

---

## **Amélioration des performances électrochimiques impact de la composition de la couche catalytique cathodique**

Ce chapitre est le premier consacré à l'amélioration des performances des couches catalytiques cathodiques réalisées avec la meilleure texture d'aérogel de carbone (%sol=5 et R/C=200) déterminée au chapitre III. Dans ce chapitre, le travail va porter sur la composition de la couche catalytique. L'objectif est double : il s'agit d'augmenter l'activité du platine et de diminuer les pertes diffusives.

Afin d'augmenter l'activité du platine nous avons modifié le taux de nafion® dans la couche catalytique pour optimiser le triple contact carbone/platine/nafion®. Il s'agit de déterminer la quantité de nafion pour laquelle le platine est actif sans toutefois diminuer de manière trop importante la porosité de la couche catalytique.

Pour diminuer les pertes diffusives, nous avons choisi d'ajouter du PTFE (polytétrafluoroéthylène) dans la couche catalytique. Le PTFE a la particularité d'être hydrophobe, son ajout doit permettre de contribuer à évacuer l'eau produite à la cathode et ainsi d'éviter l'engorgement des pores. Toutefois, puisque le PTFE ne conduit pas les protons, la quantité ajoutée doit être limitée. Ce travail a été réalisé après avoir déterminé la quantité optimale de nafion®.

Pour ces deux études, les couches catalytiques cathodiques résultantes ont été évaluées en AME sur le banc monocellule du laboratoire.

### **IV.1. Impact du taux de nafion®**

#### **IV.1.1. Détermination des taux de nafion® testés**

La couche catalytique est une zone clé dans une pile combustible puisque c'est le lieu des réactions électrochimiques. La quantité de nafion® introduite dans la couche catalytique est un paramètre majeur puisque tout se déroule à l'interface carbone/platine/nafion® où un triple contact est nécessaire pour que le platine soit actif et catalyse la réaction. La Figure 69 illustre l'importance d'avoir une charge en nafion® optimale.

Quand la charge en nafion® est faible (Figure 69A), la quantité de nafion® est trop faible pour assurer une bonne conduction ionique [53]. Dans ce cas, les gaz atteignent

facilement les sites réactionnels mais le taux d'utilisation du catalyseur (ratio entre la quantité de catalyseur effectivement actif et la quantité de catalyseur introduite) est faible [53].

Quand la charge en nafion® est trop élevée (Figure 69C), l'épaisseur de nafion® qui recouvre les particules de catalyseur est trop importante et empêche la diffusion des réactifs gazeux aux sites réactifs. De plus, la porosité de la couche catalytique diminue, ce qui limite également la diffusion des gaz.

Lorsque la quantité de nafion® est optimale (Figure 69B), le catalyseur, le nafion et le réseau poreux forment trois réseaux percolants interconnectés. La conduction des ions et des électrons est assurée ainsi que la diffusion des réactifs gazeux et les pertes diffusives sont alors limitées.

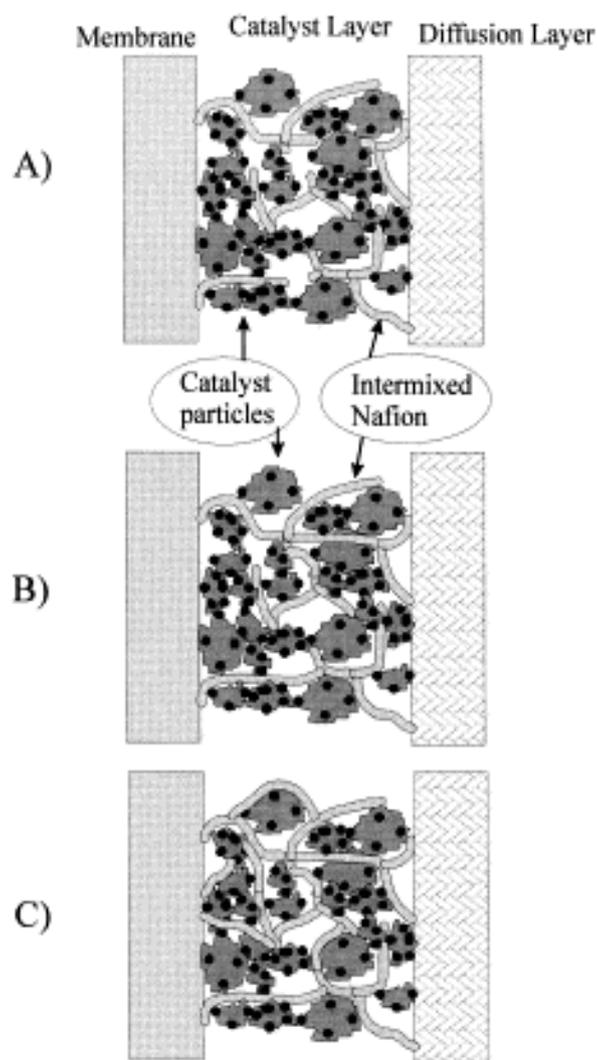


Figure 69: Schéma d'une couche catalytique avec trois taux de nafion® différents. (A) La charge en nafion® est trop faible : toutes les particules de catalyseur ne sont pas connectées à la membrane par le réseau de nafion®, (B) La charge en nafion® est optimale : le réseau de nafion® permet une bonne conduction ionique et électrique, (C) La charge en nafion® est trop élevée : certaines particules de catalyseur sont isolées électriquement de la couche de diffusion [53]

De nombreuses études ont déjà été menées pour déterminer le taux optimal de nafion® [53],[57],[56],[220],[221],[55] mais aucun consensus n'a été obtenu. De plus, à notre connaissance, une seule étude de ce type a été publiée en utilisant des aérogels de carbone comme support de catalyseur [222]. Pour notre étude, nous nous sommes basés sur la littérature [223],[224] pour déterminer la gamme de charge en nafion® testée. Nous avons choisi d'évaluer trois ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C) : 0.5, 1 et 2.

## IV.1.2. Tests en pile

### IV.1.2.1. Préparation des AME

Les encres catalytiques réalisées avec les trois ratios N/C (cf. chapitre II) ont été préparées à partir de deux lots d'électrocatalyseur différents (pour des raisons pratiques): l'un pour préparer les AME avec les ratios N/C égaux à 0.5 et 2, l'autre pour fabriquer l'AME ayant un ratio N/C égal à 1. Néanmoins, les deux lots ont été réalisés dans les mêmes conditions et possèdent le même taux de platine (35 %m). De plus, ils ont tous deux été caractérisés sur électrode à disque tournant et nous n'avons pas noté d'écart significatif au niveau de leur activité catalytique (massique ou surfacique).

A partir de ces encres, trois couches catalytiques cathodiques de 50 cm<sup>2</sup> de surface ont été préparées. Elles ont ensuite été assemblées avec une membrane N112, une couche de diffusion et une anode commerciale (II.1.3.4) pour former trois AME. Ces AME sont référencés de la manière suivante : AME-N/C\_(valeur du ratio N/C). La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est présentée dans le Tableau 15. Les trois AME ont la même charge en platine.

AME	Charge en platine (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02	Charge en nafion® (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02
AME-N/C_0.5	0.58	1.09	0.55
AME-N/C_1	0.58	1.09	1.09
AME-N/C_2	0.58	1.09	2.17

**Tableau 15: Composition de la couche catalytique cathodique des trois AME préparés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C)**

#### IV.1.2.2. Caractérisation des AME

Les courbes de polarisation obtenues sur le banc monocellule sont données sur la Figure 70. Ces tests ont été réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode. Il existe un grand écart de performance entre AME-N/C\_2 d'une part et AME-N/C\_0.5 et AME-N/C\_1 d'autre part.

Etant donnée la chute brutale de performance pour l'AME réalisé avec un ratio N/C égal à 2, nous pouvons raisonnablement supposer que nous nous trouvons dans le cas décrit sur la Figure 69C, c'est à dire que la charge en nafion<sup>®</sup> est trop élevée. Cela entraîne un accès limité de l'oxygène aux particules de platine et une diminution importante de la porosité de la couche catalytique. Ces résultats seront confirmés dans la suite par l'analyse des différentes pertes (cf. IV.1.2.3.2). L'écart de performance entre AME-N/C\_0.5 et AME-N/C\_1 est moins important. Le taux de nafion<sup>®</sup> semble ici avoir essentiellement un impact aux fortes densités de courant. Cela indique que pour ces valeurs, la quantité de nafion<sup>®</sup> introduite permet d'avoir un triple contact carbone/platine/nafion<sup>®</sup> suffisant mais génère des limitations à la diffusion des gaz [222],[225].

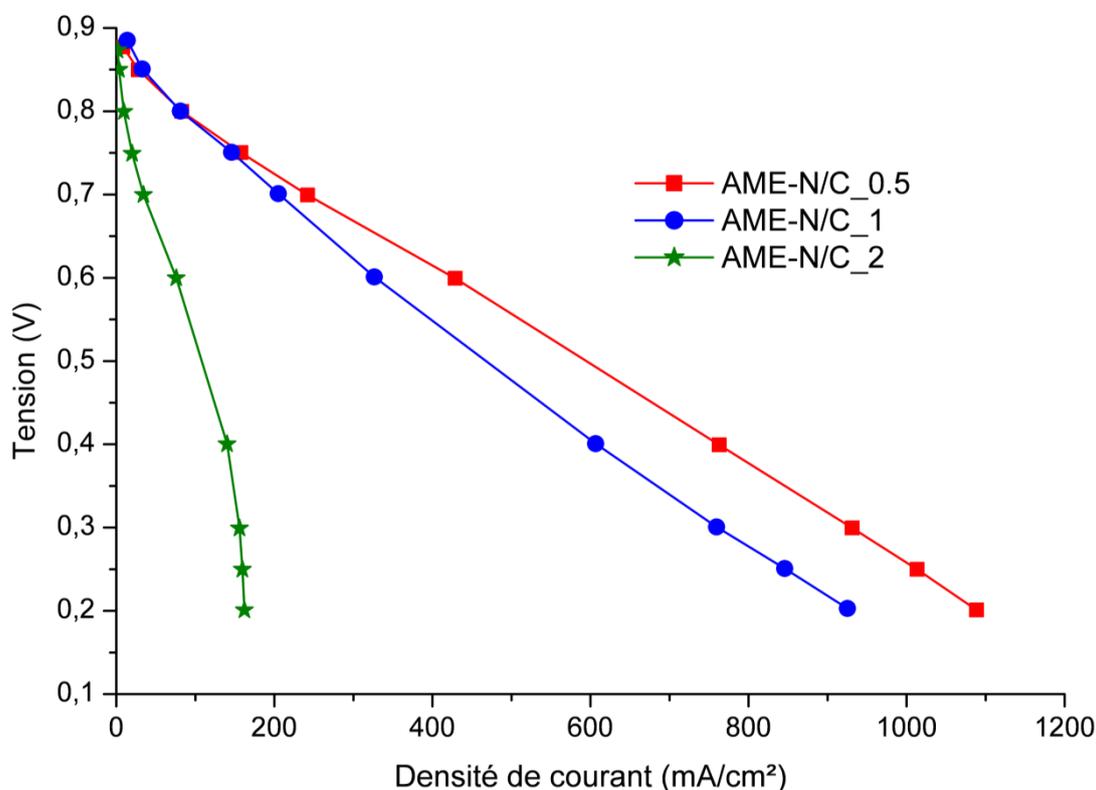


Figure 70: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5).

A partir de ces premiers résultats, nous pouvons considérer que parmi les ratios massiques Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C) choisis, 0.5 donne les meilleurs résultats. Une analyse plus approfondie des caractéristiques des AME (grâce aux méthodes décrites dans le chapitre II) permet d’analyser ce résultat. Le Tableau 16 présente les caractéristiques des AME mesurées sur le banc monocellule pour une humidité relative de 100 % à l’anode et à la cathode.

AME	$S_{Pt}$ (m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> ) ± 10 %	$C_{dl}$ (F/g <sub>c</sub> ) ± 10 %	$b$ (mV/dec) ± 10 %	$R$ (Ω.cm <sup>2</sup> ) ± 0.05	$R_p$ (Ω.cm <sup>2</sup> ) ± 0.5	$i_{crossover}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ (A/g <sub>Pt</sub> ) ± 10 %	$i_s @ 0.9 V$ (μA/cm <sub>Pt</sub> <sup>2</sup> ) ± 10 %
AME-N/C_0.5	24.8	171	-83	0.20	0.7	2.5	14	58
AME-N/C_1	25.2	155	-83	0.22	0.9	1.6	19	77
AME-N/C_2	5.2	119	-133	0.27	11.0	1.5	3	61

**Tableau 16: Caractérisation électrochimique des AME préparés avec différents ratios N/C sur le banc monocellule pour un taux d’humidité relative de 100 % à l’anode et à la cathode.  $S_{Pt}$  : surface de platine actif à la cathode mesurée 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.**

Les résultats montrent que AME-N/C\_2 peut être distingué des deux autres AME. Si nous comparons les valeurs de surface de platine actif des trois AME, nous remarquons que pour l’AME contenant la plus grande quantité de nafion<sup>®</sup>, cette surface est 80 % inférieure aux deux autres. Ce phénomène est très certainement dû au fait que la couche de nafion<sup>®</sup> est trop épaisse et isole les particules de platine de la phase gazeuse. Pour les deux autres AME (AME-N/C\_0.5 et AME-N/C\_1), l’écart mesuré au niveau de la surface de platine actif est trop faible pour conclure quant à l’influence du taux de nafion<sup>®</sup> (pour ces valeurs) sur ce paramètre.

Les AME présentent des capacités de double couche ( $C_{dl}$ ) étonnantes. En effet, nous pouvons noter que cette capacité a tendance à diminuer à mesure que la quantité de nafion<sup>®</sup> augmente. Or, la capacité de double couche apparaît lorsque le nafion<sup>®</sup> est en contact avec le support carboné. Nous supposons, comme nous l’avons vu au chapitre III, que dans un premier temps le nafion<sup>®</sup> pénètre à la fois dans les mésopores et les macropores. Il ne pénètre pas dans les micropores qui sont trop petits mais peut en boucher l’accès. Ensuite, le nafion<sup>®</sup> ne pénètre plus que dans les macropores et les comble progressivement. Par conséquent,

lorsque la quantité de nafion<sup>®</sup> introduite augmente, la surface de carbone en contact avec le nafion<sup>®</sup> n'augmente pas mais c'est l'épaisseur de la couche de nafion<sup>®</sup> qui augmente. De la même manière que pour le platine, le carbone se trouve alors isolé de la phase gazeuse, ce qui diminue le courant de double couche généré, ce qui expliquerait ainsi la diminution progressive de la capacité de double couche. En suivant ce raisonnement, nous devrions avoir une valeur limite de capacité de double couche lorsque la quantité de nafion<sup>®</sup> augmente. Cette hypothèse a déjà été faite et schématisée (Figure 71) par Poltarzewski et al. [226]. Avec une faible quantité de nafion<sup>®</sup> (Figure 71a), le nafion<sup>®</sup> imprègne l'électrocatalyseur sur une faible épaisseur. Ensuite, lorsque la quantité augmente, l'épaisseur de nafion<sup>®</sup> augmente (Figure 71b) puis lorsque l'imprégnation dans les pores n'est plus possible, un film se crée à la surface des grains (Figure 71c) bouchant ainsi l'accès à la porosité.

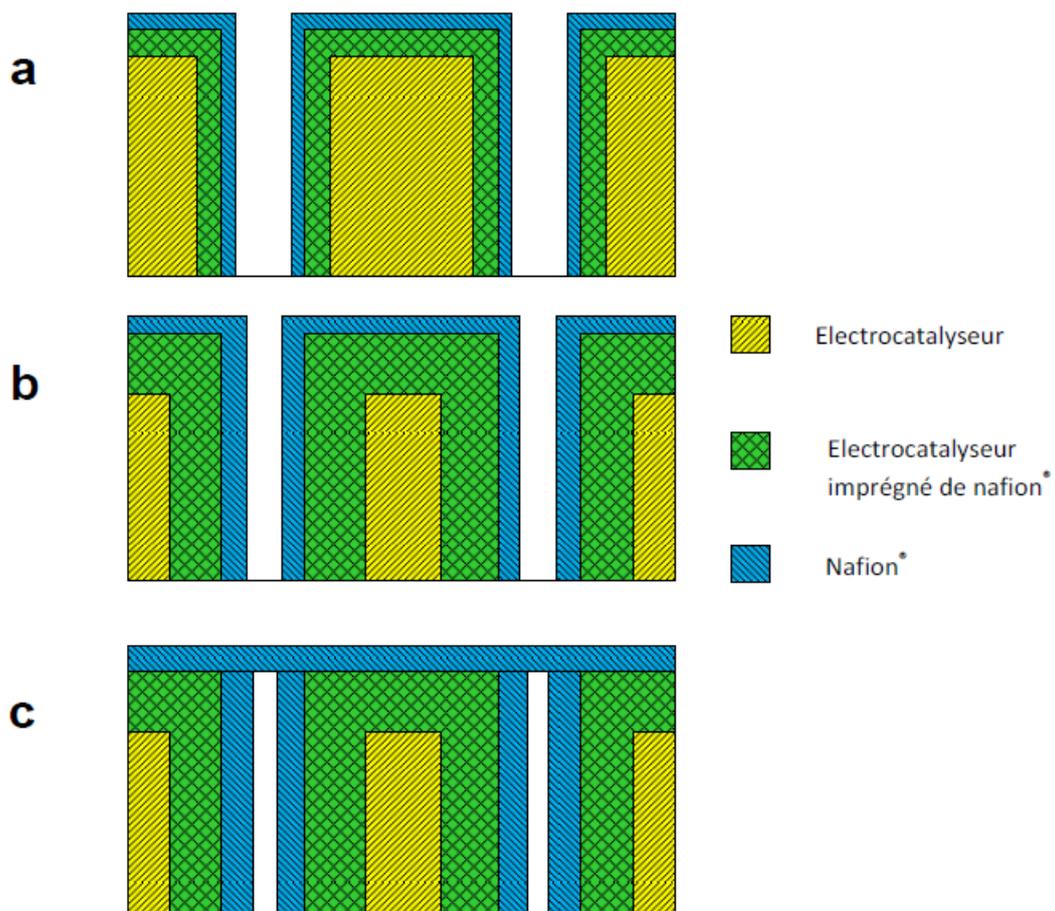


Figure 71: Evolution schématique du processus d'adsorption du nafion<sup>®</sup> dans la couche catalytique. (a) quantité de nafion<sup>®</sup> faible, (b) quantité de nafion<sup>®</sup> moyenne, (c) quantité de nafion<sup>®</sup> importante. D'après [226]

Les valeurs de pente de Tafel de AME-N/C\_0.5 et AME-N/C\_1 (-83 mV/dec pour les deux AME) confirment les observations faites précédemment, c'est à dire que pour des ratios N/C égaux à 0.5 ou 1, le mécanisme de réaction n'est pas influencée par les taux de nafion®.

La pente de Tafel obtenue pour AME-N/C\_2 est beaucoup plus élevée (-133 mV/dec) que pour les deux autres AME. Nous supposons que cela est dû à l'épaisseur importante de nafion® à traverser. Cela signifie probablement que les pertes diffusives ne sont pas négligeables, même aux faibles densités de courant.

L'augmentation de l'épaisseur de nafion® relative à l'augmentation du ratio N/C (Figure 71b) est également visible au niveau des valeurs de résistances (résistance de l'AME et résistance de polarisation). L'impact sur la résistance de l'AME (R) n'est pas significatif bien que la tendance soit à l'augmentation avec le ratio N/C, sans doute en raison de l'épaississement de la couche catalytique. L'effet est nettement plus visible sur la résistance de polarisation (Rp), notamment pour AME-N/C\_2. Pour cet AME, Rp augmente d'un facteur 10 par rapport aux deux autres AME, ce qui confirme que la couche de nafion® est trop épaisse.

#### *IV.1.2.3. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME*

De la même manière qu'au chapitre III nous avons analysé plus précisément les pertes d'activation et les pertes diffusives inhérentes au fonctionnement des AME en utilisant la méthode décrite par Gasteiger [27] (cf. chapitre I). Les pertes ohmiques ne seront pas présentées en détail ici d'une part car elles peuvent être facilement déduites à partir des valeurs de la résistance de l'AME (Tableau 16) et d'autre part car l'écart constaté sur la résistance des différents AME n'est pas significatif.

##### *IV.1.2.3.1. Pertes d'activation*

Les pertes d'activation (Figure 72) sont calculées à partir de la pente de Tafel (cf. chapitre I). Nous rappelons qu'étant donnée la valeur de la pente de Tafel de AME-N/C\_2, les pertes d'activation résultantes ne sont probablement pas représentatives (pertes diffusives non négligeables aux faibles densités de courant).

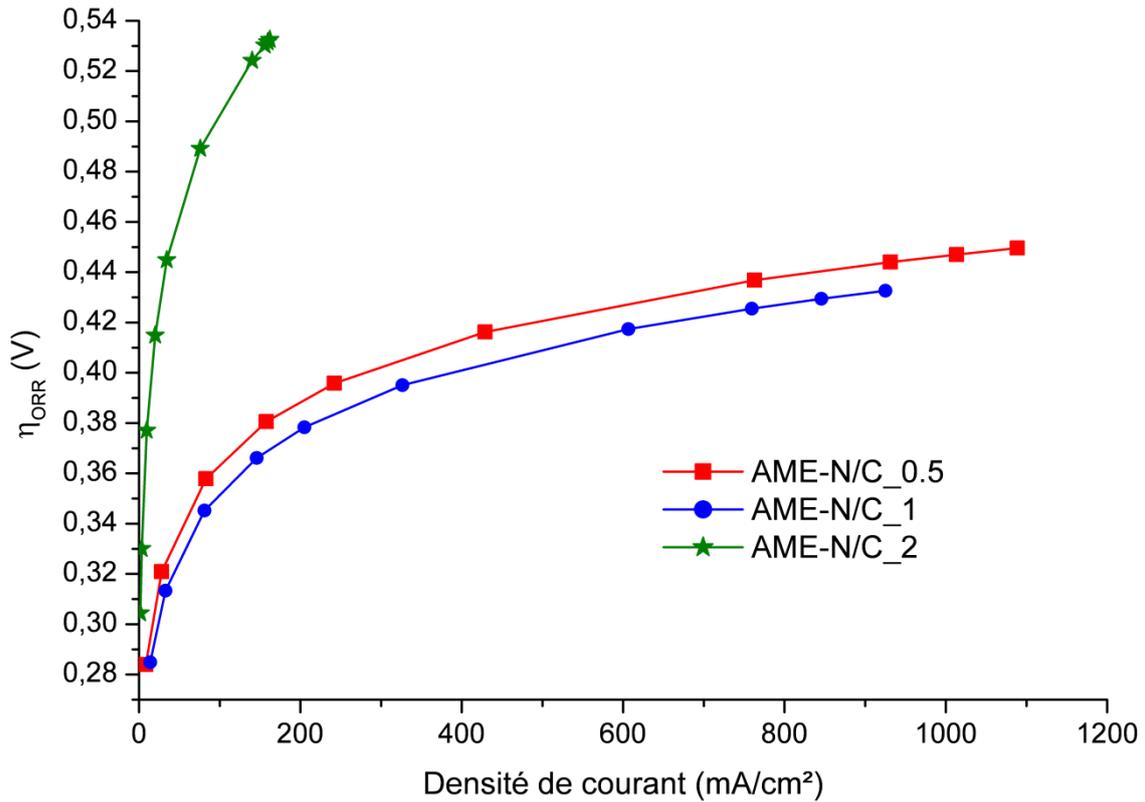


Figure 72: Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5).

Il y a logiquement peu d'écart entre AME-N/C\_0.5 et AME-N/C\_1 puisque leurs pentes de Tafel sont égales (Tableau 16). Toutefois, ce résultat qui est valable pour une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode, ne l'est plus lorsque l'humidité relative à la cathode diminue à 50 % (Figure 73).

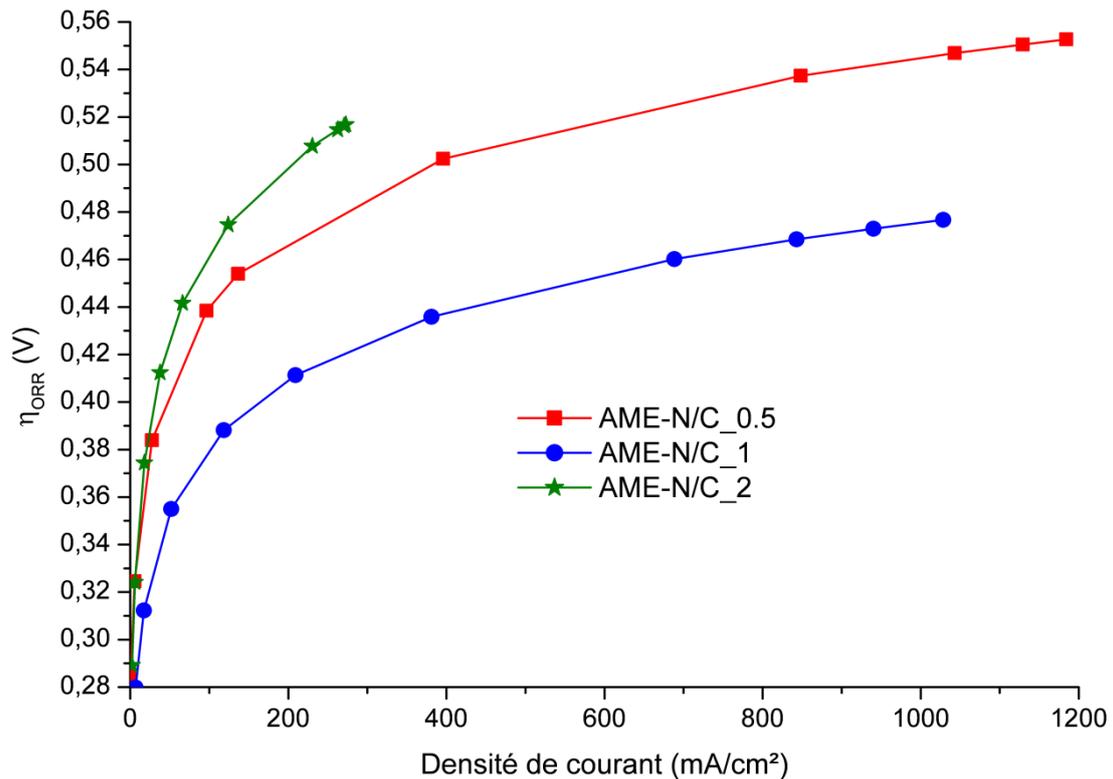


Figure 73: Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5).

Nous supposons que ce résultat est dû au fait que le nafion® a tendance à gonfler avec l'humidité ou bien au fait que certaines zones ne sont pas « mouillées » par le nafion® (lorsque la quantité de nafion® diminue) ni par de l'eau (lorsque l'humidité relative diminue). Nous avons donc probablement un nombre moins important de triples contacts avec une humidité relative de 50 % à la cathode par rapport à une humidité relative de 100 %. Cette propriété a d'autant plus d'impact sur les pertes d'activation lorsque de faibles taux de nafion® sont utilisés (N/C=0.5).

#### IV.1.2.3.2. Pertes diffusives

La Figure 74 présente les pertes diffusives des trois AME déterminées à partir de la connaissance des pertes d'activation et ohmiques.

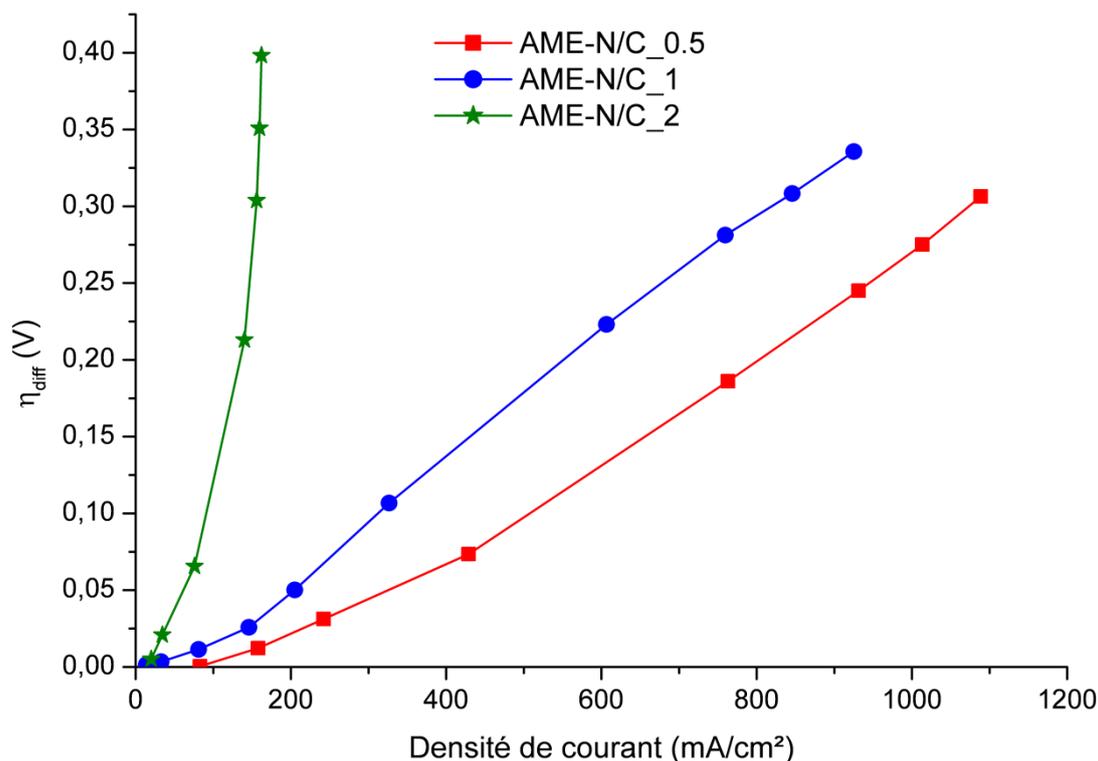


Figure 74: Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5).

Ces courbes confirment les résultats exposés précédemment. Tout d'abord, AME-N/C\_2 présente d'importantes pertes diffusives. Nous pouvons raisonnablement en conclure que la charge en nafion<sup>®</sup> est trop importante et obstrue les pores.

L'analyse des pertes diffusives de AME-N/C\_0.5 et AME-N/C\_1 semblent indiquer que les écarts de performances sont essentiellement dus aux pertes diffusives (les pertes ohmiques pour ces deux AME sont quasiment superposées, Tableau 16). De la même manière que précédemment, avec un ratio N/C égal à 1 le diamètre des pores diminue, provoquant des pertes diffusives plus élevées que pour un ratio N/C égal à 0.5. Des conclusions similaires ont été faites par Lee et al. [57] : l'augmentation de la quantité de nafion<sup>®</sup> provoque une diminution de la porosité dans le domaine des macropores et des grands mésopores (supérieurs à 30 nm), essentiellement. Yu et al. attribuent, quant à eux, ce phénomène à une augmentation de la tortuosité de l'électrode lorsque le taux de nafion<sup>®</sup> augmente, ce qui diminue le coefficient de diffusion de l'oxygène (cf. I.4.4.1) [120].

L'effet non négligeable du gonflement du nafion<sup>®</sup> (en fonction de l'humidité relative des gaz) sur les performances est également visible sur les pertes diffusives. En diminuant l'humidité relative à la cathode à 50 %, nous observons pour tous les AME une diminution des pertes diffusives (Figure 75). Comme il y a moins d'eau dans la couche catalytique, le nafion<sup>®</sup> gonfle moins (quelle que soit la quantité de nafion<sup>®</sup> utilisée), ce qui diminue la tortuosité de la couche catalytique et/ou laisse un volume poreux plus important, facilitant ainsi la diffusion des gaz [120].

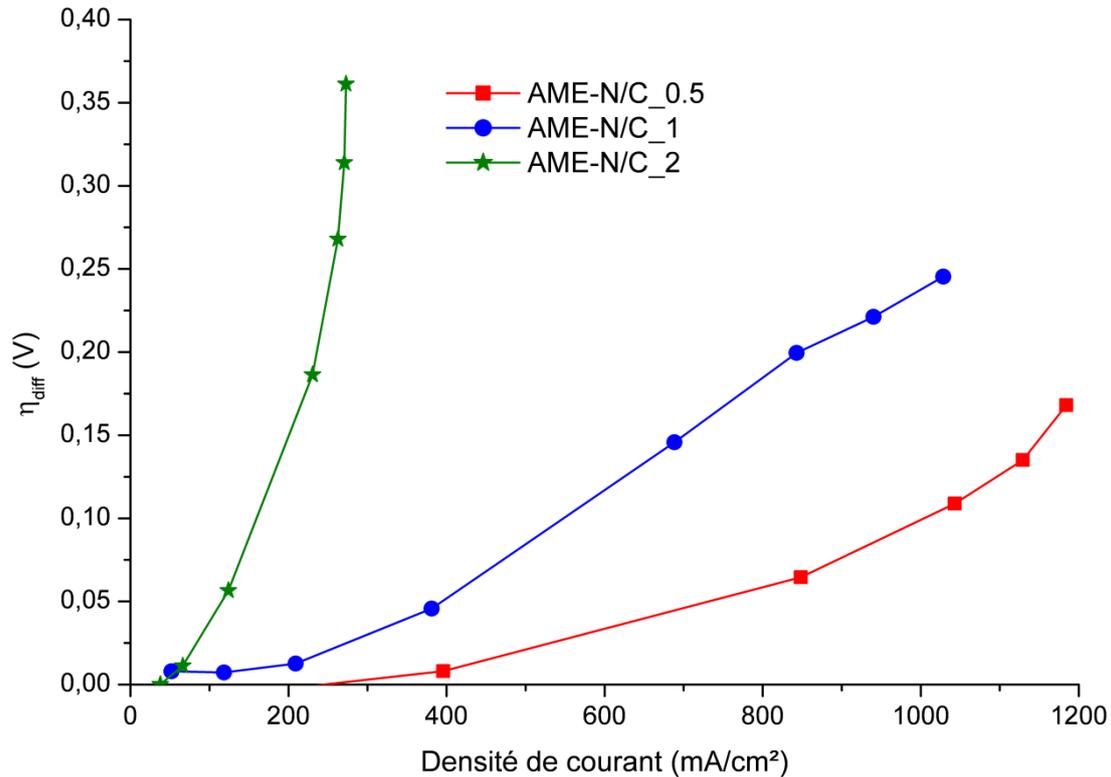


Figure 75: Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5).

#### IV.1.3. Détermination du meilleur taux de nafion<sup>®</sup>

L'impact de l'humidité relative sur les différentes pertes (IV.1.2.3.1, IV.1.2.3.2) montre qu'il est nécessaire de connaître les conditions opératoires des AME pour définir la meilleure composition de la couche catalytique. L'humidité relative est un paramètre particulièrement sensible puisqu'elle varie en fonction des applications (gaz secs pour les applications portables, gaz humidifiés dans les applications pour le transport par exemple). Etant donné que pour les plus fortes densités de courant nous obtenons de meilleures

performances avec AME-N/C\_0.5 (quelle que soit l'humidité relative des gaz à la cathode) et que la tension de travail généralement utilisée est de 0.6 V, nous considérons que le meilleur ratio massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone est égal à 0.5.

#### IV.1.4. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre consacré à l'amélioration de la composition de la couche catalytique, nous avons étudié l'impact de la quantité de nafion<sup>®</sup> employée. Pour ce travail, nous avons utilisé la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III et nous avons évalué trois ratios massiques Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C) : 0.5, 1 et 2. Les AME ainsi réalisés ont été testés sur le banc monocellule du laboratoire.

Cette étude a confirmé l'impact important du taux de nafion<sup>®</sup> sur les performances en AME. Lorsque le nafion est ajouté en quantité trop importante, il augmente les pertes diffusives en bouchant les pores et diminue la surface de platine actif en isolant les particules de platine de la phase gazeuse. Une analyse de la porosité des couches catalytiques (comme cela a été fait dans le chapitre III, III.4.2) en fonction du taux de nafion<sup>®</sup> permettrait de confirmer le comblement de la porosité par le nafion<sup>®</sup>. Par ailleurs, cette étude a montré que le taux de nafion<sup>®</sup> pouvait être abaissé à un ratio massique N/C égal à 0.5 sans affecter significativement les performances électrochimiques : avec ce ratio le réseau de nafion<sup>®</sup> permet une conduction ionique suffisante, même à des taux d'humidité relative plus faibles.

En outre, cette étude a montré que pour optimiser la quantité de nafion<sup>®</sup> utilisée dans la couche catalytique, il était préférable de connaître les conditions de fonctionnement de l'AME, notamment l'humidité relative, puisque ce paramètre affecte les performances différemment suivant la quantité de nafion. Pour des humidités relatives élevées, il vaut mieux utiliser des taux de nafion<sup>®</sup> plus faibles alors que ce n'est pas forcément vrai pour des humidités relatives plus faibles (suivant le point de fonctionnement choisi).

Finalement, dans nos conditions expérimentales, le meilleur taux de nafion<sup>®</sup> pour la meilleure texture déterminée au chapitre III est égal à 0.5. Par rapport à la masse totale de la couche catalytique, cela correspond à une charge massique en nafion<sup>®</sup> de 25 %m. Il s'agit d'une valeur proche de celle de 30 %m parfois rapportée dans la littérature [56],[220]. Ce ratio N/C de 0.5 sera employé dans la suite des travaux présentés dans ce chapitre.

## IV.2. Impact du taux de PTFE

### IV.2.1. Détermination des taux de PTFE testés

Un des problèmes inhérents au fonctionnement d'un assemblage membrane électrodes est la gestion de l'eau. En effet, il est nécessaire d'humidifier suffisamment la membrane afin de maintenir sa bonne conductivité protonique et d'empêcher sa dégradation [67]. Pour maintenir l'humidité de la membrane, notamment aux faibles densités de courant, il faut fonctionner avec des gaz humides. Au contraire, aux fortes densités de courant, l'eau risque d'être en excès, ce qui affecte les performances en augmentant les pertes diffusives [227]. Cet excès d'eau est particulièrement sensible à la cathode puisque la réaction de réduction de l'oxygène produit de l'eau (en quantité d'autant plus importante que la densité de courant est élevée) qui vient s'ajouter à l'eau amenée par les gaz humidifiés. On parle alors d'engorgement de l'électrode. Il s'agit donc de trouver un équilibre : apporter assez d'eau pour que les échanges protoniques aient lieu dans la membrane tout en repoussant l'eau produite par la réaction de réduction de l'oxygène qui bloque (ou ralentit) les transferts de gaz [228].

Il existe différentes stratégies pour assurer une bonne gestion de l'eau dans l'AME [229]. Il est par exemple possible de travailler sur les conditions opératoires de la pile : température de fonctionnement [230], pression des gaz [231], stœchiométrie [232]... Il peut également s'agir d'approches systémiques : Buie et al. [233] ont par exemple mis en place un pompage électro-osmotique de l'eau à la cathode. Une autre solution consiste à travailler sur la conception des différents éléments d'une pile à combustible. Il a par exemple été montré que la forme et la distribution des canaux des plaques bipolaires pouvaient jouer un rôle dans la gestion de l'eau [234],[235]. Concernant la conception de l'AME, les efforts sont majoritairement concentrés sur la cathode, électrode où se concentrent les difficultés liées à la gestion de l'eau.

Une manière classique d'améliorer la gestion de l'eau à la cathode est d'ajouter des matériaux hydrophobes, comme du PTFE, dans la couche de diffusion pour repousser l'eau grâce à cette surface hydrophobe [63],[64]. Une couche hydrophobe entre la couche de diffusion et la couche catalytique est aussi souvent ajoutée afin d'éviter le blocage des zones réactionnelles par de l'eau [65]. Relativement peu d'études ont été menées sur le rôle de la couche catalytique dans la gestion de l'eau [227]. Pourtant des modélisations ont montré

qu'elle joue un rôle important, en régulant l'équilibre des différents flux d'eau allant vers la membrane ou la couche de diffusion [236],[237].

Par le passé, du PTFE a été utilisé dans des couches catalytiques en raison de ses propriétés hydrophobes [61],[238]. Son intérêt a été jugé limité [61] et son usage dans la couche catalytique a été délaissé au profit d'un usage plus répandu dans la couche de diffusion [239]. Le PTFE présente en effet des inconvénients : il ne conduit pas les protons (ni les électrons), il bloquerait l'accès des gaz aux sites catalytiques et diminuerait donc la surface de platine actif. De plus, le PTFE serait mal réparti dans la couche catalytique [61].

Des études récentes viennent mettre à mal ces affirmations [240-242]. Tout d'abord, l'usage de PTFE (ou d'un autre agent hydrophobe) dans la couche catalytique améliore les performances [241-243]. Le PTFE crée un chemin d'accès hydrophobe permettant une meilleure circulation des gaz. Ce résultat, en apparence contradiction avec les études précédentes, est sans doute partiellement dû à l'amélioration des techniques d'élaboration des couches catalytiques. Par ailleurs, d'autres études ont montré que le PTFE pouvait être bien réparti dans la couche catalytique en fonction de la méthode d'insertion utilisée [240],[242]. En outre, l'utilisation du PTFE n'affecte pas sérieusement le taux d'utilisation du platine ou la surface de platine actif [240],[241]: si la couche de PTFE (ou de nafion<sup>®</sup>) est suffisamment fine, les électrons peuvent être conduits par effet tunnel alors qu'ils sont bloqués par une couche trop épaisse [240].

Ces travaux nous ont incités à ajouter du PTFE dans la couche catalytique. Afin d'étudier uniquement l'effet du PTFE, nous avons maintenu la quantité de nafion<sup>®</sup> à sa meilleure valeur déterminée précédemment ( $N/C=0.5$ , cf. IV.1.4) et nous avons modifié le ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C). Comme nous l'avons vu précédemment (IV.1), la quantité totale de polymère insérée peut sérieusement affecter les performances électrochimiques si elle est excessive. Pour cette raison, nous avons limité la quantité de PTFE introduite à un ratio massique PTFE/C égal à 0.6. Enfin, nous avons utilisé un protocole expérimental le plus simple possible (mélange de tous les composants) même si le PTFE pourrait être mieux réparti en modifiant le protocole expérimental [242]. Nguyen et al. ont en effet montré que de meilleures performances pouvaient être obtenues en ajoutant le nafion<sup>®</sup> et le PTFE en deux temps (plutôt qu'en une seule étape) : l'électrocatalyseur est d'abord imprégné de nafion<sup>®</sup> et ensuite seulement le PTFE est ajouté. Un éventuel recouvrement des particules de catalyseur par du PTFE est ainsi évité.

### IV.2.2. Préparation des AME

Les différents AME ont été préparés à partir du même lot d'électrocatalyseur. Pour synthétiser l'encre catalytique, nous avons d'abord mélangé l'électrocatalyseur avec la quantité d'eau appropriée. Ce mélange a ensuite été dispersé grâce à la sonotrode (comme décrit au chapitre II) afin d'assurer la bonne dispersion de l'électrocatalyseur. Nous avons ensuite ajouté le nafion<sup>®</sup> avec un ratio massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone (N/C) égal à 0.5, puis le PTFE avec un ratio massique PTFE/Carbone (PTFE/C) variable. Cette encre catalytique a été laissée sous agitation pendant 24 heures puis dispersée par la sonotrode (à une puissance de 20 W) pendant 2 minutes avant d'être déposée par spray sur une feuille de kapton<sup>®</sup> sur une surface de 50 cm<sup>2</sup>. La suite du protocole est identique à celle décrite au chapitre II. Les différents AME ainsi préparés ont été testés sur le banc monocellule avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode. Ils sont référencés de la manière suivante : AME-PTFE/C\_(valeur du ratio massique PTFE/C). La composition de la couche catalytique cathodique de ces AME est donnée dans le Tableau 17.

AME	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	Charge en PTFE (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02
AME-PTFE/C_0	0.22	0.41	0.20	0
AME-PTFE/C_0.2	0.27	0.49	0.25	0.10
AME-PTFE/C_0.35	0.17	0.32	0.16	0.11
AME-PTFE/C_0.5	0.25	0.47	0.24	0.24
AME-PTFE/C_0.6	0.18	0.33	0.16	0.20

**Tableau 17: Composition de la couche catalytique cathodique des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C**

Il est nécessaire de noter que les couches catalytiques ont de plus faibles charges en platine qu'attendu en raison de pertes de matière lors du dépôt par spray des encres

catalytiques. En effet, nous avons constaté que l'électrocatalyseur avait tendance à s'agglomérer autour du barreau aimanté et que l'encre catalytique s'agglomérait dans la buse du pulvérisateur. Malgré ces inconvénients, nous n'avons pas cherché à ajouter de tensio-actif dans l'encre catalytique afin d'éviter d'introduire des composés pouvant affecter les performances du catalyseur. La composition de la couche catalytique a été établie en faisant l'hypothèse que les pertes de matière se déroulaient dans les mêmes proportions pour tous les ingrédients de l'encre.

Ces phénomènes que nous n'avons pas rencontrés en utilisant uniquement du nafion<sup>®</sup> sont plus sensibles à mesure que la quantité de PTFE augmente. Nous supposons que cela est dû à la chimie de surface des aérogels de carbone qui modifierait les interactions entre les polymères et le carbone puisque ce phénomène n'a pas été aussi marqué lorsque nous avons utilisé un électrocatalyseur commercial. Il serait intéressant d'étudier de manière plus approfondie les interactions entre le nafion<sup>®</sup> et le PTFE ou du moins les conséquences de ces interactions lors de leur utilisation dans une couche catalytique, notamment sur les phénomènes d'agglomération de l'encre catalytique. En ce sens, des mesures de viscosité ont été tentées sur des solutions diluées de nafion<sup>®</sup> et des mélanges nafion<sup>®</sup>-PTFE. La solution de nafion<sup>®</sup> (DE 1020, Ion Power) contient 10 %m de nafion<sup>®</sup> et a une viscosité faible (3 à 6 mPa.s à 25 °C) [244] proche de celle de l'eau (1 mPa.s) qui constitue la limite de mesure possible. Par conséquent, aucune mesure valable n'a pu être réalisée sur des solutions diluées à 0.3 %m de nafion<sup>®</sup> (II.1.3.1). De plus, la nature particulière du nafion<sup>®</sup> (polyélectrolyte) complique l'interprétation des résultats. Nous n'avons donc pas cherché à approfondir ces mesures de viscosité.

### IV.2.3. Caractérisation des AME

Dans cette partie, nous allons d'abord étudier les courbes de polarisation puis les caractéristiques électrochimiques des différents AME.

La Figure 76 présente les courbes de polarisation obtenues pour les AME préparés avec différentes quantités de PTFE dans la couche catalytique cathodique. L'AME réalisé avec un ratio PTFE/C égal à 0.5 semble se détacher des autres AME, qui présentent tous à peu près les mêmes performances. Cependant, cet AME contient plus de platine que AME-PTFE/C\_0.35 et AME-PTFE/C\_0.6. Même si l'écart absolu de charge en platine est peu important (0.08 mg/cm<sup>2</sup>), l'écart relatif est de 30 % car les charges en platine sont faibles. Il

est donc nécessaire de représenter aussi les courbes de polarisation en fonction de l'activité massique du platine (Figure 77).

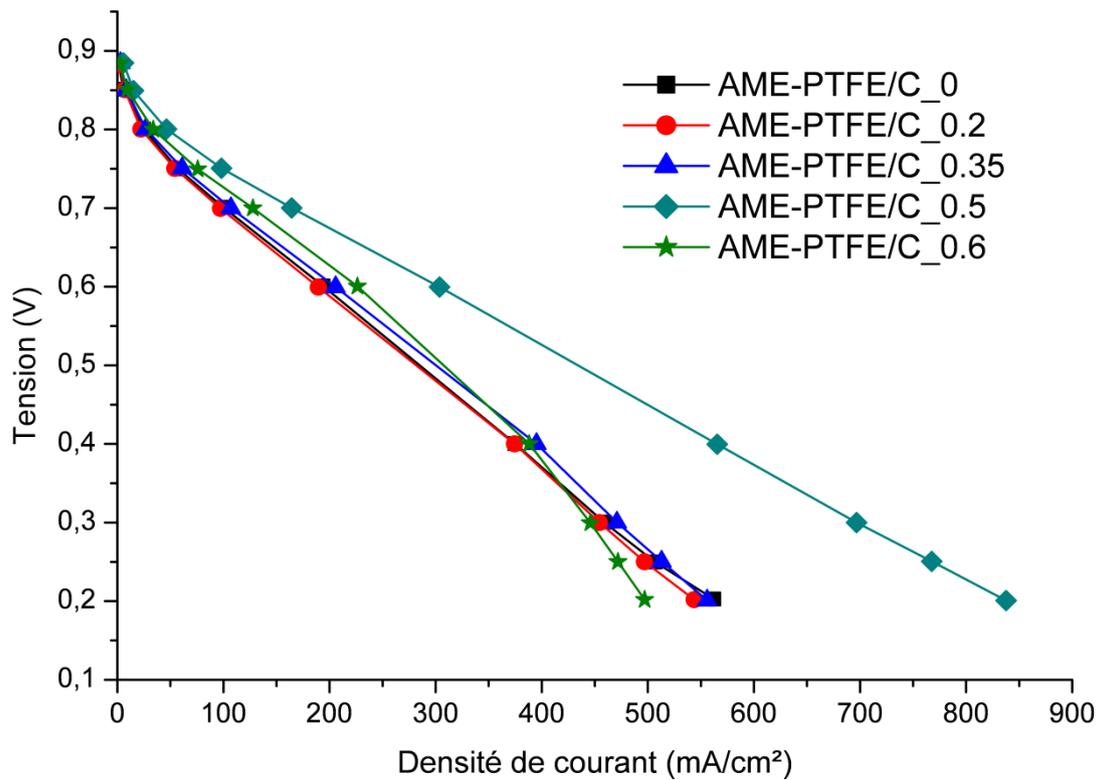


Figure 76: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stoechiométrie  $H_2/air=2/2.5$ ,  $P=1.3$  bar,  $T=70$  °C).

En prenant en compte la quantité de platine utilisée dans la couche catalytique cathodique (Figure 77), nous constatons que les conclusions sont différentes. Excepté le cas de AME-PTFE/C\_0.2 qui pourrait être un artefact de mesure, l'usage de PTFE dans la couche catalytique semble s'avérer toujours bénéfique. En ce qui concerne la quantité de PTFE optimale, il est difficile de trancher entre AME-PTFE/C\_0.35 et AME-PTFE/C\_0.5 à ce stade et sans une caractérisation plus fine. Avec un ratio PTFE/C égal à 0.6, il semble que la limite haute de quantité de PTFE à utiliser soit atteinte. En effet, nous observons une inflexion de la courbe de polarisation aux faibles tensions (Figure 76 et Figure 77), ce qui indique des pertes diffusives plus importantes pour cet AME (cf. IV.2.4.2). Avec cette quantité de PTFE, nous avons probablement commencé à diminuer la porosité de la couche catalytique de manière significative. Il serait intéressant d'étudier la porosité des couches catalytiques préparées avec ces différentes compositions pour valider cette hypothèse.

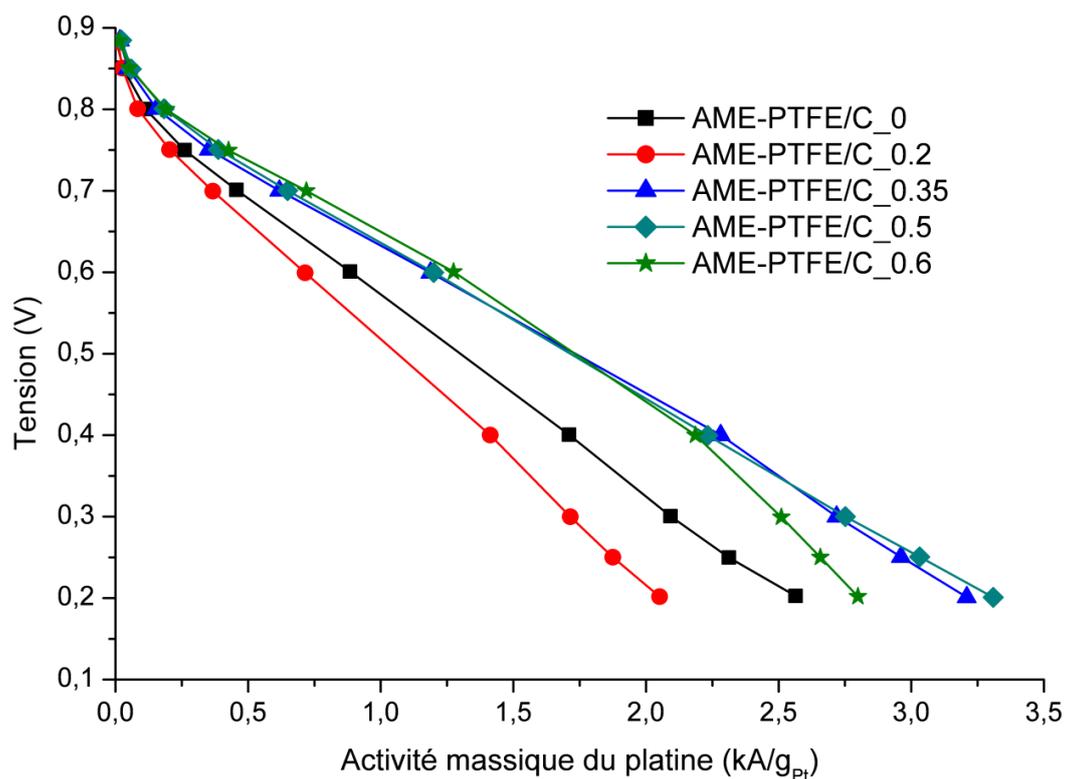


Figure 77: Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie  $H_2/air=2/2.5$ ,  $P=1.3$  bar,  $T=70$  °C).

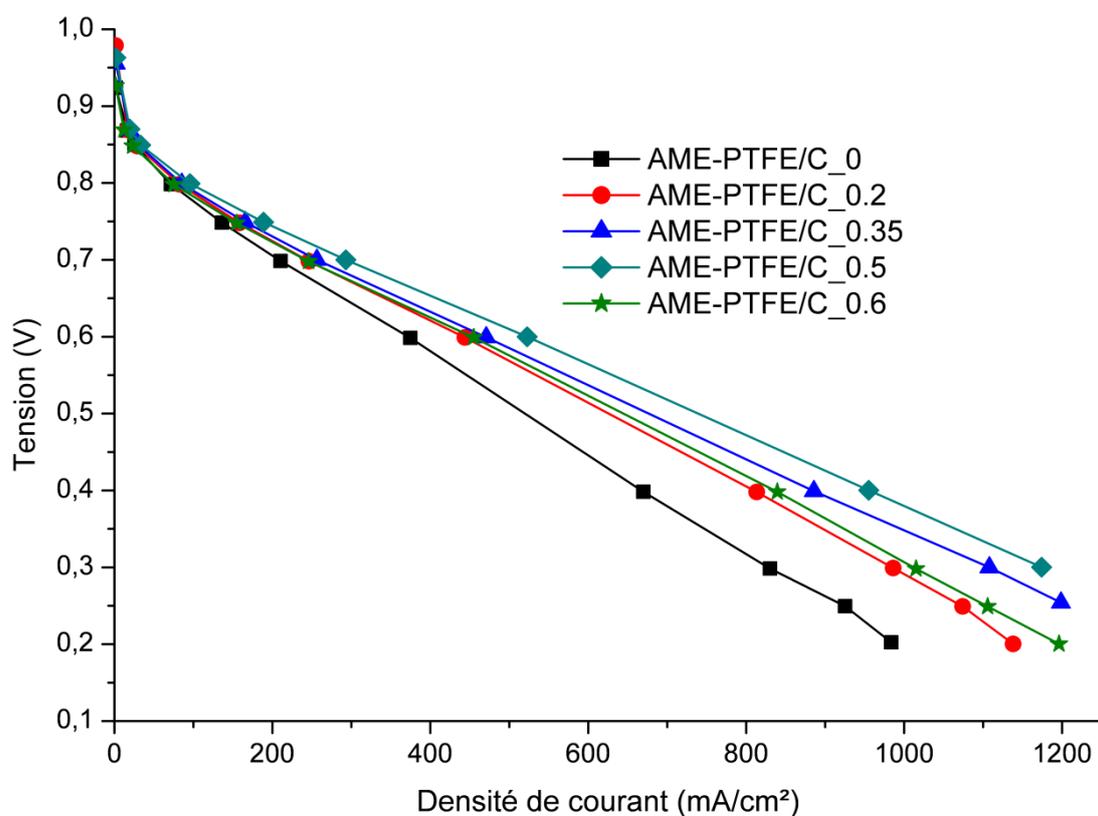
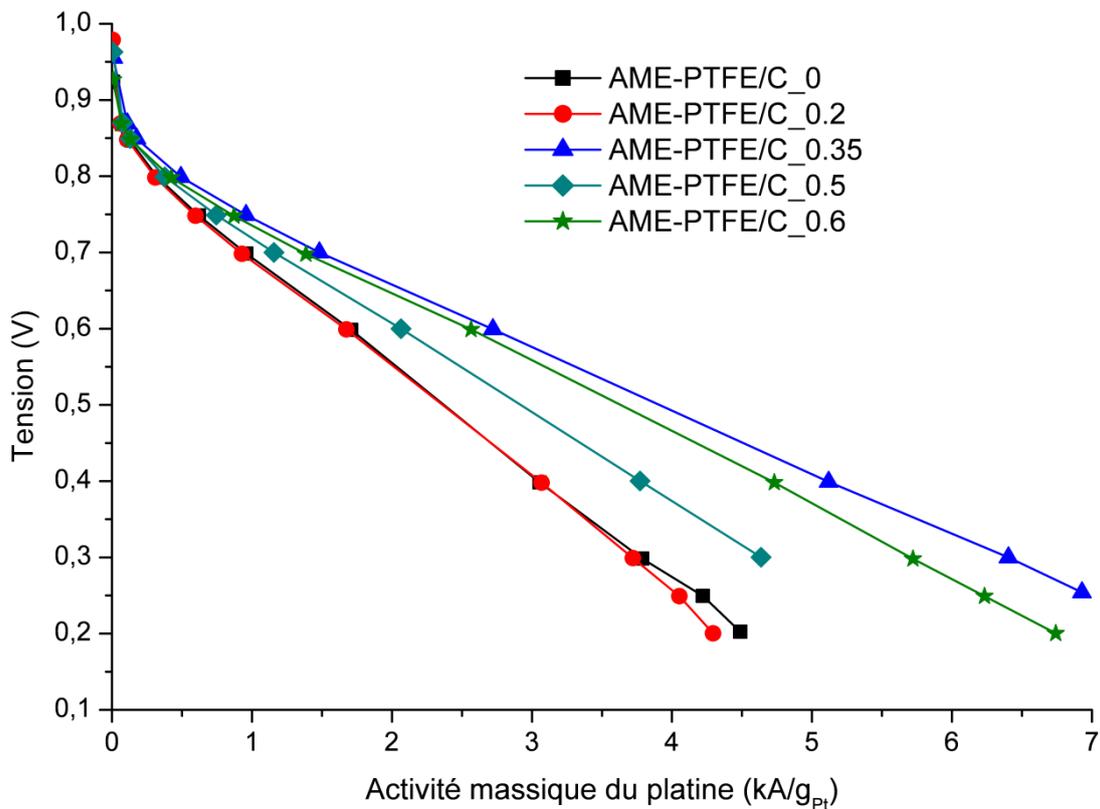


Figure 78: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie  $H_2/O_2=2/12.5$ ,  $P=1.3$  bar,  $T=70$  °C).

Afin de comprendre le comportement particulier de AME-PTFE/C\_0.2, nous avons mesuré les courbes de polarisation sous hydrogène et sous oxygène (et non plus sous H<sub>2</sub>/air, cf. chapitre II). Cette méthode permet de diminuer les limitations diffusives. De plus, elle peut permettre d'éviter l'accumulation d'azote (contenu dans l'air) dans la couche catalytique.

Lorsque les courbes de polarisation sont présentées en fonction de la densité de courant (Figure 78), nous observons plus clairement l'impact bénéfique de l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique jusqu'au ratio PTFE/C=0.6 pour lequel les performances sont moins bonnes sans doute en raison d'un comblement trop important de la porosité.



**Figure 79:** Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés avec différents ratios massiques PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=2/12.5, P=1.3 bar, T=70 °C)

Si nous considérons les courbes de polarisation en fonction de l'activité massique du platine (Figure 79), l'impact bénéfique du PTFE semble visible pour les ratios PTFE/C supérieurs à 0.2. Pour ce dernier, soit la quantité utilisée est trop faible pour apporter un bénéfice significatif, soit l'effet positif du PTFE n'est pas suffisant pour contrebalancer la diminution de porosité de la couche catalytique. Si nous comparons la Figure 77 (obtenue sous air) et la Figure 79 (obtenue sous oxygène), nous n'obtenons pas les mêmes résultats en

termes de composition la plus performante : AME-PTFE/C\_0.6 est plus performant que AME-PTFE/C\_0.5 sur la Figure 79, ce qui n'est pas le cas sur la Figure 77. Nous supposons que cela est dû à une accumulation d'azote favorisée dans les couches contenant une quantité plus importante de polymère (nafion<sup>®</sup> et PTFE) et qui sont alors plus tortueuses [120]. Il est possible de s'affranchir de ce problème en faisant fonctionner la pile sous hydrogène et oxygène. Par ailleurs, la mesure des courbes de polarisation sous oxygène permet de s'affranchir de problèmes diffusifs importants aux faibles densités de courant qui pourraient gêner la détermination de la pente de Tafel. Les paramètres cinétiques des AME (pente de Tafel et activités catalytiques) ainsi que les différentes pertes ont été calculés à partir des courbes de polarisation obtenues sous oxygène. Les caractéristiques des AME déterminées sur le banc monocellule sont données dans le Tableau 18.

AME	$S_{Pt}$ ( $m^2/g_{Pt}$ ) ± 10 %	$C_{dl}$ ( $F/g_c$ ) ± 10 %	$b$ ( $mV/dec$ ) ± 10 %	$R$ ( $\Omega.cm^2$ ) ± 0.05	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ ) ± 0.5	$i_{crossover}$ ( $mA/cm^2$ ) ± 0.1	$i_m @ 0.9 V$ ( $A/g_{Pt}$ ) ± 10 %	$i_s @ 0.9 V$ ( $\mu A/cm_{Pt}^2$ ) ± 10 %
AME-PTFE/C_0	20.8	144	- 83	0.17	2.5	2.6	38	183
AME-PTFE/C_0.2	24.6	142	- 89	0.20	1.9	1.2	27	107
AME-PTFE/C_0.35	30.2	172	- 82	0.18	2.8	1.4	53	176
AME-PTFE/C_0.5	25.4	141	- 79	0.20	1.8	1.4	36	141
AME-PTFE/C_0.6	27.0	158	- 98	0.20	2.6	1.9	33	121

**Tableau 18: Caractérisation électrochimique des AME préparés avec différents ratios PTFE/C, mesurée sur le banc monocellule sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.  $S_{Pt}$  : 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**

Les résultats de ces caractérisations confirment que le PTFE n'affecte pas la surface de platine actif [241]. Au contraire, la surface de platine actif augmente avec la charge en PTFE, avec un maximum pour un ratio PTFE/C de 0.35. Par ailleurs, le PTFE n'affecte pas la capacité de double couche ou l'augmente dans le cas de AME-PTFE/C\_0.35. Cela signifie que même avec du PTFE, le nafion<sup>®</sup> reste en contact avec le support carboné.

Pour comprendre ces phénomènes, il est nécessaire de s'intéresser à la formule chimique du nafion<sup>®</sup> (Figure 80) et du PTFE (Figure 81).

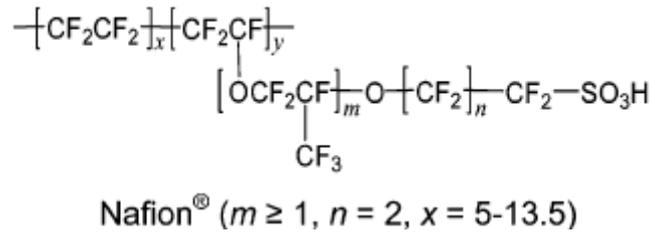


Figure 80: Formule chimique du nafion<sup>®</sup> [4]



Figure 81: Formule chimique du PTFE

Le nafion<sup>®</sup> est un polymère perfluoré formé d'une chaîne principale contenant le monomère du PTFE ( $\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), sur laquelle sont greffés des groupes éthers fluorés au bout desquels se trouvent des fonctions d'acide sulfonique ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Ce sont les groupements d'acide sulfonique qui assurent la conduction protonique. La chaîne principale est hydrophobe (comme le PTFE) alors que les groupements d'acide sulfonique sont hydrophiles [245]. Du fait que la structure du PTFE est proche de celle du nafion<sup>®</sup> (au niveau de sa chaîne principale), nous pouvons supposer qu'il existe une forte affinité chimique entre ces deux polymères donnant lieu à des interactions entre le PTFE et la partie hydrophobe du nafion<sup>®</sup>.

Ma et al. ont étudié l'adsorption du nafion<sup>®</sup> sur plusieurs électrocatalyseurs et supports carbonés [246]. Il apparaît que le nafion<sup>®</sup> présente de plus grandes affinités avec le support carboné qu'avec le platine, ce qui implique que les groupes acides à la surface du carbone sont liés via des liaisons hydrogène à la partie hydrophile du nafion<sup>®</sup>. Par ailleurs, seule une partie de la molécule de nafion<sup>®</sup> semble s'adsorber.

A partir de cette étude [246] et de la structure des deux polymères, nous pouvons supposer que dans nos conditions expérimentales, le nafion<sup>®</sup> s'adsorbe sur l'aérogel de carbone et sur le platine via ses chaînes hydrophiles et que le PTFE vient se lier aux chaînes hydrophobes du nafion<sup>®</sup> (qui ne sont pas en contact avec le support carboné). Le même raisonnement sur les interactions nafion<sup>®</sup>-PTFE a déjà été formulé par Xie et al [247]. Ainsi, la conduction protonique reste assurée puisque les groupes sulfonés sont restés en contact

avec le platine sans que le PTFE ne s'intercale. Cela semble confirmé par le maintien de la valeur de surface de platine actif alors que la quantité de PTFE dans la couche catalytique augmente. D'autre part le maintien de la valeur de la capacité de la double couche semble indiquer que c'est bien le nafion<sup>®</sup> qui est en contact avec le support carboné et pas le PTFE.

L'emploi de PTFE dans la couche catalytique cathodique ne semble pas affecter de manière significative la résistance de l'AME (R) et la résistance de polarisation (Rp) (Tableau 18). Cela suggère que le PTFE n'empêche pas les charges de circuler (ni ne les ralentit), c'est à dire que le PTFE n'interfère ni avec le chemin de conduction protonique (assuré par le nafion<sup>®</sup>) ni avec le chemin de conduction électronique (assuré par l'aérogel de carbone).

Pour les ratios PTFE/C inférieurs à 0.6, l'utilisation de PTFE ne semble pas avoir d'impact significatif sur la valeur de la pente de Tafel. Pour AME-PTFE/C\_0.6, la pente de Tafel est plus importante (- 98 mV/dec) que dans l'AME sans PTFE (- 83 mV/dec). Nous supposons que pour cet AME, l'épaisse couche de polymères (nafion<sup>®</sup> et PTFE) ralentit la diffusion des gaz sans isoler les particules de platine car la surface de platine actif ne diminue pas.

#### **IV.2.4. Analyse des différentes pertes liées au fonctionnement des AME**

Afin de mieux comprendre l'influence du PTFE sur les performances électrochimiques, nous avons identifié les différentes pertes limitant les performances à partir de la méthode définie par Gasteiger et al. [27] (cf. I.4.1). Ici, nous ne détaillerons que les pertes d'activation et les pertes diffusives puisque nous avons vu que la résistance de l'AME et la résistance de polarisation étaient peu influencées par l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique cathodique.

##### **IV.2.4.1. Pertes d'activation**

La Figure 82 présente les pertes d'activation des différents AME. Logiquement, les AME avec les pentes de Tafel les plus élevées présentent les pertes d'activation les plus importantes (AME-PTFE/C\_0.2 et AME-PTFE/C\_0.6). Pour les autres AME, les écarts au

niveau des pertes d'activation sont très faibles voire peu significatifs. L'impact négatif du PTFE sur les pertes d'activation ne semble donc sensible que lorsque la quantité de PTFE est supérieure à la quantité de nafion®.

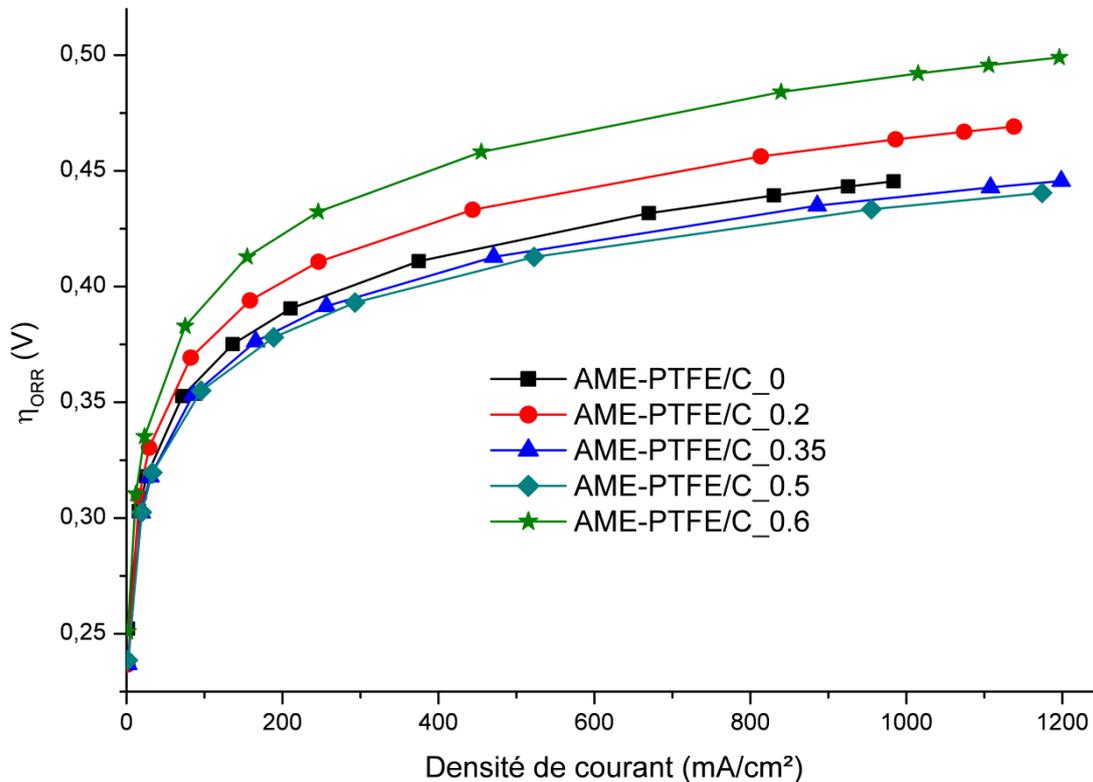


Figure 82: Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques PTFE/Carbone (PTFE/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H<sub>2</sub>/oxygène=2/12.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

#### IV.2.4.2. Pertes diffusives

L'analyse des pertes diffusives (Figure 83) montre que le PTFE a une action bénéfique sur ces pertes. En effet, AME-PTFE/C\_0 présente des pertes diffusives plus importantes que les autres AME sur toute la gamme de densité de courant. Ce bénéfice est attribué au fait que le PTFE crée un chemin hydrophobe favorisant la diffusion des gaz dans la couche catalytique [238],[248] et l'élimination de l'eau produite à la cathode. Cependant, il est nécessaire de maîtriser la quantité de PTFE utilisée afin d'éviter un bouchage partiel de la porosité de la couche catalytique comme nous avons pu le constater précédemment avec l'utilisation d'une quantité de nafion® trop importante (IV.1.4). Les pertes diffusives semblent diminuer lorsque la quantité de PTFE augmente (même si les écarts sont faibles) en raison d'une meilleure élimination de l'eau et d'un accès privilégié des gaz.

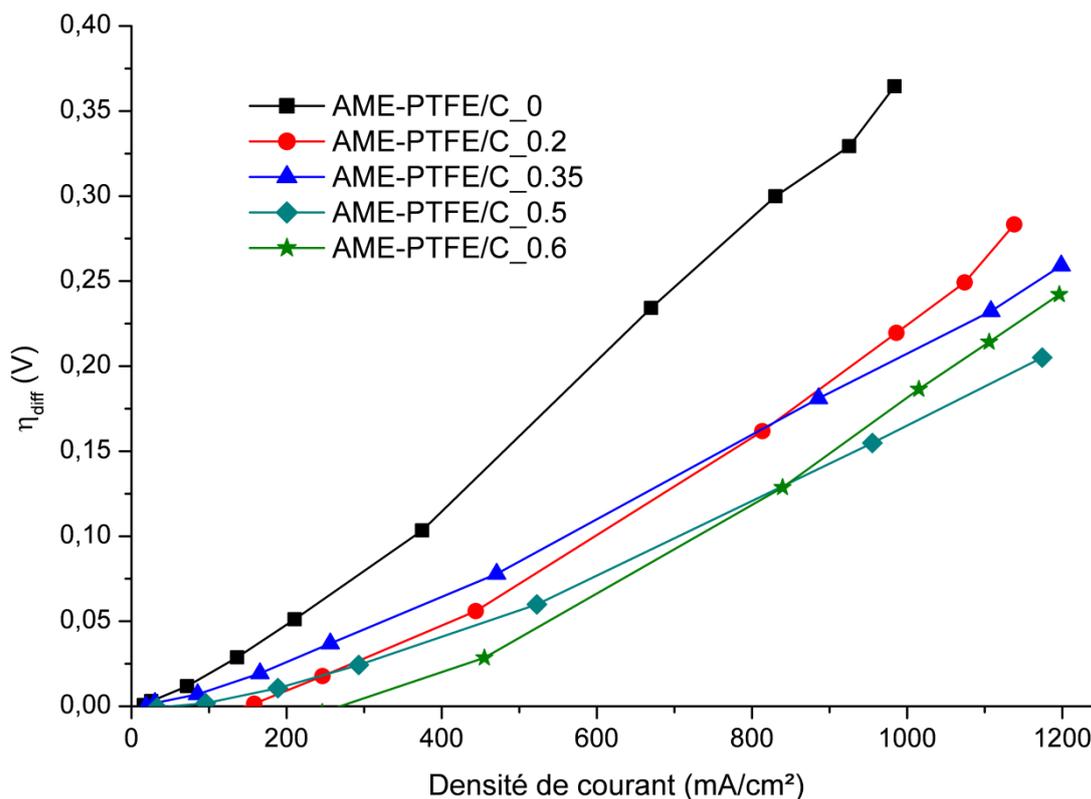


Figure 83: Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques PTFE/Carbone (PTFE/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H<sub>2</sub>/oxygène=2/12,5, P=1.3 bar, T=70 °C).

#### IV.2.5. Détermination du meilleur taux de PTFE

A partir des tests sur le banc monocellule, nous pouvons déterminer le meilleur taux de PTFE dans nos conditions expérimentales. Puisque l'utilisation du PTFE s'avère bénéfique pour les performances électrochimiques en AME, nous l'utiliserons dans nos prochains AME.

Les résultats précédents (pertes diffusives et d'activation moins importantes, cf. IV.2.4) montrent que le meilleur ratio massique PTFE/C est 0.5 (avec un ratio massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone égal à 0.5). Cependant, comme nous l'avons déjà noté AME-PTFE/C\_0.5 possède une charge en platine plus importante que le deuxième meilleur AME (AME-PTFE/C\_0.35), ce qui peut fausser légèrement les comparaisons de performances. En effet, AME-PTFE/C\_0.35 contient environ 30 % de platine en moins que AME-PTFE/C\_0.5 alors que ses performances ne sont pas inférieures de 30 % comme le montrent la Figure 77 et la Figure 79 sur lesquelles la courbe de polarisation est présentée en fonction de l'activité massique du platine. La Figure 77 montre ainsi que AME-PTFE/C\_0.5 et AME-PTFE/C\_0.35

ont des performances équivalentes pour des tests réalisés avec un taux d’humidité relative de 100 % à l’anode et à la cathode sous air. Par ailleurs, AME-PTFE/C\_0.35 présente la surface de platine actif et les activités catalytiques les plus importantes (Tableau 18).

En outre, la nécessité de simplifier le système d’une part et le développement d’applications portables d’autre part semblent orienter le développement de systèmes fonctionnant avec une faible humidité relative voire sans humidification préalable des gaz (cas des piles portables respirantes). En se plaçant dans le cas d’une utilisation d’un AME sans humidification préalable des gaz, il est nécessaire de ne pas évacuer trop d’eau (et donc limiter la quantité de PTFE introduite) afin de préserver l’intégrité et la conductivité de la membrane.

Pour ces différentes raisons, le choix de la quantité de PTFE s’est porté sur un ratio massique PTFE/C de 0.35.

#### IV.2.6. Comparaison des performances avec un électrocatalyseur commercial

Afin de vérifier que l’utilisation de PTFE est bénéfique pour tout type de support carboné, nous avons étudié l’impact du PTFE dans des couches catalytiques préparées avec l’électrocatalyseur commercial TEC10E40E. Ces AME, dont la composition est donnée dans le Tableau 19, ont été préparés avec un ratio N/C de 1 pour le premier AME (AME-TEC10E40E-N/C\_1) et un ratio N/C de 0.5 et PTFE/C de 0.35 pour le second AME (AME-TEC10E40E-N/C\_0.5-PTFE/C\_0.35).

AME	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	Charge en PTFE (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02
AME-TEC10E40E-N/C_1	0.52	0.93	0.93	0
AME-TEC10E40E-N/C_0.5-PTFE/C_0.35	0.49	0.88	0.44	0.31

Tableau 19: Composition de la couche catalytique cathodique des deux AME préparés avec l’électrocatalyseur commercial TEC10E40E et des compositions de couche catalytique différentes

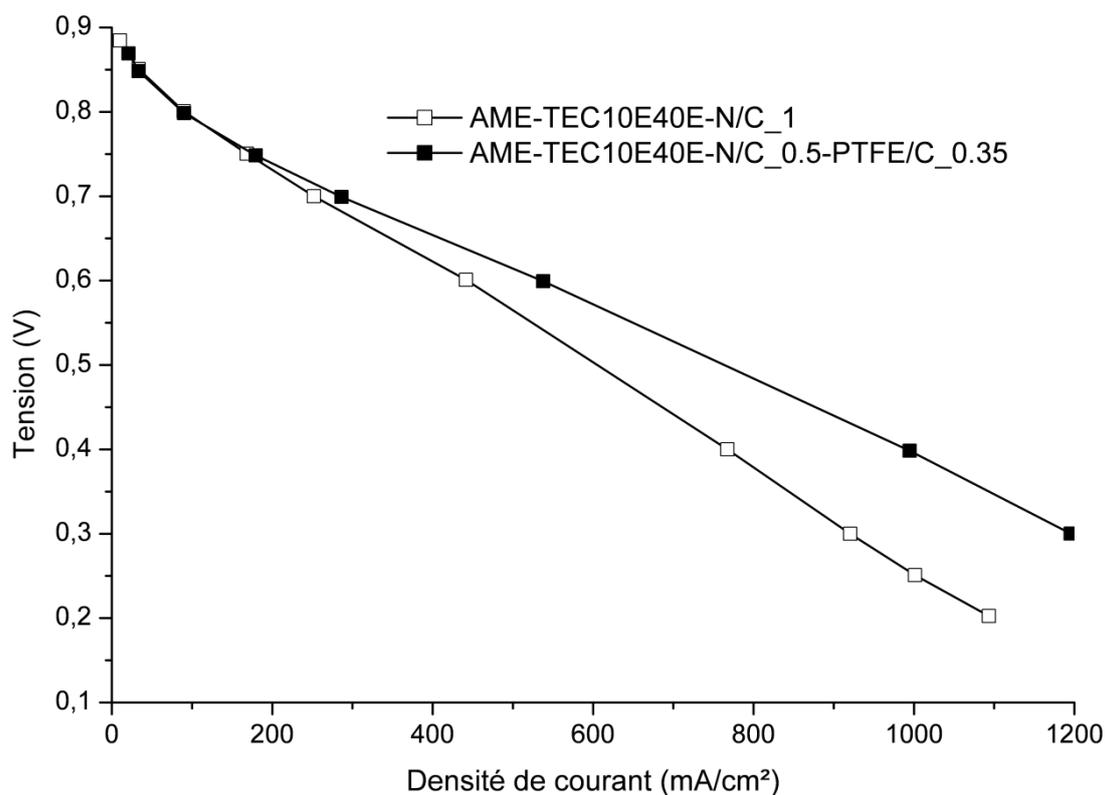


Figure 84: Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AME préparés avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E et différents ratios massiques N/C et PTFE/C. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie  $H_2/air=2/2.5$ ,  $P=1.3$  bar,  $T=70$  °C).

La Figure 84 montre les courbes de polarisation obtenues avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E sous  $H_2/air$ . Le changement de composition n'affecte pas les performances aux faibles densités de courant alors que son impact est sensible aux fortes densités de courant. Il n'est pas possible de conclure immédiatement quant à l'impact bénéfique du PTFE car la quantité de polymère (nafion<sup>®</sup> et PTFE) introduite dans les deux couches catalytiques n'est pas la même : en faisant la somme des deux ratios massiques, nous obtenons un ratio massique polymère/carbone de 1 pour AME-TEC10E40E-N/C\_1 et de 0.85 pour AME-TEC10E40E-N/C\_0.5-PTFE/C\_0.35. Il y a donc un écart de 0.15 entre ces deux ratios alors que l'écart de performance entre ces deux AME n'est pas moins important que pour les AME préparés avec des ratios N/C de 0.5 et 1 (cf. IV.1.2.2). Nous en concluons donc qu'il existe un impact bénéfique lié à l'utilisation de PTFE avec un électrocatalyseur commercial même si un léger bénéfice lié à la diminution de la quantité de polymère dans la couche catalytique n'est pas à exclure. Par ailleurs, la diminution de la quantité de nafion<sup>®</sup>

n'affecte pas les performances de l'AME aux faibles densités de courant, ce qui est en accord avec les résultats de la première partie de cette étude (cf. IV.1.4).

Nous avons également comparé les performances d'un AME préparé avec un aérogel de carbone (%sol=5, R/C=200) et d'un AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en conservant la meilleure composition de couche catalytique déterminée précédemment (N/C=0.5 et PTFE/C=0.35, cf. IV.2.5). La composition de la couche catalytique cathodique de ces deux AME (respectivement AME-PTFE/C\_0.35 et AME-TEC10E40E-N/C\_0.5-PTFE/C\_0.35) est donnée dans le Tableau 20.

AME	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	Charge en PTFE (mg/cm <sup>2</sup> ) ± 0.02
AME-PTFE/C_0.35	0.17	0.32	0.16	0.11
AME-TEC10E40E-N/C_0.5-PTFE/C_0.35	0.22	0.39	0.19	0.14

**Tableau 20: Composition de la couche catalytique cathodique des deux AME préparés avec aérogel de carbone (%sol=5, R/C=200) et l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E et les mêmes ratios massiques N/C=0.5 et PTFE/C=0.35**

Les courbes de polarisation obtenues avec ces deux AME (Figure 85) montrent clairement que les performances de nos AME à base d'aérogels de carbone sont encore nettement inférieures à celles de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E mis en œuvre dans les mêmes conditions. Un des leviers d'action existant consiste à améliorer l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs, ce que nous ferons dans le chapitre V. Une diminution de la résistance est également à envisager.

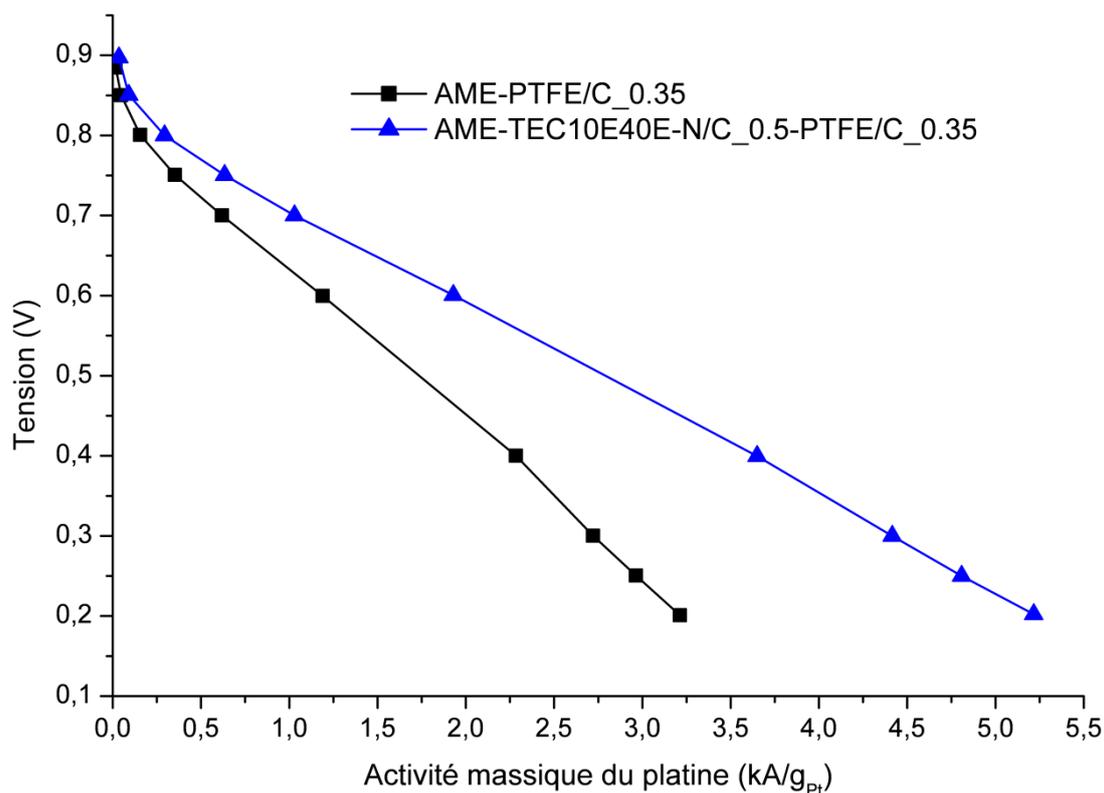


Figure 85: Courbes de polarisation (en fonction de l'activité massique du platine) des AME préparés avec un aérogel de carbone (%sol=5, R/C=200) et l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E et les mêmes ratios massiques N/C=0.5 et PTFE/C=0.35. Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode (stœchiométrie H<sub>2</sub>/air=2/2.5, P=1.3 bar, T=70 °C).

#### IV.2.7. Conclusion

Dans la seconde partie de ce chapitre consacré à l'optimisation de la composition de la couche catalytique, nous avons étudié l'impact de la quantité de PTFE utilisée. Pour ce travail, nous avons utilisé la meilleure texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III et la quantité de nafion<sup>®</sup> optimale déterminée dans la première partie de ce chapitre (IV.1.4). Nous avons ainsi évalué quatre ratios massiques PTFE/Carbone (PTFE/C) : 0.2, 0.35, 0.5 et 0.6. Les AME ainsi réalisés ont été testés sur le banc monocellule du laboratoire.

Différentes conclusions peuvent être tirées de cette étude. Tout d'abord, il s'avère que l'utilisation de PTFE, dans une proportion limitée, dans la couche catalytique cathodique est bénéfique pour les performances électrochimiques. Cela est essentiellement dû aux propriétés du PTFE. Le PTFE est un polymère hydrophobe qui favorise l'élimination de l'eau produite à la cathode. De plus, il apporte un chemin d'accès préférentiel aux gaz. Toutefois, la quantité

de PTFE ajoutée doit être maîtrisée afin d'éviter de boucher la porosité de la couche catalytique, ce qui contrebalancerait l'aspect bénéfique du PTFE.

Par ailleurs, contrairement à ce à quoi nous pouvions nous attendre, l'ajout de PTFE ne fait pas diminuer la surface de platine actif alors que le PTFE ne conduit pas les protons (sans doute car la forme de bille du PTFE ne peut pas couvrir le platine). De plus, il n'affecte pas clairement les pertes d'activation. Nous attribuons ces phénomènes aux interactions entre le nafion<sup>®</sup> et le PTFE d'une part, et le nafion<sup>®</sup> et le support carboné d'autre part. Nous pensons que le PTFE se lie au nafion<sup>®</sup> via les chaînes hydrophobes de celui-ci et nous supposons que le nafion<sup>®</sup> est en contact avec l'aérogel de carbone essentiellement via ses chaînes hydrophiles qui contiennent les groupes sulfonés. Ainsi, c'est le nafion<sup>®</sup> qui est en contact avec l'aérogel de carbone et le platine, et pas le PTFE. Cela permet de conserver les zones de triple contact et donc la surface de platine actif. Pour confirmer ces suppositions, il serait nécessaire d'étudier de manière plus approfondie les interactions entre le nafion<sup>®</sup> et le PTFE ainsi que leurs effets. Des tentatives ont été menées en ce sens puisque nous avons cherché à mesurer la viscosité de mélanges de nafion<sup>®</sup> et de PTFE pour mieux comprendre les interactions entre ces deux polymères et leurs conséquences lors de leur utilisation dans une encre catalytique. Malheureusement, probablement en raison de la faible viscosité du nafion<sup>®</sup> avec la concentration choisie, ces mesures n'ont pas donné de résultats probants.

Finalement, la meilleure quantité de PTFE dans nos conditions expérimentales a été fixée à un ratio massique PTFE/C de 0.35 pour plusieurs raisons :

- Il a conduit à un des AME les plus performants
- AME-PTFE/C\_0.35 présente la surface de platine actif et les activités catalytiques (massique et spécifique) les plus importantes
- Nous voulons éviter de boucher la porosité de la couche catalytique cathodique en ajoutant une quantité de polymère trop importante
- Le développement d'applications avec une humidification faible ou nulle nécessite d'évacuer une quantité d'eau moins importante afin de préserver l'intégrité et la conductivité de la membrane

Enfin, nous avons comparé les performances de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E avec ce ratio à celles d'un AME sans PTFE. Il en résulte que même avec ce type

de matériau, il est possible d'améliorer les performances en utilisant du PTFE. L'amélioration se produit aux fortes densités de courant (signe d'une amélioration de la diffusion des gaz) sans affecter les performances aux faibles densités de courant. Ce résultat est intéressant mais il faudrait s'intéresser à la durabilité du PTFE car il n'est pas réticulé dans ce travail.

### IV.3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons cherché à améliorer les performances de couches catalytiques cathodiques réalisées avec la texture d'aérogel de carbone déterminée au chapitre III en modifiant la composition de la couche catalytique. Nous avons ainsi montré qu'il était possible d'améliorer les performances d'un assemblage membrane électrodes en modifiant la composition de ces couches.

Dans un premier temps nous avons modifié la quantité de nafion<sup>®</sup>. Le nafion<sup>®</sup> est un élément clé puisqu'il permet de rendre le platine actif par la création de triples contacts carbone/platine/nafion<sup>®</sup>. Par ailleurs, il assure la conduction des protons jusqu'aux sites catalytiques. Cette première étude a montré qu'il était possible de diminuer la quantité de nafion<sup>®</sup> introduite par rapport à notre quantité de référence (N/C=1). Il est nécessaire de maîtriser la quantité de nafion<sup>®</sup> utilisée afin d'éviter l'isolation des particules de platine de la phase gazeuse et l'augmentation des pertes diffusives sous l'effet du comblement de la porosité de la couche catalytique. La charge en nafion<sup>®</sup> (ratio massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone) conduisant au meilleur compromis a ainsi été fixée à 0.5.

Dans un second temps nous avons ajouté du PTFE dans la couche catalytique cathodique afin de profiter de son caractère hydrophobe susceptible de contribuer à évacuer l'eau produite à la cathode. Cette étude a permis de montrer que l'utilisation du PTFE dans la couche catalytique cathodique était bénéfique : il favorise la diffusion des gaz et contribue effectivement à l'évacuation de l'eau produite, réduisant ainsi l'engorgement des pores. Comme dans l'étude sur l'impact de la quantité de nafion<sup>®</sup> nous avons pu constater que le PTFE devait être ajouté avec parcimonie afin d'éviter une diminution trop importante de la porosité de la couche catalytique et une augmentation des pertes d'activation.

Etonnamment, alors que le PTFE ne conduit pas les protons, nous n'avons pas noté de diminution de la surface de platine actif en l'utilisant. Nous avons attribué ce résultat à

l'arrangement du nafion<sup>®</sup> et du PTFE dans la couche catalytique. Seule la chaîne hydrophile du nafion<sup>®</sup> serait en contact avec le support carboné et le platine et le PTFE aurait des interactions avec la partie hydrophobe du nafion<sup>®</sup> dont la composition chimique est très proche. La validation de cette hypothèse nécessiterait des études plus poussées dans le domaine des polymères.

Finalement, la meilleure quantité de PTFE (ratio massique PTFE/Carbone) a été fixée à 0.35 tout en conservant le ratio Nafion<sup>®</sup>/Carbone de 0.5. Ce ratio a été utilisé dans la couche catalytique cathodique d'un AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E. L'utilisation de PTFE s'est avérée également bénéfique avec ce matériau : le PTFE favorise l'évacuation de l'eau et améliore les performances aux fortes densités de courant sans les diminuer aux faibles densités de courant.

Au cours de cette étude, nous avons pu constater qu'il était nécessaire de connaître les conditions opératoires de l'AME afin d'adapter la composition de la couche catalytique au regard de celles-ci. Ce paramètre est d'autant plus important avec des composés comme le nafion<sup>®</sup> ou le PTFE qui sont très sensibles à la présence d'eau : le nafion<sup>®</sup> gonfle avec l'humidité, ce phénomène étant susceptible de favoriser l'accès à des particules de platine supplémentaires ; la quantité d'eau évacuée varie avec la quantité de PTFE utilisée.

Finalement, ce travail sur la composition de la couche catalytique constitue une étude originale par rapport à la littérature sur la gestion de l'eau dans la pile puisque contrairement à ce qui se fait classiquement, nous avons travaillé sur la couche catalytique et pas sur la couche de diffusion. Ce travail ouvre également des perspectives intéressantes dans le domaine des polymères, qui visent à améliorer la compréhension des interactions entre le nafion<sup>®</sup> et le PTFE.

Grâce à cette étude, nous avons pu déterminer la composition de la couche catalytique à base d'aérogel de carbone la plus performante : elle est constituée d'un aérogel de carbone avec une distribution de taille de pores optimale (%sol=5, R/C=200), de nafion<sup>®</sup> avec un ratio massique Nafion<sup>®</sup>/Carbone de 0.5 et de PTFE avec un ratio massique PTFE/Carbone de 0.35. En comparant les performances de nos AME à base d'aérogels de carbone à celles d'AME fabriqués avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, il apparaît nécessaire de trouver d'autres leviers d'amélioration que la diminution des pertes diffusives. C'est ce qui sera fait dans le chapitre V dans lequel nous allons chercher à améliorer l'activité catalytique de nos électrocatalyseurs en modifiant la méthode de dépôt de platine.



**Chapitre V – Amélioration des performances électrochimiques: impact de la méthode de dépôt de platine**

---

