

---

## **Impact de la texture d'aérogels de carbone sur leur utilisation comme support de catalyseur en couche catalytique cathodique de pile PEM**

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'impact de la texture des aérogels de carbone sur les performances en Assemblage Membrane Electrodes (AME). Ce travail permettra (i) d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes diffusifs qui ont lieu lors du fonctionnement d'un AME par des caractérisations au cours des différentes étapes au niveau de l'électrocatalyseur lui-même ou mis en œuvre au sein d'un AME mais également, (ii) grâce aux conclusions, d'améliorer les performances en pile. Selon Gasteiger et al. [27] il y a deux manières d'améliorer les performances électrochimiques des PEMFC : (i) en augmentant l'activité catalytique des électrocatalyseurs, (ii) en réduisant les pertes diffusives. Ce dernier point implique d'améliorer en premier lieu la structure des électrodes, ce qui impose de travailler sur la texture de la couche catalytique et donc sur celle du support de catalyseur, sujet de ce chapitre. L'amélioration de la composition de la couche ainsi que de l'activité catalytique seront traitées dans les chapitres suivants (chapitres IV et V).

Pour cette étude nous avons synthétisé sept aérogels de carbone de textures différentes. Ces matériaux ont été choisis car ils sont considérés comme des matériaux modèles en raison de leur texture ajustable en fonction des paramètres de synthèse. Nous avons ensuite déposé du platine sur chacun de ces aérogels de carbone en suivant le protocole décrit dans le chapitre II (II.1.2). Ces électrocatalyseurs ont été utilisés pour réaliser des couches catalytiques cathodiques d'AME.

La porosité des aérogels de carbone ainsi que des couches catalytiques résultantes a été déterminée par adsorption d'azote et/ou porosimétrie mercure. Les caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs ont été évaluées sur électrode à disque tournant. Les couches catalytiques cathodiques d'AME ont été caractérisées sur le banc monocellule du laboratoire. Les performances de ces AME ont été comparées avec celles d'un AME préparé avec un électrocatalyseur commercial (TEC10E40E de la société Tanaka Kikinzoku Group) à la cathode.

### III.1. Influence des paramètres de synthèse du gel sur la texture des aérogels de carbone

La texture des aérogels de carbone peut être ajustée en jouant sur les paramètres de synthèse du gel (cf. chapitre I). Parmi les différentes variables possibles, nous avons choisi de modifier le pourcentage de solide en solution (%sol) et le ratio résorcinol/catalyseur (R/C).

#### III.1.1. Influence du pourcentage de solide en solution (%sol)

Le pourcentage de solide en solution a un impact sur l'arrangement plus ou moins compact de l'aérogel de carbone [78], c'est à dire la proportion plus ou moins importante de vide. Pour une valeur de R/C donnée, la densité de l'aérogel de carbone augmente lorsque le %sol augmente. Il ne s'agit pas d'une relation de proportionnalité car le retrait lors de la pyrolyse varie en fonction du %sol. La Figure 47 illustre la relation entre la densité et la texture de l'aérogel de carbone pour des aérogels de carbone de faible ou grande densité. Pour un aérogel de carbone de faible densité, le diamètre des mésopores (a) est plus important que pour un aérogel de grande densité.

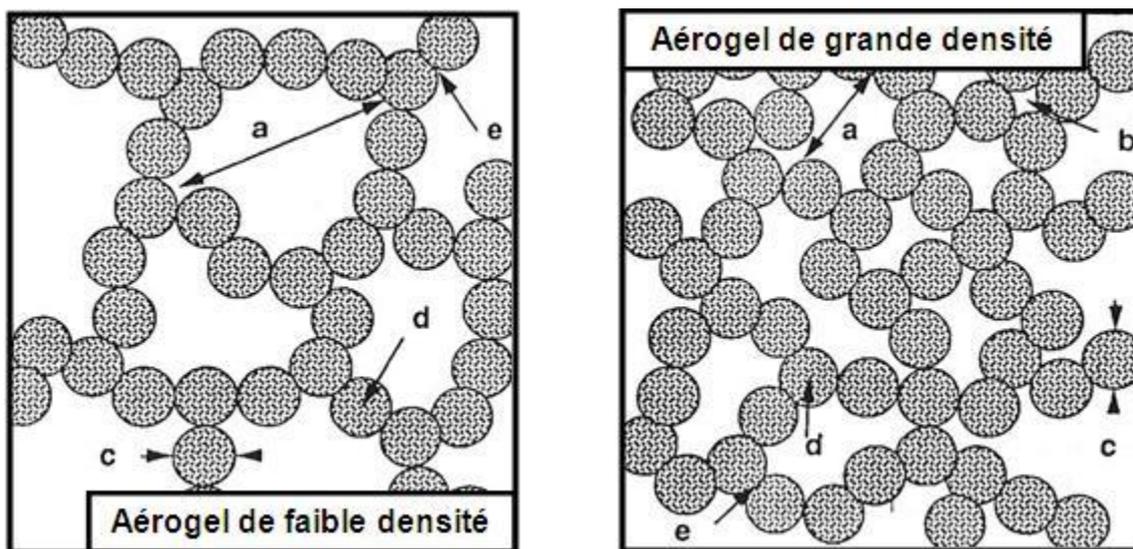


Figure 47: Illustration des propriétés texturales des aérogels de carbone en fonction de la densité : (a) mésopore qui représente l'espace entre les particules interconnectées, (b) micropore entre les particules, (c) particule élémentaire de carbone, (d) micropore dans une particule, (e) zone de jonction entre deux particules [78]

### III.1.2. Influence du ratio résorcinol/catalyseur (R/C)

Le ratio R/C contrôle essentiellement la taille des particules de l'aérogel de carbone [78],[79]. Pour des ratios R/C élevés, la proportion de catalyseur est faible, ce qui favorise la croissance des particules. Pour des ratios R/C faibles, la proportion de catalyseur est élevée, ce qui favorise la formation de nombreuses particules plus petites. Le ratio R/C contrôle également la taille des mésopores, la distribution de taille des pores et le volume de mésopores [74].

Il est possible de distinguer deux types d'aérogels de carbone en fonction du ratio R/C : les aérogels de carbone polymériques (R/C=50) et les aérogels de carbone colloïdaux (R/C=200 et R/C=300) [200]. Cependant, la frontière entre ces deux familles n'est pas nécessairement aussi claire [78]. Les aérogels de carbone colloïdaux sont constitués de particules sphériques bien définies et connectés de manière étroite (petite zone de jonction). Leur diamètre est compris entre 12 nm (R/C=200) et 15 nm (R/C=300). Les aérogels de carbone polymériques (R/C=50) sont constitués de particules plus petites (3 à 5 nm) et moins bien définies, ce qui donne une apparence fibreuse à l'aérogel [73]. Pour ce type d'aérogel de carbone, la croissance des particules est limitée par rapport à la formation de liaisons entre les chaînes de polymère. Par conséquent, la zone de jonction entre ces particules est plus large, de l'ordre de la taille de la particule [78].

## III.2. Caractérisation des aérogels de carbone

Pour cette étude nous avons donc synthétisé sept textures d'aérogel de carbone en faisant varier le pourcentage de solide en solution (%sol) et le ratio résorcinol/catalyseur (R/C). Les différentes textures testées sont rassemblées dans le Tableau 8. Les échantillons sont référencés de la manière suivante : A/(%sol)\_(R/C).

		R/C		
		50	200	300
%sol	5	A/05_050	A/05_200	A/05_300
	10	A/10_050	A/10_200	A/10_300
	20		A/20_200	

Tableau 8: Paramètres de synthèse des aérogels de carbone

Les aérogels de carbone ont été caractérisés par adsorption d'azote et porosimétrie mercure (Tableau 9). Les méthodes de calcul des différents paramètres sont présentées dans le chapitre II (II.2). Il est important de noter que pour les aérogels de carbone A/05\_200 et A/05\_300, la porosimétrie mercure a été réalisée sur des poudres. De ce fait, la valeur de  $V_v$  pour ces deux échantillons n'est pas nécessairement représentative.

Aérogel de carbone	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) ± 5	Densité ± 0.02	$V_{Dub}$ (cm <sup>3</sup> /g) ± 0.01	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) ± 0.05	$V_{Hg}$ (cm <sup>3</sup> /g) ± 0.05	$V_{(2-7.5\text{ nm})}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_v$ (cm <sup>3</sup> /g) ± 0.1
A/10_050	445	0.64	0.19	0.76	0.65	-	0.8
A/05_050	632	0.22	0.27	2.4	2.11	-	2.4
A/20_200	502	0.30	0.22	1.53 <sup>a</sup>	2.42	0.09	2.7
A/10_200	546	0.19	0.24	1.41 <sup>a</sup>	4.39	0.1	4.7
A/05_200	649	0.11	0.29	3.46 <sup>a</sup>	4.6 <sup>b</sup>	0.11	5.0 <sup>b</sup>
A/10_300	433	0.18	0.18	1.22 <sup>a</sup>	4.03	0.11	4.3
A/05_300	480	0.12	0.21	0.89 <sup>a</sup>	4.5 <sup>b</sup>	0.09	4.8 <sup>b</sup>

**Tableau 9: Caractéristiques texturales des aérogels de carbone,  $S_{BET}$  : surface spécifique mesurée par BET ;  $V_{Dub}$  : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ;  $V_p$  : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ;  $V_{Hg}$  : volume poreux mesuré par porosimétrie mercure ;  $V_{(2-7.5\text{ nm})}$  : volume occupé par les pores de diamètre compris entre 2 et 7.5 nm, obtenu par la théorie de Broekhoff-de Boer ;  $V_v$  : volume de vide obtenu par combinaison des résultats des mesures d'adsorption d'azote et de porosimétrie mercure ; a : valeur non représentative car l'aérogel de carbone contient des macropores ; b : mesure effectuée sur un aérogel de carbone broyé, valeur non représentative**

Les deux paramètres étudiés influent très notablement sur la texture des aérogels de carbone.

Les aérogels de carbone synthétisés présentent de relativement grandes surfaces spécifiques, comprises entre 433 m<sup>2</sup>/g et 649 m<sup>2</sup>/g, ce qui devrait favoriser une bonne dispersion du platine. Ces valeurs sont largement supérieures aux valeurs de surface spécifique de noirs de carbone actuellement utilisés en PEMFC. Par comparaison, le Vulcan possède une surface spécifique autour de 250 m<sup>2</sup>/g et le TKK TEC10E40E, le plus performant actuellement sur le marché et qui va nous servir de comparaison en tant que matériau commercial, d'environ 800 m<sup>2</sup>/g seul et de 543 m<sup>2</sup>/g avec le platine déposé sur la surface du carbone (cf. Tableau 10).

D'importants écarts peuvent être notés en ce qui concerne la densité des aérogels de carbone : pour une valeur de R/C donnée, la densité augmente en même temps que le pourcentage de solide en solution [78]. Nous constatons également une influence de R/C : pour une valeur de %sol donnée, la densité croît à mesure que R/C décroît.

Il est possible de distinguer deux types d'aérogels de carbone grâce à la forme de la courbe d'adsorption d'azote (présence ou non d'un palier de saturation, Figure 48): (i) les aérogels mésoporeux (A/05\_050 et A/10\_050), dont le diamètre des pores est inférieur à 50 nm, (ii) les aérogels macroporeux qui contiennent des pores de diamètre supérieur à 50 nm. Cette caractéristique induit des erreurs sur la mesure de  $V_p$  car l'adsorption d'azote est adaptée aux mésopores et micropores.

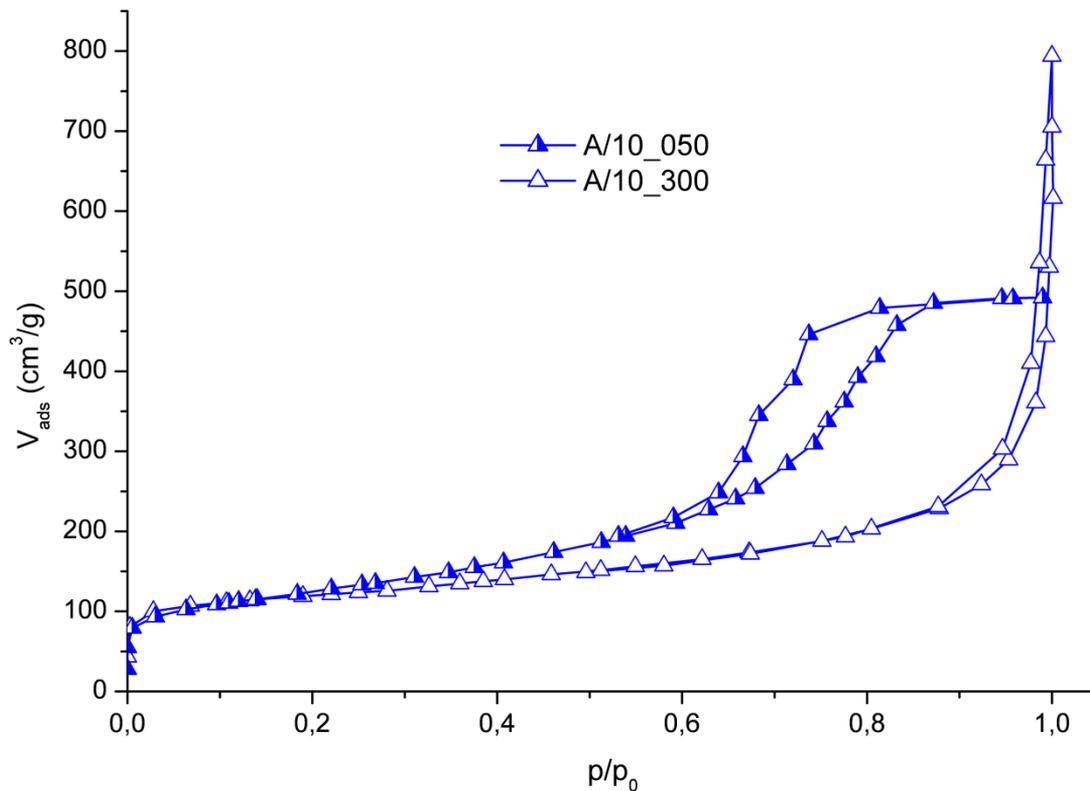


Figure 48: Courbes d'adsorption d'azote obtenues pour les aérogels de carbone A/10\_050 et A/10\_300

Mis à part A/10\_050, tous les aérogels de carbone présentent un volume de vide important. Toutefois, il est important de noter que pour A/05\_300 et A/05\_200 la porosimétrie mercure a été réalisée sur des poudres, alors que pour les autres échantillons elle a été réalisée sur des monolithes. Cela pourrait induire des erreurs importantes sur la valeur de  $V_{Hg}$  et par conséquent sur celle de  $V_v$ . En effet, les vides entre les particules dans la poudre peuvent être considérés comme des macropores et fausser la valeur de  $V_{Hg}$ .

Nous avons mesuré les caractéristiques texturales de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (Tableau 10) pour pouvoir les comparer avec celles de nos aérogels de carbone. Sur cet échantillon seule l'adsorption d'azote a été réalisée.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) $\pm 5$	$V_{\text{Dub}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) $\pm 0.01$	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) $\pm 0.05$
TEC10E40E <sup>a</sup>	543	0.23	4.07

**Tableau 10:** Caractéristiques texturales de l'électrocatalyseur pulvérulent commercial TEC10E40E.  $S_{\text{BET}}$ : surface spécifique mesurée par BET ;  $V_{\text{Dub}}$ : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ;  $V_p$ : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ; a : l'échantillon contenait du platine

Il faut noter qu'il n'a pas été possible de réaliser ces mesures sur le support carboné seul dont nous ne pouvons pas disposer et que, par conséquent, l'échantillon contenait du platine. Nous pouvons supposer que le volume poreux et la surface spécifique du support carboné de l'échantillon commercial sont plus élevés que ce que nous avons mesuré. En effet, le platine est déposé sur le carbone, une partie de la surface carbonée n'est pas accessible pour l'adsorption de l'azote (pores bloqués par les particules de platine) et n'est donc pas mesurée. Par ailleurs, les mesures ont été réalisées sur une poudre, ce qui peut induire des erreurs sur  $V_p$ .

Même si l'échantillon contient du platine, la surface spécifique mesurée ( $543 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est assez élevée, ce qui indique que le support carboné a une surface spécifique importante comme l'indique ses spécifications (environ  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [201].

D'autres informations sur la texture des aérogels de carbone peuvent être obtenues à partir de la distribution de taille de pores issue de la porosimétrie mercure (Figure 49). Nous rappelons que la porosimétrie mercure ne mesure que les pores de diamètre supérieur à  $7.5 \text{ nm}$ . Les distributions de taille de pore des aérogels de carbone préparés sont très différentes et confirment l'existence d'aérogels de carbone mésoporeux (A/10\_050 et A/05\_050) et macroporeux (avec des proportions de macropores plus ou moins importantes). Les aérogels de carbone avec un ratio R/C élevé (200 ou 300) possèdent tous des macropores mais une proportion plus importante est visible « à partir de » A/05\_200, A/10\_300 et A/05\_300 (Figure 50).

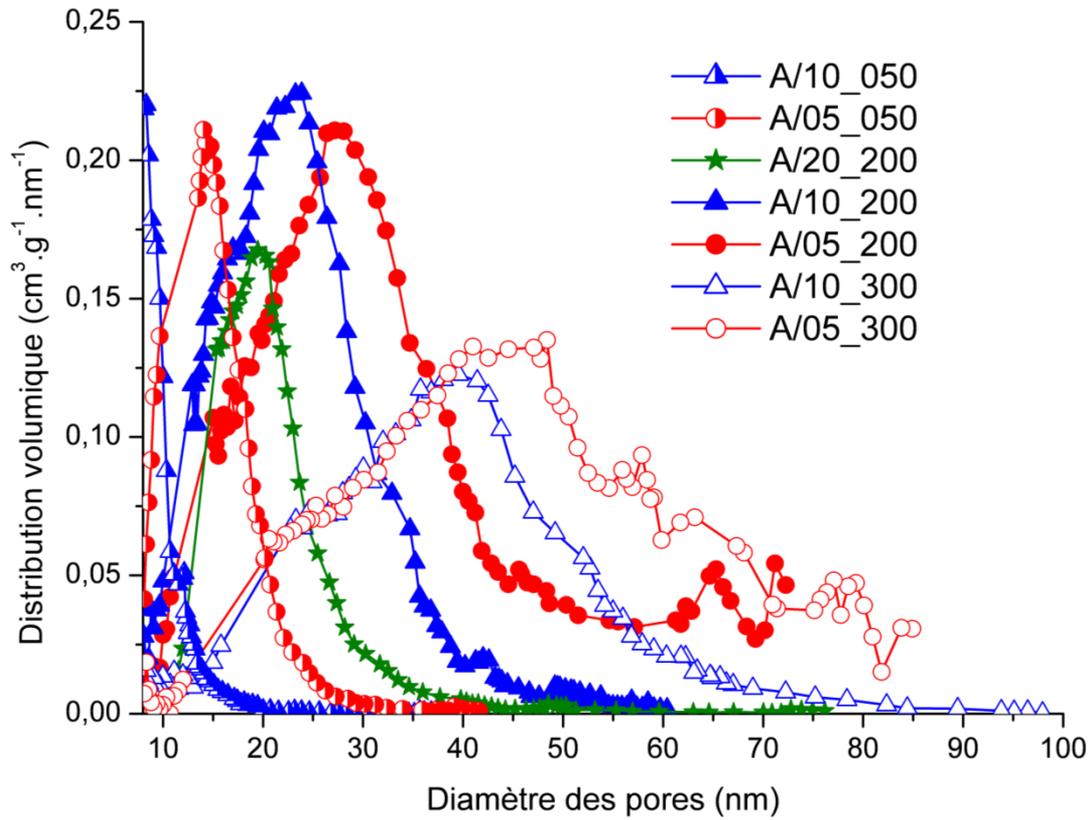


Figure 49: Distribution de taille de pore des sept aérogels de carbone, obtenue par porosimétrie mercure

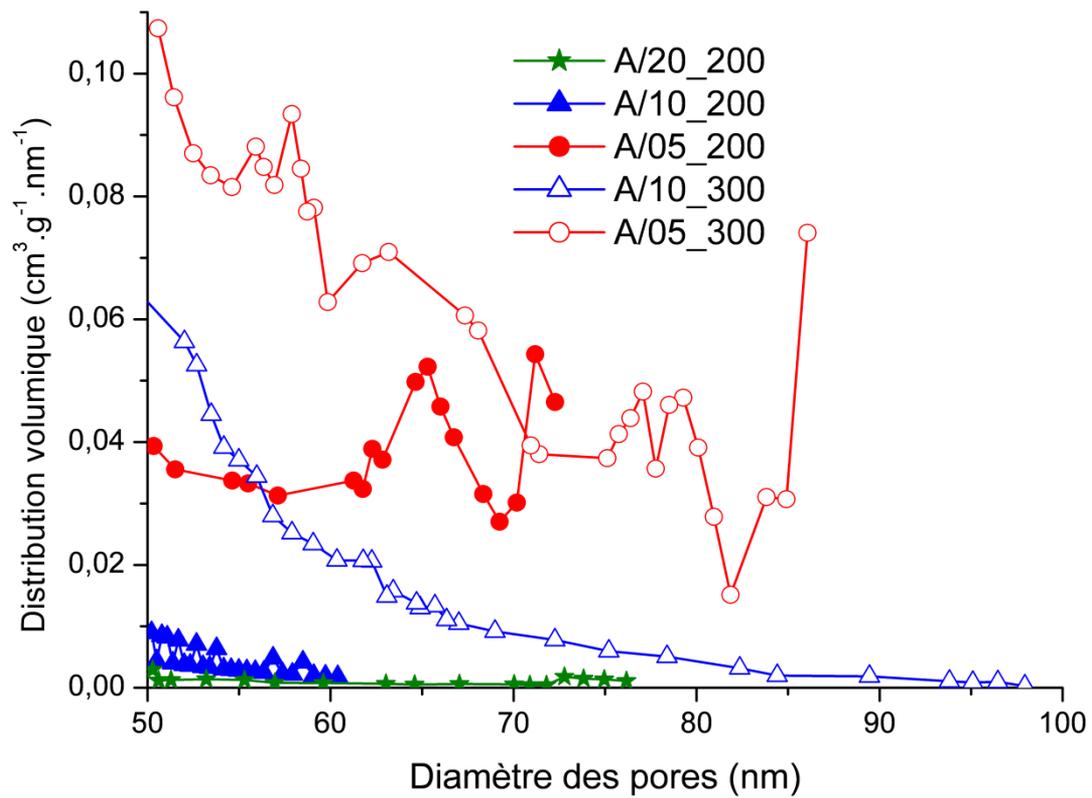


Figure 50: Zoom sur la distribution volumique des macropores obtenue par porosimétrie mercure

Trois familles se distinguent, chaque famille correspondant à une valeur de R/C. Pour chaque famille la largeur de la distribution augmente à mesure que le pourcentage de solide en solution diminue.

A/05\_050 et A/10\_050 sont tous les deux mésoporeux et exhibent des distributions liées à la valeur du pourcentage de solide en solution. A/10\_050 a une distribution de taille de pore relativement étroite avec un pic aux alentours de 8 nm alors que celle de A/05\_050 est plus large avec un pic aux alentours de 15 nm (Figure 51). Ces résultats sont cohérents avec les valeurs de  $V_p$  et  $V_v$  (Tableau 9) qui sont plus élevées pour A/05\_050 que pour A/10\_050.

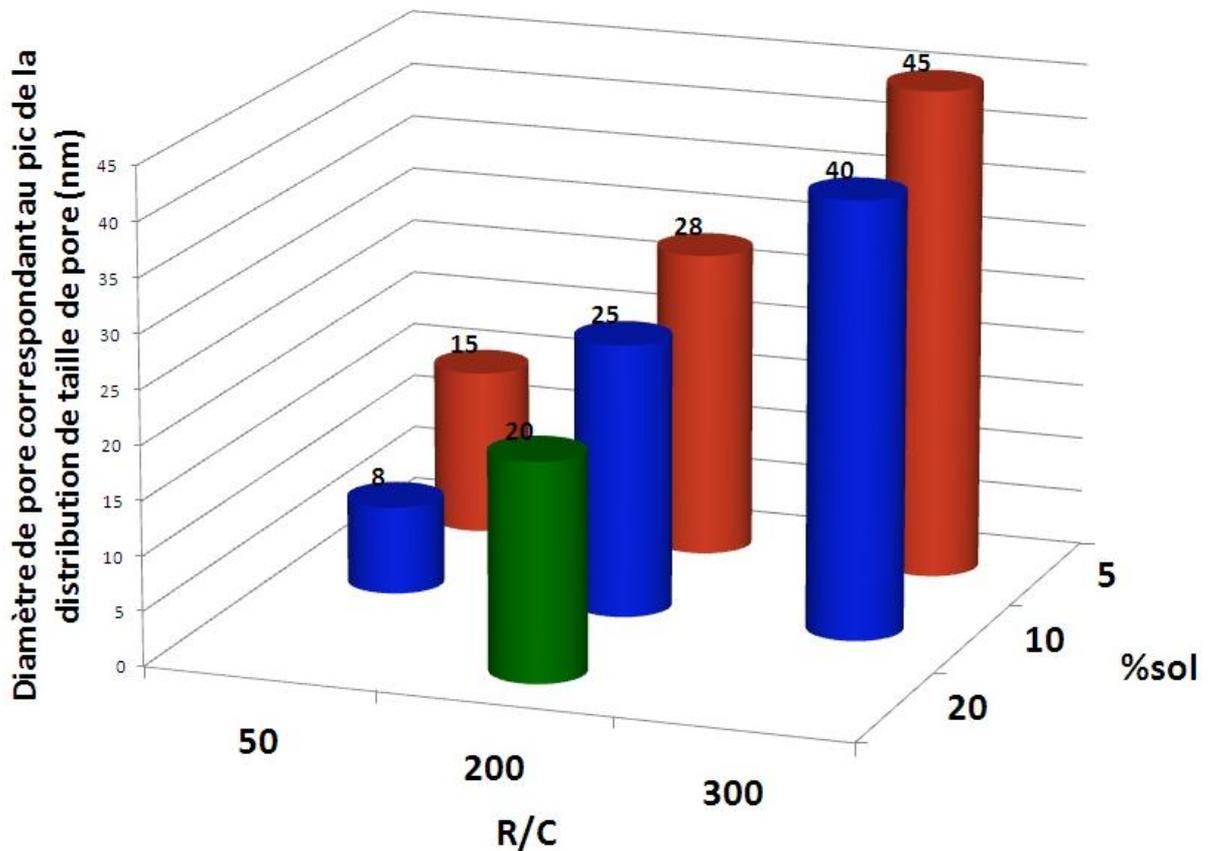


Figure 51: Visualisation 3D des pics de distribution de taille de pores des aérogels de carbone testés en fonction du %sol et de R/C

Pour les aérogels de carbone avec un ratio R/C de 200, le pic de la distribution de taille de pores est compris entre 20 nm et 28 nm (Figure 51) alors que pour ceux ayant un ratio R/C de 300 ce pic est compris entre 40 nm et 45 nm (Figure 51). Ces résultats sont cohérents avec ceux de Tamon et al. [74] : le diamètre de pore correspondant au pic de la distribution augmente lorsque R/C augmente et %sol diminue.

### III.3. Caractérisation des électrocatalyseurs

Les sept textures d'aérogel de carbone ont été platinées en suivant le protocole de dépôt de platine décrit dans le chapitre II (II.1.2). Les électrocatalyseurs ainsi obtenus sont référencés de la manière suivante : Pt-A/(%sol)\_(R/C). Le même pourcentage de Pt a toujours été visé pour tous les échantillons. La dispersion du Pt a été observée en microscopie électronique en transmission et son accessibilité (activité) évaluée sur électrode à disque tournant.

#### III.3.1. Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)

La Figure 52 présente des clichés des électrocatalyseurs obtenus par MET pour trois électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone représentatifs des dépôts de platine obtenus avec ces supports carbonés et notre méthode de dépôt de platine.

Ces clichés montrent que le platine est assez bien réparti sur les aérogels de carbone (clichés A, B et C). Cependant, nous observons des agglomérats de taille importante et des particules de platine relativement grosses (de l'ordre de 4 à 10 nm), ce qui est défavorable pour l'activité catalytique des électrocatalyseurs [30],[202],[203]. En effet, la taille optimale des particules de platine se situerait aux alentours de 3 nm [204],[194], taille à laquelle l'activité massique du platine est maximisée. Il semble que cet effet de la taille des particules de platine (« particle size effect ») est dû (i) à la plus forte adsorption des espèces oxygénées intermédiaires (OH<sup>-</sup>) et (ii) à la perte du caractère métallique sur les trop petites particules de platine, ce qui réduit l'activité de la réaction de réduction de l'oxygène [27],[194]. La taille importante des particules de platine est due à la méthode de dépôt de platine utilisée comme nous le verrons par la suite (chapitre V).

En ce qui concerne l'électrocatalyseur commercial (Figure 52D), les particules de platine semblent bien réparties et de taille homogène relativement faible, de l'ordre de 2 à 3 nm (Figure 53).

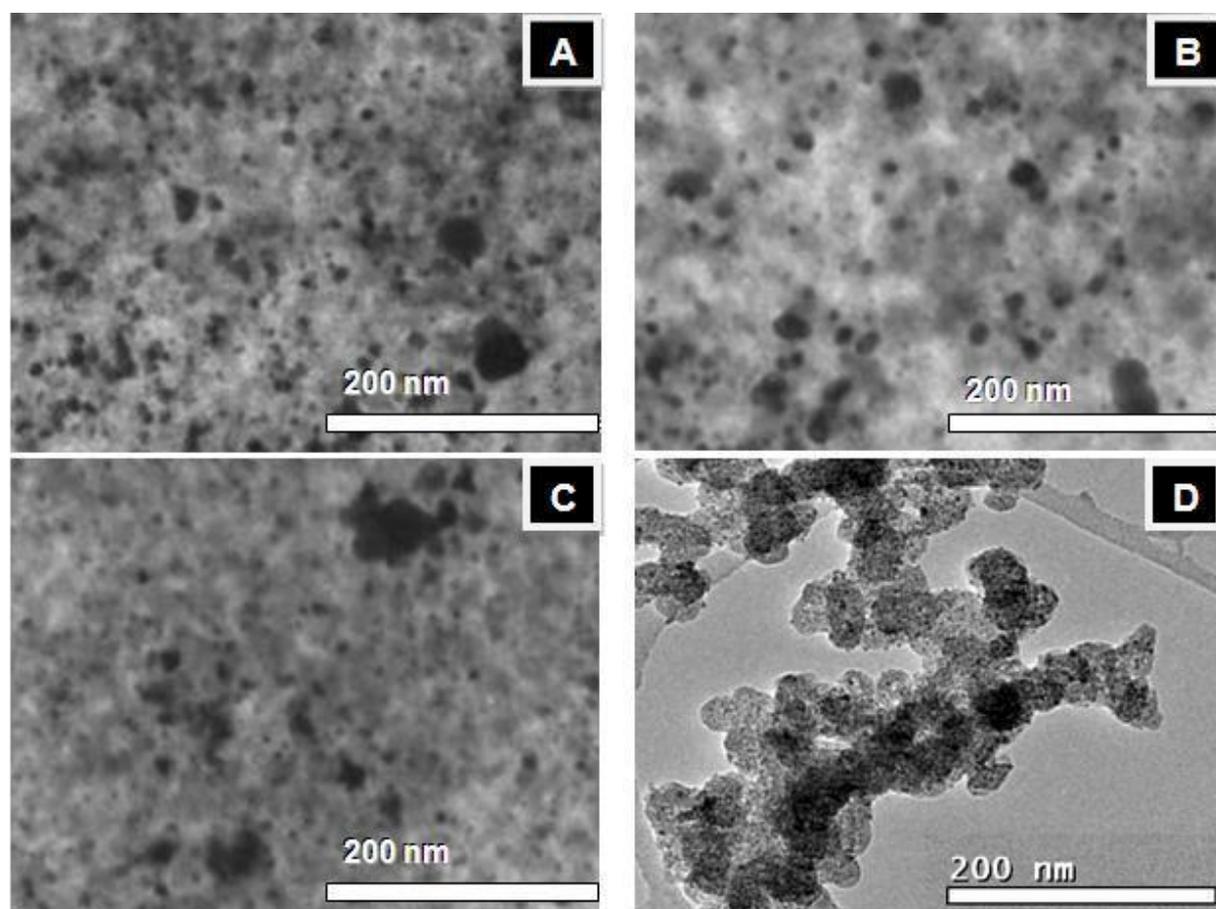


Figure 52: Observation MET des électrocatalyseurs: (A) Pt-A/05\_200, (B) Pt-A/10\_300, (C) Pt-A/20\_200 et (D) TEC10E40E

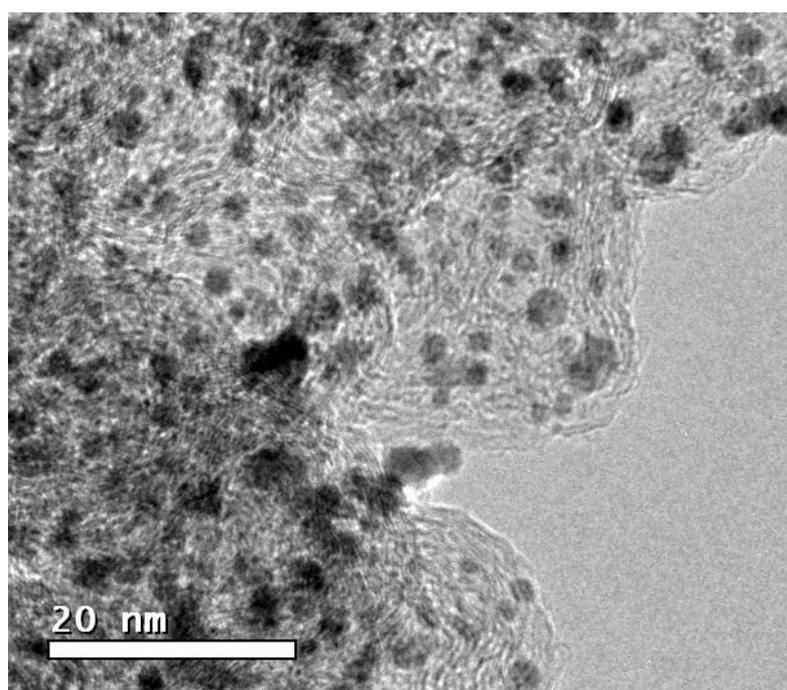


Figure 53: Observation MET de l'électrocatalyseur TEC10E40E

### III.3.2. Activité catalytique des électrocatalyseurs

L'activité catalytique de nos électrocatalyseurs et de l'électrocatalyseur commercial a été évaluée sur électrode à disque tournant (Tableau 11).

Mis à part Pt-A/10\_050 et pour une moindre part Pt-A/05\_050 et Pt-A/10\_300, tous les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone ont des charges massiques en platine proches. Dans le cas de Pt-A/10\_050 et Pt-A/05\_050, nous supposons que la charge en platine est plus faible en raison de la texture du support carboné. A/10\_050 et A/05\_050 contiennent de petits mésopores (Figure 49) et une importante proportion de micropores (respectivement 25 % et 12 % de la porosité totale, Tableau 9). Or Spieker et al. estiment que les complexes hydratés de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (sels de platine) s'adsorbent avec une densité d'environ un complexe par  $\text{nm}^2$  (pour un encombrement maximal) [205]. Les sels de platine pourraient donc avoir des difficultés à pénétrer dans la microporosité des aérogels A/10\_050 et A/05\_050. La surface de carbone disponible pour le dépôt de platine est donc plus faible et la quantité de platine déposée est moins importante.

Dans le cas de Pt-A/10\_300, nous avons associé cette charge en platine relativement faible, non pas à un effet de texture, car les pores sont très larges, mais à la valeur de surface spécifique, relativement plus faible et donc limitant le nombre de sites d'accrochage des sels de platine.

Il semblerait que pour insérer plus de 30 % de platine ( $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{C})$ ) il soit nécessaire d'avoir une taille moyenne de pore supérieure à 20 nm avec une surface spécifique suffisante permettant de maximiser le nombre de sites d'accrochage des sels de platine. Des études tomographiques de ces échantillons sont en cours afin de déterminer à quels endroits de la porosité le platine s'est déposé.

Il est possible que l'état de surface soit également légèrement impliqué. Les matériaux sont issus des mêmes précurseurs, pyrolysés à la même température conduisant à la même chimie de surface des matériaux bruts de synthèse. Cependant, ces carbones s'oxydent à l'air d'autant plus que la surface est développée, ce qui est susceptible d'agir légèrement sur les propriétés d'adsorption du sel platiné [206].

Electrocatalyseur	Pt/(Pt+C) (%) ± 0.5	S <sub>Pt-CO</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> ) ± 5 %	S <sub>Pt-H</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> ) ± 5 %	b (mV/dec) ± 5 %	i <sub>m</sub> @ 0.9 V vs. ENH (A/gPt) ± 10 %	i <sub>s</sub> @ 0.9 V vs. ENH (μA/cm <sub>Pt</sub> <sup>2</sup> ) ± 10 %
TEC10E40E	36	159	135	-70	9	5
Pt-A/10_050	22	109	66	-82 (-71) <sup>2</sup>	5	5
Pt-A/05_050	25	70	49	-65	5	7
Pt-A/20_200	33	19	11	-63	1	6
Pt-A/10_200	31	44	24	-68	2	4
Pt-A/05_200	31	41	22	-72	2	4
Pt-A/10_300	26	67	46	-63	4	6
Pt-A/05_300	33	32	22	-66	3	9

**Tableau 11:** Caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs obtenues sur électrode à disque tournant (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, 25 °C). Pt/(Pt+C) : charge massique de platine sur l'électrocatalyseur, S<sub>Pt-CO</sub> : surface active de platine mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors de l'expérience dite de CO stripping (1<sup>er</sup> cycle), S<sub>Pt-H</sub> : surface active de platine mesurée sur le pic de désorption de l'hydrogène lors de l'expérience dite de CO stripping (2<sup>e</sup> cycle), b : pente de Tafel, i<sub>m</sub> : activité catalytique massique à 0.9 V vs. ENH, i<sub>s</sub> : activité catalytique spécifique à 0.9 V vs. ENH

La surface de platine actif a été mesurée par CO stripping. Deux valeurs de surface de platine actif sont présentées dans le Tableau 11 : celle calculée à partir du pic de désorption de l'hydrogène lors du CO stripping et celle calculée à partir du pic d'oxydation du CO. En théorie, ces deux valeurs devraient être égales. Ce n'est pas le cas ici (même pour l'échantillon commercial), S<sub>Pt-CO</sub> est toujours supérieure à S<sub>Pt-H</sub>. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de petites particules de platine (diamètre inférieur à 3 nm) [207] ou d'impuretés [208]. Etant donné les clichés obtenus au microscope électronique en transmission (Figure 52 et Figure 53), l'hypothèse des petites particules de platine est valable pour l'électrocatalyseur commercial mais vraisemblablement pas suffisante pour nos échantillons. Nous supposons donc que notre méthode de dépôt de platine génère la présence d'impuretés à la surface de l'électrocatalyseur. Or, le monoxyde de carbone s'adsorbe beaucoup plus fortement que l'hydrogène et peut même déplacer certaines impuretés [192]

<sup>2</sup> Valeur obtenue après correction des pertes par diffusion dans la couche active

(qui peuvent ensuite s'adsorber à nouveau) contrairement à l'hydrogène adsorbé. Par conséquent, la surface de platine mesurée à partir du pic d'adsorption du CO est plus élevée que celle mesurée à partir du pic de désorption de l'hydrogène. Cette hypothèse est renforcée par le fait que plusieurs CO strippings ont été nécessaires pour révéler toute la surface de platine actif sur nos électrocatalyseurs mais aussi sur l'électrocatalyseur commercial. Dans le cas des électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone nous supposons que le platine est partiellement recouvert de chlore (Cl<sup>-</sup> adsorbé sur le platine) issu du précurseur de platine (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) qui n'a pas été totalement éliminé [209-211]. Il pourrait également s'agir d'impuretés organiques provenant du nafion<sup>®</sup> et dont la nature exacte n'est pas encore connue [211].

Excepté Pt-A/10\_050, la texture du support carboné ne semble pas avoir d'impact significatif sur l'activité catalytique de l'électrocatalyseur résultant si nous nous basons sur les valeurs de la pente de Tafel. Cela a déjà été noté par Marie et al. [212] C'est un résultat important puisque cela signifie que les éventuelles différences de performances constatées en AME pourront uniquement provenir des différences structurales au niveau de la couche catalytique.

En ce qui concerne Pt-A/10\_050, sa pente de Tafel est probablement plus élevée que pour les autres échantillons car des problèmes de diffusion existent en raison de la taille des grains de carbone de cet électrocatalyseur (cf. III.4.1, Figure 55). En effet, la méthode utilisée pour déterminer les pentes de Tafel (méthode de Levich [193], II.3.1.4.2) est basée sur l'utilisation de densités de courant  $i_{k,exp}$  corrigées de la diffusion en solution tel que :

$$i_{k,exp} = \frac{|i \cdot i_l|}{i_l - i} \quad \text{avec } i_l, \text{ la densité de courant limite mesurée}$$

Or, si les grains de carbone de l'électrocatalyseur sont trop gros, la diffusion dans la couche active peut également être gênée. Il est donc nécessaire de corriger également les densités de courant des pertes par diffusion dans la couche active en utilisant le modèle suivant [213],[214]:

$$i_{k,exp} = (nFD_{O_2}C_{O_2}/L) \cdot (U_L \cdot i_{k,calc})^{1/2} \cdot \tanh((U_L \cdot i_{k,calc})^{1/2})$$

avec  $i_{k,exp}$  la densité de courant géométrique expérimentale déterminée par la méthode de Levich ( $A/m_{géométrique}^2$ )

$i_{k,calc}$  la « vraie » densité de courant corrigée de la diffusion de l'oxygène dans la solution et dans la couche active ( $A/m^2_{géométrique}$ )

**L** l'épaisseur de la couche active (m)

**n** le nombre d'électrons échangés pour la réaction (4 pour la réaction de réduction de l'oxygène)

**F** la constant de Faraday (96485 C/mol)

$D_{O_2}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution de  $H_2SO_4$  1 M

( $D_{O_2} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )

$C_{O_2}$  la solubilité de l'oxygène dans la solution de  $H_2SO_4$  1 M ( $C_{O_2} = 1 \text{ mol}/\text{m}^3$ )

$U_L = L/(nFD_{O_2}C_{O_2})$

Après cette deuxième correction, la « vraie » pente de Tafel peut être obtenue en traçant  $E=f(\log(|i_{k,calc}|))$ . En considérant que pour Pt-A/10\_050, la couche active testée sur électrode à disque tournant avait une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  (ce qui est plausible au vu de la taille des grains visible sur la Figure 55), une pente de Tafel de -71 mV/dec est obtenue. Par conséquent, même pour Pt-A/10\_050, la texture du support carboné n'influence pas l'activité catalytique de l'électrocatalyseur.

#### III.4. Caractérisation des couches catalytiques résultantes

Pour évaluer l'intrusion du nafion<sup>®</sup> dans la porosité de l'électrocatalyseur, des couches catalytiques ont été réalisées en utilisant le protocole décrit au chapitre II (II.1.3.3). L'encre catalytique a été déposée sur du kapton<sup>®</sup> et l'ensemble pressé suivant le protocole de pressage des AME (II.1.3.4). Ces couches catalytiques ont ensuite été analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par adsorption d'azote. Par souci de simplicité, les couches catalytiques sont référencées par rapport à l'électrocatalyseur utilisé, c'est-à-dire sous la forme Pt-A/(%sol)\_(R/C).

### III.4.1. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Il est possible d'observer deux familles très distinctes :

- Les couches catalytiques réalisées à partir de Pt-A/05\_200, Pt-A/10\_300, Pt-A/05\_300 (qui contiennent le plus de macropores) dont la Figure 54 est un cliché représentatif. Ces couches catalytiques sont très homogènes mais craquelées et les micromonolithes de carbone ne sont pas visibles.
- Les couches catalytiques réalisées à partir des autres (Pt-A/10\_050, Pt-A/05\_050, Pt-A/20\_200 et Pt-A/10\_200) ne sont pas homogènes (Figure 55 et Figure 56). Toutefois nous observons une différence entre la Figure 55 et la Figure 56 : les micromonolithes de Pt-A/10\_050 (Figure 55) semblent plus gros et avec des arêtes plus aiguës que ceux de Pt-A/10\_200 (Figure 56). Nous supposons que cela provient de la phase de broyage de l'aérogel de carbone : A/10\_050 a été moins bien broyé en raison de sa densité élevée (Tableau 9). Sur la Figure 55, les micromonolithes de carbone semblent recouverts d'un film (flèches) qui lisse les irrégularités de la couche catalytique. Nous supposons que ce film est du nafion<sup>®</sup>.

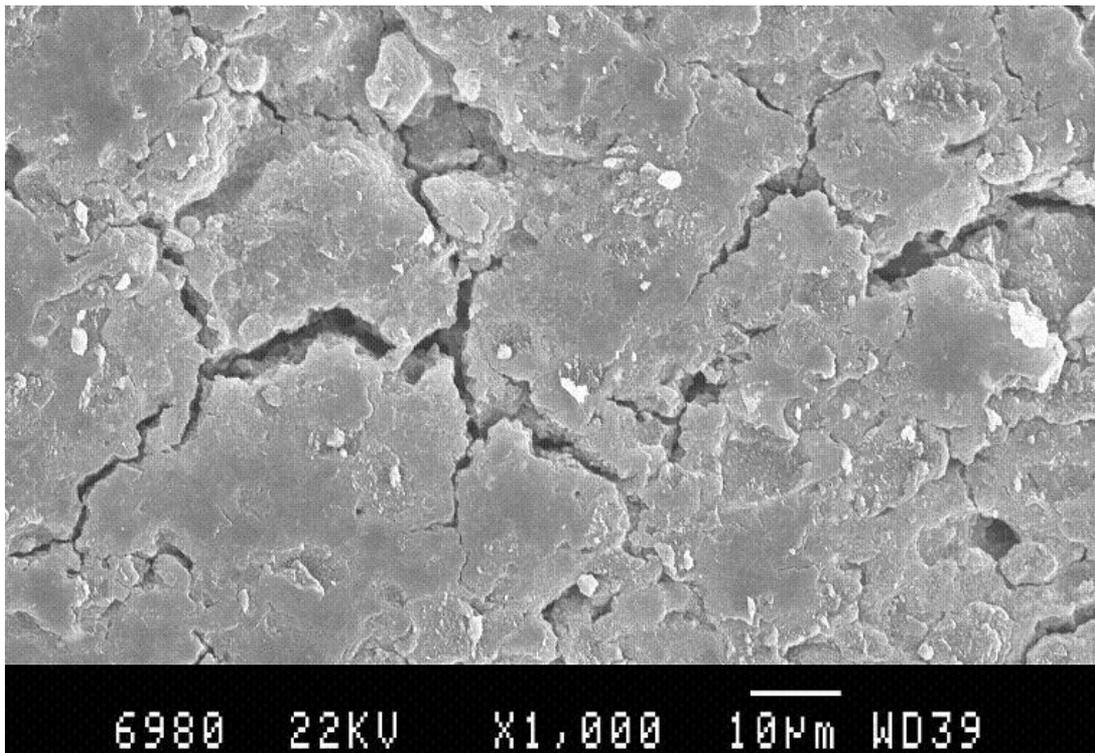


Figure 54: Cliché obtenu par MEB de la couche catalytique réalisée à partir de Pt-A/05\_200

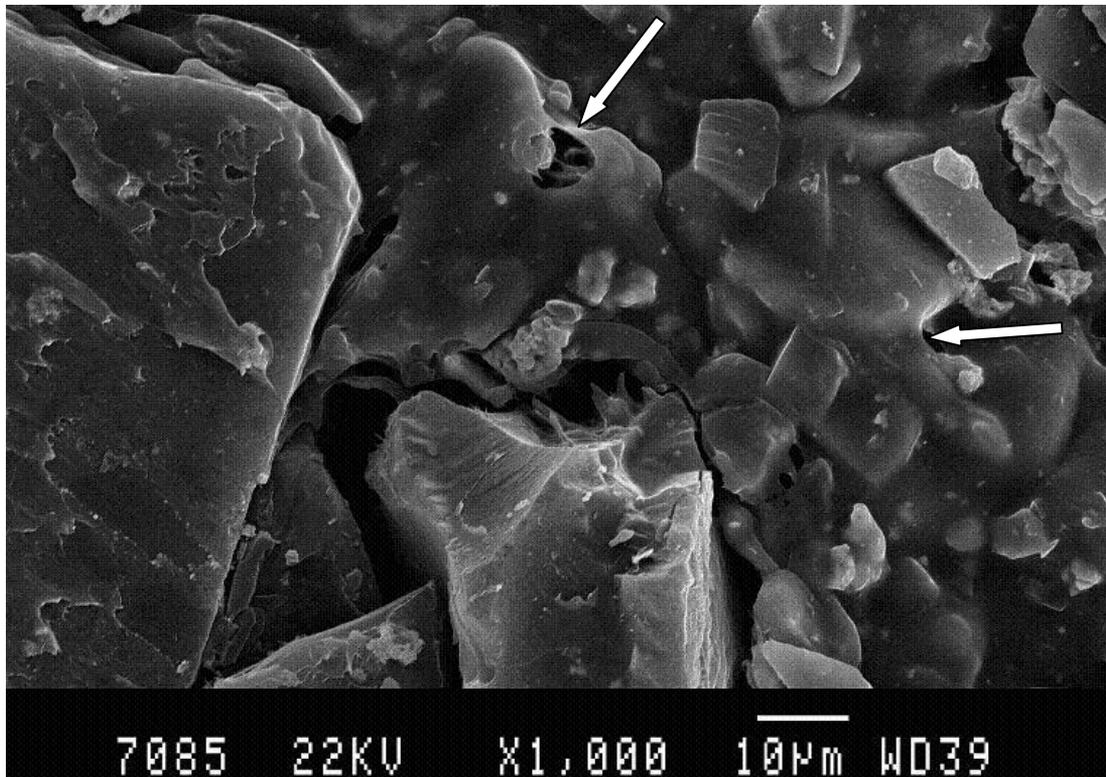


Figure 55: Cliché obtenu par MEB de la couche catalytique réalisée à partir de Pt-A/10\_050

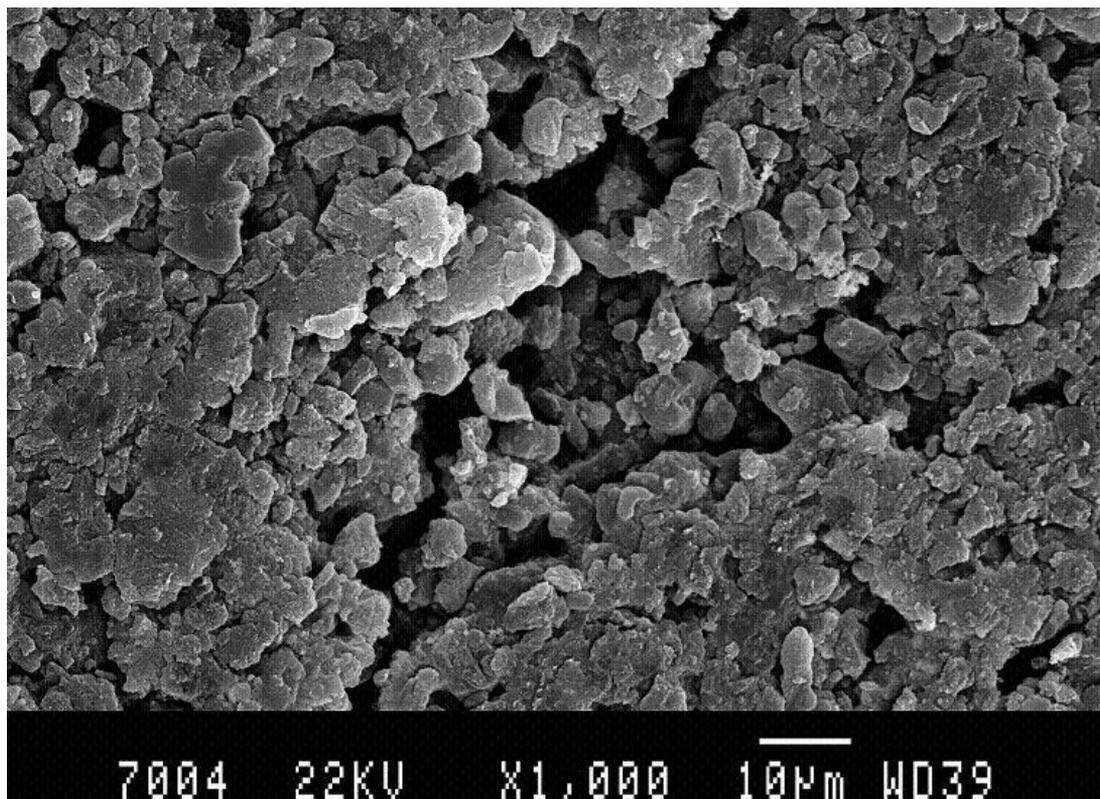


Figure 56: Cliché obtenu par MEB de la couche catalytique réalisée à partir de Pt-A/10\_200

### III.4.2. Caractéristiques texturales des couches catalytiques

Pour connaître la porosité existant réellement dans la couche catalytique, nous avons effectué des mesures d'adsorption d'azote sur des couches catalytiques préparées avec le ratio massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone utilisé dans cette étude (N/C=1). Les résultats de cette caractérisation sont donnés dans le Tableau 12.

Electrocatalyseur	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g) ± 5	$V_{\text{Dub}}$ (cm <sup>3</sup> /g) ± 0.01	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) ± 0.05	Présence de macropores
Pt-A/10_050	358	0.17	0.63	non
Pt-A/05_050	497	0.22	1.43	non
Pt-A/20_200	327	0.13	0.99	oui
Pt-A/10_200	425	0.18	1.57	oui
Pt-A/05_200	324	0.14	1.51	oui
Pt-A/10_300	161	0.07	0.80	oui
Pt-A/05_300	141	0.06	0.74	oui

**Tableau 12: Caractéristiques texturales des couches catalytiques.**  $S_{\text{BET}}$ : surface spécifique mesurée par BET ;  $V_{\text{Dub}}$ : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ;  $V_p$ : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation

Les couches catalytiques issues d'aérogels de carbone macroporeux contiennent des macropores. Par conséquent les valeurs de volume poreux ( $V_p$ ) obtenues à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ne sont pas significatives car elles représentent uniquement les volumes mésoporeux.

Pour tous les échantillons, nous constatons une diminution de la surface spécifique. La Figure 57 présente le pic de la distribution de taille de pores des différentes couches catalytiques. Nous observons un décalage de ce pic vers des pores plus petits entre la couche catalytique (Figure 57) et l'aérogel de carbone brut (Figure 51). Ces deux résultats indiquent que le nafion<sup>®</sup> a bien pénétré à l'intérieur de la porosité. Par ailleurs, pour toutes les couches catalytiques macroporeuses, le pic de la distribution est situé aux alentours de 20 nm, ce qui semble indiquer qu'il existe une limite de taille de pores (située autour de cette valeur) à partir de laquelle le nafion<sup>®</sup> pénètre plus difficilement dans les pores. Ce résultat est confirmé

par les valeurs obtenues pour les couches catalytiques mésoporeuses (R/C=50) dont le pic de la distribution n'a quasiment pas varié.

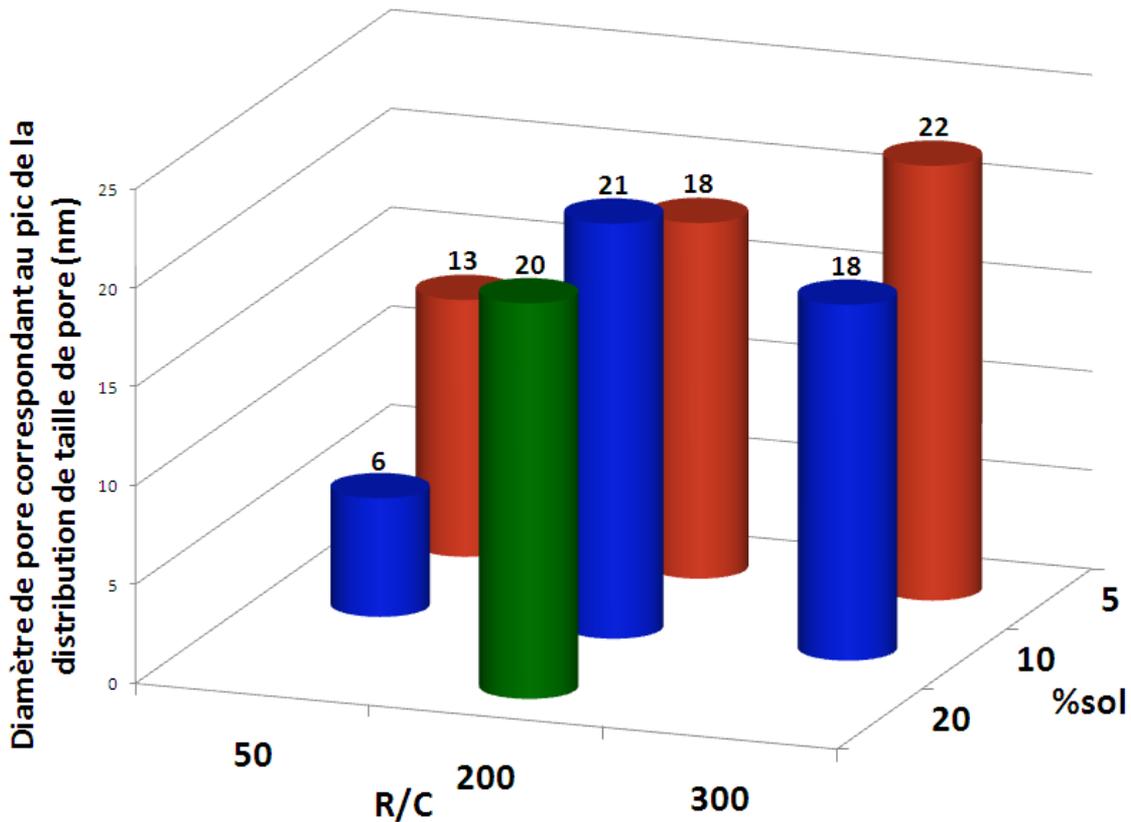


Figure 57: Visualisation 3D des pics de distribution de taille de pore des couches catalytiques en fonction du %sol et de R/C (mesures réalisées par adsorption d'azote)

Le volume de micropores ( $V_{Dub}$ ) a diminué dans toutes les couches catalytiques par rapport à l'aérogel de carbone. Cette diminution de volume microporeux dans les mêmes proportions que celle de la surface spécifique semble indiquer que la surface perdue correspond à celle des micropores et donc que le nafion<sup>®</sup> bouche l'accès aux micropores. Par ailleurs, la perte de surface spécifique est plus importante (65 % contre 20 % environ) pour les aérogels de carbone avec de grands pores (A/05\_300 et A/10\_300) que pour ceux avec de plus petits pores (A/05\_050 et A/10\_050). Cela signifie que pour ces aérogels de carbone avec de grands pores, le nafion<sup>®</sup> a atteint un plus grand nombre de micropores, c'est à dire qu'il s'est introduit plus profondément dans la porosité et en plus grande quantité.

En outre, le décalage du pic de la distribution de taille de pores vers des valeurs relativement proches (environ 20 nm) indique que le nafion<sup>®</sup> a pénétré dans les macropores et dans les grands mésopores.

Les couches catalytiques issues de A/10\_200 et A/05\_050 ont des textures proches (surface spécifique, volume microporeux, volume poreux) et seule la présence de macropores les différencie. Nous retrouvons également des similitudes de textures (hors volume poreux) entre les couches catalytiques issues de A/05\_200 et A/20\_200. Ces similitudes de textures serviront à discriminer les résultats en pile en fonction des différences restantes : présence de macropore, importance du volume poreux...

En conclusion, le nafion<sup>®</sup> pénètre dans la texture du carbone de façon différente (en épaisseur et en répartition) en fonction de la taille des pores. Le diamètre limite des pores permettant la pénétration du nafion<sup>®</sup> est situé aux alentours de 20 nm mais il est probable que cette valeur dépende de la nature des oligomères du nafion<sup>®</sup> et du solvant considérés.

### III.5. Tests en pile

#### III.5.1. Préparation des Assemblages Membrane Electrodes (AME)

Les différents électrocatalyseurs ont été utilisés pour préparer une encre catalytique avec un ratio massique nafion<sup>®</sup>/carbone égal à 1 (cf. chapitre II). Des couches catalytiques cathodiques ont ensuite été fabriquées à partir de ces encres catalytiques et assemblées avec une membrane nafion<sup>®</sup> N112, la couche de diffusion cathodique, une anode commerciale (1 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>, 0.6 mg/cm<sup>2</sup> de nafion<sup>®</sup>, cf. II.1.3.4) et deux joints pour obtenir des AME ayant une surface de 50 cm<sup>2</sup>. Ces différents AME ont ensuite été testés sur le banc monocellule du laboratoire avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode. Les AME réalisés avec les différentes textures d'aérogels de carbone sont référencés de la manière suivante : AME-A/(%sol)\_(R/C). L'AME réalisé avec l'électrocatalyseur commercial est appelé AME-TEC10E40E. La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est présentée dans le Tableau 13. La charge en platine dans ces couches catalytiques est relativement proche d'un AME à l'autre, ce qui facilitera l'analyse des performances.

AME	Pt/(Pt+C) (%m) ± 0.5	Charge en platine (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02	Charge en nafion <sup>®</sup> (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02
AME-TEC10E40E	36	0.52	0.94	0.94
AME-A/10_050	22	0.43	1.54	1.54
AME-A/05_050	25	0.44	1.32	1.32
AME-A/20_200	33	0.51	1.04	1.04
AME-A/10_200	31	0.49	1.10	1.10
AME-A/05_200	31	0.49	1.10	1.10
AME-A/10_300	26	0.56	1.61	1.61
AME-A/05_300	33	0.52	1.07	1.07

**Tableau 13: Composition de la couche catalytique cathodique des différents AME**

A la vue des résultats obtenus sur électrode tournante (III.3.2), nous pouvons considérer que les écarts de performances obtenus sont dus aux différences de texture des couches catalytiques cathodiques obtenues à partir d'aérogels de carbone de textures différentes.

### III.5.2. Caractérisation des AME

Dans cette partie, nous allons étudier les courbes de polarisation puis les caractéristiques électrochimiques des différents AME. La Figure 58 regroupe les courbes de polarisation obtenues avec les différents AME. Les écarts de performances obtenus montrent que la texture du support carboné joue un rôle prépondérant dans les performances en AME. En ajustant la texture de l'aérogel de carbone (%sol=5 et R/C=200), des performances très proches de l'AME réalisé avec un électrocatalyseur commercial (AME-TEC10E40E) en suivant nos protocoles de synthèse sont obtenues. Par ailleurs, en comparant ces courbes de polarisation en fonction de l'activité massique de platine (Figure 59) et non plus en fonction de la densité de courant (Figure 58), l'écart de performances entre AME-A/05\_200 et AME-TEC10E40E est réduit.

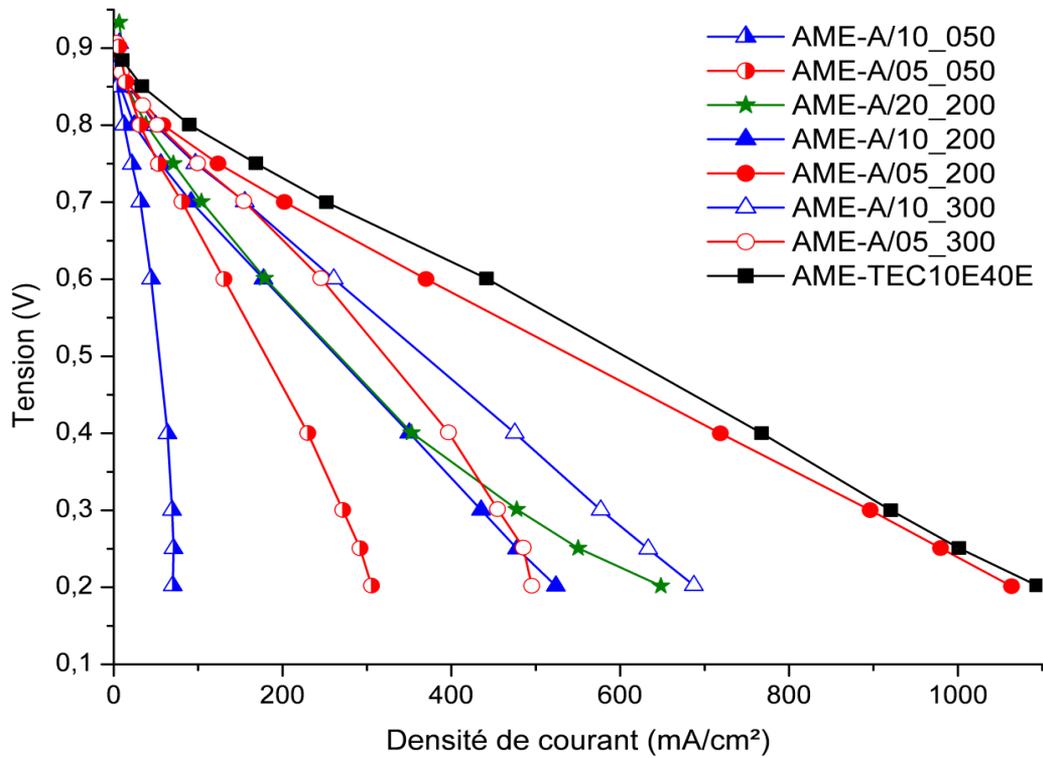


Figure 58: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ( $P=1.3$  bar,  $T=70$  °C, stœchiométrie  $H_2/air=2/2.5$ ,  $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$  %)

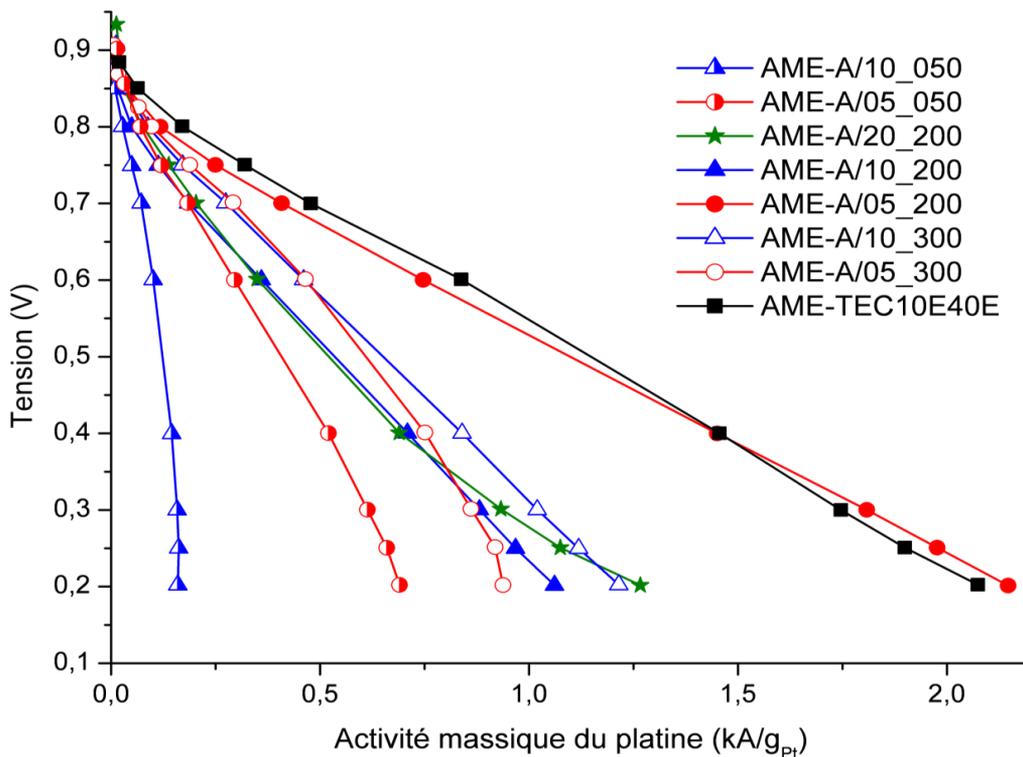


Figure 59: Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ( $P=1.3$  bar,  $T=70$  °C, stœchiométrie  $H_2/air=2/2.5$ ,  $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$  %)

Les AME réalisés avec des aérogels de carbone contenant uniquement des petits mésopores (AME-A/05\_050 et AME-A/10\_050) présentent les plus mauvaises performances en raison de la petite taille de leurs pores, les performances diminuant avec la taille des pores : l'étroitesse des pores initiaux et restant après imprégnation du nafion<sup>®</sup> limite la diffusion des gaz et la couche catalytique doit être très rapidement gorgée d'eau. L'importance de ces phénomènes est visible sur les pertes diffusives (Figure 67).

A contrario, les performances augmentent progressivement à mesure que la taille des pores augmente : AME-A/05\_200 a de meilleures performances que AME-A/10\_200, qui sont elles-mêmes meilleures que celles de AME-A/20\_200. Ces résultats laissent supposer qu'avec des pores plus grands dans le support carboné, la diffusion des gaz et l'évacuation de l'eau sont facilitées. Toutefois l'augmentation continue de la taille des pores ne conduit pas à une amélioration continue des performances. En effet, A/05\_300 et A/10\_300 ont les plus grands pores parmi les différents aérogels de carbone testés (Figure 49) et pourtant AME-A/05\_300 et AME-A/10\_300 ne présentent pas les meilleures performances. Ce phénomène a déjà été constaté par Marie et al. [42] : quand l'aérogel de carbone est constitué de grands pores, le nafion<sup>®</sup> s'introduit plus profondément et en plus grande épaisseur dans la porosité de l'aérogel de carbone, ce qui diminue d'autant le volume poreux de la couche catalytique (Tableau 12). De plus, le nafion<sup>®</sup> gonfle avec l'humidité, ce qui affecte d'autant plus les pertes diffusives pour AME-A/05\_300 et AME-A/10\_300.

Si nous considérons les performances du meilleur AME à base d'aérogel de carbone (AME-A/05\_200), le support carboné doit avoir un volume de vide et une surface spécifique importants ainsi qu'un bon équilibre entre le volume de mésopores et le volume de macropores. Les micropores n'ont aucune utilité dans cette application.

Les AME ont été caractérisés sur le banc monocellule en suivant les protocoles décrits au chapitre II. Ces caractéristiques électrochimiques sont présentées dans le Tableau 14.

Comme sur électrode à disque tournant, nous notons un important écart au niveau de la surface de platine actif en AME entre les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone et l'électrocatalyseur commercial (Tableau 11). Cela s'explique en partie par la différence de taille et de répartition des particules de platine (Figure 52). Sur nos électrocatalyseurs les particules de platine sont mal réparties et relativement grosses, ce qui explique la perte importante de surface de platine actif.

AME-A/05\_050 et AME-A/10\_050 présentent des résultats étonnants en ce qui concerne leur surface de platine actif. En effet, alors que ces deux AME ont de mauvaises performances (Figure 58), leur surface de platine actif est relativement élevée (respectivement 32.3 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub> et 27.2 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub>). Une analyse par tomographie des clichés pris au MET de ces échantillons a montré que le platine était bien réparti dans l'échantillon. Cette importante surface de platine actif n'est donc pas due à un accès plus facile aux particules de Pt lié à sa position à l'extérieur de la porosité. En fait, lors de la mesure de la surface de platine actif par voltamétrie cyclique, les gaz sont humidifiés à 100 % et la conduction des protons peut se faire dans l'eau. De plus, le courant est faible, ce qui permet la détection de tout le platine. Au contraire, lorsque la pile fonctionne, le courant est beaucoup plus élevé et une partie du platine n'est pas utilisable car celui-ci est situé dans des pores trop étroits pour être accessible aux réactifs.

AME	S <sub>Pt</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> ) ± 10 %	C <sub>dl</sub> (F/g <sub>c</sub> ) ± 10 %	b (mV/dec) ± 10 %	R (Ω.cm <sup>2</sup> ) ± 0.05	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> ) ± 0.5	i <sub>crossover</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) ± 0.1	i <sub>m</sub> @ 0.9 V (A/gPt) ± 10 %	i <sub>s</sub> @ 0.9 V (μA/cm <sub>Pt</sub> <sup>2</sup> ) ± 10 %
AME-TEC10E40E	62.6	113	-86	0.18	0.8	1.8	19	30
AME-A/10_050	27.2	79	-124	0.22	11.5	3.4	0.3	1
AME-A/05_050	32.3	111	-137	0.29	2.9	1.7	13	42
AME-A/20_200	17.0	36	-105	0.25	1.5	1.9	9	55
AME-A/10_200	16.8	87	-116	0.31	1.8	1.7	4	24
AME-A/05_200	26.9	124	-87	0.21	0.9	2.0	9	35
AME-A/10_300	30.7	124	-96	0.22	1.4	2.5	8	26
AME-A/05_300	16.7	170	-79	0.26	2.6	1.9	7	43

**Tableau 14: Caractérisation électrochimique des AME sur le banc monocellule. S<sub>Pt</sub> : surface de platine actif à la cathode mesurée par voltamétrie cyclique, C<sub>dl</sub> : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R<sub>p</sub> : résistance de polarisation, i<sub>crossover</sub> : densité de courant de crossover, i<sub>m</sub> @ 0.9 V : activité catalytique massique à 0.9 V, i<sub>s</sub> @ 0.9 V : activité catalytique spécifique à 0.9 V**

AME-A/10\_200, AME-A/20\_200 et AME-A/05\_300 présentent une relativement faible surface de platine actif en comparaison avec les autres AME. Dans le cas de AME-A/10\_200 et AME-A/20\_200, cela pourrait être dû à la structure du nafion<sup>®</sup>, que sa géométrie empêcherait de pénétrer correctement dans les pores et d'atteindre toutes les particules de

platine. En effet, il a été montré que le nafion<sup>®</sup> pouvait être considéré comme un polyélectrolyte formé d'agrégats de polymères en forme de tige [215],[216]. Le diamètre de ces tiges est estimé à 3-5 nm en fonction du solvant utilisé (Figure 60) [217]. Ces agrégats sont organisés en paquets de tiges relativement orientés (Figure 61) avec une taille de l'ordre de 50 à 100 nm en fonction de la teneur en eau [217]. La Figure 62 montre le gonflement nanoscopique qui s'opère entre les agrégats en fonction de la teneur en eau du nafion<sup>®</sup>.

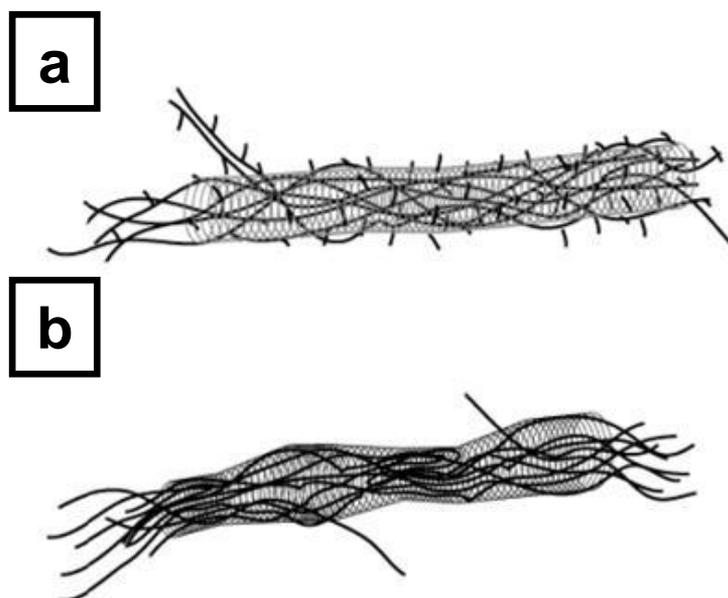


Figure 60: Schématisation des agrégats de nafion<sup>®</sup> en solution : (a) schéma d'un agrégat de polymère étiré représenté sous la forme d'une tige, les groupes sulfonés étant situés à l'extérieur du cylindre, (b) schéma d'un agrégat de polymère étiré, représenté à partir des observations faites au microscope, montrant une oscillation de l'arrangement des chaînes de polymères alignées, certaines chaînes étant orientées à l'extérieur du cylindre. Sur les deux figures la spirale grise permet de visualiser en 3D la variation du diamètre moyen le long de l'agrégat, qui est soit constant sur le schéma (a) soit variable sur le schéma (b) [217]

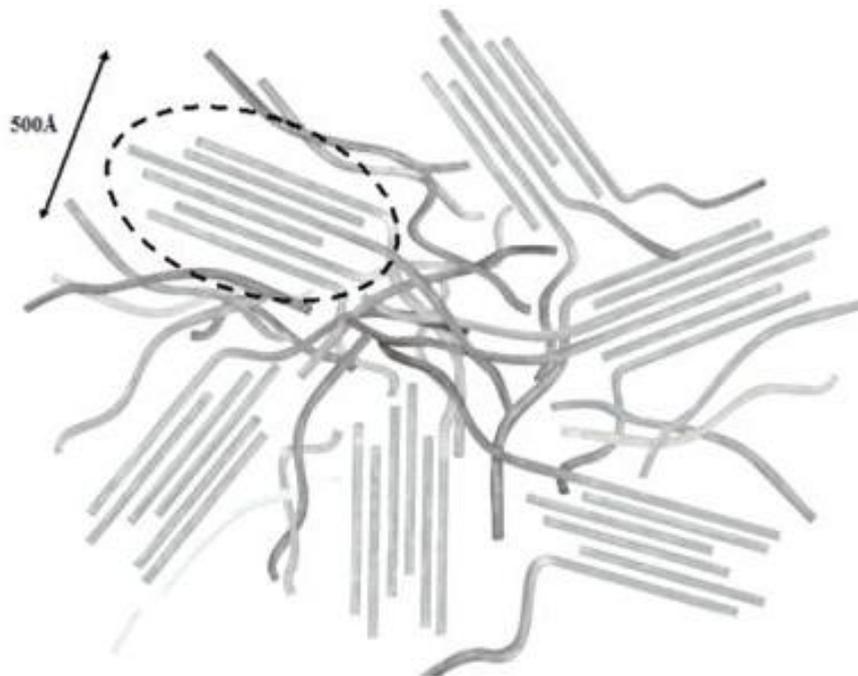


Figure 61: Schématisation de la membrane nafion<sup>®</sup> sous la forme de paquets de tiges, la position et l'orientation de ces paquets de tiges est variable, leur taille est évaluée à 50- 100 nm en fonction de la teneur en eau [217]



Figure 62: Schématisation du gonflement nanoscopique entre trois agrégats et à l'intérieur d'un paquet de tiges sur une large gamme de teneur en eau, d'une membrane quasi sèche jusqu'à une solution diluée [217]

Il est toutefois nécessaire de considérer ces données comme des ordres de grandeur. En effet, d'autres études ont été menées sur l'influence du taux de nafion<sup>®</sup> [56] et elles semblent montrer que le nafion<sup>®</sup> pénètre certes préférentiellement dans les macropores mais qu'il s'introduit aussi dans les mésopores en moindre quantité (Figure 63). Sur la Figure 63, lorsque le taux de nafion<sup>®</sup> augmente de 10 %m à 30 %m (pourcentage massique de nafion<sup>®</sup> sec par rapport à la masse totale de carbone, platine et nafion<sup>®</sup> sec), la proportion de mésopores et de macropores diminuent, révélant la pénétration dans ces pores. Lorsque le taux de nafion<sup>®</sup> augmente de 30 %m à 50 %m, le nafion<sup>®</sup> pénètre uniquement dans les macropores : les mésopores sont pleins ou devenus trop petits. Ces résultats, bien qu'obtenus à des pourcentages de nafion<sup>®</sup> différents des nôtres, sont confortés par les résultats de l'adsorption d'azote menée sur nos couches catalytiques (III.4.2, Figure 57) qui permet d'élargir l'étude vers la gamme de pores plus petits : le nafion<sup>®</sup> pénètre dans les mésopores et les macropores.

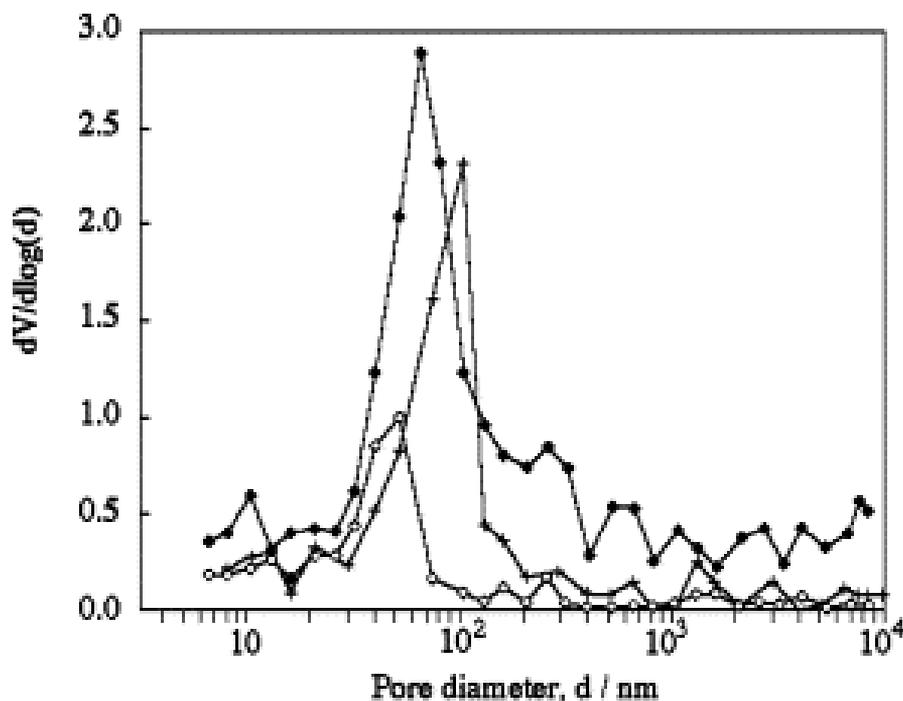


Figure 63: Distribution de taille de pores de la couche catalytique cathodique obtenue par porosimétrie mercure pour différentes charges en nafion<sup>®</sup> : (●) 10 %m, (+) 30 %m et (○) 50 %m [56]

En outre, La concentration en nafion<sup>®</sup> (pourcentage massique de nafion<sup>®</sup> dans l'eau de 0.3 %m) dans l'encre catalytique a été choisie afin de permettre au nafion<sup>®</sup> de pénétrer le plus possible dans la porosité des aérogels de carbone. Ce choix a été fait à partir d'une étude de

Lee et al. [176] qui a montré que dans un domaine de concentration en nafion<sup>®</sup> intermédiaire (entre 0.1 %m et 0.5 %m) les chaînes de polymères sont les plus dispersées (i.e. les moins agglomérées). Cette étude a été réalisée avec un mélange eau-méthanol comme solvant et il a été supposé que le domaine de concentration était identique pour l'eau pure [7].

A/10\_200 et A/20\_200 présentent une proportion plus faible de macropores que les autres aérogels de carbone (Figure 50). En fonction de l'orientation et de la taille des paquets de tiges contenus dans le nafion<sup>®</sup>, le platine présent dans les plus petits pores de ces aérogels pourrait ne pas être mouillé par le nafion<sup>®</sup>, ce qui explique la plus faible surface de platine actif dans AME- A/10\_200 et AME-A/20\_200.

A mesure que la taille des pores augmente, le nafion<sup>®</sup> peut mouiller une plus grande quantité de platine, ce qui augmente la surface de platine actif (cf. AME-A/05\_200 et AME-A/10\_300). Cependant, comme nous l'avons vu précédemment (III.5.2), il semble exister une taille de pores à partir de laquelle cette intrusion de nafion<sup>®</sup> n'est plus bénéfique puisque la couche de nafion<sup>®</sup> devient trop épaisse. Dans ce cas, certaines particules de platine sont utilisables (car en triple contact) mais pas accessibles aux réactifs, ce qui diminue la surface de platine actif.

Cela semble être le cas de AME-A/05\_300. Cette hypothèse est renforcée par la valeur de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) de AME-A/05\_300 (Tableau 14, Figure 64). La capacité de la double couche (qui peut inclure de la pseudo capacité) apparaît lorsque le nafion<sup>®</sup> est en contact avec le support carboné. AME-A/05\_300 présente la plus grande capacité de double couche, ce qui indique donc que dans cet AME une plus grande surface de carbone est recouverte de nafion<sup>®</sup>. La Figure 64 montre la capacité de la double couche en fonction du pourcentage de solide en solution (%sol) et du ratio R/C. Pour chaque valeur de R/C, la capacité de la double couche augmente lorsque %sol diminue, c'est à dire lorsque la taille des pores augmente et que la distribution de taille de pores s'élargit. Ce phénomène indique une intrusion plus profonde du nafion<sup>®</sup> dans la porosité lorsque les pores sont plus larges. Ce résultat est conforté par l'adsorption d'azote réalisée sur nos couches catalytiques (III.4.2, Figure 57).

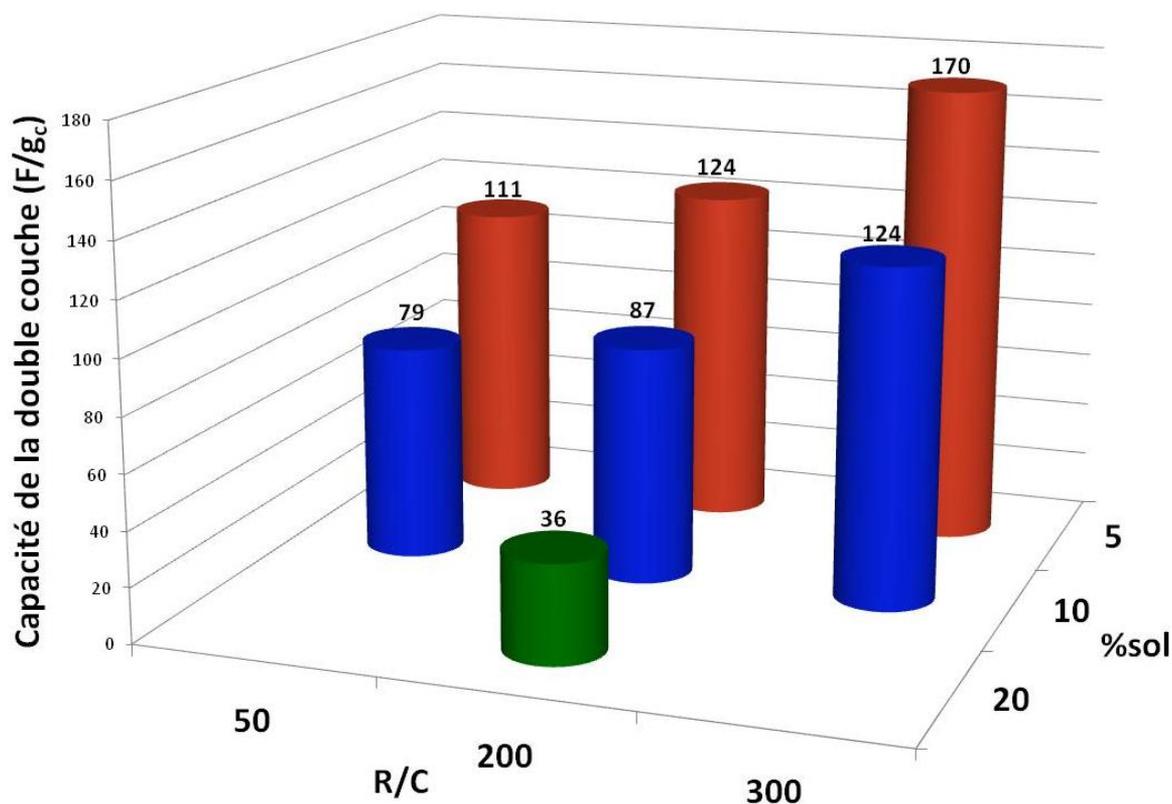


Figure 64: Capacité de la double couche à la cathode, obtenue en AME, en fonction du %sol et de R/C

Les pentes de Tafel en AME (Tableau 14) sont plus élevées (en valeur absolue) que sur électrode tournante (Tableau 11). Cela est dû au fait que dans un AME, l'électrolyte n'est plus liquide. La diffusion de l'oxygène est en effet favorisée d'un facteur 10 dans un électrolyte liquide par rapport à un électrolyte polymère comme le nafion® [126],[218],[125]. Par ailleurs, nos pentes de Tafel sont plus élevées (en valeur absolue) que celles habituellement issues de l'état de l'art (-70 mV/dec [27]) mais qui s'adressent à d'autres types de supports carbonés. En considérant les résultats d'autres études utilisant également des aérogels de carbone comme support de catalyseur dans des AME [42],[43],[41], nous constatons que nous obtenons des pentes de Tafel du même ordre de grandeur. Dans certains cas, les pentes de Tafel sont supérieures à -100 mV/dec et nous supposons que cela est dû au fait que même aux faibles densités de courant, les pertes diffusives ne sont pas négligeables [219]. Smirnova et al. ont proposé une autre explication à ce phénomène [41]: ils supposent que les pentes de Tafel élevées sont dues à un contact irrégulier entre la membrane et le catalyseur, ce qui provoque des gradients de courant locaux et des surtensions importantes. Il est possible que nous nous trouvions également dans ce cas. En effet, les AME ayant les pentes de Tafel les plus faibles (AME-A/05\_200, AME-A/05\_300 et AME-A/10\_300, Tableau 14) semblent présenter une couche catalytique avec une surface relativement lisse

(Figure 54), ce qui permettrait un contact plus régulier avec la membrane. Au contraire, les autres AME présentent des pentes de Tafel supérieures à -100 mV/dec et des surfaces de couches catalytiques beaucoup plus accidentées (Figure 55 et Figure 56).

En termes d'activité catalytique du platine (Tableau 14), les électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone présentent une plus faible activité massique que l'échantillon commercial mais une activité surfacique équivalente voire supérieure. Ce phénomène peut être dû à un accès plus difficile de l'électrolyte aux particules de platine ou à la taille importante de ces particules sur nos échantillons. Excepté Pt-A/10\_050 pour lequel les problèmes de diffusion sont encore plus sensibles en pile que sur électrode à disque tournant, tous les électrocatalyseurs (échantillon commercial compris) présentent une activité catalytique massique et surfacique supérieure en pile (Tableau 14) par rapport à celle mesurée sur électrode à disque tournant (Tableau 11). Cet écart peut s'expliquer en partie par le fait que les deux mesures sont réalisées à des températures différentes [27] (70 °C et 25 °C respectivement), à des pH différents et que les anions mis en jeu sont différents.

### **III.5.3. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME**

Afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant lors du fonctionnement des AME, il est nécessaire de déterminer les différentes contributions aux pertes. Pour cela, nous avons utilisé la méthode développée par Gasteiger et al. [27] qui est détaillée au chapitre I (I.4.1). Nous supposons ici que les pertes à l'anode sont négligeables et nous considérons deux types de pertes : les pertes d'activation ( $\eta_{\text{ORR}}$ ) liées à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et les pertes diffusives ( $\eta_{\text{Diff}}$ ) liées à la diffusion des gaz dans l'électrode. Les pertes ohmiques ( $\eta_{\text{Ohm}}$ ) liées de manière linéaire à la résistance de l'AME (Tableau 14) ne seront pas détaillées.

#### **III.5.3.1. Pertes d'activation et résistance de polarisation**

Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler qu'il est possible que pour certains AME, les pertes diffusives ne soient pas négligeables même aux faibles densités de courant [219]. Cela implique que la loi de Tafel n'est pas applicable et que les pertes d'activation calculées sont surestimées. Cela est vrai pour les AME pour lesquels la pente de Tafel a été évaluée (en valeur absolue) à plus de 100 mV/dec.

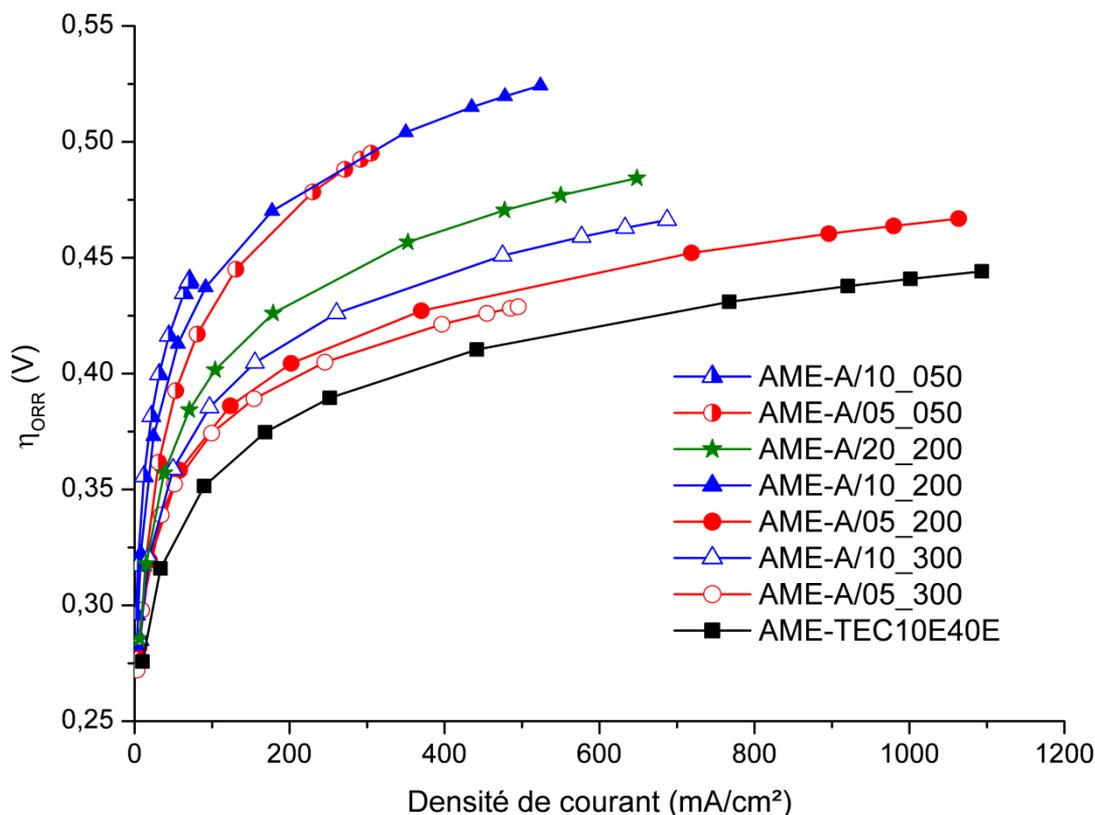


Figure 65: Pertes d'activation des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ( $P=1.3$  bar,  $T=70$  °C, stœchiométrie  $H_2/air=2/2.5$ ,  $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$  %)

Les AME dont le support carboné possède les plus grands pores (AME-A/05\_200, AME-A/10\_300 et AME-A/05\_300) présentent les pertes d'activation (Figure 65) les moins importantes. Cela est probablement dû au fait que le nafion<sup>®</sup> recouvre une partie importante du carbone (valeur de la capacité de la double couche élevée) et qu'à densité de courant géométrique identique, la densité de courant locale (sur le Pt) est plus faible.

Les AME dont le support carboné possède les plus petits pores (AME-A/05\_050 et AME-A/10\_050) présentent d'importantes pertes d'activation alors que les électrocatalyseurs correspondants ont la même activité catalytique que les autres échantillons (III.3.2). Nous supposons que cette apparente contradiction est due à la texture du support carboné. En effet, étant donné l'étroitesse des pores de A/05\_050 et A/10\_050, les pertes diffusives ne sont pas négligeables aux faibles densités de courant en raison de la condensation capillaire de l'eau dans ces pores. Cela induit une erreur sur le calcul de la pente de Tafel et par conséquent sur les pertes d'activation. Cette hypothèse est renforcée par les valeurs de résistance de polarisation qui sont très élevées (Tableau 14).

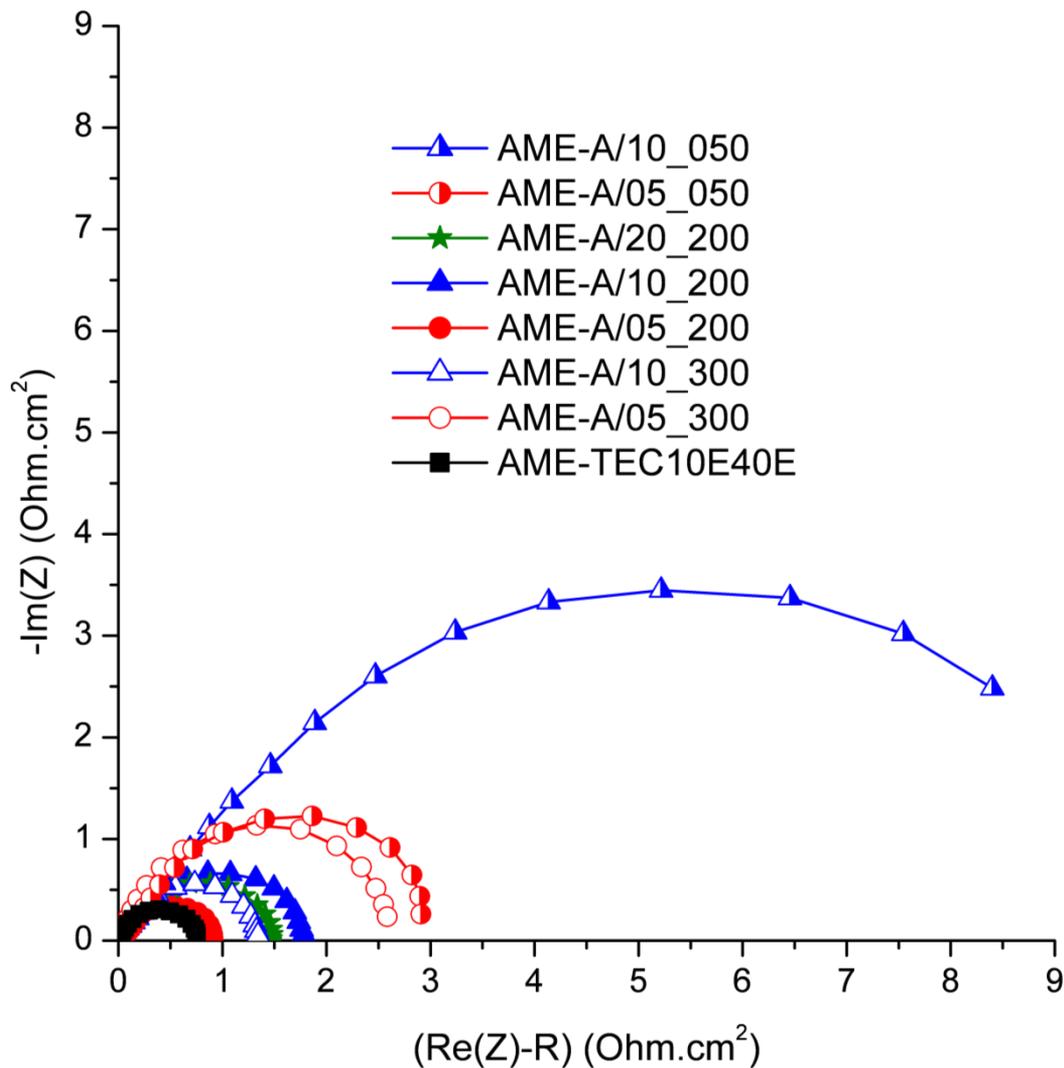


Figure 66: Spectroscopie d'impédance à 0.8 V (corrigée de la résistance de l'AME) des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et d'un électrocatalyseur commercial (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5, HR<sub>anode</sub> = HR<sub>cathode</sub> = 100 %)

La Figure 66 présente les résultats de spectroscopie d'impédance obtenue à 0.8 V (faible surtension) et corrigée de la résistance de l'AME, i.e. la résistance de l'AME a été soustraite à la partie réelle de l'impédance. Quand la spectroscopie d'impédance est mesurée à faible surtension, la résistance au transfert de charge domine [195]. Les valeurs de résistance au transfert de charge de la réaction de réduction de l'oxygène (Tableau 14) correspondent au diamètre mesuré ou estimé (selon les cas) des demi-cercles. La Figure 66 explique en partie pourquoi AME-A/05\_300 présente de mauvaises performances en dépit de ses faibles pertes d'activation. En effet, le diamètre des spectres suit une tendance inversement proportionnelle aux performances en AME. Or le diamètre du spectre

d'impédance de AME-A/05\_300 est très important par rapport aux autres AME, ce qui signifie une résistance de polarisation plus élevée. Ce phénomène pourrait être dû à la meilleure pénétration du nafion® dans la porosité et donc à une épaisseur de nafion® trop importante. En ce qui concerne AME-A/05\_050 et AME-A/10\_050, la résistance de polarisation élevée est probablement due à l'engorgement des pores par l'eau.

### III.5.3.2. Pertes diffusives

La Figure 67 présente les pertes diffusives des différents AME calculées à partir de la méthode de Gasteiger. AME-A/05\_050 et AME-A/10\_050 présentent d'importantes pertes diffusives, ce qui confirme notre hypothèse d'engorgement de l'électrode qui ne peut évacuer l'eau que via les joints intergrains et non par la porosité du carbone en raison de leur faible diamètre.

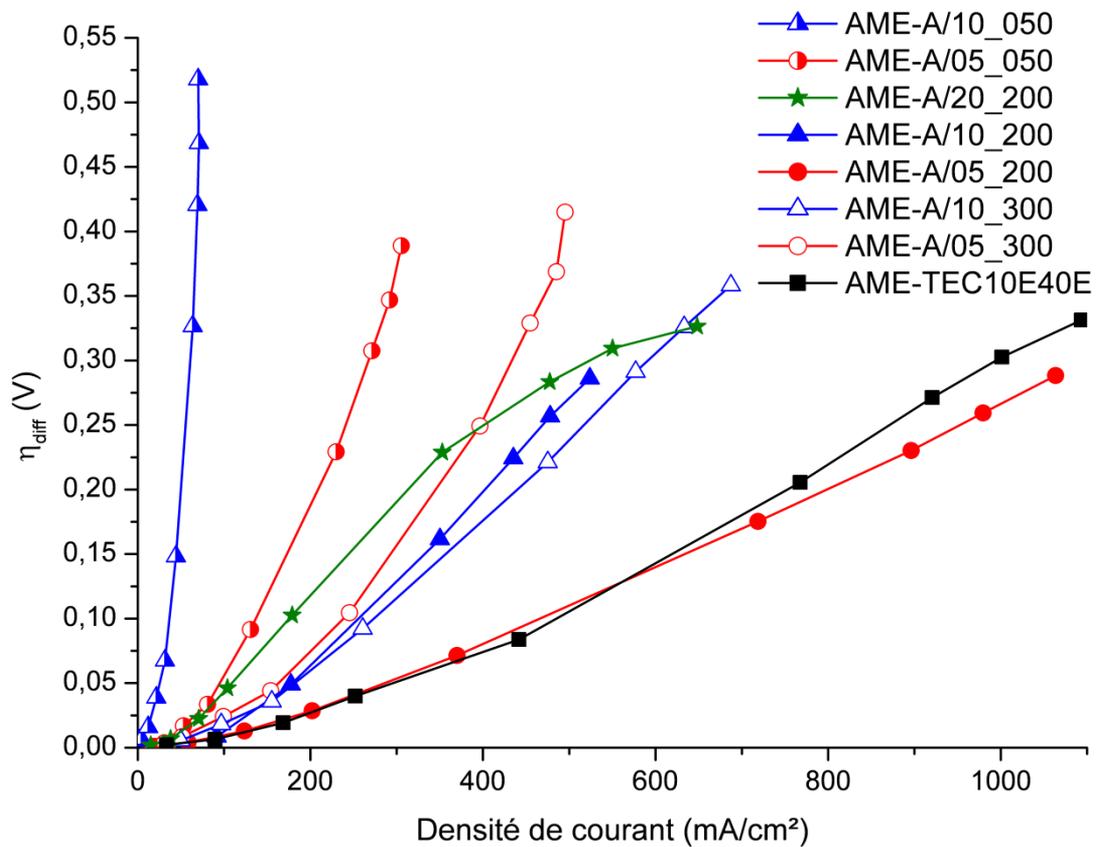


Figure 67: Pertes diffusives des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5, HR<sub>anode</sub> = HR<sub>cathode</sub> = 100 %)

Lorsque le diamètre des pores du support carboné augmente, les pertes diffusives diminuent sans doute en raison d'un volume poreux plus important. Ce phénomène est visible sur les AME dont le support carboné a été élaboré avec une valeur de R/C égale à 200 (AME-A/05\_200, AME-A/10\_200 et AME-A/20\_200). Il existe cependant une limite de taille de pores à partir de laquelle ce phénomène s'inverse. Ce résultat est illustré par la Figure 68. Cette figure montre à quelle densité de courant nous obtenons des pertes diffusives de 0.25 V en fonction du pic de la distribution de taille de pores des aérogels de carbone brut. Nous constatons ainsi que dans un premier temps la densité de courant obtenue augmente avec la taille du pic de la distribution (i.e. que les performances sont meilleures) jusqu'à la valeur de pic de 28 nm. Dans un second temps, la densité de courant diminue (i.e. que les performances se dégradent) pour les aérogels de carbone avec de plus larges pores. Nous supposons que cela est dû à une pénétration plus importante du nafion<sup>®</sup> dans la porosité (avec une plus grande épaisseur), ce qui diminue le volume poreux finalement disponible dans la couche catalytique.

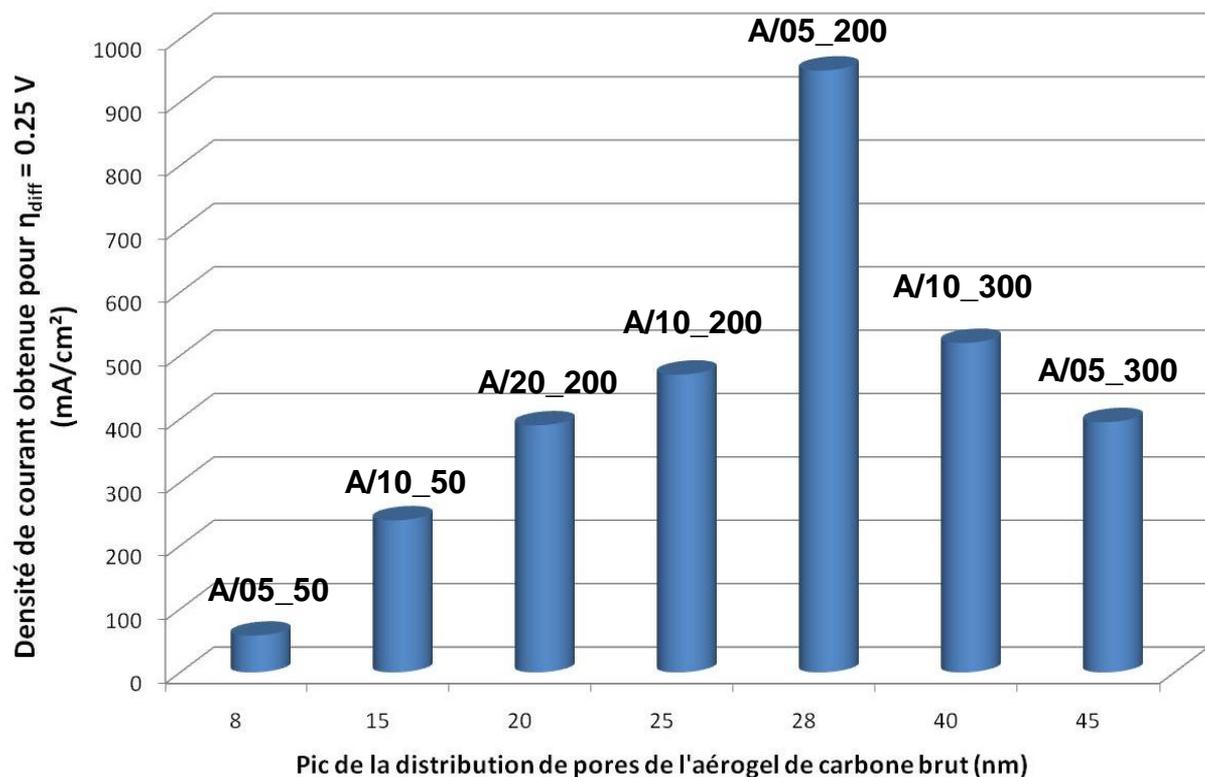


Figure 68: Densité de courant obtenue pour des pertes diffusives de 0.25 V en fonction de la valeur du pic de la distribution de taille de pores des aérogels de carbone bruts (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5, HR<sub>anode</sub> = HR<sub>cathode</sub> = 100 %)

L'analyse des différentes contributions aux pertes montre que les pertes diffusives jouent un rôle prépondérant sur les performances finalement obtenues en AME. En utilisant

différentes textures d'aérogels de carbone, il semble possible de diminuer ces pertes. Mis à part les aérogels de carbone contenant les plus petits pores (A/10\_050 et A/05\_050), la texture du support carboné n'a pas d'impact significatif sur les pertes d'activation. Enfin, les pertes ohmiques ne sont pas significativement affectées par la texture de l'aérogel de carbone (Tableau 14).

Avec l'aérogel de carbone A/05\_200 nous avons réussi à obtenir des pertes diffusives en AME moins importantes que celles de l'électrocatalyseur commercial. Finalement, la texture optimale parmi les sept testées a les caractéristiques suivantes :

- surface spécifique élevée (649 m<sup>2</sup>/g)
- volume poreux important (> 4 cm<sup>3</sup>/g)
- distribution de taille de pores présentant des macropores et une majorité de mésopores (pic de la distribution situé autour de 25-30 nm)

La couche catalytique résultante a une surface spécifique de 324 m<sup>2</sup>/g et contient des macropores avec un pic de distribution situé autour de 18 nm.

### III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'impact de la texture des aérogels de carbone sur les performances en AME. Dans cette optique, sept textures d'aérogels de carbone ont été synthétisées pour servir de support de catalyseur dans la couche catalytique cathodique d'un AME. Une étude complète et systématique a été menée, depuis la caractérisation de la porosité des aérogels de carbone jusqu'à leur utilisation en AME, en passant par la caractérisation des électrocatalyseurs et des couches catalytiques.

Cette étude a permis de montrer que la texture du support carboné utilisé à la cathode d'un AME a un impact significatif sur les performances de cet AME. Cette influence est particulièrement importante sur les pertes diffusives.

La texture des aérogels de carbone étudiés

– pourrait agir sur la localisation des particules de platine et leur répartition au sein des pores et/ou sur la surface des micromonolithes. Dans le cas de la présence de petits

mésopores, le « faible » taux de platine déposé par rapport à la quantité cible allié à une surface de platine actif importante sont le signe d'un dépôt localisé à la surface des grains.

– modifie le taux de pénétration du nafion<sup>®</sup> dans la porosité. En effet le nafion<sup>®</sup> semble pénétrer préférentiellement dans les macropores et dans les grands mésopores. Par conséquent, lorsque l'aérogel de carbone possède ces caractéristiques, le nafion pénètre plus profondément dans la porosité, ce qui diminue la porosité globale de la couche catalytique et augmente les pertes diffusives. Ainsi, un aérogel de carbone brut possédant des macropores et de grands mésopores peut finalement, après mise en œuvre en couche catalytique, présenter un volume poreux plus faible qu'une autre couche catalytique réalisée avec un aérogel de carbone brut présentant initialement de plus petits pores. De plus, la couche de nafion<sup>®</sup> dans la couche catalytique est alors plus épaisse, ce qui diminue l'activité du platine en isolant les particules de platine.

En utilisant une approche systématique nous avons montré que les performances en AME pouvaient être améliorées en jouant sur la texture du support carboné (et par voie de conséquence sur la texture de la couche catalytique) utilisée à la cathode. Nous avons ainsi pu approcher les performances d'un électrocatalyseur commercial en diminuant les pertes diffusives.

Il est donc primordial d'avoir un contrôle de la texture du support carboné et de la couche catalytique résultante. Ce paramètre montre l'avantage que présentent les aérogels de carbone par rapport aux noirs de carbone classiquement utilisés dans l'état de l'art car les couches catalytiques à base de noirs de carbone n'ont pas une structure reproductible (réarrangement non contrôlé des agrégats/agglomérats).

Dans nos conditions expérimentales, la texture la plus adaptée possède une surface spécifique élevée (649 m<sup>2</sup>/g), un grand volume poreux, une majorité de mésopores, des macropores et une distribution de taille de pore avec un pic aux alentours de 25-30 nm.



Chapitre IV – Amélioration des  
performances électrochimiques :  
impact de la composition de la couche  
catalytique cathodique

---

