h	Perte de tension à 1.5 A/cm ² ≤ 30 mV
Surface de Pt actif	Toutes les 24 h	Perte de surface de Pt actif par rapport à sa valeur initiale ≤ 40 %

Tableau 27: Critères permettant d'évaluer la dégradation du support de catalyseur établis par le DOE [279]

Nous nous sommes basés sur ces paramètres pour définir la durée des tests : à partir du moment où un des objectifs n'était plus atteint, nous avons arrêté les tests de vieillissement même si les 200 heures de test n'étaient pas atteintes puisque cela signifiait que le support de catalyseur testé n'était pas commercialement viable. Nous n'avons pas eu les moyens de mesurer la quantité de CO₂ produit, nous n'avons donc pas utilisé ce paramètre comme critère d'arrêt des tests. En ce qui concerne l'activité catalytique et la courbe de polarisation, nous nous sommes servis de ces critères à titre indicatif. Etant donné que nous n'avons pas, en fonctionnement normal, les performances obtenues par le DOE, il était difficile d'utiliser le critère fixé sur la courbe de polarisation. Finalement, nous avons utilisé le critère sur la surface de platine actif comme critère objectif d'arrêt des tests de vieillissement : à partir du moment où la perte de surface de platine actif par rapport à la valeur mesurée initialement

⁵ Mesurée à 0.9 V (tension corrigée des pertes ohmiques) sous H₂/O₂ avec T = 80 °C, P = 1.5 bar et humidité relative des gaz à 100 %

était supérieure à 40 %, nous avons arrêté les tests. Dans notre cas, ce paramètre était mesuré toutes les 7 heures comme nous l'avons vu dans le Tableau 26. La différence du nombre d'heures de tests effectives permet de comparer la résistance à la corrosion des différents supports de catalyseur évalués.

VI.3. Résultats

Les tests de vieillissement ont été pratiqués sur des AME « optimisés » à partir des études réalisées dans les chapitres précédents : texture du support carboné, composition de la couche catalytique cathodique, méthode de dépôt du platine. Afin d'une part de valider notre protocole de vieillissement et d'autre part d'avoir une référence de vieillissement, dans un premier temps nous avons réalisé ces tests de vieillissement sur un AME contenant l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E avec du PTFE (en utilisant la quantité déterminée au chapitre IV) dans la couche catalytique cathodique.

VI.3.1. Analyse électrochimique du vieillissement d'un électrocatalyseur commercial

VI.3.1.1. Caractéristiques de l'AME

L'AME contenant l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E a été préparé en utilisant le protocole décrit dans les chapitres II et IV. L'encre catalytique cathodique a été préparée en utilisant un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) de 0.5 et un ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C) de 0.35. Ensuite l'AME a été fabriqué en suivant le protocole habituel décrit dans le chapitre II. L'AME ainsi préparé est référencé de la manière suivante : AME-TEC10E40E/(nombre d'heures de vieillissement)_h. La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est donnée dans le Tableau 28.

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en PTFE (mg/cm ²) ± 0.02
AME-TEC10E40E	0.22	0.39	0.19	0.14

Tableau 28: Composition de la couche catalytique cathodique de l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E

VI.3.1.2. Courbes de polarisation

La Figure 105 présente les courbes de polarisation obtenues pour cet AME après chaque journée de test de vieillissement. Pour l'AME réalisé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, les tests de vieillissement ont duré 42 heures au bout desquelles la perte de surface de Pt actif était de 42 %. Ce résultat est cohérent avec ceux de Mathias et al. [278]: ils ont noté une perte de performance importante après 50 heures de tests de vieillissement similaires sur un électrocatalyseur standard à base de carbone et de Pt.

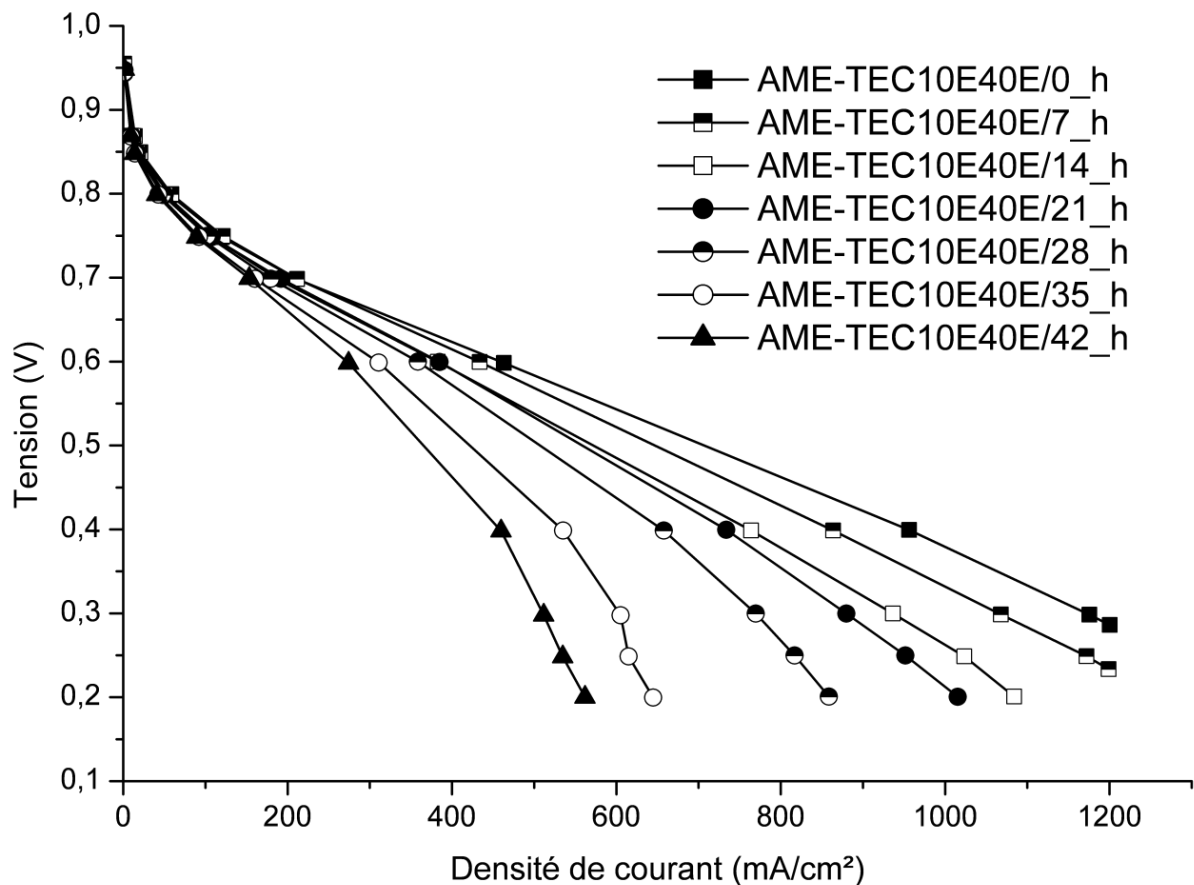


Figure 105: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement. Caractérisations réalisées avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

Sur la Figure 105, nous observons une perte de performance progressive mais importante notamment aux fortes densités de courant (≈ 8 mV/h à 550 mA/cm²). Aux faibles densités de courants, la perte de performance est beaucoup moins importante (≈ 1 mV/h à 200 mA/cm²). Ce résultat laisse supposer que nous avons bien dégradé le support de catalyseur. En se dégradant, la structure de la couche catalytique est modifiée et le carbone

peut perdre son hydrophobicité sous l'effet de la modification de sa chimie de surface [160],[280], ce qui expliquerait les pertes importantes aux fortes densités de courant. Le fait que les pertes de performance soient moins importantes aux faibles densités de courant semble indiquer que notre protocole de vieillissement ne dégrade pas trop les particules de catalyseur en elles-mêmes et que pour les particules de platine restants sur le support, la cinétique de réaction n'est pas significativement modifiée.

VI.3.1.3. Caractérisation de l'AME

L'évolution des caractéristiques dans le temps de l'AME, déterminées sur le banc monocellule grâce aux protocoles décrits au chapitre II, est donnée dans le Tableau 29.

AME	S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	C_{dl} (F/g_c) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega.cm^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ ($\mu A/cm^2_{Pt}$) $\pm 10 \%$
AME-TEC10E40E/0_h	56.9	96	- 87	0.22	0.6	1.7	22	38
AME-TEC10E40E/7_h	50.5	114	- 80	0.24	0.7	1.7	41	81
AME-TEC10E40E/14_h	46.9	123	- 86	0.27	0.9	1.6	34	72
AME-TEC10E40E/21_h	43.8	125	- 88	0.26	0.9	1.6	31	70
AME-TEC10E40E/28_h	41.4	127	- 92	0.31	1.0	1.5	32	76
AME-TEC10E40E/35_h	34.9	131	- 100	0.31	1.2	1.6	27	79
AME-TEC10E40E/42_h	32.9	131	- 93	0.35	1.2	1.5	26	80

Tableau 29: Evolution dans le temps des caractéristiques électrochimiques de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. S_{Pt} : surface de platine actif mesurée à la cathode par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V

La surface de platine actif diminue très progressivement (11 % le premier jour puis 6 % à chaque journée de test de vieillissement, Figure 106), sans doute sous l'effet de la dégradation du carbone.

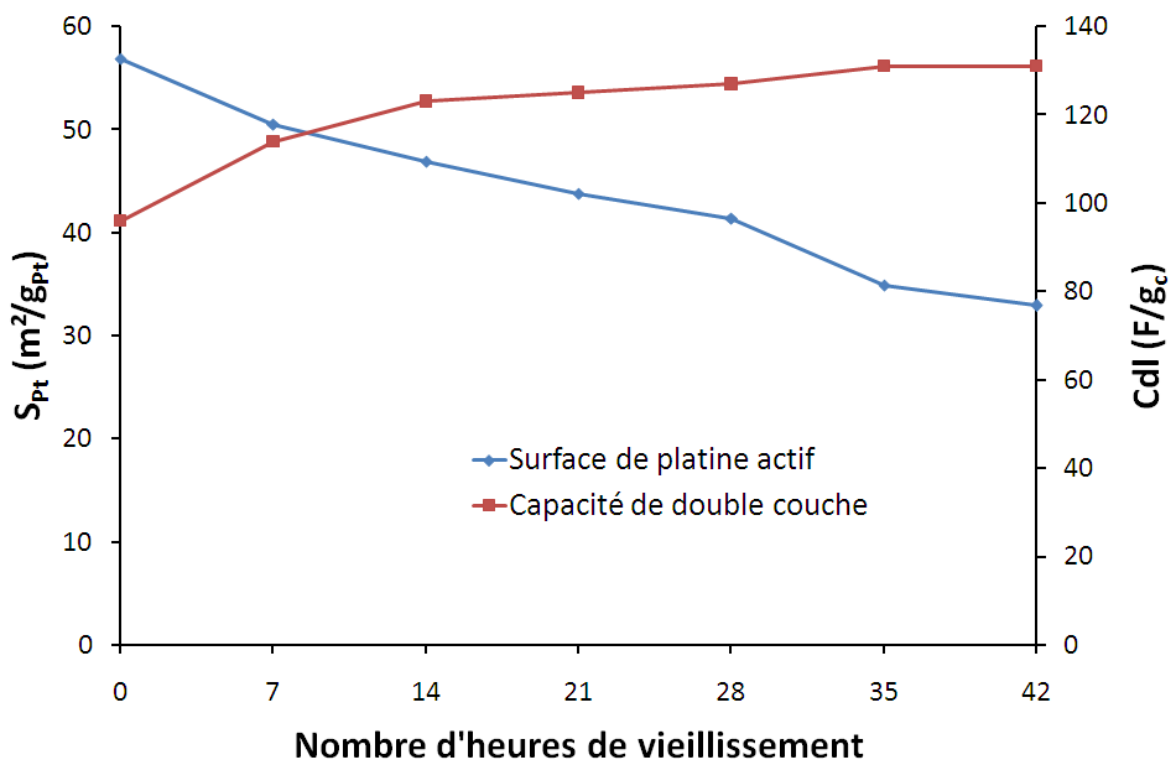


Figure 106: Evolution de la surface de platine actif (bleu) et de la capacité de double couche (rouge) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en fonction du nombre d'heures de vieillissement

Lorsque le carbone se dégrade, plusieurs mécanismes peuvent se produire.

Une perte de matière (carbone, Figure 107) peut résulter de l'oxydation électrochimique du carbone catalysée par le platine [128], conduisant à la production de CO_2 (cf. chapitre I):

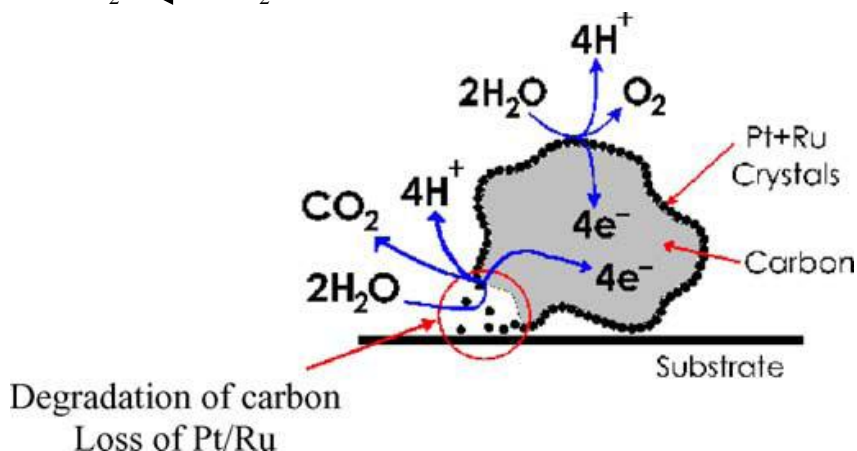


Figure 107 : Représentation schématique de la dégradation du support carboné lors d'un fonctionnement avec de l'hydrogène appauvri [128] (simulé ici par l'utilisation d'un potentiel élevé)

Par conséquent les particules de catalyseur ne sont plus supportées, ce qui entraîne une diminution de la surface de platine actif [160] (Tableau 29) et peut également conduire à une agglomération des particules de platine. La perte de carbone augmente la porosité de la couche catalytique et peut finalement entraîner un effondrement de la structure si cette porosité devient trop importante.

Outre la dégradation du support carboné, la perte de surface de platine peut être due à la dissolution du platine suivant deux processus [163]: (i) les petites particules de platine sont dissoutes dans l'ionomère et se redéposent sur de plus grosses particules de platine situées à quelques nanomètres, (ii) les particules de platine dissoutes diffusent dans l'ionomère et sont réduites dans l'électrode (dans l'ionomère) ou dans la membrane par l'hydrogène qui a traversé la membrane.

Lors des tests de vieillissement, la surface du carbone est également oxydée (développement de groupements oxygénés : carboxyl, carbonyl [280]) sans perte de matière via la formation de radicaux [142], ce qui rend la surface du carbone plus hydrophile et donc augmente sa mouillabilité. Par conséquent, le contact carbone/nafiction[®] s'améliore et la capacité de double couche augmente (Figure 106). L'augmentation de la capacité de double couche peut également être due à une augmentation de la rugosité du support carboné [162].

L'étude des voltamétries cycliques permet non seulement de constater la perte de surface de platine actif mais aussi le développement de groupements oxygénés sur la surface du carbone (Figure 108) via l'augmentation du courant dans l'intervalle de potentiel 0.4 V-0.7 V, signe de la présence de groupements quinone/hydroquinone ou bien d'une activation du carbone [281]. Le développement de groupements oxygénés sur la surface du carbone lors d'études de vieillissement a déjà été observé dans d'autres articles [282-284]. Or la présence de groupements oxygénés affaiblit les interactions entre le support et le catalyseur, ce qui tend à accélérer la perte de surface de platine actif [285]. De plus, la présence de groupements quinone pourrait favoriser la formation de radicaux qui vont accélérer la dégradation du carbone [142].

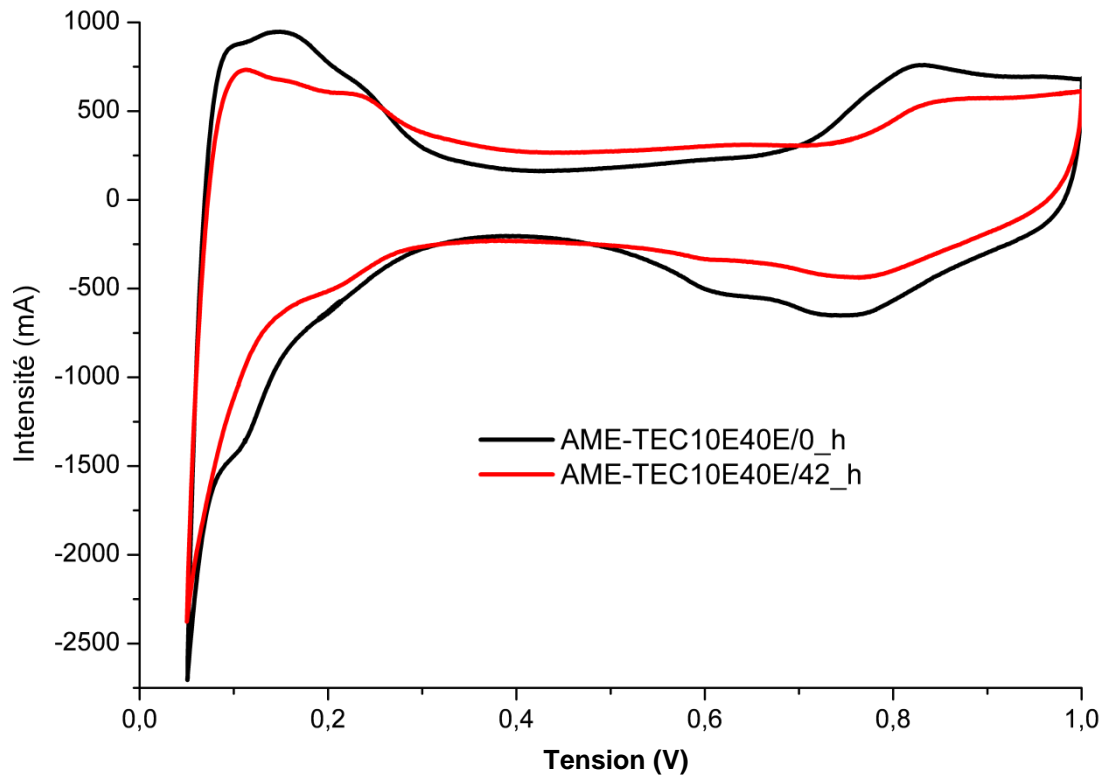


Figure 108: Courbes obtenues par voltamétrie cyclique avant (courbe noire) et après 42 heures de tests de vieillissement (courbe rouge) pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E

Nous constatons que les différentes valeurs de pente de Tafel ne varient pas significativement (les valeurs restent dans la marge d'erreur) donc le mécanisme réactionnel n'est pas modifié. D'après Smirnova et al. [41], cela signifie également que le contact membrane/couche catalytique n'est pas modifié. Cela implique une activité catalytique massique du platine qui varie peu (mis à part le premier jour où il est possible que l'AME n'était pas complètement conditionné ou suffisamment hydraté). Même si la surface de platine actif diminue, l'activité catalytique surfacique n'est pas modifiée de manière significative. Ces résultats signifient que malgré la perte de surface de platine actif, le platine restant sur le carbone conserve son activité.

En ce qui concerne les mesures de résistance (résistance de l'AME et résistance de polarisation), elles augmentent avec la durée de vieillissement (Figure 109).

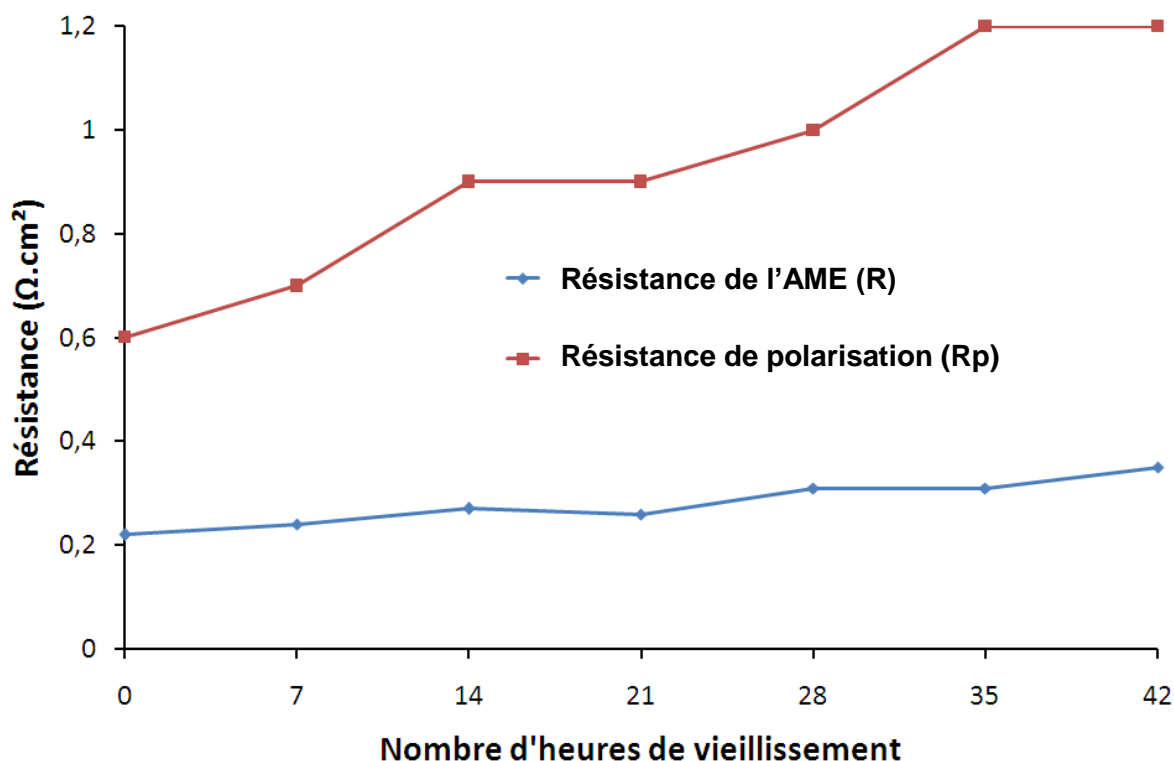


Figure 109: Evolution de la résistance de l'AME (bleu) et de la résistance de polarisation (rouge) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en fonction du nombre d'heures de vieillissement

L'augmentation de la résistance de l'AME est probablement due à la diminution de l'épaisseur de la couche catalytique (due à l'augmentation de la porosité puis à l'effondrement de la structure) qui dégrade les contacts électriques [162] mais aussi à l'augmentation du nombre de groupements oxygénés qui diminue la conductivité du support [284],[285]. La résistance de polarisation augmente quant à elle certainement en raison de la dégradation du support carboné et des polymères contenus dans la couche catalytique [286] (cf. VI.4.1), ce qui a pour conséquence de dégrader l'interface avec le platine. Il ne faut toutefois pas négliger un possible assèchement de la membrane en raison de la relativement faible humidité relative à la cathode. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la valeur du courant de crossover n'est pas significativement modifiée, ce qui indique que notre protocole de vieillissement n'affecte pas la membrane et se focalise, comme recherché, sur le carbone.

VI.3.1.4. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME

Afin d'analyser plus précisément les conséquences de la corrosion du carbone, nous avons identifié les différentes pertes liées au fonctionnement des AME en fonction du nombre d'heures de tests de vieillissement.

VI.3.1.4.1. Pertes d'activation

Comme nous pouvons nous y attendre à partir des données du Tableau 29, la Figure 110 ne permet pas de dire si les pertes d'activation sont significativement modifiées. Il semble toutefois y avoir une tendance à l'augmentation des pertes d'activation avec le nombre d'heures de vieillissement. Il est possible qu'à force de dégrader le support carboné, la cinétique de réaction soit modifiée ou plus simplement que la diminution de la surface active de Pt entraîne une augmentation de la densité de courant locale et par conséquent une augmentation des pertes d'activation.

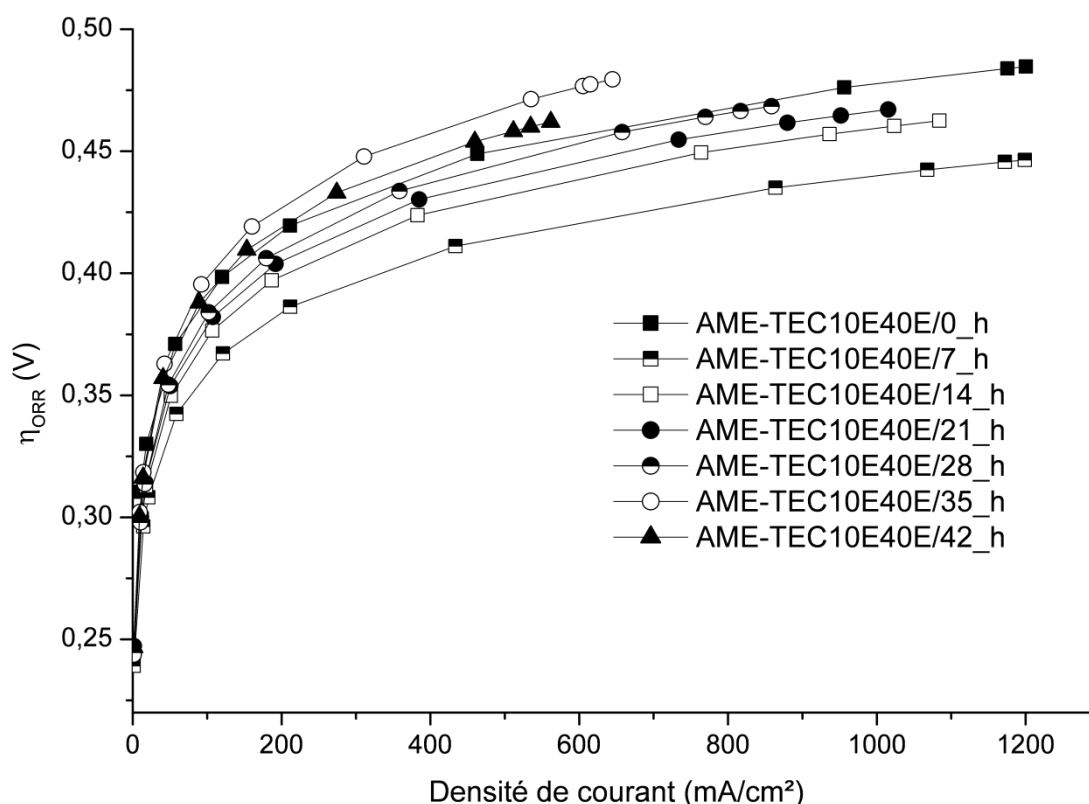


Figure 110: Pertes d'activation de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H2/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

VI.3.1.4.2. Pertes ohmiques

Comme nous l'avons vu dans le Tableau 29, la résistance de l'AME et par conséquent les pertes ohmiques (Figure 111) de l'AME augmentent avec le nombre d'heures de vieillissement.

Quand le carbone se corrode, le pourcentage relatif de matériau conducteur dans la couche catalytique diminue [287], ce qui augmente la résistance de la couche catalytique. Par ailleurs, la perte de carbone peut entraîner une diminution de l'épaisseur de la couche catalytique (due à l'augmentation de la porosité puis à l'effondrement de la structure) [162], ce qui dégrade les contacts électriques et participe également à l'augmentation de la résistance [287]. De plus cette perte de carbone peut dégrader le contact à l'interface membrane/électrode.

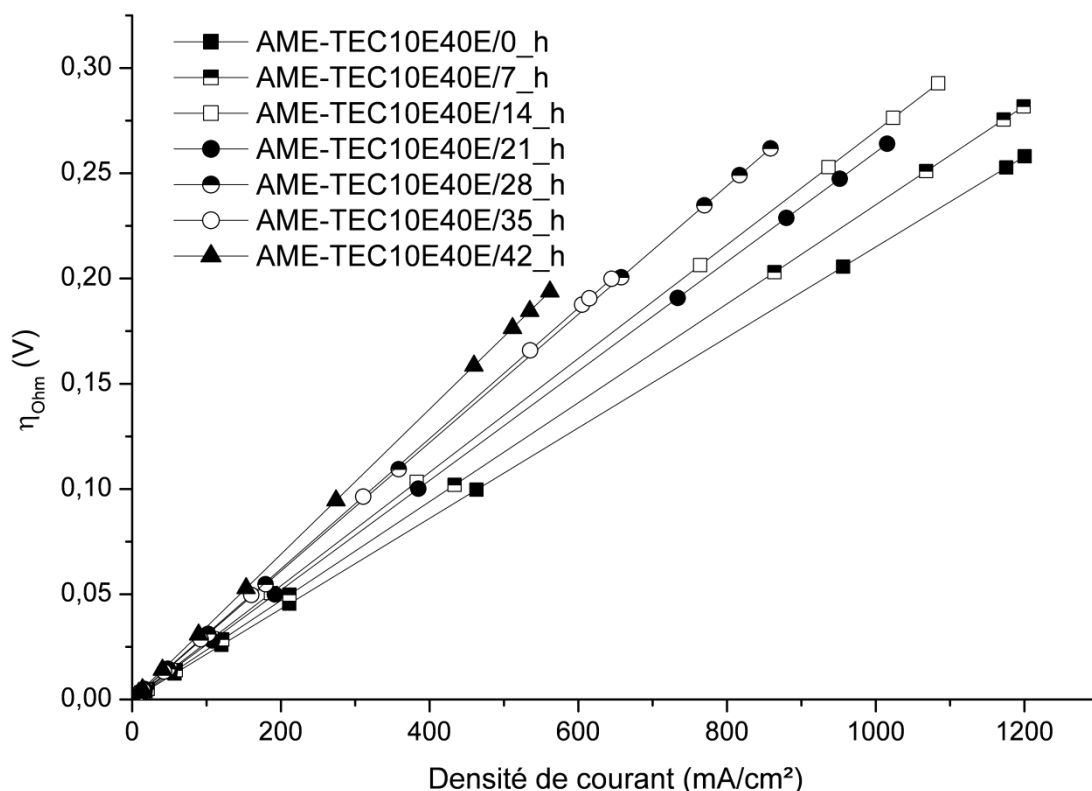


Figure 111: Pertes ohmiques de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H2/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

VI.3.1.4.3. Pertes diffusives

L'analyse des pertes diffusives de l'AME (Figure 112) montre que les pertes de performance sont essentiellement dues à une augmentation des pertes diffusives. Cela peut

être le résultat de plusieurs phénomènes. Avec la dégradation du carbone, il a été montré que la structure de la couche catalytique a tendance à s'effondrer [288], ce qui diminue la porosité entre les grains de carbone et rend la diffusion des gaz plus difficile. Par ailleurs, en se corrodant, le carbone devient plus hydrophile (développement de groupements oxygénés : carboxyl, carbonyl, quinone, hydroquinone) [160],[280], ce qui permet l'accumulation de l'eau produite à la cathode et donc une augmentation des pertes diffusives.

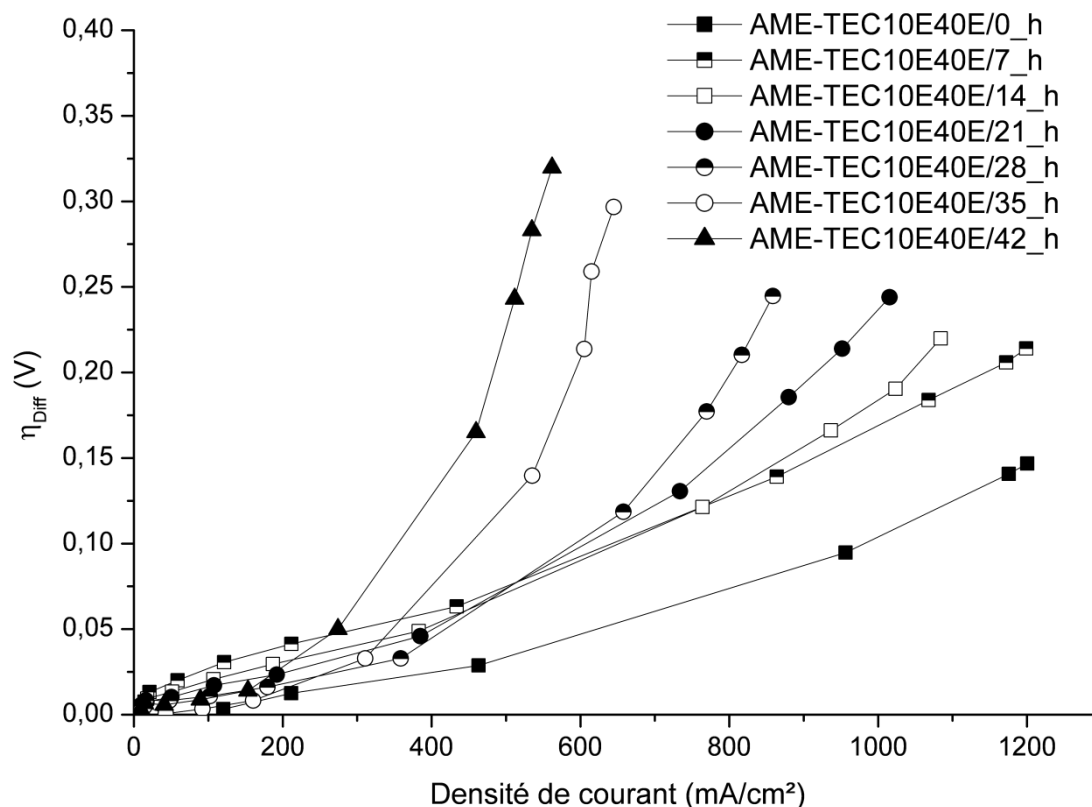


Figure 112: Pertes diffusives de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

VI.3.1.5. Validation du protocole de vieillissement

L'étude du vieillissement du support carboné de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E a permis de valider notre protocole de vieillissement. En effet, ce protocole permet de dégrader l'élément souhaité (le support de catalyseur) sans affecter de manière trop importante les autres éléments. Ainsi les pertes de performances liées à l'augmentation des pertes diffusives indiquent que le carbone est dégradé. Par ailleurs, nous n'avons pas noté de dégradation significative des performances aux faibles densités de courant ou de la pente de Tafel, ce qui indique que la cinétique de réaction n'a pas été modifiée par notre traitement.

Enfin l'intégrité de la membrane semble préservée puisque $i_{\text{crossover}}$ n'évolue pas. Nous avons donc décidé d'employer ce protocole de vieillissement pour les aérogels de carbone.

VI.3.2. Analyse électrochimique du vieillissement des aérogels de carbone

VI.3.2.1. Caractéristiques des AME

Les AME à base d'aérogels de carbone ont été préparés à partir de la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III (%sol=5, R/C=200). Le dépôt de platine a été réalisé à partir des deux meilleures méthodes déterminées au chapitre V à savoir la méthode dite de réduction forcée (méthode de référence) et la méthode dite de réduction contrôlée. Pour ces deux AME l'encre catalytique cathodique a été préparée en utilisant un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) de 0.5 et un ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C) de 0.35. Ensuite les deux AME ont été assemblés en suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Ils sont référencés de la manière suivante : AME-Réf/(nombre d'heures de vieillissement)_h pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur de référence et AME-Ctrl/(nombre d'heures de vieillissement)_h pour l'AME préparé avec le deuxième type d'électrocatalyseur (réduction chimique contrôlée). La composition de la couche catalytique cathodique de ces deux AME est donnée dans le Tableau 30.

AME	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion [®] (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en PTFE (mg/cm ²) ± 0.02
AME-Réf	0.21	0.38	0.19	0.13
AME-Ctrl	0.35	1.58	0.79	0.55

Tableau 30: Composition de la couche catalytique cathodique des AME réalisés avec un aérogel de carbone et deux méthodes de dépôt de Pt (méthode de référence et méthode de réduction contrôlée)

VI.3.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour chaque AME après chaque journée de vieillissement sont regroupées sur la Figure 113. A partir de ces courbes, nous pouvons noter

que la résistance à la corrosion des aérogels de carbone est moins bonne que celle de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. En effet, le critère d'arrêt (perte de surface de Pt actif supérieure à 40 %) est atteint au bout de 14 heures pour les aérogels de carbone contre 42 heures pour l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (cf. VI.3.1.2).

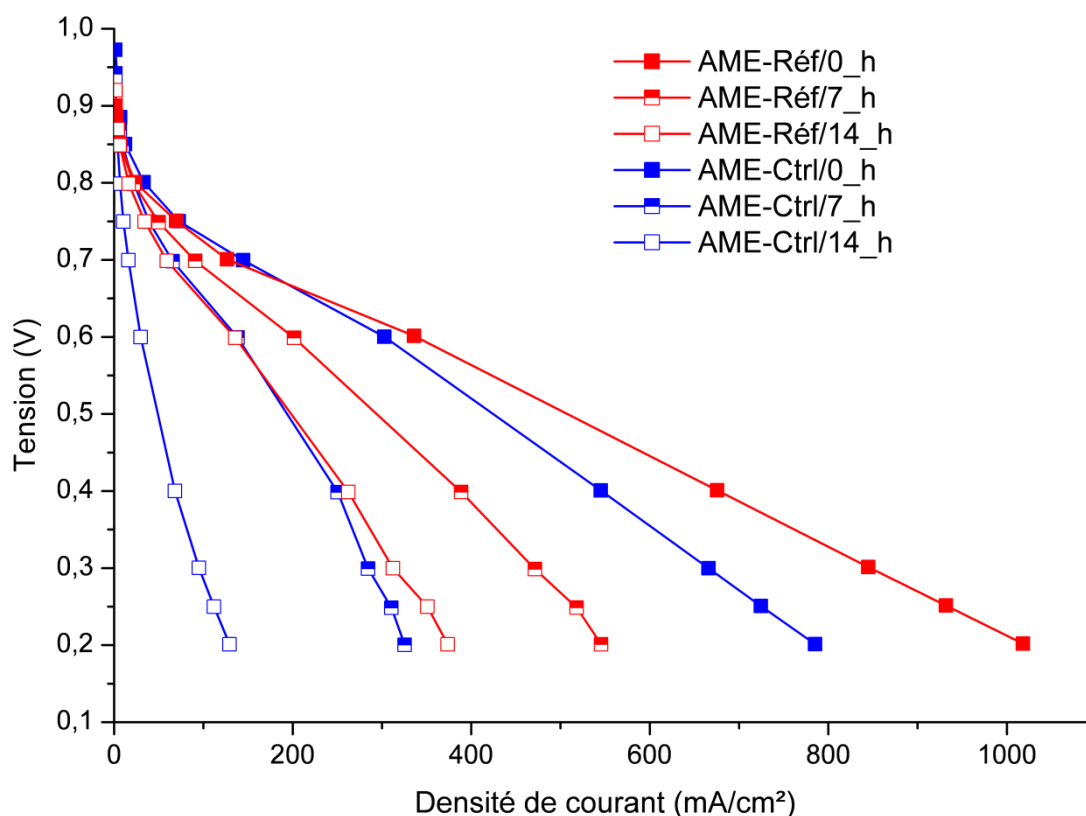


Figure 113: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement. Caractérisations réalisées avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$).

De la même manière que pour l'électrocatalyseur commercial, les pertes de performance les plus importantes ont lieu aux fortes densités de courant, signe que le support carboné s'est dégradé. Contrairement à ce qui a pu être observé avec le matériau commercial, dès la première journée de test les pertes de performance aux faibles densités de courant sont significatives. Nous supposons que cela est dû au fait que la vitesse de dégradation du carbone est plus importante dans le cas des aérogels de carbone que dans le cas de l'électrocatalyseur commercial en raison d'une différence de texture : les particules de noirs de carbone sont concentriques et présentent donc moins de bords de plans réactifs.

VI.3.2.3. Caractérisation des AME

L'évolution des caractéristiques dans le temps des deux AME déterminées sur le banc monocellule, grâce aux protocoles décrits au chapitre II, est donnée dans le Tableau 31.

AME	S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	C_{dl} (F/g_c) $\pm 10 \%$	b (mV/dec) $\pm 10 \%$	R ($\Omega.cm^2$) ± 0.05	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm^2) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g_{Pt}) $\pm 10 \%$	$i_s @ 0.9 V$ ($\mu A/cm^2_{Pt}$) $\pm 10 \%$
AME-Réf/0_h	21.5	81	- 135	0.24	1.7	1.5	17	78
AME-Réf/7_h	13.8	104	- 131	0.30	2.0	1.4	19	136
AME-Réf/14_h	9.4	121	- 139	0.37	3.0	1.3	18	194
AME-Ctrl/0_h	2.5	162	- 135	0.36	2.4	1.4	20	769
AME-Ctrl/7_h	NA	185	- 113	0.60	2.3	1.2	14	NA
AME-Ctrl/14_h	NA	158	- 218	1.75	15.6	1.2	10	NA

Tableau 31: Evolution dans le temps des caractéristiques électrochimiques sur le banc monocellule des AME préparés avec deux électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone. S_{Pt} : surface de platine actif mesurée à la cathode par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V

Pour les deux AME, nous constatons des comportements similaires à ceux déjà observés avec l'électrocatalyseur commercial en ce qui concerne la surface de platine actif et la capacité de double couche (Figure 114, cf. VI.3.1.3). Toutefois, la perte de surface de platine actif est beaucoup plus rapide pour l'AME-Réf que pour l'AME-TEC10E40E sans doute en raison de la moindre résistance à la corrosion des aérogels de carbone. Dans le cas de AME-Ctrl, la surface de Pt actif n'a pas pu être calculée à partir des courbes de voltamétrie cyclique (car aucun pic d'adsorption de l'hydrogène n'a été détecté), ce qui est un signe d'une diminution importante de la surface de platine actif due à l'agglomération des particules de Pt ou à leur dissolution et leur migration en dehors de la couche catalytique (dans la membrane par exemple [162]).

De la même manière que précédemment, la capacité de double couche tend à augmenter progressivement pour AME-Réf (Figure 114). Ce résultat pourrait être dû au développement de groupements oxygénés à la surface du carbone et donc à l'augmentation de son caractère hydrophile et de sa mouillabilité. Ou bien nous assistons à une « activation » du carbone qui peut être en partie liée à un décollement des particules de Pt. Dans le cas de

AME-Ctrl, étant donnée la difficulté à mesurer la surface de platine actif, les valeurs de capacité de double couche données ne sont pas nécessairement représentatives.

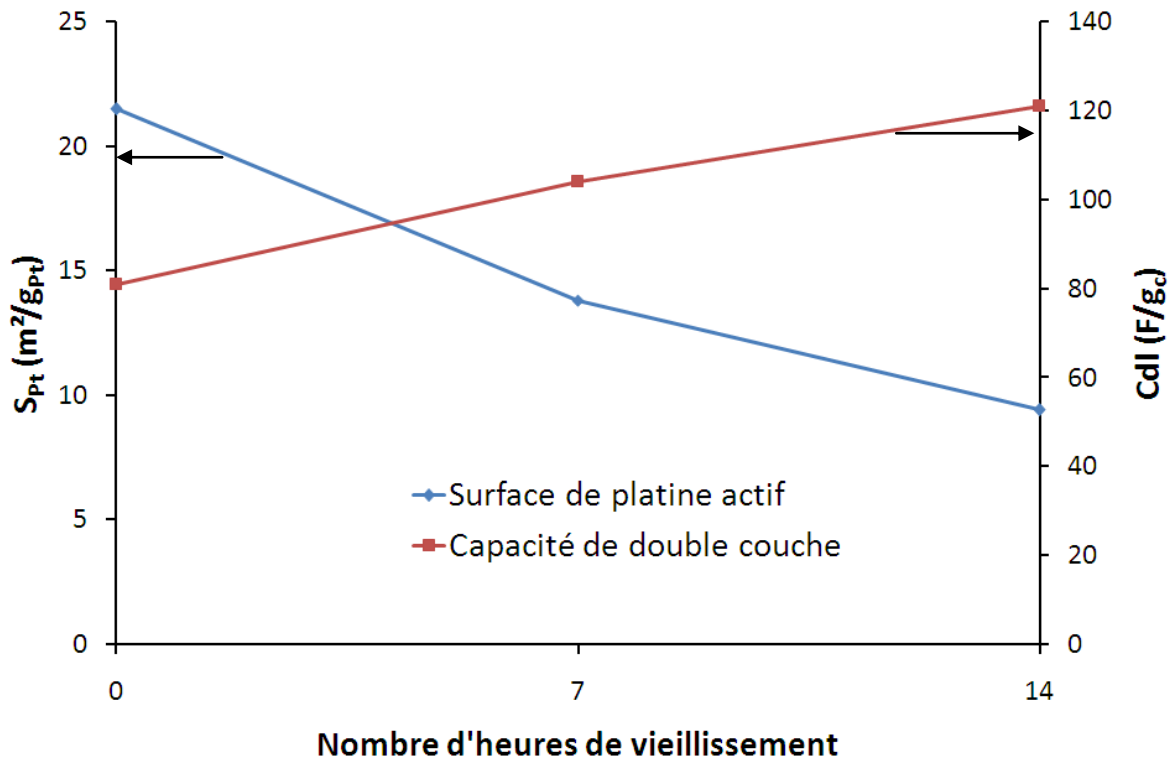


Figure 114: Evolution de la surface de platine actif (bleu) et de la capacité de double couche (rouge) de l'AME préparé avec un aérogel de carbone et la méthode de dépôt de platine de référence en fonction du nombre d'heures de vieillissement

En ce qui concerne les pentes de Tafel, les valeurs sont relativement élevées par rapport à la littérature [27] et aux chapitres précédents, et ce même avant les tests de vieillissement. Elles ne sont donc pas nécessairement représentatives. Toutefois, il est possible comme l'a suggéré Smirnova [41], que cela soit dû à un problème de contact entre la membrane et la couche catalytique qui crée des surtensions importantes. Afin de voir qualitativement si les pentes de Tafel ont évolué, nous avons tracé le graphique représentant la tension corrigée des pertes ohmiques en fonction du logarithme du courant effectif i_{eff} ($i_{\text{eff}} = i_{\text{mesuré}} + i_{\text{crossover}}$) soit $E + R \cdot i = f(\log(i_{\text{eff}}))$. Cette représentation de Tafel permet de comparer les pentes des courbes aux faibles densités de courant (Figure 115 et Figure 116).

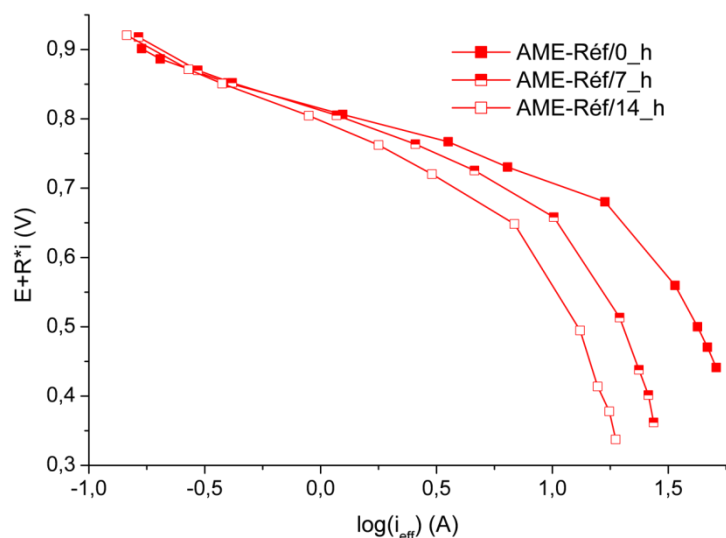


Figure 115: Représentation de Tafel des courbes de polarisation obtenues dans le temps pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur de référence

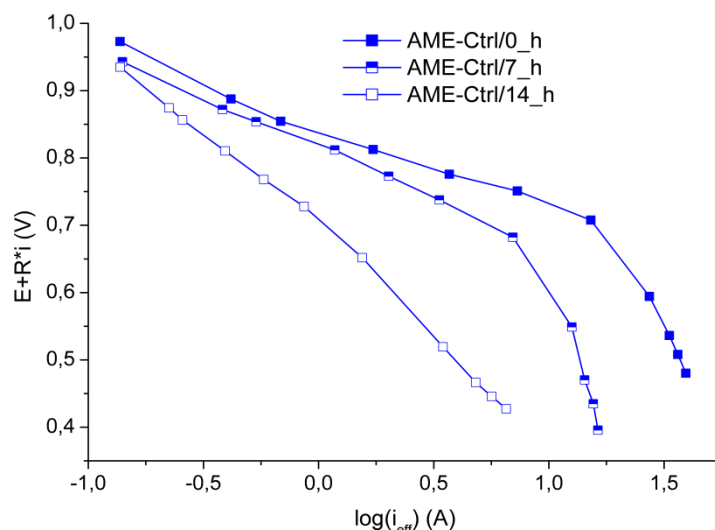


Figure 116: Représentation de Tafel des courbes de polarisation obtenues dans le temps pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur réalisé avec la méthode de réduction contrôlée

La représentation de Tafel des courbes de polarisation de AME-Réf sur la Figure 115 montre que la pente de Tafel n'évolue pas significativement dans le temps, ce qui est en accord avec les valeurs données dans le Tableau 31. Pour AME-Ctrl (Figure 116), il n'y a pas de modification notable de la pente de Tafel lors de la première journée de test de vieillissement. Par contre, la pente augmente significativement lors de la 2^e journée de test (AME-Ctrl/14_h). Ces tendances sont en accord avec les valeurs du Tableau 31. Ce résultat n'a pas été reproduit mais il est à supposer que l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée est moins résistant à la corrosion que celui préparé avec la méthode de référence. Dans la méthode de dépôt de platine de référence, l'électrocatalyseur est réduit thermiquement (350 °C), ce qui n'est pas le cas avec la méthode de réduction contrôlée (T_{\max} atteinte = 100 °C). Cette réduction thermique a modifié la chimie de surface de l'aérogel de carbone le rendant plus résistant à la corrosion [95]. Ce traitement a également permis de nettoyer la surface des pollutions organiques (cf. chapitre V) et a rendu cette surface plus hydrophobe. Par ailleurs, l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée contient probablement plus de chlore (cf. chapitre V) qui favorise la réduction de l'oxygène via la formation de H_2O_2 , ce qui favorise la dégradation des AME en initiant la formation de radicaux (cf. chapitre I). Cette dégradation plus importante peut être également due à la charge en platine plus élevée dans AME-Ctrl car il a été montré que le platine peut participer à la formation de radicaux [142].

Pour les deux AME, la résistance de l'AME R augmente avec la durée des tests de vieillissement (Figure 117, Figure 118). Ce phénomène est certainement dû à l'amincissement de la couche catalytique sous l'effet de la corrosion du carbone (augmentation de la porosité et augmentation du nombre d'interfaces) et à l'oxydation du carbone. L'augmentation de la résistance de l'AME est plus importante pour AME-Ctrl que pour AME-Réf, ce qui laisse supposer que la corrosion du carbone est plus importante pour AME-Ctrl que pour AME-Réf. Etant donné que les deux électrocatalyseurs ont été préparés à partir de la même texture d'aérogel de carbone, ce résultat renforce l'hypothèse que le taux de corrosion dépend non seulement de la nature du carbone mais aussi du traitement appliqué lors du dépôt de platine. De plus, l'augmentation de la charge en platine augmente la vitesse de corrosion par catalyse de la réaction par le platine lui-même.

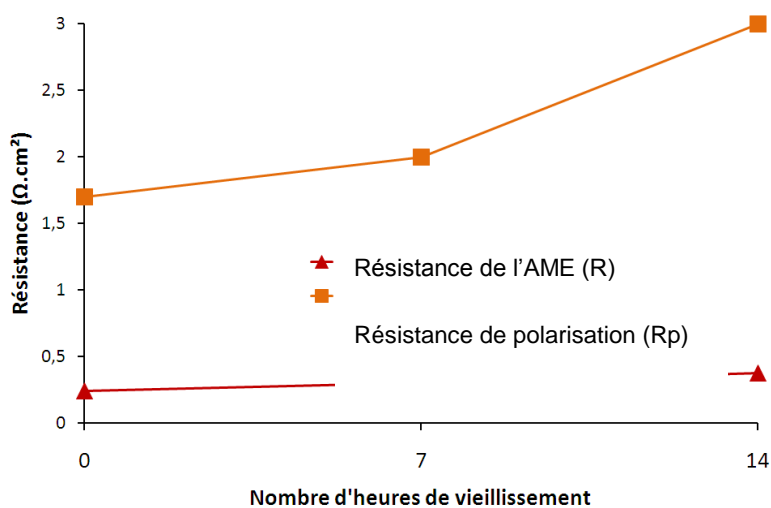


Figure 117: Evolution de la résistance de l'AME (rouge) et de la résistance de polarisation (orange) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur de référence en fonction du nombre d'heures de vieillissement

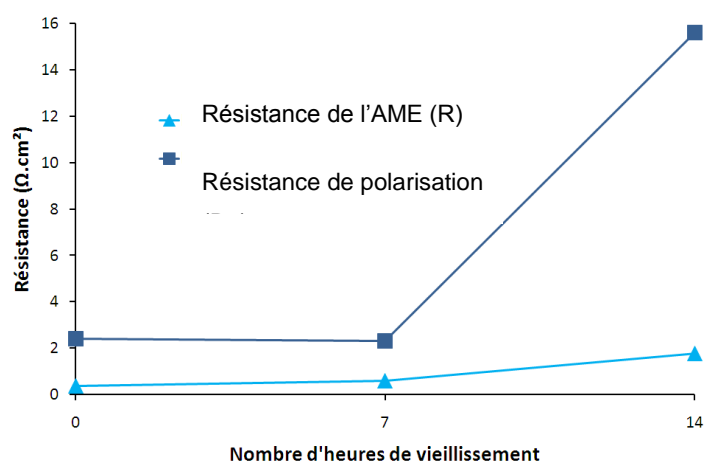


Figure 118: Evolution de la résistance de l'AME (bleu clair) et de la résistance de polarisation (bleu foncé) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur réalisé avec la méthode de réduction contrôlée en fonction du nombre d'heures de vieillissement

La résistance de polarisation R_p augmente également pour les deux AME et de manière vraiment significative lors de la deuxième journée de test de vieillissement (Figure 117, Figure 118). Ce résultat est probablement dû à la corrosion du carbone mais peut-être aussi à la dégradation du nafion[®] [289] (cf. VI.4, analyse des eaux de pile et clichés pris au MEB). En effet, le nafion[®] semble se dégrader également sous l'action du protocole de vieillissement et plus particulièrement au niveau des sites catalytiques, ce qui diminue la

conduction protonique dans la couche catalytique. La membrane nafion[®] ne semble pas dégradée car la valeur du courant de crossover reste stable (Tableau 31).

Les valeurs d'activité catalytique massique et surfacique sont données à titre indicatif puisqu'il est difficile d'obtenir une valeur fiable pour les pentes de Tafel. L'augmentation de l'activité catalytique surfacique pour AME-Réf n'est sûrement due qu'à la diminution de la surface de platine actif.

VI.3.2.4. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME

VI.3.2.4.1. Pertes d'activation et pertes ohmiques

Les pertes d'activation (Figure 119) calculées pour les deux AME résultent directement des pentes de Tafel données dans le Tableau 31. C'est à dire que les pertes d'activation n'augmentent pas significativement avec la durée des tests pour AME-Réf. Pour AME-Ctrl, les pertes d'activation augmentent significativement lors de la deuxième journée de test de vieillissement.

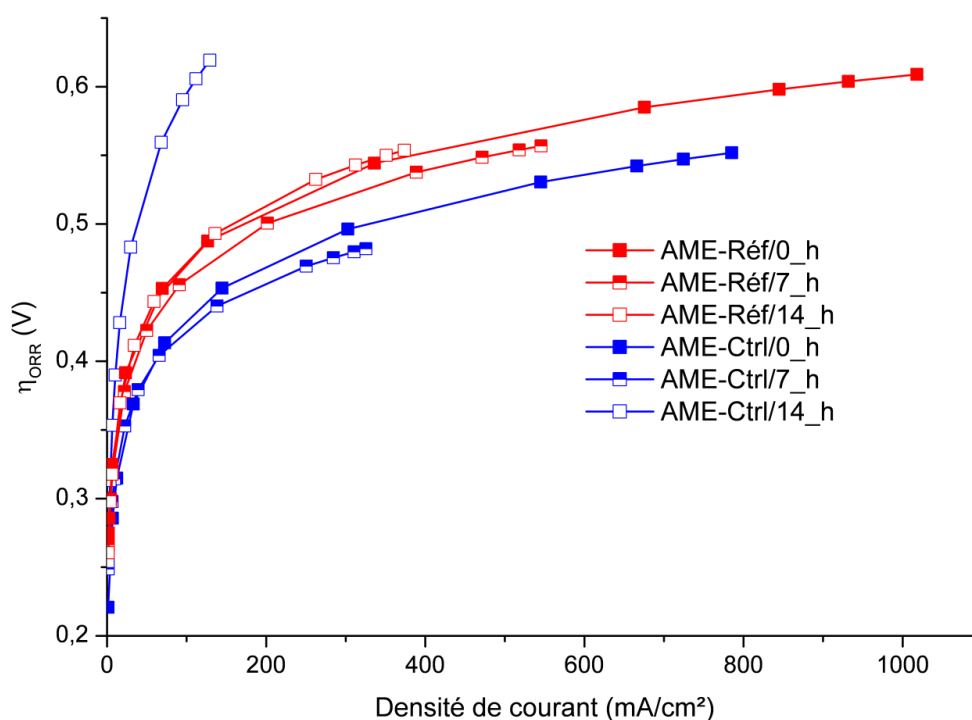


Figure 119: Pertes d'activation des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=100$ %, $HR_{cathode}=50$ %).

En ce qui concerne les pertes ohmiques (Figure 120), les mêmes conclusions que pour les valeurs de résistance de l'AME peuvent être établies: les pertes ohmiques augmentent sous l'effet de la corrosion du carbone car la structure du carbone (porosité et nombre d'interfaces) est modifiée et la surface du carbone est oxydée. Par ailleurs, l'élévation des pertes ohmiques est plus importante pour AME-Ctrl que pour AME-Réf, ce qui laisse supposer que la corrosion du carbone est plus sévère pour AME-Ctrl que pour AME-Réf.

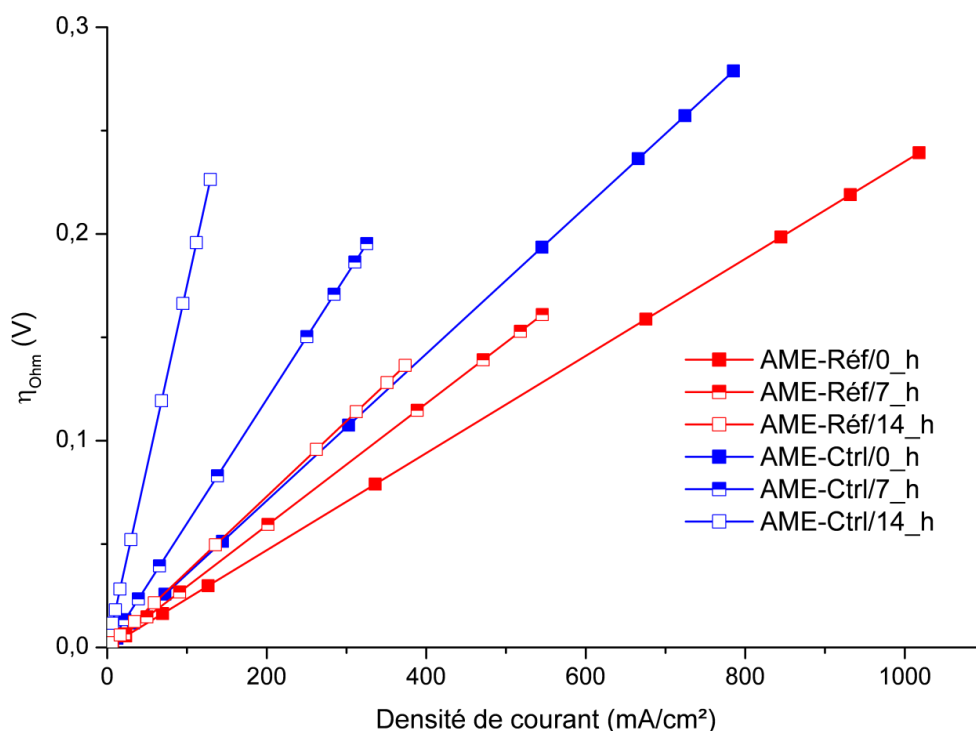


Figure 120: Pertes ohmiques des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=100$ %, $HR_{cathode}=50$ %).

VI.3.2.4.2. Pertes diffusives

Malgré l'incertitude sur la valeur réelle des pentes de Tafel, nous avons calculé les pertes diffusives pour les deux AME (Figure 121). L'erreur sur la pente de Tafel consisterait à surévaluer sa valeur et donc à minimiser les pertes diffusives qui sont déjà relativement élevées. Toutefois, le fait que les pertes diffusives sont déterminées à partir de valeurs de densités de courant importantes semble indiquer (dans certains cas) une mauvaise estimation de la pente de Tafel et donc des pertes d'activation.

Comme les courbes de polarisation semblaient l'indiquer (Figure 113), les pertes de performances sont majoritairement dues à l'augmentation importante des pertes diffusives. En se corrodant, les aérogels de carbone perdent probablement l'avantage de leur architecture contrôlée et optimisée. Sous l'effet de la corrosion, la distribution de taille de pores est très certainement modifiée. Or, dans le chapitre III nous avons montré que la modification de l'architecture du support influençait fortement les pertes diffusives en jouant sur la diffusion des gaz et sur l'engorgement des pores par l'eau. Le carbone se dégradant, la porosité de la structure augmente et peut conduire à un effondrement général conduisant à une diminution de l'épaisseur de la couche et de la taille globale des pores.

Par ailleurs, nous assistons à une perte de l'hydrophobicité de la couche catalytique cathodique du fait de l'oxydation du carbone mais peut-être également du fait de la dégradation du PTFE. Par conséquent, l'engorgement des pores par l'eau produite est favorisé, ce qui participe à l'augmentation des pertes diffusives.

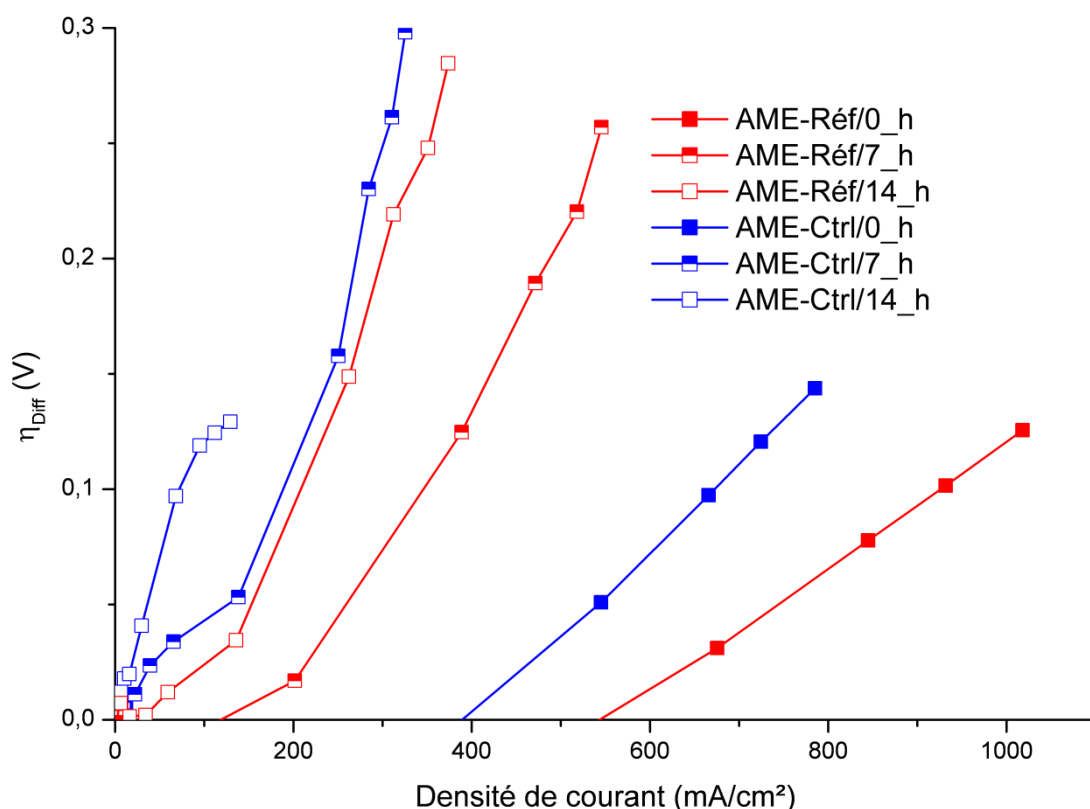


Figure 121: Pertes diffusives des AME préparés à partir de deux électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=100$ %, $HR_{cathode}=50$ %).

VI.4. Analyses post-mortem

Afin d'avoir une meilleure compréhension des différents phénomènes de dégradation se déroulant dans la couche catalytique cathodique, nous avons réalisé plusieurs analyses sur les AME ayant subi les tests de vieillissement. Tout d'abord, nous avons analysé les eaux de pile produites à la cathode pour mesurer leur teneur en fluor. L'observation au microscope électronique en transmission de la couche catalytique cathodique a permis d'observer les modifications ayant eu lieu au niveau des particules de platine. Le microscope électronique à balayage nous a permis d'observer la tranche de l'AME et de constater la dégradation du carbone et des polymères présents dans la couche catalytique cathodique. Malheureusement, nous n'avons pas pu analyser les gaz en sortie de pile afin de quantifier la quantité de carbone dégagé via la formation de CO/CO₂ mais d'après More et al. [290], cette quantité n'est pas strictement représentative des pertes en pile.

VI.4.1. Analyse des eaux de pile

Après chaque journée de test de vieillissement et pour chaque AME, toute l'eau produite à la cathode a été recueillie et analysée par ionométrie à l'aide d'une électrode spécifique au fluor pour déterminer sa teneur en ion fluor (cf. chapitre II). La limite de détection est de 1.10^{-6} mol_{F⁻}/L.

Les valeurs de concentration en ion fluor données dans le Tableau 32 et le Tableau 33 correspondent aux concentrations obtenues après chaque journée de vieillissement. La mesure de ces valeurs a été reproduite plusieurs fois. A titre de comparaison, la teneur en ion fluor de l'eau déionisée utilisée pour l'humidification des gaz est donnée.

Pour les trois AME, la concentration en ion fluor dans l'eau produite est supérieure à celle de l'eau déionisée, ce qui signifie qu'il y a une dégradation des polymères utilisés dans l'AME. Etant donné qu'a priori il n'y a pas de perforation de la membrane (valeur du courant de crossover stable, cf. Tableau 29 et Tableau 31), il est très probable que ces valeurs de concentration en ion fluor soient dues à la dégradation du nafion[®] et/ou du PTFE contenus dans la couche catalytique cathodique. Les concentrations mesurées sont équivalentes pour tous les AME et tous les jours de test, ce qui indique que la dégradation des polymères est régulière.

AME	Concentration en ion F ⁻ (mol/L) ± 2.10 ⁻⁶
Eau déionisée	0,8.10 ⁻⁵
AME-TEC10E40E/7_h	1,8.10 ⁻⁵
AME-TEC10E40E/14_h	1,8.10 ⁻⁵
AME-TEC10E40E/21_h	2,5.10 ⁻⁵
AME-TEC10E40E/28_h	1,7.10 ⁻⁵
AME-TEC10E40E/35_h	1,8.10 ⁻⁵
AME-TEC10E40E/42_h	2,2.10 ⁻⁵

Tableau 32: Concentration en ion fluor dans l'eau produite par l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, après chaque journée de test de vieillissement

AME	Concentration en ion F ⁻ (mol/L)
Eau déionisée	0,8.10 ⁻⁵
AME-Réf/7_h	1,4.10 ⁻⁵
AME-Réf/14_h	1,3.10 ⁻⁵
AME-Ctrl/7_h	2,0.10 ⁻⁵
AME-Ctrl/14_h	1,8.10 ⁻⁵

Tableau 33: Concentration en ion fluor dans l'eau produite par les AME préparés avec les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, après chaque journée de test de vieillissement

VI.4.2. Observations au Microscope Electronique en Transmission (MET)

Pour observer la couche catalytique cathodique des AME, nous avons décollé la couche de diffusion cathodique puis gratté la couche catalytique cathodique qui est constituée de carbone, de platine, de nafion[®] et de PTFE. La poudre ainsi obtenue a été dispersée dans de

l'eau ultrapure par un bain d'ultrasons. L'encre ainsi obtenue a finalement été déposée sur une grille MET.

La Figure 122 montre l'impact des tests de vieillissement sur l'électrocatalyseur commercial puisqu'elle compare l'électrocatalyseur avant (cliché A à gauche) et après vieillissement (cliché B à droite) grâce à des clichés représentatifs. Dans un premier temps, nous pouvons noter une augmentation de la taille des particules de platine (2-3 nm avant vieillissement contre 4-5 nm après vieillissement). En second lieu, la diminution de la densité de population des particules de platine sous l'effet de la dégradation du carbone est visible sur ces clichés. Ces résultats expliquent la diminution de surface de platine actif.

Par ailleurs, il semble y avoir une dissolution du platine sous la forme d'ions Pt^{Z+} qui se déplacent dans le nafion[®] (flèches sur la Figure 123) même si le détachement d'un morceau de carbone platiné n'est pas exclu.

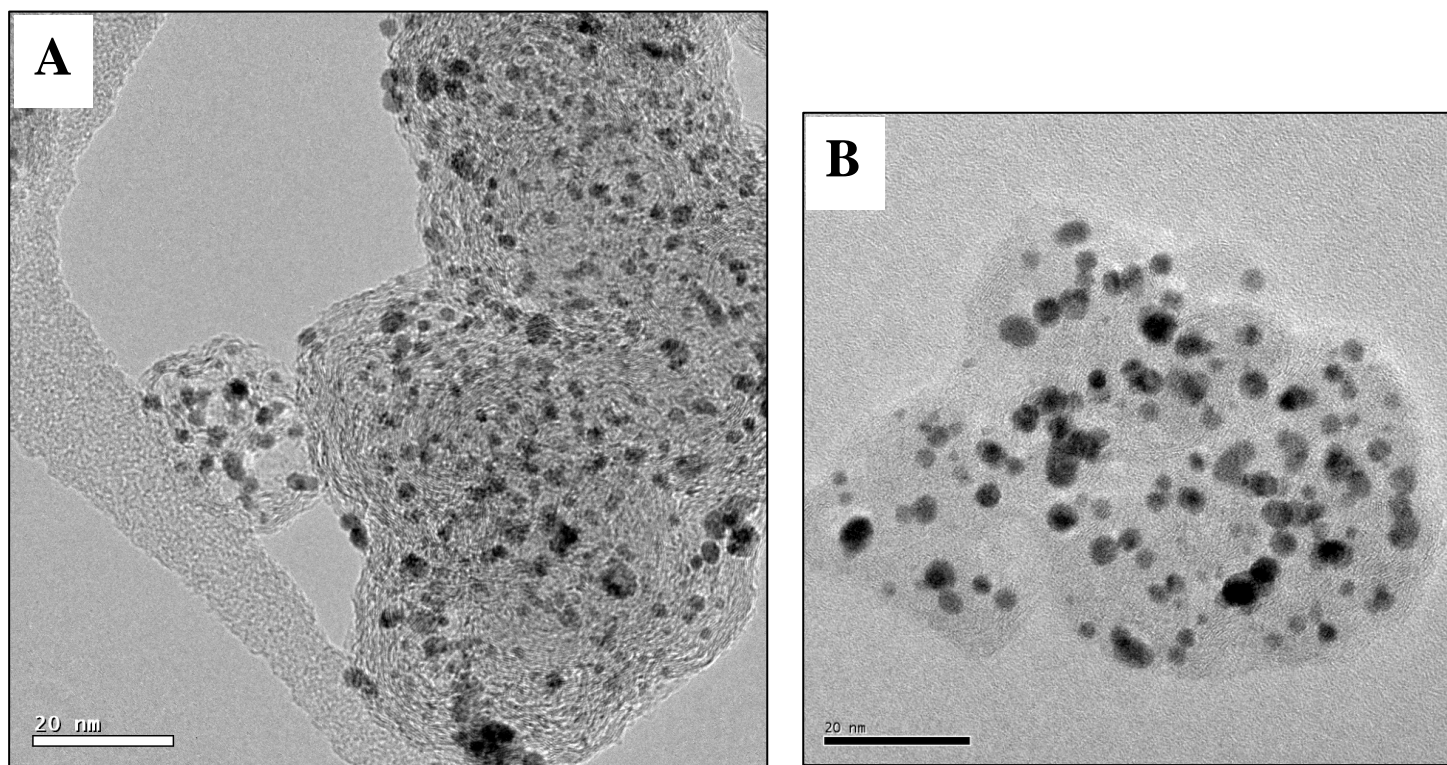


Figure 122: Clichés MET de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E avant (cliché A) et après vieillissement (cliché B)

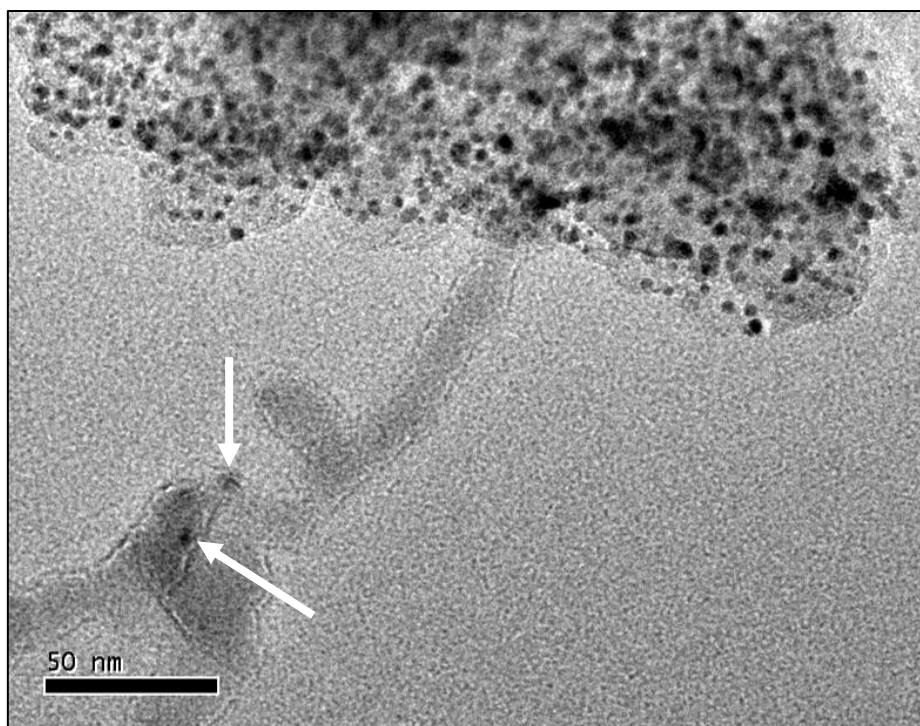


Figure 123: Clichés MET de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E mettant en évidence une possible dissolution du platine

Nous avons également observé la dégradation des électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone. La Figure 124 permet de comparer l'électrocatalyseur préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence avant (Figure 124A) et après vieillissement (Figure 124B et Figure 124C). Pour cet électrocatalyseur, il est intéressant de noter que dans l'échantillon qui a subi les tests de vieillissement, nous retrouvons des zones non dégradées (Figure 124B comparable à la Figure 124A) et des zones dégradées (Figure 124C). Cette observation, que nous avons également pu faire avec le microscope électronique à balayage (VI.4.3), est sans doute due au fait que certaines zones se sont décollées de la membrane ou n'étaient pas en contact avec l'ionomère initialement. Elles n'ont donc pas travaillé.

La comparaison de la Figure 124A et de la Figure 124C permet d'observer une diminution de la densité de population des particules de platine. Sous l'effet de la corrosion du carbone, les particules de platine se sont probablement dispersées et/ou agglomérées. Nous notons en effet la présence d'amas de platine. L'observation de l'image diffractée de ces amas de platine (Figure 125) montre la présence de platine polycristallin, ce qui est le signe de l'agglomération du platine sous l'effet de l'effondrement de la structure carbonée et/ou de sa dissolution/redéposition.

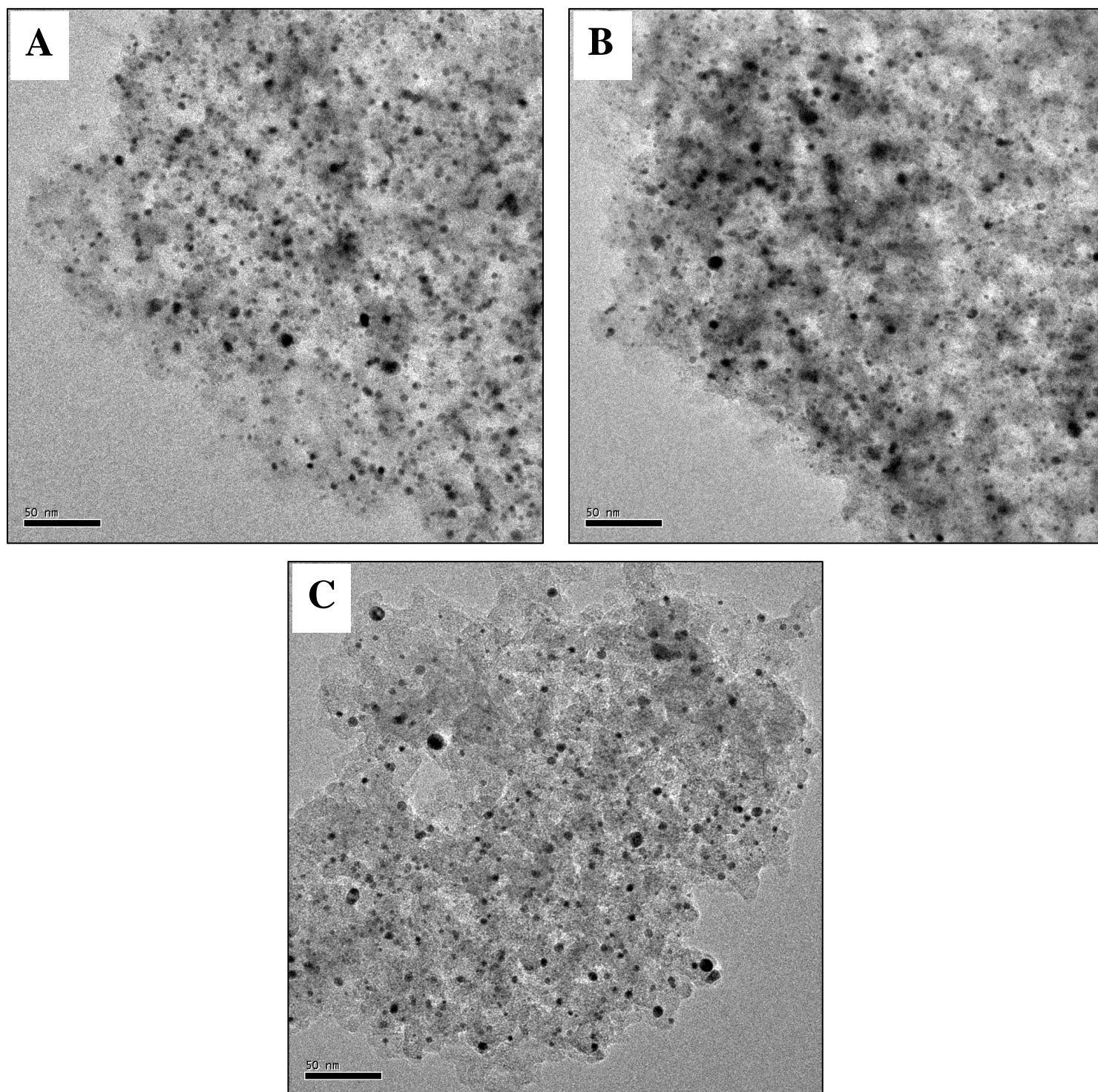


Figure 124: Clichés MET de l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence. A : avant vieillissement, B et C : après les tests de vieillissement

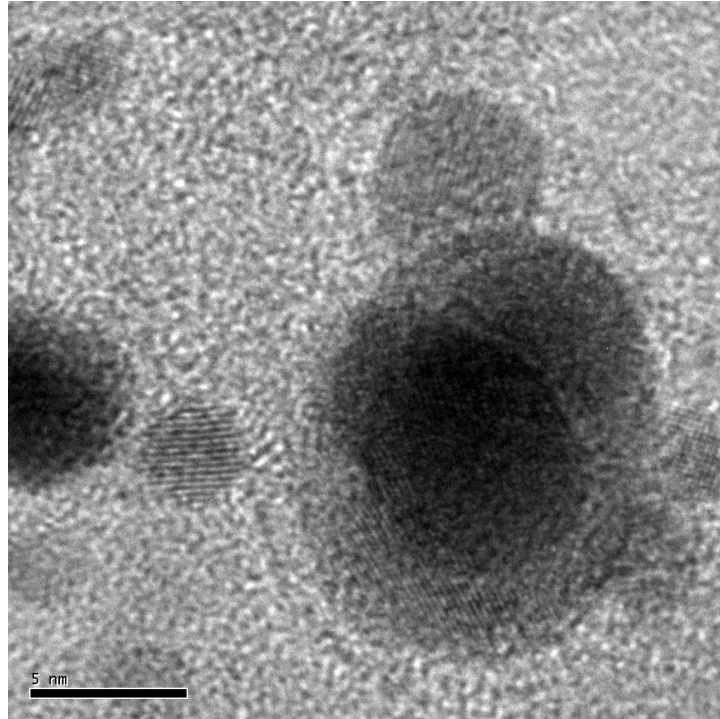


Figure 125: Cliché MET montrant l'image diffractée d'un amas de Pt sur l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence et ayant subi les tests de vieillissement

La Figure 126 est un cliché représentatif de l'électrocatalyseur préparé en utilisant la méthode de réduction contrôlée. Cet échantillon s'est avéré relativement difficile à observer car le carbone y était très dégradé. Après les tests de vieillissement, il est constitué de nombreux amas de platine de taille importante qui n'étaient pas aussi nombreux avant vieillissement. Il est probable que pour cet échantillon également, le platine ait été dissous suite à la corrosion du carbone. Il a pu se redéposer et s'agglomérer lors des caractérisations en fin de journée (lorsque le potentiel de la cellule est inférieur à 0.6 V). La taille de ces amas est beaucoup plus importante pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée (environ 30 nm) que pour l'électrocatalyseur préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence (environ 10 nm, Figure 124C).

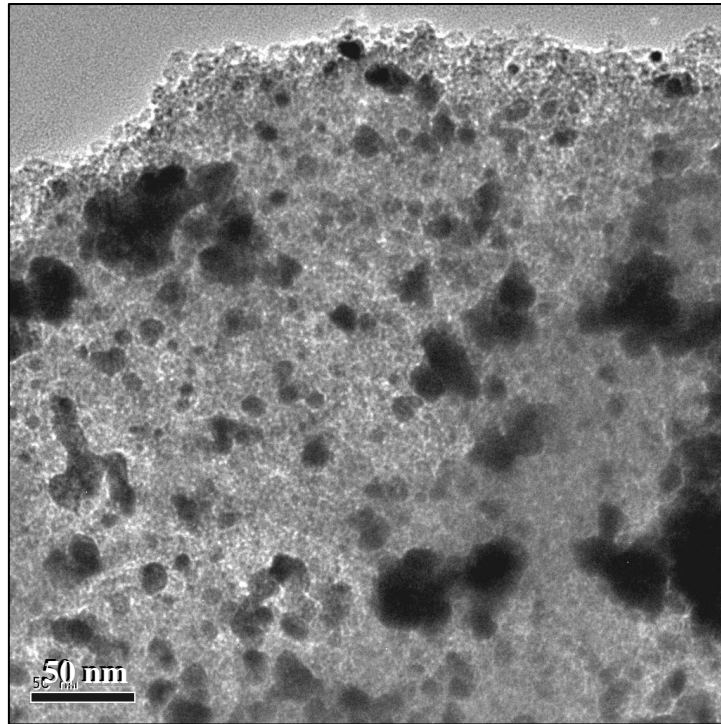


Figure 126: Cliché MET de l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé en utilisant la méthode de réduction contrôlée et ayant subi les tests de vieillissement

VI.4.3. Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons observé la tranche d'AME au microscope électronique à balayage. Pour ce faire, les couches de diffusion ont été décollées. Les éléments restant de l'AME ont ensuite été plongés dans de l'azote liquide afin de réaliser une cryofracture perpendiculaire aux canaux des plaques d'acheminement des gaz.

La Figure 127 montre le vieillissement de la couche catalytique cathodique préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. La corrosion du carbone n'est pas facilement visible même s'il existe des fissures dans la couche catalytique qui pourraient également provenir de la cryofracture ou être déjà présentes dans des couches non vieilles.

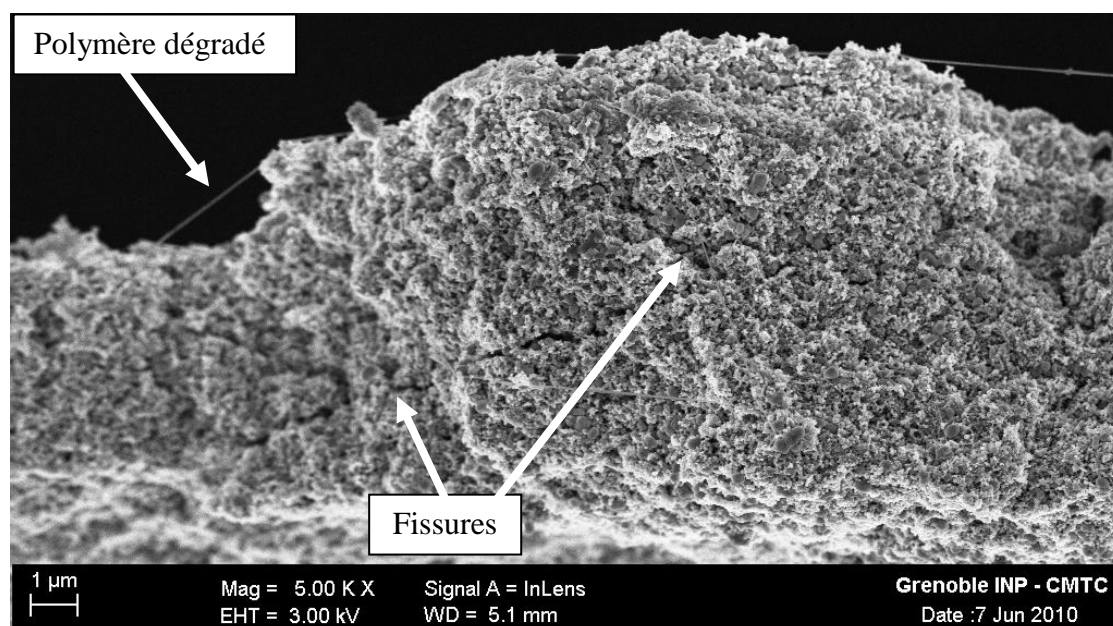


Figure 127: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillie préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, montrant la présence de fissures et de polymère dégradé

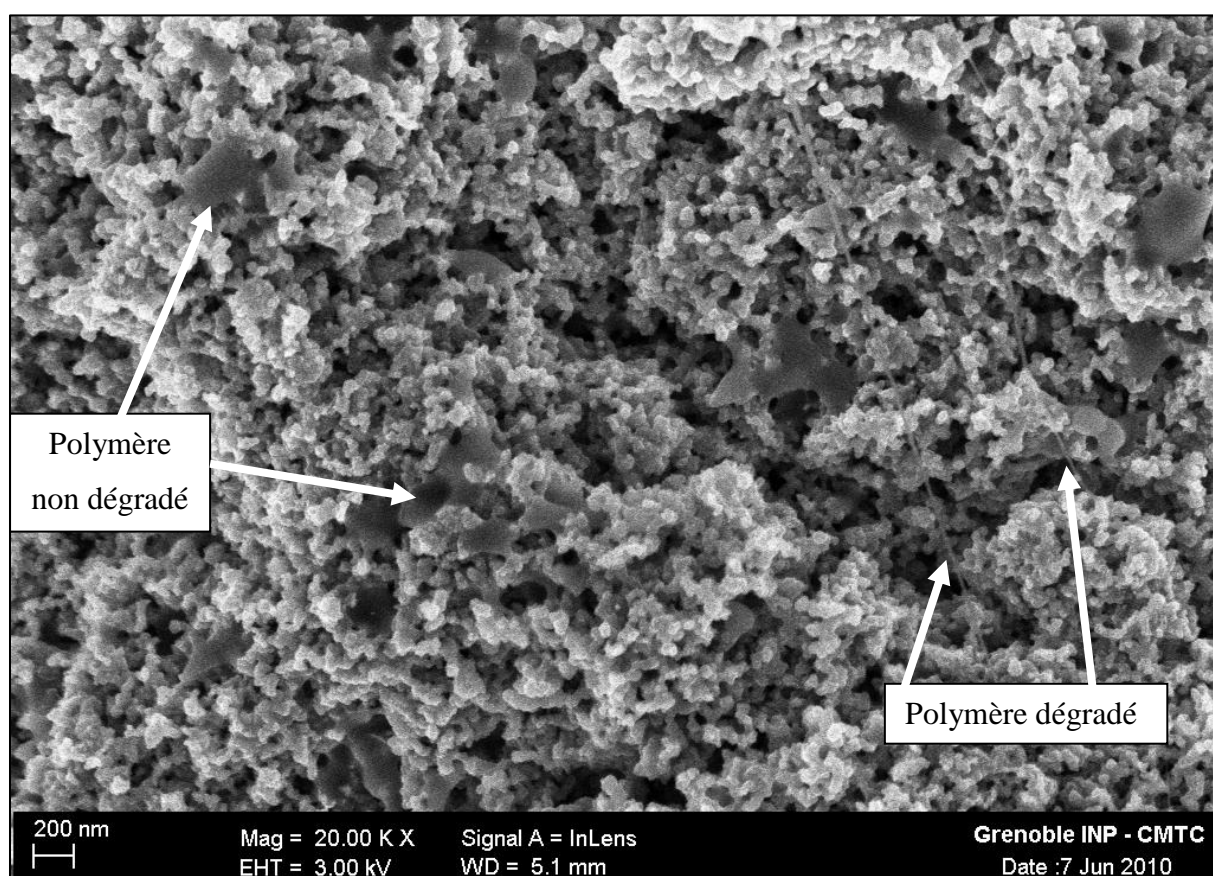


Figure 128: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillie préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, montrant le vieillissement du nafion® et/ou du PTFE

Sur la Figure 127 et la Figure 128, des « fils » de polymère sont visibles. Il est possible que ces fils apparaissent lors de la cryofracture mais s'ils sont présents sur un AME non vieilli, leur présence y est beaucoup moins marquée. Lorsque le polymère n'est pas dégradé, il forme une sorte de « nappe » (Figure 128). Ces fils semblent donc correspondre à une dégradation des polymères sous l'effet d'un étirement lors de la dégradation de la structure carbonée ou sous l'effet de l'existence de points chauds (la température de fusion du PTFE est de 327 °C). Cette hypothèse est renforcée par le fait que le PTFE n'est pas réticulé et donc potentiellement moins résistant au vieillissement.

L'observation d'images rétrodiffusées de la couche catalytique cathodique préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (Figure 129) confirme les observations réalisés au MET. Sur ce genre de cliché, les particules de platine apparaissent avec une couleur plus claire. Sur la Figure 129, les particules de platine sont petites et relativement bien réparties, ce qui indique un vieillissement moins important.

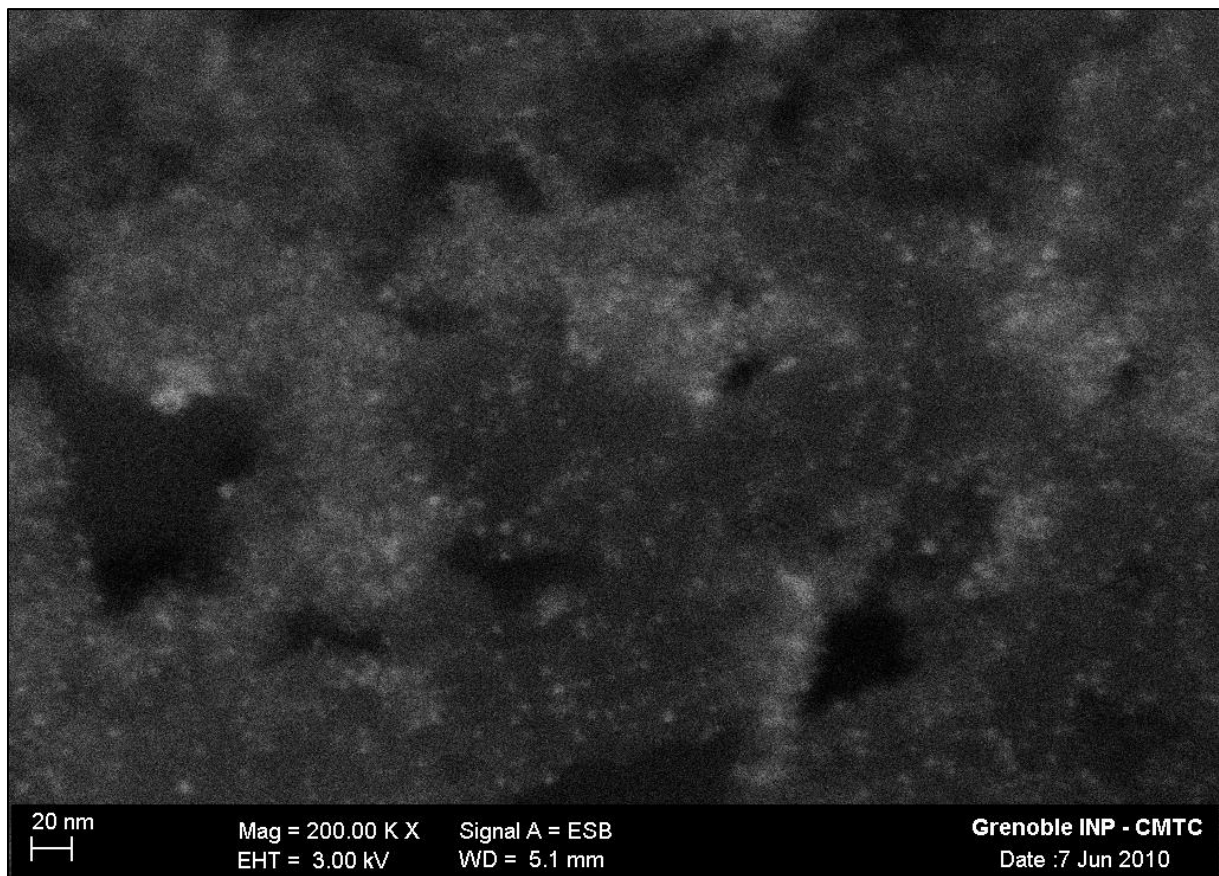


Figure 129: Cliché MEB montrant l'image rétrodiffusée de la couche catalytique cathodique vieillie préparée avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E

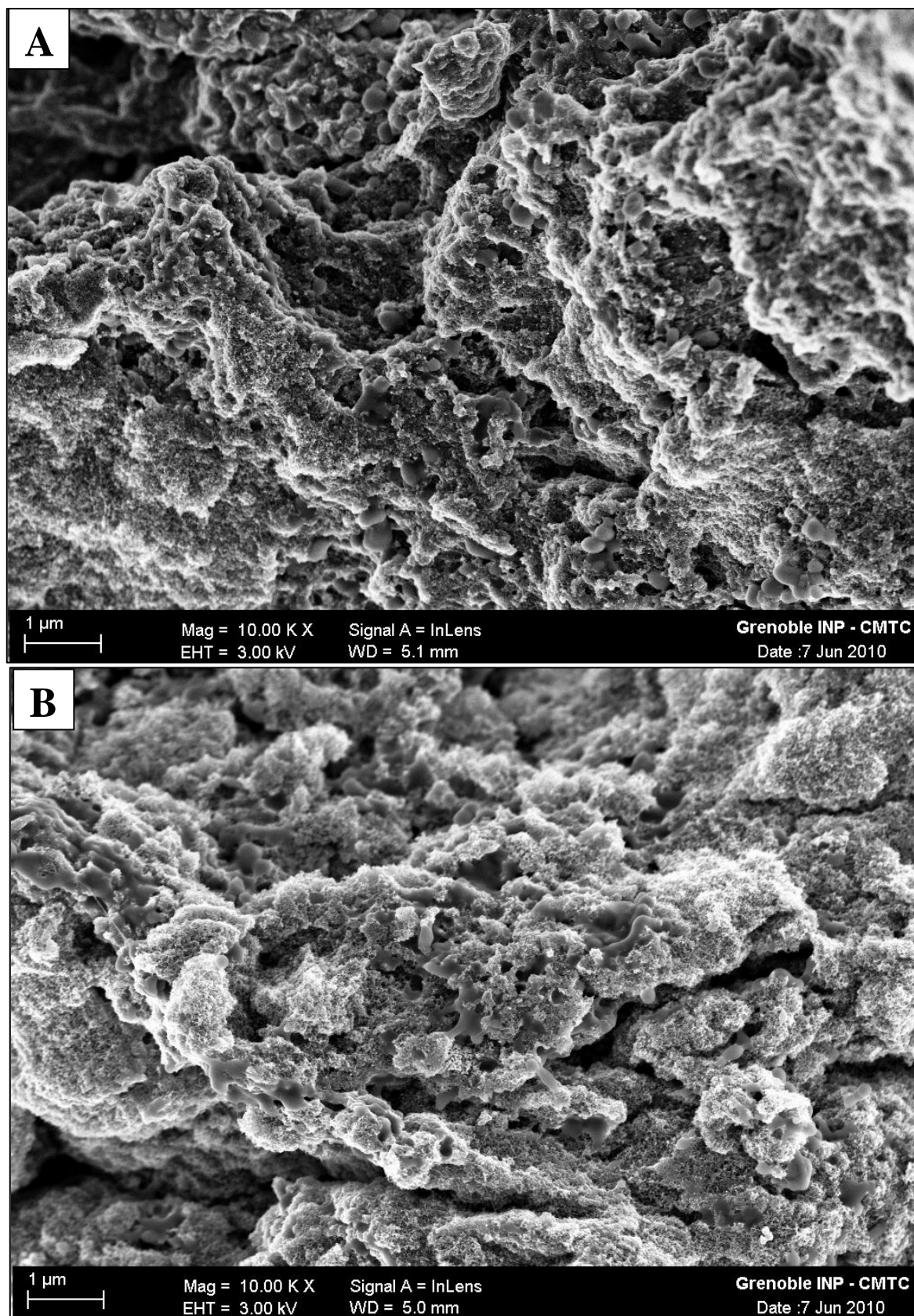


Figure 130: Clichés MEB de couches catalytiques cathodiques réalisées à partir d'un électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée vieillie (A) et à partir d'un électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence non vieillie (B).

Des observations MEB ont également été réalisées sur les AME à base d'aérogel de carbone vieillis (Figure 130A). Pour les deux AME, il ressort que contrairement au matériau commercial, le carbone est très sensible au faisceau du microscope et donc très réactif: nous assistons à la formation de trous sous l'action du faisceau. La dégradation du carbone est ici aussi difficile à observer. Le carbone des couches catalytiques vieilles semble moins anguleux (Figure 130A) et la mise au point se fait plus difficilement que pour une couche catalytique non vieillée (Figure 130B).

La Figure 131 nous a permis d'observer le décollement de la couche catalytique à certains endroits. L'existence de ces décollements peut expliquer la valeur élevée des pentes de Tafel (cf. VI.3.2.3). La Figure 132 représentant une couche catalytique non vieillée montre une couche catalytique cathodique collée à la membrane et d'épaisseur relativement uniforme. L'épaisseur de la couche catalytique non vieillée est quasiment égale à l'épaisseur de la zone décollée sur la Figure 131.

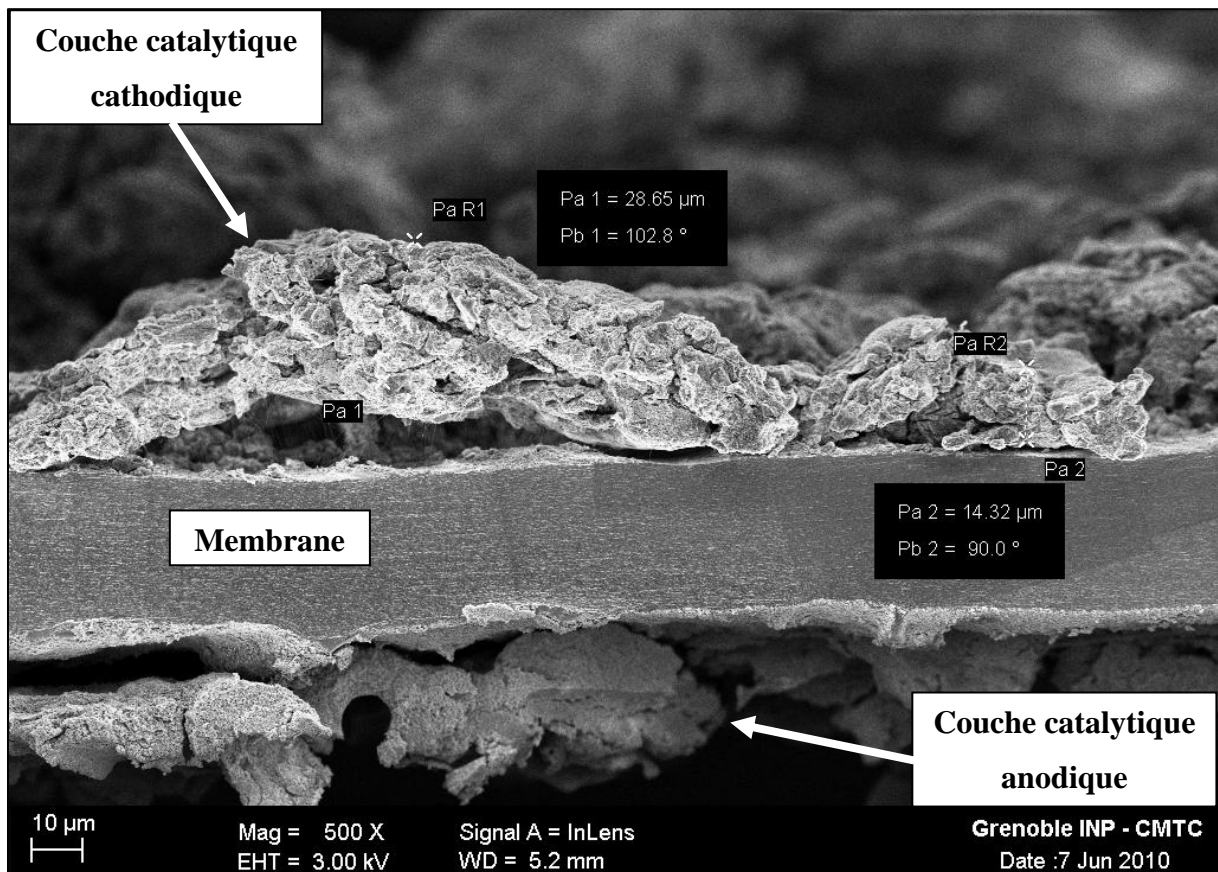


Figure 131: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillée réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant le décollement de certaines zones de la membrane

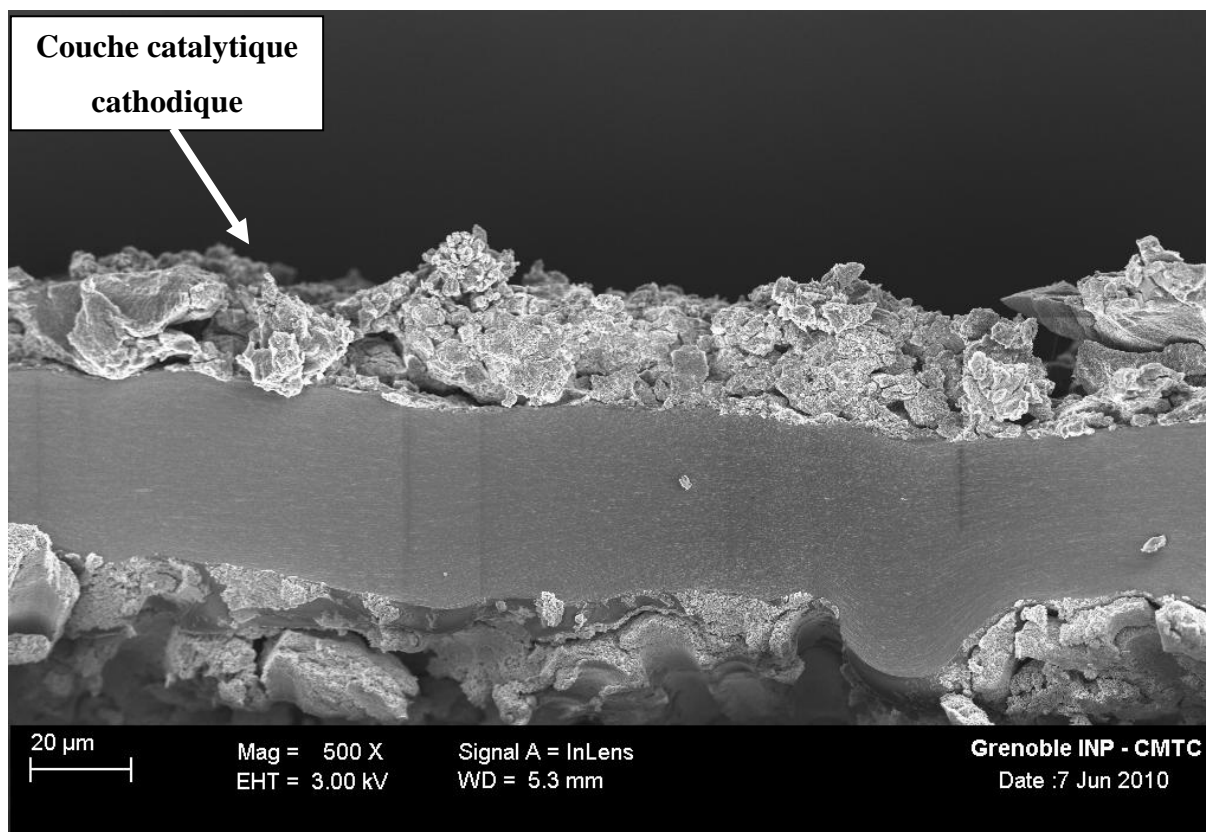


Figure 132: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique non vieillie réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant une couche catalytique non décollée et d'épaisseur relativement uniforme

Ces clichés permettent de voir l'effet de la corrosion du carbone sur l'épaisseur de la couche catalytique cathodique. En effet la zone décollée qui a la même épaisseur qu'une couche non vieillie, a peu ou moins vieilli et est deux fois plus épaisse que la zone non décollée (28 μm contre 14 μm). L'amincissement de la couche catalytique cathodique sous l'effet de la corrosion du carbone est ainsi confirmé.

Sur la Figure 133 montrant la zone restée collée à la membrane, le nafion[®] et/ou le PTFE sont fortement dégradés (présence de nombreux fils de polymère). Nous avons également observé une image rétrodiffusée d'une zone vieillie dans la couche catalytique cathodique (Figure 134). La présence d'importants amas de platine (pouvant aller jusqu'à plusieurs μm) est visible sur ce cliché contrairement à l'électrocatalyseur commercial (cf. Figure 129). Cette agglomération de platine explique la perte de surface de platine actif supérieure à 50 %. Ces observations concordent avec celles faites au MET (VI.4.2) ainsi qu'avec les performances mesurées sur le banc monocellule (VI.3.2.2 et VI.3.2.3).

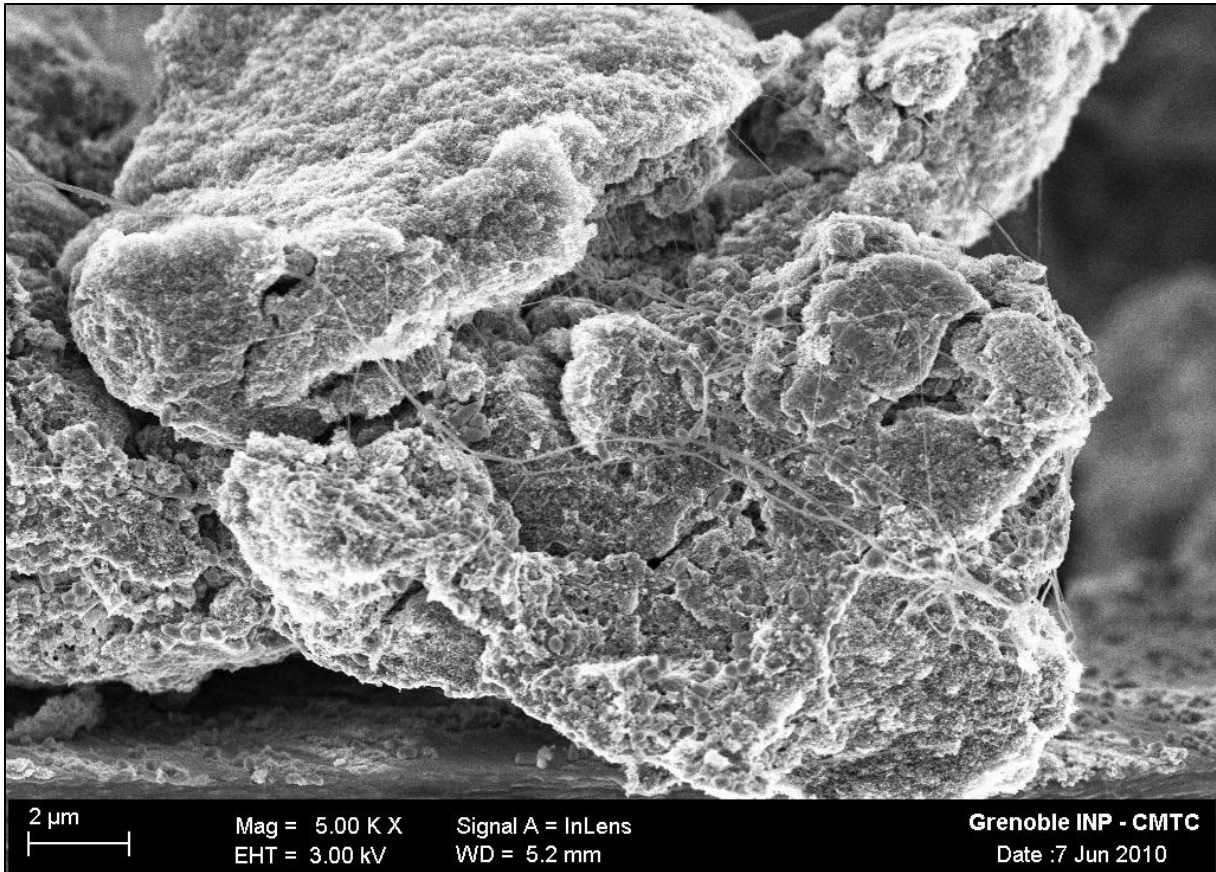


Figure 133: Cliché MEB de la couche catalytique cathodique vieillie réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant la dégradation du nafion® et/ou du PTFE

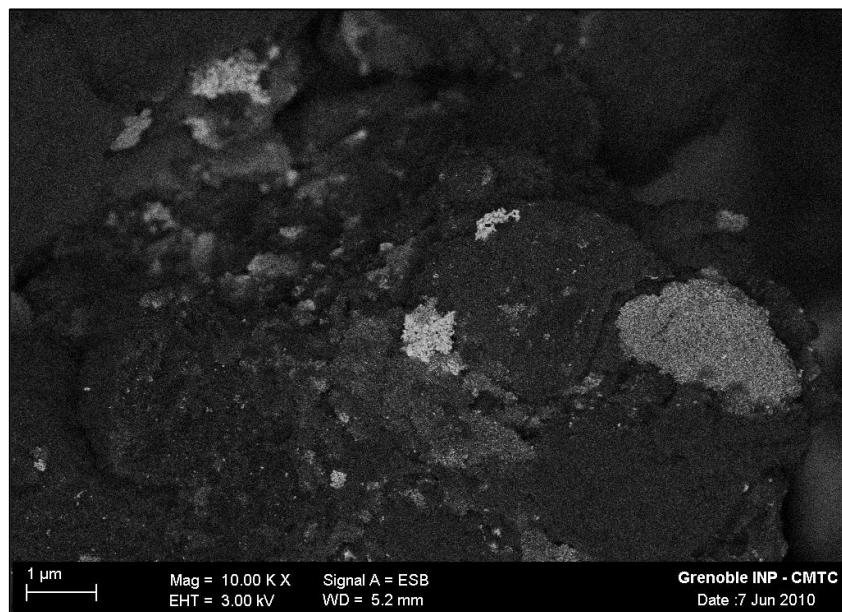


Figure 134: Cliché MEB montrant l'image rétrodiffusée de la couche catalytique cathodique vieillie réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé avec la méthode de dépôt de platine de référence, montrant la présence d'amas de platine

VI.5. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés au vieillissement des aérogels de carbone puisque le développement de matériaux performants et durables est crucial pour espérer une commercialisation à grande échelle des piles à combustible de type PEM. Nous avons travaillé à partir des améliorations déterminées dans les chapitres précédents : architecture du support carboné, composition de la couche catalytique et méthode de dépôt de platine. Nous avons comparé le comportement au vieillissement des aérogels de carbone à celui de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E utilisé tout au long de ce travail.

La première partie de cette étude a été consacrée au choix de la méthode de vieillissement. Pour des raisons de temps et de coût, nous nous sommes tournés vers des tests de vieillissement accéléré et non pas vers des tests en continu longs et coûteux. Les conditions opératoires de ces tests de vieillissement (1.2 V pendant 7 heures sous H₂/N₂) ont été choisies de manière à favoriser la dégradation du support de catalyseur cathodique sans affecter de manière trop importante les autres composants de l'AME. Enfin, nous nous sommes basés sur les critères de performances du DOE pour définir les critères d'arrêt des tests de vieillissement. En pratique, les tests ont été arrêtés lorsque la perte de surface de platine actif était supérieure à 40 % de la valeur initiale.

La seconde partie de l'étude a consisté en la validation du protocole de vieillissement établi. Pour cela, nous avons utilisé l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E dans la couche catalytique cathodique en utilisant la composition la plus performante déterminée dans le chapitre IV (N/C=0.5, PTFE/C=0.35). Les tests ont été interrompus au bout de 42 heures, ce qui est insuffisant pour les critères de développement commercial (environ 200 heures). Ils ont permis de valider le protocole de vieillissement choisi puisque le carbone est corrodé (visible via l'augmentation des pertes diffusives) sans affecter de manière trop importante les particules de platine (activité catalytique conservée). Le protocole de vieillissement a donc été conservé et appliqué aux aérogels de carbone.

L'étude du vieillissement des aérogels de carbone a été réalisée sur deux électrocatalyseurs préparés avec deux méthodes de dépôt de platine différentes : la méthode de référence et la méthode de réduction contrôlée (cf. chapitre V). Quel que soit l'électrocatalyseur testé, les tests de vieillissement ont duré 14 heures. La corrosion des aérogels de carbone est donc beaucoup plus rapide que celle du matériau commercial. Ce

résultat est vraisemblablement dû au faible degré de graphitisation des aérogels de carbone, qui ne leur permet pas de résister aux conditions fortement oxydantes appliquées.

Le mécanisme de vieillissement pour les deux AME est quasiment identique à celui observé avec le matériau commercial : augmentation des pertes diffusives due à la perte de porosité et d'hydrophobicité, augmentation importante de la résistance de l'AME et de la résistance de polarisation. La hausse de la résistance de l'AME est le résultat conjugué de l'amincissement de la couche catalytique cathodique (accroissement de la porosité suivie d'un effondrement de la structure) et de l'augmentation du nombre de groupements oxygénés à la surface du carbone qui diminue la conductivité du carbone. Par ailleurs, une pollution de la membrane par du platine (qui diminuerait la conductivité de la membrane en raison de la formation de complexes liant les groupements sulfonate SO_3^- et le platine dissous [162]) n'est pas à exclure. L'augmentation de la résistance de polarisation est vraisemblablement due à la dégradation du nafion[®] de la couche catalytique cathodique. En ce qui concerne les pertes d'activation, deux comportements ont été observés. Les pertes d'activation sont restées stables pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence alors qu'elles ont augmenté lors de la deuxième journée de tests pour l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de réduction contrôlée. L'origine de cette différence n'a pu être établie avec certitude. La vitesse de corrosion du carbone est légèrement moins importante avec l'électrocatalyseur préparé avec la méthode de référence. Cette différence peut être due à la méthode de dépôt de platine ou plus simplement à la différence de charge en platine puisque le platine catalyse la corrosion du carbone. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour déterminer la cause exacte. En tout cas, nous pouvons conclure que la résistance à la corrosion d'aérogels de carbone ayant été pyrolysés à 1050°C est beaucoup plus faible que celle du matériau commercial.

Enfin, les analyses sur les AME ayant subis les tests de vieillissement ont permis de confirmer les hypothèses émises. Malgré les précautions prises, dans tous les AME la dégradation des polymères de la couche catalytique cathodique (nafion[®] et/ou PTFE) est observée grâce aux clichés pris au MEB des AME et à l'analyse des eaux de pile produites. Sous l'effet de la corrosion du carbone, une partie du platine n'est plus supportée. Le platine peut également être dissous et réaggloméré ou dispersé dans l'ionomère (de la membrane ou de la couche catalytique). Par ailleurs, la corrosion du carbone est visible grâce à la densification de la structure (diminution de l'épaisseur de la couche catalytique). Une analyse par porosimétrie mercure permettrait d'évaluer l'étendue de cette dégradation et une analyse

des gaz émis pourrait permettre de quantifier la cinétique de dégradation du carbone en suivant le CO/CO₂ émis.

Finalement, ce chapitre a permis de montrer qu'en l'état actuel des choses, les aérogels de carbone synthétisé dans nos conditions d'étude (pyrolyse à 1050°C) sont moins performants que le matériau commercial testé en terme de durabilité. Cette moindre résistance à la corrosion des aérogels de carbone est probablement due au faible degré de graphitisation obtenu lors de la synthèse des aérogels de carbone. Il a en effet été montré que la graphitisation du carbone permettait d'augmenter la résistance à la corrosion du support carboné en diminuant les hétérogénéités de surface [146],[291-293].

Une étude de la « graphitisation » des aérogels de carbone (tout en conservant leurs performances en pile) serait à mener : Jin et al. ont en effet montré que la graphitisation d'un xérogel de carbone permettait de diminuer les pertes de performance lors de tests de vieillissement de près de 50 % par rapport à un noir de carbone de type Vulcan XC-72 [293]. De plus, du fait de la rapidité de la dégradation du carbone, il ne nous a pas été non plus possible de déterminer si la tortuosité de la structure des aérogels de carbone pouvait avoir un effet bénéfique pour retenir le platine.