UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

THÈSE présentée par :

Mathieu MOUGENOT

Soutenue le : **20 octobre 2011**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Science des matériaux, élaboration, structure, réactivité et caractérisation

Elaboration et optimisation d'électrodes de piles PEMFC à très faible taux de platine par pulvérisation plasma

THÈSE dirigée par :

Pascal BRAULT	Directeur de Recherche, CNRS, GREMI

RAPPORTEURS :

Elena SAVINOVA	Professeure, Université Strasbourg, LMSPC
Gerald POURCELLY	Professeur, Université Montpellier II, IEM

JURY:

Christophe COUTANCEAU	Professeur, Université Poitiers, LACCO, Président
Pascal ANDREAZZA	Maître de Conférence, Université d'Orléans, CRMD
Pascal BRAULT	Directeur de Recherche, CNRS, GREMI
Pierrick BUVAT	Ingénieur HDR, CEA, Le Ripault
Amaël CAILLARD	Chargé de Recherche, CNRS, GREMI
Marjorie CAVARROC	Ingénieure-Docteure, MID Dreux
Gerald POURCELLY	Professeur, Université Montpellier II, IEM
Elena SAVINOVA	Professeure, Université Strasbourg, LMSPC

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au sein du Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI, Orléans, France). J'adresse mes plus vifs remerciements à Jean Michel POUVESLE, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie très vivement le GREMI, le Programme Interdisciplinaire Energie (projets AMELi-0Pt et AMEPlas) du CNRS et l'Agence Innovation MID pour avoir pris en charge le financement de ma thèse, après la disparition de MHS Equipment. Ceci a permis de poursuivre et terminer cette thèse. Je remercie également le GdR PACS pour le soutien à ce travail.

J'adresse mes remerciements et une sincère reconnaissance à Pascal BRAULT, directeur de thèse, investigateur de ce projet de recherche sur l'élaboration d'électrodes de pile à combustible d'une nouvelle génération par plasma, qui m'a apporté bien plus qu'un support de recherche.

Je remercie Amaël CAILLARD pour son important soutien durant ma thèse. Les nombreuses discussions que nous avons eues. Sa rigueur m'a permis d'optimiser ma démarche expérimentale et d'approfondir mes analyses. Tous les moments que nous avons passés en dehors du laboratoire, à Orléans et en Australie, sont autant de souvenirs que je n'oublierai jamais. Je salue donc un ami.

J'exprime mes sincères remerciements à Christine CHARLES et Rod BOSWELL pour m'avoir accueilli au SP3 (Canberra) à l'occasion d'une mission partenariale Franco-Australienne. Je leur suis infiniment reconnaissant pour l'expérience inoubliable qu'ils m'ont offerte à leur côté en Australie. C'est grâce à leur initiative et celle de Pascal, avec le soutien de Marjorie CAVARROC, que cet échange a pu avoir lieu.

Je tiens à remercier Elena SAVINOVA et Gerald POURCELLY pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Christophe COUTANCEAU pour avoir accepté de participer au jury mais aussi pour m'avoir accueilli plusieurs fois dans son laboratoire, m'avoir initié aux analyses électrochimiques, pour sa disponibilité, son importante contribution tout au long du processus de publication des articles concernant les catalyseurs bimétalliques (discussions, rédaction, corrections, soumission) ainsi que la simplicité et l'authenticité des contacts que nous avons, et je l'espère, nous garderons. Je tiens à remercier Pascal ANDREAZZA pour son aide aux expériences et à la compréhension du GISAXS., et pour sa participation au jury. Je remercie ici vivement Pierrick BUVAT d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné au cours des différentes missions effectuées dans leur laboratoire/entreprise : au LACCO, Christophe COUTANCEAU, Steve BARANTON et Mario SIMOES ; au CRMD, Pascal ANDREAZZA et Caroline ANDREAZZA-

VIGNOLLE ; au CEMHTI, Thierry SAUVAGE et Blandine COURTOIS (site cyclotron) ; au Synchrotron SOLEIL, Javier PEREZ et Olivier LYON (ligne SWING) ; chez Pragma Industries, Pierre FORTE et toute son équipe ; au SP3, Christine CHARLES, Rod BOSWELL et toute l'équipe du SP3.

Je remercie Raphaël ESCALIER pour m'avoir bien épaulé lors des tests en pile et les prises de mesures nocturnes au synchrotron. Merci aussi à Hervé HIDALGO pour sa disponibilité. Je remercie également Anne-Lise THOMANN pour son aide à l'analyse des matériaux, sa disponibilité et son enthousiasme.

Je tiens à remercier chaleureusement tout le personnel scientifique et administratif du GREMI pour l'ambiance chaleureuse et l'esprit d'équipe qui les caractérisent. Je remercie particulièrement Sylvie JAUFFRION et Christophe DUBOIS pour leur patience et le dévouement sincère qu'ils m'ont témoignés. Je remercie également toutes les personnes qui apportent au GREMI le soutien technique, indispensable, dont j'ai eu la chance de bénéficier : Bernard DUMAX, Sébastien DOZIAS, Jacky MATHIAS, Yves TESSIER, Thomas LECAS, Guy COUDRAT et Phillipe LEFAUCHEUX.

Je tiens enfin à remercier les personnes du GREMI avec qui j'ai passé des moments mémorables hors du laboratoire. Je pense à Pierre Antoine CORMIER, dit « PACPAC », d'une fourberie sans pareille ; Lahib BALIKA, un excellent joueur de pétanque lorsqu'on ne voit plus le terrain ; Corinne DULUARD et son jeux de jambe qui ne paye pas de mine mais qui va droit au but ; Laurianne PICHON et sa personnalité rassurante ; Pierre AUDIER, pour qui « il n'y a pas de petit frag » ; Guillaume VACAREZ qui s'est toujours assuré qu'il n'y ait pas de balle perdue ; Hervé HIDALGO, un attaquant qui attaquait pour de vrai ; Julien LADROUE, un équipier qui marche ; Larbi BEDRA, un attaquant amoureux du beau geste, de la belle action à tout prix…et le prix était cher dans 80% des cas ; Vincent DOLIQUE, l'antithèse de Larbi sur le terrain, qui aimait faire payer le prix ; Hervé RABAT, pour qui s'était toujours la reprise ; Maxime MIKIKIAN, un défenseur hors pair, souvent seul défenseur contre tous.

Je suis infiniment reconnaissant envers toute l'équipe de MID pour m'avoir si bien accueilli et pour l'ambiance stimulante qui règne au quotidien au sein de l'équipe. Merci à toi Marjorie et à vous Matthieu, Abou et Danièle, vous avez su m'attirer avec les pique-niques du midi et autres merguez parties. Comme dit Matthieu : « temps qu'il y a de la braise, c'est pas fini ».

J'adresse mes remerciements à Pierre RANSON, Laifa BOUFENDI et Rémi DUSSART pour m'avoir enseigné la physique des plasmas et les techniques associées.

Enfin, je remercie mes parents, Isabelle et Jean-Claude, pour m'avoir soutenu et permis d'effectuer le parcours qui m'a mené où je suis aujourd'hui. Ils sont les exemples vivants des valeurs qui sont pour moi fondamentales : persévérance et optimisme.

Je remercie ma bien-aimée pour m'avoir soutenu durant ces trois années de recherche et pour projeter sur l'avenir un tel optimisme.

Sommaire

Liste des figures 8

Liste des tableaux 16

Chapitre I : Introduction Générale 18

La pile à combustible 19

Les différents types de pile à combustible 21
Description et principe [Barbir, 2005] 23
Origine des surtensions 30
Surtension cinétique 30
Surtension de fuite 32
Surtension ohmique 32
Surtension de concentration 33
Evaluation du coût d'une PEMFC pour une application transport automobile 36

Chapitre II : Les réacteurs de dépôt et moyens de caractérisation 38

La pulvérisation cathodique 39

Les réacteurs de dépôt 41

Le réacteur PULP 41
Le réacteur CataPulp 43
Le réacteur NanoSputt 44
Les moyens de caractérisation 47

Banc de test PEMFC H_2/O_2 commercial 48
La cellule PEMFC 49
Assemblage Membrane-Electrode 50
Banc de test PEMFC H_2/O_2 du GREMI 52
Protocole standard d'un test en pile 53
Calcul de l'humidité relative d'un gaz 55
Caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique 56
Le voltammogramme (cas du platine en milieu acide) 58
Calcul de la surface active d'un catalyseur (cas du Pd) 60
Détermination de la composition d'un alliage en surface (cas d'un alliage PdAu) 61
Considérations expérimentales 61
La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) 62
Principe de la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford 62
Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) 65
Principe de la méthode GISAXS 65
Origine de la diffusion 68
Conclusion 69

Chapitre III : Caractérisation GISAXS de la distribution des agrégats de platine dans une structure PtC issue de la pulvérisation simultanée de platine et de carbone 70

Préparation des couches minces 72

Caractérisation préliminaire des couches minces de Platine-Carbone 74

Analyse par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford 74
Détermination de l'angle critique de réflexion totale par réflectométrie des rayons X 76
Observation par Microscopie Electronique en Transmission 78

Etude GISAXS 79

Conclusion 87

Chapitre IV : Elaboration d'électrodes de pile à combustible à charge de platine ultra faible et sans platine par pulvérisation cathodique 89

Bibliographie : élaboration d'électrodes de pile à combustible par plasma 90

Synthèse des résultats de précédentes études concernant le dépôt de Pt et PtC sur GDL 93

Elaboration des électrodes Pt/GDL et PtC/GDL 94

Evaluation des performances en piles H_2/O_2 97

Couches minces de platine pur sur GDL E-Tek par PVD magnétron 98
Co-dépôt de platine et de carbone par PVD magnétron sur GDL E-Tek 99

Influence des conditions de test sur les performances 101

Evolution de la densité de puissance en fonction de la durée de fonctionnement 101
Influence du débit d'hydrogène et d'oxygène à haute pression (3 bar absolu) 105
Influence du débit d'hydrogène à faible pression (1,7 bar Absolu) 108
Evolution de l'influence du débit d'hydrogène à haute pression (3 bar absolu) 110
Influence de la pression d'hydrogène 111
Inertie de l'eau dans l'AME 112

Conclusion 114

Remplacement du platine par un alliage PdPt pour les PEMFC 114

Préparation d'électrodes Pd et PdPt par pulvérisation cathodique 116
Evaluation des AME quasiment sans platine en mono-cellule PEMFC H_2/O_2 119

Conclusion 126

Chapitre V : Electrodes pour piles à combustible fonctionnant au Glycérol 127

Introduction 128

Etude de la croissance de palladium par pulvérisation cathodique magnétron 129

Caractéristiques mécaniques des couches minces de palladium en fonction de la nanostructure 133
Corrélations des morphologies avec les conditions de dépôt 134

Remplacement du platine par un alliage PdAu pour les SAMFC 149
Elaboration d'électrodes PdAu par pulvérisation cathodique et caractérisation 152
Caractérisation de l'activité des électrodes PdAu pour l'électro oxydation du glycérol 158
Conclusion 162
Chapitre VI : Dépôt direct sur membrane par PVD magnétron 163
Introduction 164
Dépôt direct de platine sur Nafion® 212 165
Tests des CCM Pt en PEMFC H_2/O_2 171
Dépôt direct platine-carbone sur Nafion®212 174
Conclusion 188
Conclusion Générale 190
Références 196
Annexe I 202
Annexe II 220

Liste des figures

Figure 1 : Principe d'une pile à combustible à membrane électrolyte polymère conductrice de protons (PEMFC) 19

Figure 2 : Structure d'une cellule de type PEMFC. 24

Figure 3 : Localisation des points triples à l'interface entre la couche catalytique et la membrane d'une PEMFC. 25

Figure 4 : Influence des différentes surtensions sur la courbe de polarisation Tension-Courant (E(j)-j) d'une PEMFC H_2/O_2 34

Figure 5 : La pulvérisation cathodique. a) Configuration d'un réacteur de pulvérisation cathodique équipé de deux cibles de pulvérisation (platine et carbone). b) Schéma de principe de la pulvérisation cathodique par les ions Ar^+ du plasma créé entre la cible et le substrat. 40

Figure 6 : Tracé des différentes distributions d'énergie des atomes de palladium pulvérisés par des ions argon à différentes pressions et différentes tensions d'accélération. 40

Figure 7 : a) Photo du réacteur PULP dédié à l'élaboration d'électrodes de piles à combustible par pulvérisation cathodique magnétron. b) Schéma d'ensemble du réacteur PULP. c) Les magnétrons en fonctionnement durant la pulvérisation simultanée de deux cibles différentes. d) Positionnement des magnétrons permettant d'assurer l'homogénéité des dépôts sur toute la surface du porte substrat. La distance cible-substrat de chaque magnétron peut être modifiée indépendamment par translation du magnétron entre deux positions extrêmes (M_{av} et M_{ar}). 42

Figure 8 : a) Photo du réacteur de recherche expérimental Catapulp. b) Schéma d'ensemble du réacteur Catapulp équipé de deux cibles uniquement. c) L'antenne à spirale plane en fonctionnement derrière la cage de Faraday. La lueur du plasma d'argon créé dans l'enceinte de dépôt est visible au travers du hublot en verre. d) Positionnement relatif du porte substrat et des cibles. Les cibles visent le centre de la demi-diagonale du porte substrat en rotation. La vitesse de dépôt est alors homogène sur toute la surface du substrat. 44

Figure 9 : a) Photo du réacteur NanoSputt dédié à l'étude paramétrique rapide des conditions de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. b) Représentation en coupe de l'intérieur du réacteur NanoSputt. c) Protocole de dépôt : (A gauche) Nettoyage préliminaire de la cible du magnétron par pulvérisation plasma en protégeant le substrat derrière le porte-substrat. (A droite) Après rotation du porte-substrat, le dépôt commence en exposant le substrat au flux d'atomes pulvérisés. 45

Figure 10 : Photos de la station de test en monocellule PEMFC H_2/O_2 49

Figure 11 : Photo de la monocellule PEMFC utilisée pour tester les assemblages membrane-électrode 50

Figure 12 : Schéma de l'assemblage d'un AME dans une PEMFC 51

Figure 13 : Représentation schématique de la composition et du fonctionnement du banc de test en monocellule développé au GREMI. 52

Figure 14 : Schéma d'un humidificateur du banc de test du GREMI 53

Figure 15 : Représentation simplifiée de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour la voltampérométrie cyclique. 57

Figure 16 : Illustration explicative du cyclovoltammogramme type du platine en milieu acide. 59

Figure 17 : Identification du pic de réduction des oxydes dans le cyclovoltammogramme du Pd en milieu acide. 60

Figure 18 : Illustration de la rétrodiffusion d'un noyau d'hélium après collision élastique avec un noyau cible. 63

Figure 19 : Spectre RBS d'une couche mince de platine déposée par pulvérisation cathodique sur un wafer de silicium. 64

Figure 20 : Schéma explicatif de la diffusion des rayons-X dans les conditions d'une caractérisation GISAXS 66

Figure 21 : Evolution du courant cathodique (donc des flux) des magnétrons de platine (■) et de carbone (◆) au cours d'un dépôt simultané. 73

Figure 22 : Pics RBS du platine présent dans les couches PtC déposées sur wafer de silicium par co-pulvérisation cathodique magnétron pour des temps de dépôt différents, conduisant à trois charges différentes. 74

Figure 23 : Image MEB d'une couche mince PtC (30%$_{at}$Pt) déposées sur wafer de silicium par co-pulvérisation cathodique magnétron. 75

Figure 24 : (a) Profil de réflectivité (noir : expérience, rouge : simulation) de la couche mince nanocomposite PtC20 mesurée à partir de la raie Cu-Kα (E = 8040 eV ; λ = 0,154nm). La flèche indique la contribution de la diffusion provenant d'agrégats de platine enterrés et organisés en strates. (b) Profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'incidence calculée pour des couches de C pur, Pt pur et Pt_3C_7. Les croix correspondent aux conditions expérimentales des analyses GISAXS. 77

Figure 25 : Image MET d'une couche mince PtC (30%$_{at}$Pt) déposée par co-pulvérisation cathodique magnétron. 78

Figure 26 : Analyse GISAXS d'une couche mince composite Pt-C de 20 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron simultanée d'une cible de platine et d'une cible de graphite. Un faisceau synchrotron (SOLEIL Synchrotron, ligne SWING) de photons X d'énergie 11460eV permet de limiter la fluorescence du platine. L'intensité diffusée est enregistrée par un détecteur (CCD 2D) situé à 1,2m de l'échantillon. a)et b) A gauche, cartes d'intensité diffusée (2D) dans le plan du détecteur et représentation des plans de coupe pour la simulation des profils de diffusion. a) ou b) En haut à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion perpendiculaire au plan de l'échantillon. En bas à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion parallèle au plan de l'échantillon. c) Agrandissement du profil d'intensité diffusée au voisinage du pic de Yoneda avec un angle d'incidence de 0,28°. 80

Figure 27 : Analyse GISAXS d'une couche mince composite Pt-C de 60 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron simultanée d'une cible de platine et d'une cible de graphite. Un faisceau synchrotron (SOLEIL Synchrotron, ligne SWING) de photons X d'énergie 11460eV permet de limiter la fluorescence du platine. L'intensité diffusée est enregistrée par un détecteur (CCD 2D) situé à 1,2m de

l'échantillon. a) et b) A gauche, cartes d'intensité diffusée (2D) dans le plan du détecteur et représentation des plans de coupe pour la simulation des profils de diffusion. a) ou b) En haut à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion perpendiculaire au plan de l'échantillon. En bas à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion parallèle au plan de l'échantillon..... 81

Figure 28 : Analyse GISAXS d'une couche mince composite Pt-C de 110 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron simultanée d'une cible de platine et d'une cible de graphite. Un faisceau synchrotron (SOLEIL Synchrotron, ligne SWING) de photons X d'énergie 11460eV permet de limiter la fluorescence du platine. L'intensité diffusée est enregistrée par un détecteur (CCD 2D) situé à 1,2m de l'échantillon. a)b) et c) A gauche, cartes d'intensité diffusée (2D) dans le plan du détecteur et représentation des plans de coupe pour la simulation des profils de diffusion. a) ou b) ou c) En haut à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion perpendiculaire au plan de l'échantillon. En bas à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion parallèle au plan de l'échantillon..... 82

Figure 29 : (a) Evolution de la largeur D et hauteur H moyenne au travers de la structure PtC. (b) Evolution de la distance inter agrégat moyenne parallèle à la surface D_{hs} et perpendiculaire à la surface H_{hs} en fonction de l'angle d'incidence (les plus petits angles caractérisent la surface)..... 84

Figure 30 : Représentation schématique d'agrégats de platine positionnés en périphérie de colonnes de carbone durant le dépôt simultané de platine et de carbone par pulvérisation cathodique magnétron. Les agrégats de platine forment des colliers d'agrégats autour des colonnes de carbone. La diminution de l'épaisseur de carbone déposée à chaque instant entraîne le rapprochement vertical des agrégats de platine. A terme, certains agrégats de platine (alignés verticalement) coalescent, ce qui augmente légèrement la hauteur moyenne des agrégats. 86

Figure 31 : Représentation de la structure PtC colonnaire moyenne obtenue par pulvérisation magnétron simultanée de platine et de carbone. Les agrégats de platine (bleu) forment des colliers d'agrégats en périphérie des colonnes de carbone (noir). 87

Figure 32 : Image MEB (Hitachi S-4800, grandissement de 500 000) de grains de carbone recouverts d'agrégats de platine présent à la surface des GDL comportant une charge de platine de 0,01 $mgPt.cm^{-2}$. 96

Figure 33 : Profil de densité du platine au travers d'une GDL comportant une charge de platine de 0,01 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ calculé à partir du profil asymétrique du pic RBS du platine. 96

Figure 34 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 76 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode (ρ_{totale} = 150 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$) et utilisant une membrane commerciale Nafion®212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 3,8 bar ; P_{H_2} = 3,3 bar 98

Figure 35 : Courbe de polarisation de l'AME chargée avec 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode (ρ_{totale} = 20$\mu g_{Pt}.cm^{-2}$) et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,1 bar 100

Figure 36 : Evolution de la densité de puissance lors de la première mise en fonctionnement d'un AME PtC comportant une charge totale de platine de 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et utilisant une membrane commerciale

Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,4 bar..... 102

Figure 37 : Evolution de la densité de puissance d'une AME PtC comportant une charge totale de platine de 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et utilisant une membrane commerciale Nafion212 pendant une demi-journée de fonctionnement. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,4 bar..... 103

Figure 38 : Evolution de la densité de puissance d'un AME PtC comportant une charge totale de platine de 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et utilisant une membrane commerciale Nafion®212, pendant 13 jours de tests (interrompus). Les conditions lors de chaque mesure sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,4 bar. Entre les mesures, l'AME subit des tests de fonctionnement dans des conditions variées..... 104

Figure 39 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 $mgPt.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 3 bar..... 106

Figure 40 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 $mgPt.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : HR = 100% (H_2 ; O_2) ; T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 1,7 bar..... 109

Figure 41 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 $mgPt.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 3 bar..... 110

Figure 42 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 $mgPt.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : HR = 100% (H_2 ; O_2) ; T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar. 112

Figure 43 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 $mgPt.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : HR = 100% (H_2 ; O_2) ; T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 2 bar..... 113

Figure 44 : Spectre RBS enregistré à partir d'une GDL commerciale de type tissu de carbone recouverte de PdPt déposé par pulvérisation cathodique d'une cible PdPt (10 $\%_{wt}$ Pt) dans le réacteur CataPulp. 117

Figure 45 : Profils de densité du palladium au travers des GDL (LT1200-W) calculés à partir des spectres RBS des électrodes PdPt. 118

Figure 46 : Courbes de polarisation Tension de la cellule et Densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-A. 119

Figure 47 : Tension de cellule et densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-B..... 120

Figure 48 : Tension de cellule et densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-C. 122

Figure 49 : Tension de cellule et densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-D. 123

Figure 50 : Images MEB de différentes nanostructures de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron. a) film mince continu et dense b) structure de type « biscuit » issu de l'empilement d'agrégats sphériques c) d) structure colonnaire constituée de nano fibres de palladium d'environ 600nm de long e) f) structure hybride colonnaire/continue de 570 nm (e) ou 380 nm (f). 132

Figure 51 : Images MEB d'une couche mince de palladium de nanostructures hybride formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (300 W ; 7,5 µbar ; 1 min). a) Observation de la flexibilité de la couche mince. b) Comportement de la face inférieure lorsque la couche mince est pliée. c) Agrandissement de la face colonnaire du film. d) Observation transversale de la couche mince. On aperçoit les deux types de croissance, colonnaire à droite puis continue à gauche. 134

Figure 52 : Images MEB de a)c)e) la surface et b)d)f) la section transversale de différentes nanostructures de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (25 W). d)f) En grattant la surface de la couche mince au scalpel, les morceaux s'empilent les uns sur les autres. a)b) 7,5 µbar c)d) 20 µbar e)f) 80 µbar. 135

Figure 53 : Images MEB en section transversale de différentes couches minces de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (20 µbar). a)c) En grattant la surface de la couche mince au scalpel, les morceaux s'empilent les uns sur les autres. a) 25 W b) 50 W c) 75 W d) 100 W. 136

Figure 54 : Evolution de la hauteur H (◊) et de la largeur D (Δ) des agrégats de palladium formés après 1 min de dépôt à 20 µbar en fonction de la puissance du magnétron. 136

Figure 55 : Images MEB en section transversale d'une couche mince de palladium colonnaire formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (80 µbar, 300 W, 300s). La couche mince de palladium a été décollée au scalpel. a) Observation de la surface et b) du profil des îlots colonnaires. 137

Figure 56 : Image MEB en section transversale d'un îlot colonnaire de palladium issu d'une couche mince colonnaire formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (80 µbar, 300 W, 300s). La couche mince de palladium a été décollée au scalpel. Le regroupement des colonnes élémentaires apparaît à la base de l'îlot colonnaire. 138

Figure 57 : Représentation schématique simple du regroupement de colonnes présentant un profil a) sans divergence b) avec divergence. 138

Figure 58 : Evolution du diamètre des colonnes élémentaires (●) et îlots colonnaires (■) en fonction du temps de dépôt (300 W, 80 µbar). 139

Figure 59 : Evolution de la largeur des îlots colonnaires (△), de la hauteur des colonnes (◇) et de l'épaisseur totale (○) en fonction de la pression (300 W, 1 min). 139

Figure 60 : Images MEB de a)b)c) la surface et d) la section transversale d'une couche mince de palladium colonnaire formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (30 µbar, 300 W, 1 min). c)d) La couche mince de palladium a été décollée au scalpel. 140

Figure 61 : a) Représentation schématique de l'évolution de la morphologie d'une couche mince de palladium tendant vers une morphologie hybride colonnaire/continue. b)c) Images MEB en section semi transversale d'une couche mince de palladium à morphologie hybride colonnaire/continue formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (20 µbar, 300 W, 1 min). La couche mince de palladium a été décollée au scalpel. b) Les flèches localisent les lieux probables où se regroupent successivement les colonnes/îlots colonnaires, provoquant à chaque étape une accélération de l'élargissement des îlots colonnaires, comme présenté dans le schéma a). 141

Figure 62 : Représentation schématique de l'influence du profil des colonnes élémentaires (divergence) sur la morphologie finale de la couche mince de palladium. 142

Figure 63 : a) Cyclovoltammogrammes enregistrés en milieu NaOH 1,0 M. (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, T = 293 K) avec différents catalyseurs Pd préparés par pulvérisation plasma (les conditions de dépôt et caractérisations sont données dans le tableau). b) L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes. 144

Figure 64 : Comparaison des différents cyclovoltammogrammes du palladium déposé par pulvérisation plasma (v = 20 mV s^{-1}, NaOH 1,0 M saturé en N_2, T = 293 K) dans la région de potentiel impliquant a) l'absorption d'hydrogène b) la désorption d'hydrogène. L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes. 146

Figure 65 : Cyclovoltammogrammes enregistrés en milieu NaOH 1,0 M. (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, T = 293 K) avec des catalyseurs Pd pulvérisés par plasma et présentant une morphologie hybride colonnaire/continue (les caractéristiques des catalyseurs sont présentées dans le tableau). b) L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes. 147

Figure 66 : Images MEB de deux nanostructures hybrides colonnaire/continue de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (20 µbar, (a) 300 W (b) 500 W, 1 min). a) H= 150 nm, $D_{élémentaire}$= 22 nm, Ep_{totale}= 380 nm b) H= 180 nm, $D_{élémentaire}$= 24 nm, Ep_{totale}= 570 nm. 147

Figure 67 : Comparaison des différents cyclovoltammogrammes du palladium déposé par pulvérisation plasma (v = 20 mV s^{-1}, NaOH 1,0 M saturé en N_2, T = 293 K) dans la région de potentiel impliquant a) l'absorption d'hydrogène b) la désorption d'hydrogène. L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes. 148

Figure 68 : Images MEB obtenues à partir de a) la couche mince $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et b) la couche mince $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ pulvérisés alternativement. 153

Figure 69 : Spectres RBS obtenues à partir de la couche mince $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et la couche mince $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ pulvérisés alternativement. 153

Figure 70 : Cyclovoltammogrammes du palladium pulvérisé seul (noir) et de l'or pulvérisé seul (gris). (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, 1.0 M NaOH, T = 293 K). 154

Figure 71 : Voltammogrammes obtenus à partir de la couche mince $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et les couches minces $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ et $Au_{0,15}Pd_{0,7}Au_{0,15}$ pulvérisées alternativement. (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, 1.0 M NaOH, T = 293 K). 156

Figure 72 : Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol obtenues à partir des couches minces a) Pd1, Au1, $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et $Pd_{0,7}Au_{0,3}$/C préparé par voie chimique et b) $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés, $Pd_{0,7}Au_{0,3}$/C préparé par voie chimique humide et les couches mince $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ et $Au_{0,15}Pd_{0,7}Au_{0,15}$ pulvérisées alternativement. (v = 10 mV s^{-1}, saturé en N_2, 0.1 M glycérol + 1.0 M NaOH, T = 293 K). 159

Figure 73 : Formule chimique du Nafion® 165

Figure 74 : Images MEB du dépôt PtN03 sur membrane N212 avec un grandissement croissant : a)x38 k b) x91 k et c) x129 k. En focalisant le faisceau d'électrons (grandissement croissant), la membrane se dégrade, se distord et la couche superficielle de platine se déchire. 166

Figure 75 : Image MEB du dépôt PtN06 sur membrane N212 avec un grandissement de x1973 000. 167

Figure 76 : Spectres RBS (charge totale 23 µC, I_α = 5nA, E_α = 2 MeV) des dépôts PtN03 et PtN05 ayant une quantité de platine respectivement de 28,2 et 9,6 µg.cm^{-2} 168

Figure 77 : Spectres RBS (charge totale = 3 µC, I_α = 5 nA, E_α = 2 MeV) des dépôts PtN07, PtN05, PtN04 et PtN02, ayant une quantité de platine respective de 5 µg.cm^{-2}, 9,6 µg.cm^{-2}, 21,2 µg.cm^{-2} et 37,5 µg.cm^{-2}. 168

Figure 78 : Profils de densité du platine au travers de la membrane Nafion212 correspondant aux dépôts PtN07, PtN05, PtN04 et PtN02. a)platine en surface et ayant diffusé dans la membrane b) platine incrusté profondément dans la membrane Nafion. 169

Figure 79 : Epaisseur de Nafion séparant le platine implanté de la surface en fonction de la charge de platine déposé (30 W ; 0,09 A ; -328 V ; 20 µbar, $d_{cible\text{-}substrat}$ = 7,5cm). 170

Figure 80 : Evolution des performances des CCM en fonction de la charge de platine sur chaque face de la membrane. Il s'agit de dépôts de platine pur par pulvérisation cathodique magnétron (30 W ; 0,09 A ; -328 V ; 20 µbar (Ar), $d_{cible\text{-}substrat}$ = 7,5cm). Les tracés en traits interrompus représentent des enveloppes possibles. 172

Figure 81 : Courbe de polarisation E(J)-J () et P-I () de la CCM MEA-PtN05 (S = 5 cm^2) à la fin du deuxième jour de test avec le banc ECL-150™ (Electrochem. Inc.) dans les conditions suivantes : P_{O2} (350 sccm) = P_{H2} (500 sccm) = 3-4 bar, T_{O2} = 40°C, T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. 173

Figure 82 : Courbe de polarisation E(J)-J () et P-I () de la CCM MEA-PtN05-B (S = 25 cm^2) testée pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : P_{O2} (400 sccm) = P_{H2} (300 sccm) = 3 bar, T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C 174

Figure 83 : Profils de densité du platine au travers de la membrane Nafion212 correspondant aux dépôts PtCN15, PtCN45, 3PtCN15, 3PtCN45, 6PtCN15 et 6PtCN45. a)platine ayant diffusé dans la membrane b) platine implanté en profondeur dans la membrane. 177

Figure 84 : Courbe de polarisation E-J et P-I des CCM (a) MEA-3PtCN45 et (b) MEA-PtCN45 (S = 25 cm^2) testés pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 100 sccm ; D_{H2} 200 sccm ; T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 70-75°C. 178

Figure 85 : Courbe de polarisation E-J et P-I des CCM (a) MEA-6PtCN15 et (b) MEA-PtCN15 (S = 25 cm^2) testés pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150 sccm ; D_{H2} 200 sccm ; T_{O2} = T_{H2} = 82°C, $T_{Cellule}$ = 75°C. 179

Figure 86 : Courbes de polarisation E-j et P-j des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testés pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm ; $T_{O2} = T_{H2}$ = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN07 (◆), PtCN15 (●), PtCN30 (▲). 183

Figure 87 : Courbes de polarisation E(J)-J () et P-I () des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testées pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm ; $T_{O2} = T_{H2}$ = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN07-L (◆), PtCN07 (●)..... 184

Figure 88 : Courbes de polarisation E-j et P-j des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testées pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm; $T_{O2} = T_{H2}$ = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN07-L (◆), PtCN15 (●). Les courbes de polarisation des CCM sont comparées à celle de la CCB (▲) comportant 76 µg.cm^{-2}, présentée précédemment dans le manuscrit. Le platine de cette CCB a été déposé seul sur GDL à 10 µbar(Ar). 185

Figure 89 : Courbes de polarisation E(J)-J () et P-I () des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testées pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm ; $T_{O2} = T_{H2}$ = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN15-P40 (◆), PtCN15 (●). 186

Figure 90 : Densités de puissance maximales délivrées par les CCM platine-carbone (co-pulvérisé) en fonction de la charge cathodique. Rouge : 3bar ; 75°C. Noir : 1 bar ; 75°C. (◆ : PtCN07) (◇ : PtCN07-L) (● : PtCN15) (○ : PtCN15-P40) (▲ : PtCN30) (■ : PtCN45)..... 187

Figure 91 : Densités de puissance maximales délivrées à 0,6V par les CCM platine-carbone (co-pulvérisé) en fonction de la charge cathodique. Rouge : 3bar ; 75°C. Noir : 1 bar ; 75°C. (◆ : PtCN07) (◇ : PtCN07-L) (● : PtCN15) (○ : PtCN15-P40) (▲ : PtCN30) (■ : PtCN45)..... 188

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les principales piles à combustible et leurs caractéristiques 21

Tableau 2 : Récapitulatif des caractéristiques des trois réacteurs de dépôt 46

Tableau 3 : Humidités relatives (HR) des gaz (H_2 et O_2) dans la cellule de test, calculées en considérant que les gaz sortent des humidificateurs avec une HR de 100% et ont la même température que les humidificateurs lorsqu'ils entrent dans la pile. En sortie de la cellule, les gaz ont la même température que la pile. L'humidité relative HR_{-10} est calculée en considérant que la température des gaz a le temps de diminuer de 10°C entre les humidificateurs et la pile. 56

Tableau 4 : Conditions de pulvérisation simultanée de platine et de carbone 72

Tableau 5 : Evolution des conditions de pulvérisation simultanée de platine et de carbone par pulvérisation cathodique magnétron dans le réacteur PULP (courants cathodiques I et flux d'atomes F) 73

Tableau 6 : Caractéristiques des couches minces PtC déposées par pulvérisation magnétron et caractérisées par MEB, MET, RBS et XRR (temps de dépôt t_d, épaisseurs d, rugosités σ, densités ρ, charges de platine Q_{Pt}, compositions atomiques $\%at_{Pt}$ et angles critiques α_c). 79

Tableau 7 : Paramètres du modèle de simulation des profils de diffusion permettant d'approcher les profils expérimentaux avec la meilleure précision. 83

Tableau 8 : Caractérisation des agrégats de platine dispersés dans une structure colonnaire de carbone. Largeurs D et hauteurs H des agrégats sphéroïdiques moyens et leur espacement moyen Dhs transversal et Hhs dans le sens de la croissance. 84

Tableau 9 : Conditions expérimentales du dépôt de platine seul sur GDL par pulvérisation cathodique magnétron dans le réacteur PULP. 95

Tableau 10 : Configuration des différentes AME Pd-N212-PdPt 117

Tableau 11 : Récapitulatif des performances obtenues avec des AME quasiment sans platine ($Pd_{0,95}Pt_{0,05}$) et comparaison avec les caractéristiques d'un assemblage classiquement commercialisé en 2010 125

Tableau 12 : Caractéristiques des différentes nanostructures de Pd déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur silicium dans différentes conditions (pression p, puissance P, temps de dépôt t_d). L'épaisseur totale E_p des couches minces, la hauteur H et la largeur D des agrégats de Pd ont été déterminées par MEB. La charge de palladium Q a été mesurée par RBS. 131

Tableau 13 : Caractéristiques des couches minces de palladium déposées sur silicium et GDL par pulvérisation magnétron dans le réacteur NanoSputt. 143

Tableau 14 : Conditions de pulvérisation de palladium et d'or et caractérisations des couches minces par RBS, EDX et voltampérométrie cyclique. 152

Tableau 15 : Dépôts de platine sur Nafion® 212 166

Tableau 16 : Performances en PEMFC H_2/O_2 de différentes CCM issues du dépôt de platine sur Nafion® 212 (charge totale de platine Q_{totale}, tension de cellule à puissance maximale U_{max}, densité de puissance maximale P_{max}, puissance spécifique $P_{spécifique}$) 172

Tableau 17 : Dépôts platine-carbone sur Nafion® 212 175

Tableau 18 : Analyse RBS des dépôts platine-carbone 176

Tableau 19 : Conditions de dépôt des couches minces platine-carbone (simultané) 181

Tableau 20 : Caractéristiques des couches minces platine-carbone déposées par pulvérisation magnétron directement sur membrane. Les charges sont déterminées théoriquement à partir des analyses RBS des précédents dépôts platine carbone. L'épaisseur déterminée par RBS correspond à l'épaisseur que formerait le nombre d'atomes de platine et de carbone détectés. Cette épaisseur ne prend pas en compte la structuration de la couche. 181

Tableau 21 : Performances en pile H_2/O_2 (gaz humides, $T_{H2} = T_{O2} = 80°C$) de couches minces platine-carbone sur membrane Nafion212. 182

Chapitre I

Introduction Générale

La pile à combustible

La pile à combustible, générateur d'électricité à partir de composés chimiques (Figure 1), a été développée pour la première fois par William Robert Grove. La cellule utilisait alors de l'hydrogène et de l'oxygène séparés par une solution d'acide sulfurique [Grove, 1845]. A l'époque, la pile à combustible est en concurrence avec la pile Volta qui profita d'un plus grand intérêt. Plus tard, le programme spatial américain a soutenu le développement de la pile à combustible H_2/O_2. Le principe apparaît alors plus avantageux qu'une pile classique pour l'application visée. La pile à combustible permet d'alimenter en énergie les instruments de bord tout en assurant d'autres fonctions de l'appareil. L'oxygène embarqué pouvait être utilisé pour alimenter les piles à combustible mais aussi pour générer l'air de l'habitacle. La chaleur dégagée pouvait permettre de réguler la température de l'habitacle. Enfin, l'eau produite à la cathode pouvait être utilisée par les astronautes. Des piles à combustible H_2/O_2, brevetées par Grubb [Grubb, 1959], furent alors utilisées lors des missions spatiales américaines Gemini.

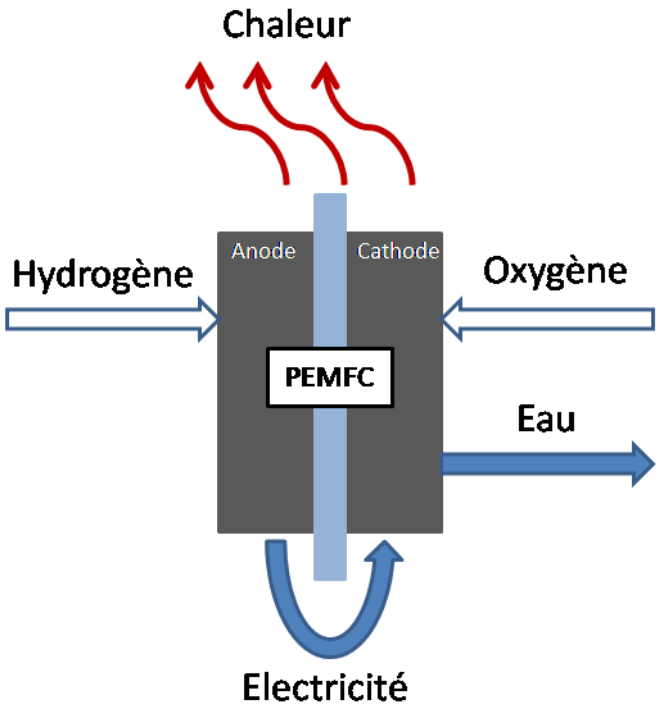


Figure 1 : Principe d'une pile à combustible à membrane électrolyte polymère conductrice de protons (PEMFC)

Les piles à combustible sont restées exclusives au domaine spatial jusqu'au choc pétrolier des années 70. De nouvelles solutions sont alors développées pour limiter l'utilisation de pétrole. Les Etats-Unis améliorent alors la pile à combustible grâce à l'utilisation d'un nouveau type d'électrolyte : les membranes polymères. Cette membrane polymère, dénommée Nafion, est développée par Dupont et reste encore aujourd'hui la membrane de référence. En 1993, une voiture à Zéro émission a été fabriquée par Daimler-Benz en utilisant une pile à combustible optimisée, proposée par la société canadienne Ballard [Costamagna, 2001]. Le produit, trop cher, reste encore inaccessible au grand public. La technologie, décevant les investisseurs, perdit alors de son succès et de nombreux crédits de recherche. En France, les efforts de recherche s'estompent dans le secteur privé mais ils se maintiennent au CNRS et au CEA. En revanche, au Etats-Unis, au Japon et en Allemagne, les efforts se poursuivent conjointement entre les organismes privés et publics. Depuis les années 90, une prise de conscience concernant les limites des ressources naturelles ainsi que l'impact climatique des technologies de la combustion (voir annexe I, pour un bilan global), encourage de nouveaux investissements privés et publics pour le développement des piles à combustible en Europe [Ineva, 2002]. Entre 2004 et 2006, plus de 80 M€ ont été investis pour le développement des piles à combustible et de l'hydrogène en France (70 M€ dans le secteur industriel, 10 M€ dans le secteur académique et 6 M€ en subvention de l'état pour supporter des projets pile à combustible). L'effort consenti par la France pour le développement de la filière hydrogène se positionne alors parmi les plus importants avec l'Allemagne, le Japon, le Canada et les Etats-Unis [Eyler, 2006]. En France, plusieurs programmes ont permis de fédérer et financer un réseau d'acteurs industriels et académiques autour du développement des piles à combustible et des technologies de l'hydrogène : le programme PACO (1999-2004), le programme PAN-H (2005-2008) puis H-PAC (2009-2010) et en plus faible volume, le Programme Interdisciplinaire Energie (PIE) du CNRS (depuis 2003).

Les différents types de pile à combustible

Il existe plusieurs types de pile à combustible. Elles se distinguent par le type de combustible utilisé, le type d'ions transportés dans la membrane, le domaine de température de fonctionnement et les densités de puissance délivrées. Leurs caractéristiques les destinent à des applications différentes. Le tableau 1 permet de déterminer quelles piles à combustible sont les plus adaptées pour une application visée.

Tableau 1 : Les principales piles à combustible et leurs caractéristiques

Piles à combustible	Symbole	Ion échangé	Températures	Puissances	Applications
Alkaline Fuel Cell	AFC	OH^-	50 - 200 °C	10 - 100 kW	Transports (Spatial et terrestre)
Solid Alkaline Membrane Fuel Cell	SAMFC	OH^-	50 - 80 °C	≤ 10 kW	Transports Stationnaires Portables
Proton Exchange Membrane Fuel Cell	PEMFC	H^+	50 -100 °C	qq. mW à 500 kW	Transports Stationnaires Portables
Direct Methanol Fuel Cell	DMFC	H^+	50 - 100 °C	qq. mW à 500 kW	Portables
Phosphoric Acid Fuel Cell	PAFC	H^+	200 °C	< 10 MW	Stationnaires
Molten Carbonate Fuel Cell	MCFC	CO_3^{2-}	650 °C	< 100 MW	Stationnaires
Solid Oxyde Fuel Cell	SOFC	O^{2-}	500 - 1000 °C	< 100 MW	Stationnaires

Les SAMFC, les PEMFC et les DMFC se distinguent par leur faible température de fonctionnement, qui donne accès aux applications portables. Les DMFC émettant du CO_2, n'apportent pas une réelle solution à la problématique des transports. En revanche, la simplicité du stockage du combustible leur permet de se positionner sur le marché des applications portables face aux PEMFC (utilisant l'hydrogène). En raison de la nature du combustible, c'est aussi un type de pile en mesure d'être commercialisé aussitôt que la technologie sera arrivée à maturité. La forte toxicité du méthanol freine actuellement la mise sur le marché des DMFC. Contrairement à l'utilisation de l'hydrogène, il n'est pas nécessaire de développer des infrastructures particulières pour soutenir ce marché. Pour les applications stationnaires, d'autres procédés polluants (impliquant une combustion) existent déjà et sont une concurrence solide sans argument écologique. Les SOFC

sont en mesure de fournir beaucoup de puissance sans émission sur site et apparaissent donc les plus adaptées aux applications stationnaires. Les PEMFC sont en mesure de couvrir les trois grands marchés : transport, stationnaire et portable. Pour les applications stationnaires, les PEMFC sont limitées par leur faible température de fonctionnement (<100°C). Cette température limite est déterminée par la membrane. Le développement de nouvelles membranes hautes température permettra la fabrication de PEMFC de fortes puissances (> 500 kW). Avec des densités de puissance élevées, une température de fonctionnement inférieure à 100 °C et un encombrement faible comparé à une batterie d'autonomie équivalente, les PEMFC sont particulièrement adaptées aux applications de transport. Néanmoins, l'utilisation massive de l'hydrogène nécessite la mise en place d'un réseau hydrogène complet (production renouvelable, stockage recyclable, distribution et utilisation sécurisée). Des pays comme le Japon, l'Allemagne et certains états des Etats-Unis ont fait le choix politique d'investir dans le développement de ces infrastructures. Lors du WHEC2010 (Essen), l'Allemagne a présenté son ambition de développer massivement les piles à combustible. Le projet prévoit la mise en place du réseau hydrogène dans le Nord de l'Allemagne en 2014 ainsi que l'utilisation massive des PEMFC dans le transport à l'horizon 2016. Les PEMFC utilisées dans les voitures augmentent encore considérablement le coût du véhicule, ce qui réserve ce type de véhicule à des privilégiés. Pour développer le marché des véhicules à zéro émission et de grande autonomie (> 400 km environ), il est encore nécessaire de diminuer les quantités de platine présentes dans les électrodes des PEMFC. Malgré ces contraintes, les PEMFC font l'objet de la majorité des investissements en recherche et développement dans le domaine des piles à combustible.

Description et principe [Barbir, 2005]

La pile à combustible est un dispositif permettant de générer de l'énergie directement utilisable, sous forme d'électricité, à partir de l'énergie stockée dans des composés chimiques (principalement contenant de l'hydrogène). Ce système ne fait pas intervenir de combustion et son rendement ne dépend pas du cycle de Carnot. L'énergie stockée dans le combustible est convertie directement en énergie électrique (et une certaine partie en chaleur) en faisant intervenir des réactions électrochimiques (utilisation de catalyseur). Une cellule de pile à combustible est composée de trois éléments principaux : deux électrodes séparées par un électrolyte. Le combustible est injecté du côté de l'anode. De l'oxygène (ou de l'air) est injecté du côté de la cathode. Plusieurs types de combustibles peuvent être utilisés. L'utilisation d'alcools présente l'avantage d'être stockable facilement dans un faible volume et peut être indiquée pour des applications portables. En revanche, ce type de combustible n'est pas entièrement consommé et produit donc des molécules secondaires. Actuellement, les piles utilisant des alcools ne sont pas aussi performantes que celles utilisant de l'hydrogène. La pile à combustible utilisant l'hydrogène est la plus étudiée. L'hydrogène peut y être entièrement consommé pour former de l'eau pure en réagissant avec l'oxygène du côté de la cathode. Dans le cas d'une pile à combustible de type PEMFC (la plus avancée), l'électrolyte est une membrane polymère. La membrane assure trois rôles : la séparation des gaz (pour éviter toute réaction de combustion qui détruirait la membrane), l'isolation électrique (pour éviter que le courant électrique ne circule au cœur de la pile : court-circuit), la conduction des ions (protons ou anions, selon le type de membrane). Une charge (élément destiné à utilisé l'électricité produite par la pile à combustible) est connecté à la cellule en reliant l'anode à la cathode par un circuit externe.

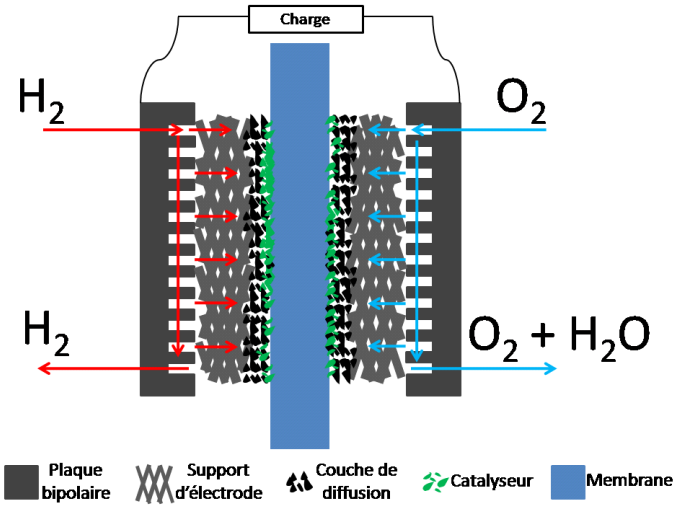


Figure 2 : Structure d'une cellule de type PEMFC.

Le principe est le suivant (Figure 2): le combustible (H_2) injecté à l'anode diffuse vers l'interface électrode-membrane. A l'interface, des réactions électrochimiques peuvent avoir lieu en faisant intervenir un catalyseur (typiquement du platine).

$H_2 \rightarrow 2H_{(ads)}$ (Réaction de Tafel)

$2H_{(ads)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (Réaction de Volmer)

Les ions générés en surface du catalyseur, en contact avec la membrane, se déplacent alors dans la membrane jusqu'à la cathode. Les électrons en excès, ne pouvant pas se déplacer au travers de la membrane, se déplacent dans l'électrode (carbone), circulent dans le circuit externe, au travers de la charge, pour rejoindre l'interface membrane-cathode. Du côté de la cathode, l'oxygène injecté diffuse vers l'interface membrane-électrode où les molécules peuvent être dissociées puis ionisées grâce à la présence de catalyseur (platine). Les protons ayant traversé la membrane, les électrons ayant circulé dans le circuit externe et l'oxygène à la cathode (ions oxygène) peuvent alors réagir pour former de l'eau. De plus, c'est une réaction exothermique s'accompagnant donc d'un dégagement de chaleur.

Aux interfaces membrane-anode (et -cathode), les réactions électrochimiques ne peuvent avoir lieu que si les charges (ions et électrons) peuvent circuler. Les électrons peuvent circuler au travers du carbone (ex : grains de carbone Vulcan XC72, support carboné et plaques bipolaires en graphite) tandis que les ions ne peuvent circuler qu'au travers de la membrane électrolyte polymère. Les réactions électrochimiques n'ont lieu que dans les zones de triple contact entre le platine, le carbone et la membrane (Figure 3).

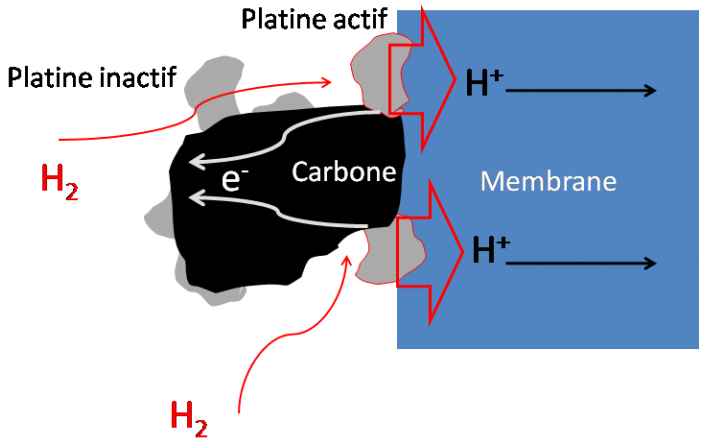


Figure 3 : Localisation des points triples à l'interface entre la couche catalytique et la membrane d'une PEMFC.

Performances d'une pile à combustible de type PEMFC H_2/O_2

Les performances d'une pile à combustible peuvent être évaluées en comparant la quantité d'énergie utilisable à la quantité d'énergie investie. Une PEMFC H_2/O_2 fait intervenir la réaction globale suivante :

$H_2 + ½ O_2 \rightarrow H_2O$

Cette réaction globale est identique à la réaction de combustion du dihydrogène avec le dioxygène. Cette réaction permet d'évaluer combien d'énergie est stockée dans une molécule de dihydrogène, énergie de référence pour évaluer l'efficacité de la pile à combustible.

La molécule d'eau permet aux atomes d'hydrogène et d'oxygène qui la composent de se stabiliser vers un niveau d'énergie plus bas que lorsqu'ils sont à l'état gazeux. C'est une réaction exothermique et s'accompagne

donc d'un dégagement de chaleur (ΔH) correspondant à la différence entre les enthalpies de formation ($\Delta_f H$) des produits et des réactifs.

$\Delta_r H = H_f H_{H20} – H_f H_{H2} – ½ H_f H_{O2}$

Les enthalpies de formation des corps simples monoatomiques ou polyatomiques sont nulles. La chaleur émise est alors égale à l'enthalpie de formation de l'eau. Cette valeur peut être déterminée expérimentalement au moyen d'une bombe calorimétrique, mise au point par Pierre-Eugène Marcellin Berthelot en 1879. Il s'agit d'un réservoir incompressible dans lequel les réactifs (H_2 et O_2) sont introduits, dans les proportions stœchiométrique dans un premier temps, puis, avec un excès de dioxygène. La totalité de la chaleur dégagée (traduite par une variation de température au cours du temps) par la combustion complète du dihydrogène à volume constant, après retour à l'équilibre, est alors égale à la variation d'enthalpie du système. Typiquement (à pression atmosphérique et à 25°C), dans les proportions stœchiométriques, l'eau formée est liquide et la variation d'enthalpie vaut -286 $kJ.mol^{-1}$. Si l'eau est sous forme de vapeur, alors l'énergie libérée vaut seulement -241 $kJ.mol^{-1}$ car le changement d'état liquide-gaz a consommé de l'énergie (réaction endothermique). Selon l'état de l'eau formée (gazeux ou liquide), la chaleur libérée par la réaction ne sera pas la même. Ces deux situations sont possibles dans une pile à combustible. Pour évaluer l'efficacité d'une cellule, il faut préciser l'état de l'eau considéré en sortie du système. Il est plus réaliste de considérer que l'eau formée en sortie d'une PEMFC est liquide car cela prend en compte la condensation de l'eau une fois évacuée.

Comme toute réaction chimique dans des conditions « normales » (sans limite de pression, de volume ou de température (T)), la formation d'une nouvelle espèce, l'eau, s'accompagne d'une variation d'entropie (ΔS) (agitation, désordre). La quantité d'énergie s'échappant du système est appelée énergie libre de Gibbs (ΔG), exprimé par la relation :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Par convention, l'énergie de Gibbs est notée négative car il s'agit d'une énergie libérée, c'est également le cas pour la variation d'entropie associée à la formation de l'eau. La variation d'entropie du système correspond à la différence d'entropie entre les produits ($S_{(H20)}$) et les réactifs ($S_{(H2)}$; $S_{(O2)}$):

$\Delta S = S_{(H20,\ L)} - S_{(H2)} - ½\ S_{(O2)}$

Dans les conditions standards de température et de pression, les valeurs des entropies sont connues :

$S_{(H20,\ L)} = 0{,}06996\ kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ (eau liquide)

$S_{(H2)} = 0{,}13066\ kJ.mol^{-1}.K^{-1}$

$S_{(O2)} = 0{,}20517\ kJ.mol^{-1}.K^{-1}$

Dans les conditions standards, l'énergie réellement utilisable à partir de la réaction de combustion du dihydrogène vaut alors -237,34 $kJ.mol^{-1}$.

Comment l'enthalpie libre (G = H - TS) se traduit-elle sous forme d'énergie électrique dans une PEMFC ?

La réaction de combustion du dihydrogène n'apparaît que globalement dans une PEMFC. Il n'y a pas de flamme de combustion. Les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode traduisent l'enthalpie libre en potentiels redox. Le travail électrique (W_e) vaut :

$W_e = -qE = -nN_aq_eE = -nFE$

Où n est le nombre de mole d'électrons échangés (2 par molécule de dihydrogène), N_a est le nombre d'Avogadro ($6{,}022\ 10^{23}$ $particules.mol^{-1}$), q_e est la charge de l'électron ($1{,}6\ 10^{-19}$ C), F est la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$) et E est la différence de potentiel.

A l'équilibre (sans courant dans le circuit externe), le travail électrique est égal à l'énergie libre de Gibbs. Ceci se traduit alors par une différence de potentiel E_{eq} :

$E_{eq} = W_e/nF = \Delta G/nF = 237{,}34\ 10^3/\ 2*96485 = 1{,}23\ V$

De la même manière, l'énergie maximale délivrée par la combustion du dihydrogène pour former de l'eau liquide pourrait théoriquement se traduire en une différence de potentiel de E_{th} = 1,48 V. Le rendement thermodynamique de la cellule peut alors s'exprimer par le rapport des tensions :

$\eta_{therm} = E_{eq}/E_{th} = 1,23/1,48 = 83\%$

D'après l'expression de l'énergie libre de Gibbs, un accroissement de la température entraîne une diminution de l'enthalpie libre. De même, les entropies et les enthalpies de formation des espèces varient avec la température par le biais des capacités calorifiques des réactants:

$C_p = a + bT + cT^2$

Les coefficients a, b et c de l'expression de la capacité calorifique (c_p) sont tabulés.

Lorsque la température augmente de 20 -25°C à 75°C, l'énergie de Gibbs diminue de 237 $kJ.mol^{-1}$ à 225 $kJ.mol^{-1}$. Ceci se traduit par une diminution de la tension de cellule de 0,063V. Pour des températures inférieures à 100°C, ce phénomène peut être négligé.

En considérant H_2 et O_2 comme des gaz parfaits, la tension de cellule dans des conditions différentes des conditions standards se calcule à partir de l'équation de Nernst. L'énergie libre de Gibbs s'exprime alors en fonction de la température et des pressions partielles des espèces :

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \, Ln \, [(P_{H20} \times P^{0^{1/2}})/(P_{H2} \times P_{O2}^{1/2})]$

ΔG_0 est l'énergie de Gibbs dans les conditions standards de température et de pression et R est la constante des gaz parfaits.

L'eau produite est liquide. Elle se trouve à la pression atmosphérique P^0. En traduisant l'enthalpie libre en différence de potentiel, la tension de cellule devient :

$E_{T,P} = E_0 + (RT/nF) \, Ln \, [P^{0^{3/2}}/(P_{H2} \times P_{O2}^{0,5})]$

E_0 est la tension de cellule à l'équilibre dans les conditions standards de température et de pression.

Ainsi, lorsque la pression des gaz augmente, la tension de la cellule à l'équilibre diminue. Sachant que la composition d'oxygène dans l'air est de 21%, l'utilisation de l'air ambiant plutôt que le dioxygène pur à la cathode se traduit par une diminution négligeable de la tension à l'équilibre de 0,012 V. Cependant, lorsque la pile débite du courant, l'utilisation de l'air ambiant entraîne davantage de pertes car la concentration en oxygène diminue fortement au voisinage des points triples.

La différence de potentiel entre l'anode (E_a) et la cathode (E_c) est la force électromotrice entraînant le passage du courant dans le circuit externe.

$E = E_c – E_a$

Les potentiels des électrodes correspondent au potentiel des réactions redox qui y ont lieu. La densité de courant net échangé à une électrode vaut :

$I = nFk_0 [C_{ox} \exp(-\alpha_{red}FE /RT) - C_{red} \exp(\alpha_{ox}FE /RT)]$

Où k_0 est la constant de vitesse de la réaction redox, C_{ox} et C_{red} sont les concentrations d'oxydant et de réducteur respectivement, α_{ox} et α_{red} sont les coefficients de transfert des réactions d'oxydation et de réduction.

On note I_0 la densité de courant échangé à l'équilibre :

$I_0 = nFk_0C_{ox} \exp(-\alpha_{red}FE /RT) = nFk_0C_{red} \exp(\alpha_{ox}FE /RT)]$

Origine des surtensions

Lorsqu'une pile débite du courant, la tension de cellule diminue en raison de l'apparition de surtensions aux électrodes qui diminuent la différence de potentiel. Ces surtensions sont provoquées par les limitations du système réel (l'AME) : la vitesse des réactions électrochimiques (énergie d'activation), l'imperméabilité imparfaite de la membrane, la conductivité de l'AME (électrique et ionique) et l'approvisionnement des réactifs vers les points triples. Pour estimer l'impact de chacune des surtensions dans une condition de fonctionnement donnée, il faut calculer leur expression.

Surtension cinétique

Lorsqu'une charge est connectée à la pile, une différence de potentiel est imposée entre l'anode et la cathode. On note E_a le potentiel imposé à l'anode et E_c celui imposé à la cathode. A chaque électrode, les courants d'oxydation et de réduction sont déséquilibrés. La densité de courant net échangé est alors exprimée par l'équation de Butler-Volmer :

A l'anode :

$$I_a = I_{0,a} [\exp(-\alpha_{red,a}F(E_a-E_{0,a}) /RT) - \exp(\alpha_{ox,a}F(E_a -E_{0,a})/RT)]$$

A la cathode :

$$I_c = I_{0,c} [\exp(-\alpha_{red,c}F(E_c-E_{0,c}) /RT) - \exp(\alpha_{ox,c}F(E_c -E_{0,c})/RT)]$$

La différence entre le potentiel hors équilibre et le potentiel à l'équilibre représente une surtension liée à la cinétique des réactions redox. Pour qu'un courant circule de l'anode vers la cathode, les réactions d'oxydation et de réduction doivent en effet être respectivement plus rapides à l'anode et à la cathode.

A l'anode, $E_a>E_{0,a}$. Le premier terme est alors négligeable et c'est le courant d'oxydation qui l'emporte :

$$I_a = -I_{0,a} \exp(\alpha_{ox,a}F(E_a -E_{0,a})/RT)$$

A la cathode, $E_c<E_{0,c}$ et c'est le courant de réduction qui est majoritaire :

$I_c = I_{0,c} \exp(-\alpha_{red,c}F(E_c - E_{0,c})/RT)$

Les surtensions cinétiques ΔV_c augmentent lorsque la densité de courant augmente :

A l'anode :

$\Delta V_{c,a} = E_a - E_{0,a} = (RT/ \alpha_{ox,a}F) \text{Ln}(I_a/ I_{0,a})$

A la cathode :

$\Delta V_{c,c} = E_{0,c} - E_c = (RT/ \alpha_{red,c}F) \text{Ln}(I_c/ I_{0,c})$

L'énergie d'activation de l'oxydation de l'hydrogène est plus faible que l'énergie d'activation de la réduction de l'oxygène. Ainsi :

$I_{0,a} > I_{0,c}$ et $\Delta V_{c,a} << \Delta V_{c,c}$

C'est donc essentiellement la surtension cathodique qui est la plus contraignante pour la circulation du courant. La tension de cellule s'exprime alors avec l'équation de Tafel :

$E_{cell} = E_c - E_a = E_{0,c} - (RT/ \alpha_{red,c}F) \text{Ln}(I/ I_{0,c}) \approx E_{0,c} - [a + b \text{Log}(I)]$

Avec

$a = -2,3 (RT/ \alpha_{red,c}F) \text{Log}(I_{0,c})$; $b = 2,3 (RT/ \alpha_{red,c}F)$

L'équation de Tafel permet de déterminer facilement le coefficient de transfert (α) à partir de la mesure de la pente (b) de la courbe de polarisation tracée en échelle logarithmique.

Surtension de fuite

Une membrane électrolyte polymère n'est pas parfaitement imperméable à l'hydrogène et sa résistance électrique n'est pas infinie. Par conséquent, le système n'est pas parfait et quelques molécules de dihydrogène et/ou quelques électrons sont capables de circuler de l'anode à la cathode au travers de la membrane. Ceci représente une perte de courant (I_F) qui ne circule pas dans le circuit externe. En prenant en compte ce courant de fuite, l'expression de la tension de cellule devient :

$$E_{cell} = E_c - E_a = E_{0,c} - (RT/ \alpha_{red,c}F) \, Ln(I_{ext} + I_F/ I_{0,c})$$

Ainsi, en circuit ouvert (I_{ext} = 0 $A.cm^{-2}$), le système n'est pas tout à fait à l'équilibre et la tension de cellule est alors inférieure à la tension à l'équilibre :

$$E_{Cell,OCV} = E_{0,c} - (RT/ \alpha_{red,c}F) \, Ln(I_F/ I_{0,c})$$

Surtension ohmique

La circulation du courant (électrique ou ionique) au travers de matériaux de résistance (R) non nulle introduit une surtension ohmique (ΔV_Ω) définie par la loi d'Ohm :

$$\Delta V_\Omega = RI$$

La résistance R peut être décomposée en trois résistances en série : une résistance ionique (R_i) introduite par la résistance de la membrane, une résistance électrique (R_e) introduite par la résistance des matériaux traversés et une résistance de contact (R_c). L'interface entre deux matériaux de conductivités différentes introduit une barrière de potentiel, responsable de la résistance de contact.

$$R = R_i + R_e + R_c$$

Dans des électrodes classiques (plaques bipolaires en graphite, support d'électrode carboné, catalyseur en platine et membrane Nafion), la résistance surfacique de la cellule est d'environ 0,15 $\Omega.cm^2$ (pour une épaisseur de membrane Nafion212 de 50 µm).

Surtension de concentration

Lorsque la densité de courant devient élevée, les espèces réactives sont rapidement consommées au voisinage des points triples. Il peut alors apparaître une différence de concentration d'espèces entre l'interface membrane-électrode (C_{Int}) et le volume de l'électrode (C_{El}). Les changements de concentration sont équivalents à des changements de pression partielle. D'après la loi de Nernst, la surtension (ΔV_{Conc}) due au gradient de concentration s'écrit :

$$\Delta V_{Conc} = (RT/nF)\, Ln(C_{El}/C_{Int})$$

Quelle est la limite de densité de courant (I_L) ?

La différence de concentration entre le volume de l'électrode et l'interface crée un flux (N) de diffusion vers l'interface :

$$N = D\,(C_{El} - C_{int})\,/\delta = I/nF$$

Où N est le flux d'espèce ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$), D est le coefficient de diffusion des espèces dans la zone de diffusion de l'électrode ($cm^2.s^{-1}$) et δ est la distance de diffusion (cm). La densité de courant limite correspond au cas où la densité d'espèces vers les points triples devient nulle :

$$I_L = nFDC_{El}/\delta$$

La pression, qui détermine la concentration d'espèces dans l'électrode, la porosité de la couche de diffusion, qui détermine le coefficient de diffusion, et l'épaisseur de la couche active, sont les paramètres déterminant la densité de courant maximale de la pile.

La surtension engendrée par cette limite de transport des espèces réactives vers les points triples s'écrit alors :

$\Delta V_{Conc} = (RT/nF)\ Ln[I_L/(I_L - I)]$

Cette expression décrit une chute très rapide de la tension de cellule lorsque la densité de courant atteint la densité de courant limite. Cependant, une diminution plus progressive est observée expérimentalement. La surtension due au transport de masse est mieux décrite avec les coefficients de Kim [Kim, 1995] :

$\Delta V_{Conc} = c \exp (I/d)$

Avec

$c = 3\ 10^{-5}$ V ; $d = 0{,}125$ A.cm^{-2}

Finalement, la tension de cellule d'une PEMFC diminue avec l'accumulation des différentes surtensions :

$E_{Cell} = (E_{th} * \eta_{therm}) - \Delta V_{fuite} - \Delta V_C - \Delta V_\Omega - \Delta V_{Conc}$

La courbe de polarisation d'un PEMFC H_2/O_2 peut alors être modélisée.

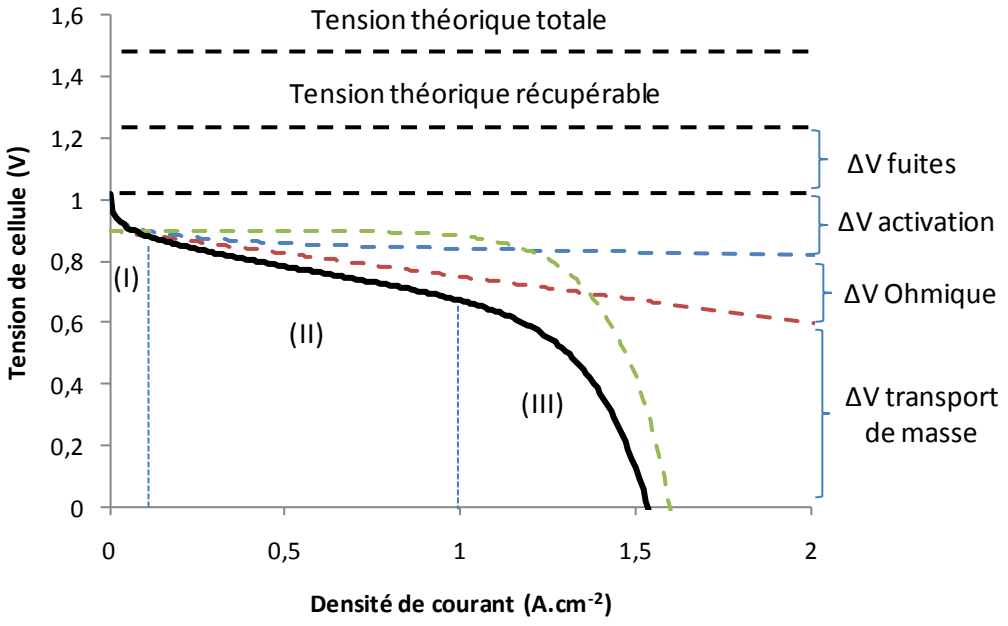


Figure 4 : Influence des différentes surtensions sur la courbe de polarisation Tension-Courant (E(j)-j) d'une PEMFC H_2/O_2

La courbe de polarisation E(j)-j d'une PEMFC (Figure 4) comprend trois domaines : (I) une première zone de surtension où la tension chute rapidement aux faibles densités de courant, (II) une zone où la tension de la cellule diminue linéairement avec la densité de courant, (III) une troisième zone où la tension chute rapidement pour les densités de courant élevées. Ce profil est la signature caractéristique d'un assemblage membrane/électrode (AME) et permet de diagnostiquer entièrement le fonctionnement d'une pile à combustible. Le fonctionnement de la pile à de faibles densités de courant est essentiellement limité par la cinétique des réactions. La densité de courant échangée à la surface des électrodes dépend de la surface réelle de catalyseur actif. La surface active peut être augmentée dans une certaine mesure en augmentant la densité de catalyseur présent à l'interface membrane électrode. Cependant, lorsque la densité de catalyseur augmente, la porosité de la couche de diffusion diminue, ce qui peut entraîner des difficultés à alimenter la zone active en combustible et/ou à évacuer l'eau. Ceci diminuerait la limite haute de densité de courant. Le matériau conducteur de la couche de diffusion doit avoir une résistivité suffisamment faible pour limiter la surtension ohmique. Plus influent encore, l'interface membrane/électrode doit être de très bonne qualité (l'ensemble doit être solidaire) afin de faciliter le transfert des protons de la couche active vers la membrane (et inversement).

La couche active optimale doit donc présenter un compromis entre surface active, porosité et conductivité (électrique et ionique). Pour y parvenir, la technique d'élaboration des électrodes doit permettre de contrôler la nano structure des couches actives. Il faut également être en mesure de déposer précisément de faibles quantités de catalyseur. La technique de dépôt sous vide par pulvérisation cathodique (magnétron ou non) est parfaitement indiquée pour l'optimisation des électrodes de pile à combustible. En effet, c'est extrêmement critique pour l'application transport.

Evaluation du coût d'une PEMFC pour une application transport automobile

Typiquement les électrodes de piles à combustible PEMFC contiennent chacune 0,4 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ permettant de délivrer 0,7 – 0,8 $W.cm^{-2}$, i.e. 1 kW/gPt. Considérant un véhicule nécessitant 75 kW, la surface des cellules doit atteindre 10 m^2 soit environ 12 m^2 de membrane et 20 m^2 d'électrodes, ce qui correspond à 3600 € pour la membrane (le coût de la membrane Nafion® est de l'ordre de 300 €/m^2) et 2800 € pour le platine (pour un prix d'achat de 35 €/g).

Le coût de la membrane devrait diminuer du fait de l'augmentation de la demande et du développement de la concurrence sur le marché des nouvelles membranes. En revanche, du fait des ressources limitées en platine et d'une forte demande, en particulier pour les pots catalytiques, son prix ne fera qu'augmenter. Ainsi, une diminution du taux de platine à 0,2 $mg.cm^{-2}$ avec une densité de puissance similaire est un but important à atteindre. L'idéal serait de continuer à augmenter les performances. L'objectif de 1 $W.cm^{-2}$ reste idéal. Dans ce cas, le coût du catalyseur est réduit à 750 €, soit environ 10 € du kW. Il faut remarquer que cet objectif est également une priorité du DOE (Department of Energy) des USA.

La réduction de la quantité de catalyseur dans les piles à combustible fait l'objet de mon travail de thèse. Cette amélioration est réalisée en utilisant le dépôt plasma par pulvérisation cathodique. La réduction du coût de catalyseur dans les électrodes est menée selon trois axes :

1) La diminution des quantités de platine grâce à l'optimisation de la dispersion du catalyseur dans des GDL (Couche de Diffusion de gaz).

2) Le remplacement du platine par un matériau (ou alliage) moins onéreux.

3) L'amélioration du procédé de dépôt en déposant la couche active directement sur la membrane. Cette méthode permet de fiabiliser les performances des assemblages membrane/électrodes commercialisés et de simplifier le procédé de production des AME (diminution du coût de production).

Le remplacement du platine fait l'objet du PIE AMELi-0Pt, en collaboration avec le LACCO. Le dépôt direct de catalyseur sur membrane fait l'objet des projets PIE AMEPLas et ANR AMADEUS.

Pour préparer l'optimisation des nanostructures platine-carbone (étape 1), une caractérisation approfondie de la croissance simultanée de structure platine-carbone a été entreprise en utilisant un rayonnement synchrotron (ligne SWING, SOLEIL Synchrotron). Cette étude a permis de décrire la cinétique de croissance des structures Pt-C formées par la pulvérisation magnétron simultanée d'une cible de platine et d'une cible de graphite.

Le remplacement du platine par un autre catalyseur nécessite de cibler les réactions que l'on souhaite catalyser. Le remplacement du platine est alors entrepris en visant deux types de pile à combustible : les PEMFC (H2/02) et les SAMFC (Solid Alcalin Membrane Fuel Cell) qui utiliserait le glycérol comme combustible. Deux alliages ont alors été développés : PdPt pour les PEMFC et PdAu pour les SAMFC.

Chapitre II

Les réacteurs de dépôt et moyens de caractérisation

L'objectif de ce chapitre est de présenter les dispositifs dédiés à l'élaboration et la caractérisation de couches minces catalytiques. Le chapitre est organisé en deux parties. Dans la première partie, les trois réacteurs de pulvérisation cathodique utilisés sont présentés en détails. La deuxième partie est consacrée aux différents moyens de caractérisation.

La pulvérisation cathodique

Le dépôt par pulvérisation cathodique est largement utilisé dans l'industrie. Le dépôt sous vide permet de garantir la pureté du revêtement. Il est possible de déposer simultanément plusieurs matériaux pour former des alliages. C'est aussi une technique permettant de contrôler précisément le nombre d'atomes que l'on souhaite déposer. Elle est donc particulièrement indiquée pour le dépôt de catalyseurs précieux, comme le platine, lesquels doivent être valorisés au maximum lors d'un procédé de production.

Classiquement, un plasma froid basse pression est créé entre le substrat et la cible de matériau que l'on souhaite déposer. Plusieurs cibles de différents matériaux peuvent être disposées devant le substrat (figure-5-a). En polarisant négativement une cible (tension de polarisation), les ions du plasma vont se déplacer en direction de la cible par attraction coulombienne (figure-5-b). A proximité de la cible, les ions pénètrent dans la gaine du plasma. Dans la gaine, un champ électrique proportionnel à la tension de polarisation accélère fortement les ions vers la cible. A l'impact sur la cible, les ions incidents sont responsables d'une cascade de collisions qui conduit, si l'ion incident a suffisamment d'énergie, à l'éjection d'un atome de la surface de la cible. Les atomes éjectés voyagent ensuite au travers du plasma pour aller se condenser à la surface du substrat.

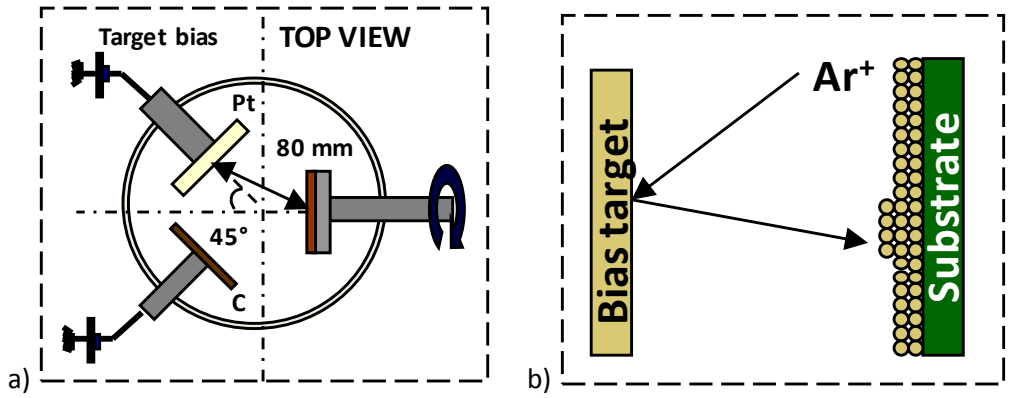


Figure 5 : La pulvérisation cathodique. a) Configuration d'un réacteur de pulvérisation cathodique équipé de deux cibles de pulvérisation (platine et carbone). b) Schéma de principe de la pulvérisation cathodique par les ions Ar^+ du plasma créé entre la cible et le substrat.

A la surface du substrat, la mobilité des atomes déposés leur permet plus ou moins de s'organiser. Le mode de croissance de la couche mince dépend majoritairement de la mobilité des atomes déposés. Le bombardement ionique du substrat (en polarisant le substrat) peut permettre d'assister la diffusion des atomes en surface. En l'absence de polarisation du substrat, le mode de croissance de la couche mince, et donc sa nanostructure, dépendent de l'énergie cinétique des atomes pulvérisés. La figure 6 montre l'influence de la tension de pulvérisation et de la pression de gaz sur la distribution énergétique des atomes pulvérisés.

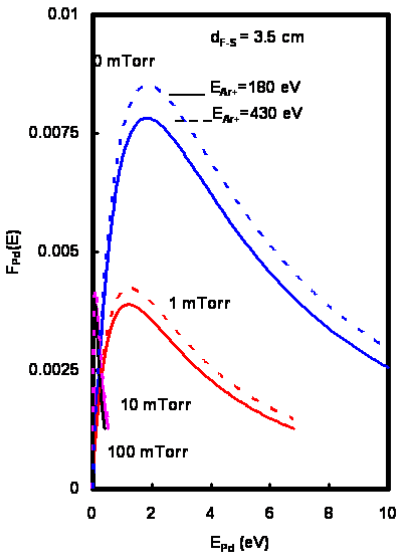


Figure 6 : Tracé des différentes distributions d'énergie des atomes de palladium pulvérisés par des ions argon à différentes pressions et différentes tensions d'accélération.

La distribution énergétique (f(E)) des atomes pulvérisés est décrite par la loi de Thomson [Thompson, 1968], qui prend en compte l'énergie des ions (E_{ar+}), l'énergie de cohésion des atomes de la cible (E_{coh}) et la distance de diffusion des ions (Λ) :

$$f(E) \propto \frac{1-\left(\frac{E_{coh}+E}{\Lambda E_{Ar^+}}\right)^{\frac{1}{2}}}{E^2\left(1+\frac{E_{coh}}{E}\right)^3}$$

La variation de la pression permet de contrôler l'énergie cinétique moyenne des atomes pulvérisés. Les atomes pulvérisés perdent de l'énergie lors des collisions avec le gaz plasmagène (Ar). Ceci à pour effet de diminuer l'énergie cinétique moyenne des atomes pulvérisés.

Les conditions de pulvérisation permettent donc de contrôler l'énergie moyenne et la distribution énergétique des atomes pulvérisés, et par conséquent, la nanostructure de la couche mince déposée.

Les réacteurs de dépôt

Le réacteur PULP

Le réacteur PULP est un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron comportant jusqu'à 3 magnétrons équipés de cibles de 4 pouces. Ce démonstrateur industriel a été fabriqué lors d'un projet collaboratif avec la communauté d'agglomération de Dreux et l'IEM Montpellier (projet PCP) pour la réalisation d'électrodes de piles à combustible par plasma. Il est équipé d'un sas d'introduction pour pouvoir changer rapidement de substrat sans avoir à remettre systématiquement l'enceinte de dépôt à l'air (pression résiduelle : 10^{-7} mbar). La pression dans l'enceinte de dépôt est ajustée au moyen d'une vanne située juste en amont de la pompe turbo moléculaire. Un bobinage est disponible à l'extérieur de l'enceinte de dépôt pour permettre d'augmenter la densité du plasma au voisinage du porte substrat lorsque la source radiofréquence (RF) est en fonctionnement

(Figure-7-a). Les magnétrons peuvent être alimentés en DC (Direct Current, Courant direct) ou en RF permettant de pulvériser respectivement une cible conductrice ou isolante. Les magnétrons sont commandés par l'intermédiaire d'une application LabView développée par Yves Tessier spécialement pour ce réacteur. Le porte substrat est placé face aux trois magnétrons, tous inclinés de 45° par rapport à un plan vertical (Figure-7-b-c). Chaque magnétron vise le centre d'une demi-diagonale du porte substrat (Figure-7-d). La rotation du porte substrat assure alors l'homogénéité du dépôt sur toute la surface du porte substrat (S_{sub} = 15 x 15 = 225 cm²). La distance entre le centre de la cible du magnétron et le point visé à la surface du substrat peut être modifiée indépendamment pour chaque magnétron (Figure-7-d) entre 7,5 cm (magnétron en position M_{av}) et 12,5 cm (magnétron en position M_{ar}).

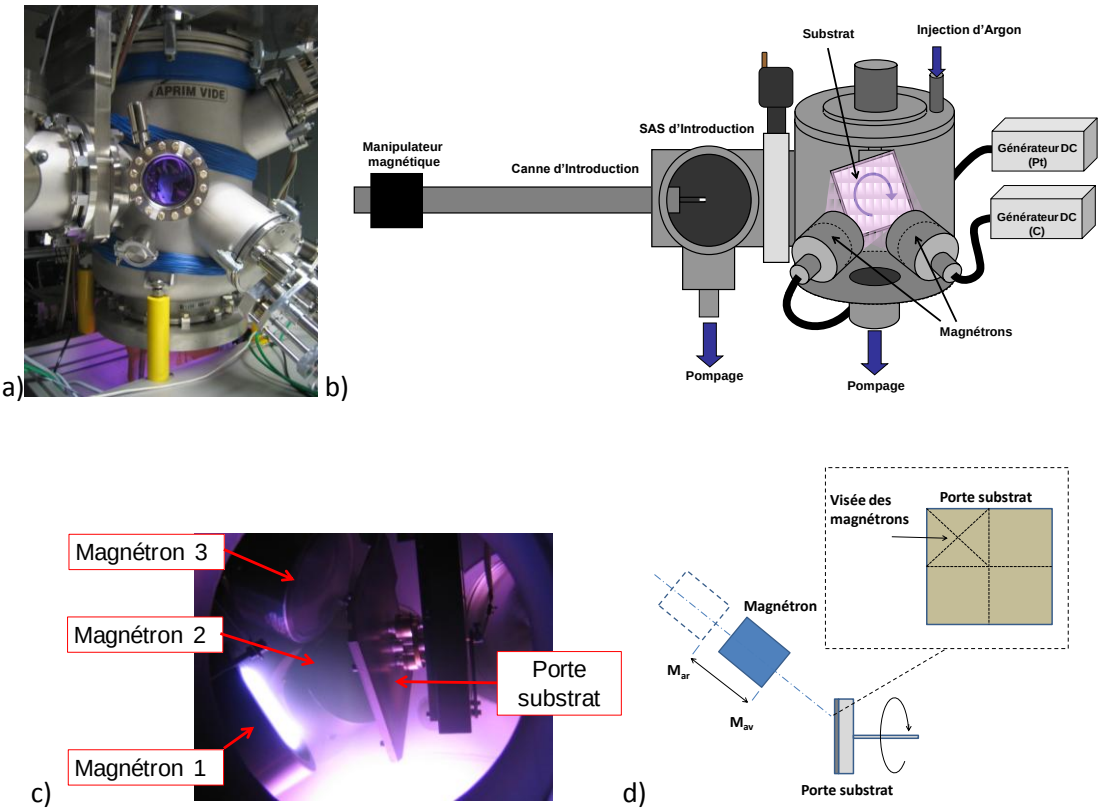


Figure 7 : a) Photo du réacteur PULP dédié à l'élaboration d'électrodes de piles à combustible par pulvérisation cathodique magnétron. b) Schéma d'ensemble du réacteur PULP. c) Les magnétrons en fonctionnement durant la pulvérisation simultanée de deux cibles différentes. d) Positionnement des magnétrons permettant d'assurer l'homogénéité des dépôts sur toute la surface du porte substrat. La distance cible-substrat de chaque magnétron peut être modifiée indépendamment par translation du magnétron entre deux positions extrêmes (M_{av} et M_{ar}).

Le réacteur CataPulp

Le réacteur CataPulp est un réacteur de recherche expérimentale dans lequel la création du plasma et le processus de pulvérisation par les ions sont découplés. L'enceinte de dépôt est un cylindre de 210 mm de diamètre et 260 mm de hauteur, en position verticale (figure-8-a). A mi-hauteur, trois porte-cibles (pour des cibles de 2 pouces, non magnétron actuellement) inclinés mutuellement de 45°, visent le centre de l'enceinte de dépôt. Le porte substrat (S_{sub} = 25 cm²) fait face à la cible du milieu. La distance entre les cibles et le substrat est modifiable par translation du porte substrat (d_{min} = 7-8 cm) (figure-8-b). L'axe du porte substrat est volontairement excentré de manière à ce que les cibles visent une même demi-diagonale du porte substrat. Comme dans le réacteur PULP, la rotation du porte substrat (typiquement 6 tours/min) assure alors l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt sur toute la surface du substrat (figure-8-d). Un plasma d'argon est créé dans la chambre au moyen d'une antenne spirale plane située à l'extérieur du réacteur, au dessus du cylindre, derrière un hublot en verre (figure-8-c). L'axe de l'antenne RF est aligné avec l'axe du cylindre pour que la densité du plasma soit maximale le long de l'axe du réacteur. La pression résiduelle est d'environ 10^{-6} mbar. La pression dans l'enceinte est ajustée au moyen d'une vanne située en amont de la pompe turbo moléculaire.

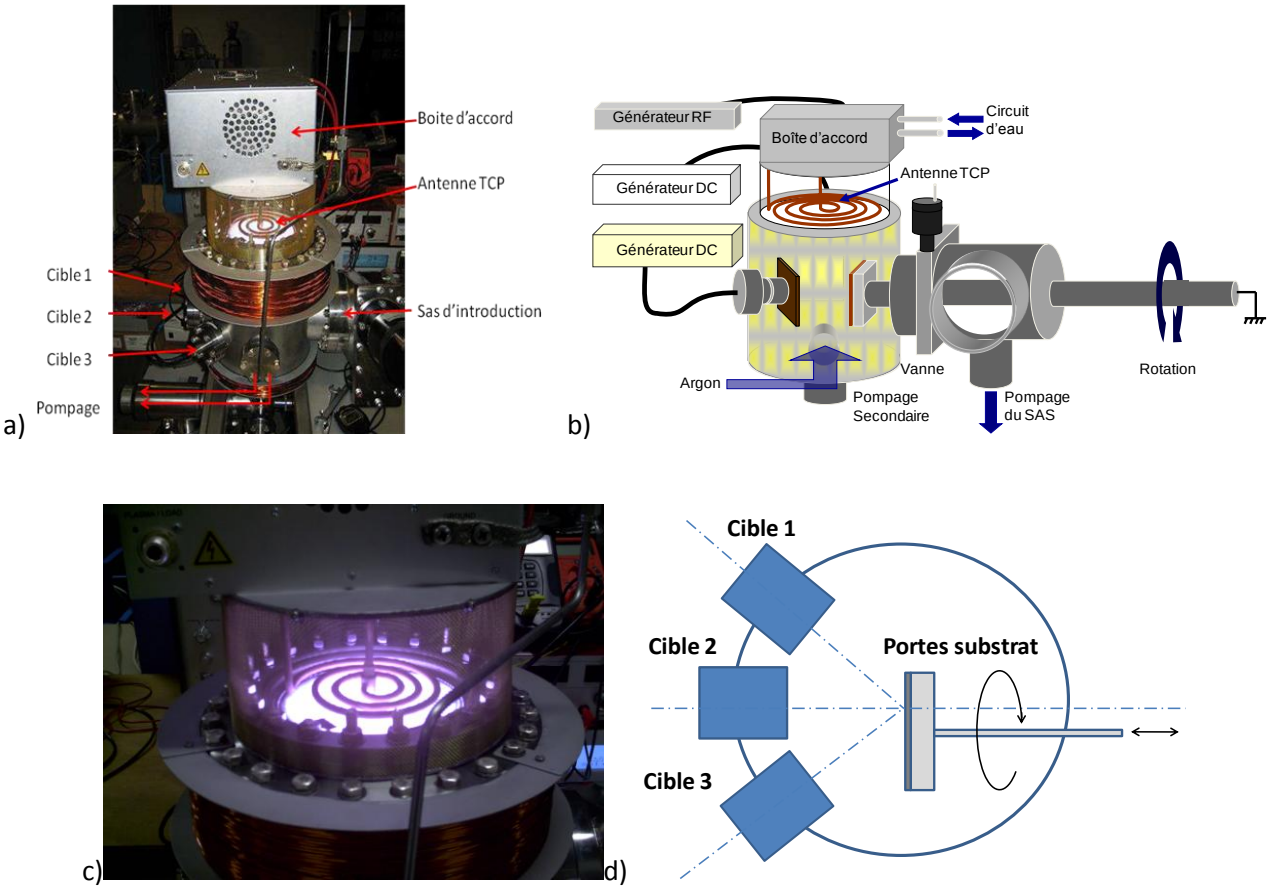


Figure 8 : a) Photo du réacteur de recherche expérimental Catapulp. b) Schéma d'ensemble du réacteur Catapulp équipé de deux cibles uniquement. c) L'antenne à spirale plane en fonctionnement derrière la cage de Faraday. La lueur du plasma d'argon créé dans l'enceinte de dépôt est visible au travers du hublot en verre. d) Positionnement relatif du porte substrat et des cibles. Les cibles visent le centre de la demi-diagonale du porte substrat en rotation. La vitesse de dépôt est alors homogène sur toute la surface du substrat.

Le réacteur NanoSputt

Le réacteur de PVD (Dépôt Physique en phase Vapeur) magnétron « NanoSputt » est équipé d'un seul magnétron. Il permet d'atteindre des vitesses de dépôt élevées à forte puissance (jusqu'à 600 W DC). Le faible volume du réacteur réduit le temps de pompage et de remise à l'air, si bien qu'il est possible de changer rapidement d'échantillon (figure-9-a). Le porte substrat (S_{sub} = 10 cm²), maintenu à l'extrémité d'une tige, est positionné à 6 cm de la cible du magnétron. La distance cible-substrat est donc fixe (figure-9-b). Par rotation de la tige d'introduction, le porte substrat peut être placé dos au magnétron pour protéger le substrat pendant le nettoyage de la cible. Le dépôt commence lorsque le substrat est exposé au flux d'atomes pulvérisés (face au

magnétron) (figure-9-c). Le vide résiduel est de 10^{-7} mbar. La pression dans l'enceinte est ajustée au moyen d'une vanne située juste en amont de la pompe turbo moléculaire. Le magnétron est alimenté par un générateur DC permettant la régulation en puissance (25 W < P < 600 W), en tension ou en courant.

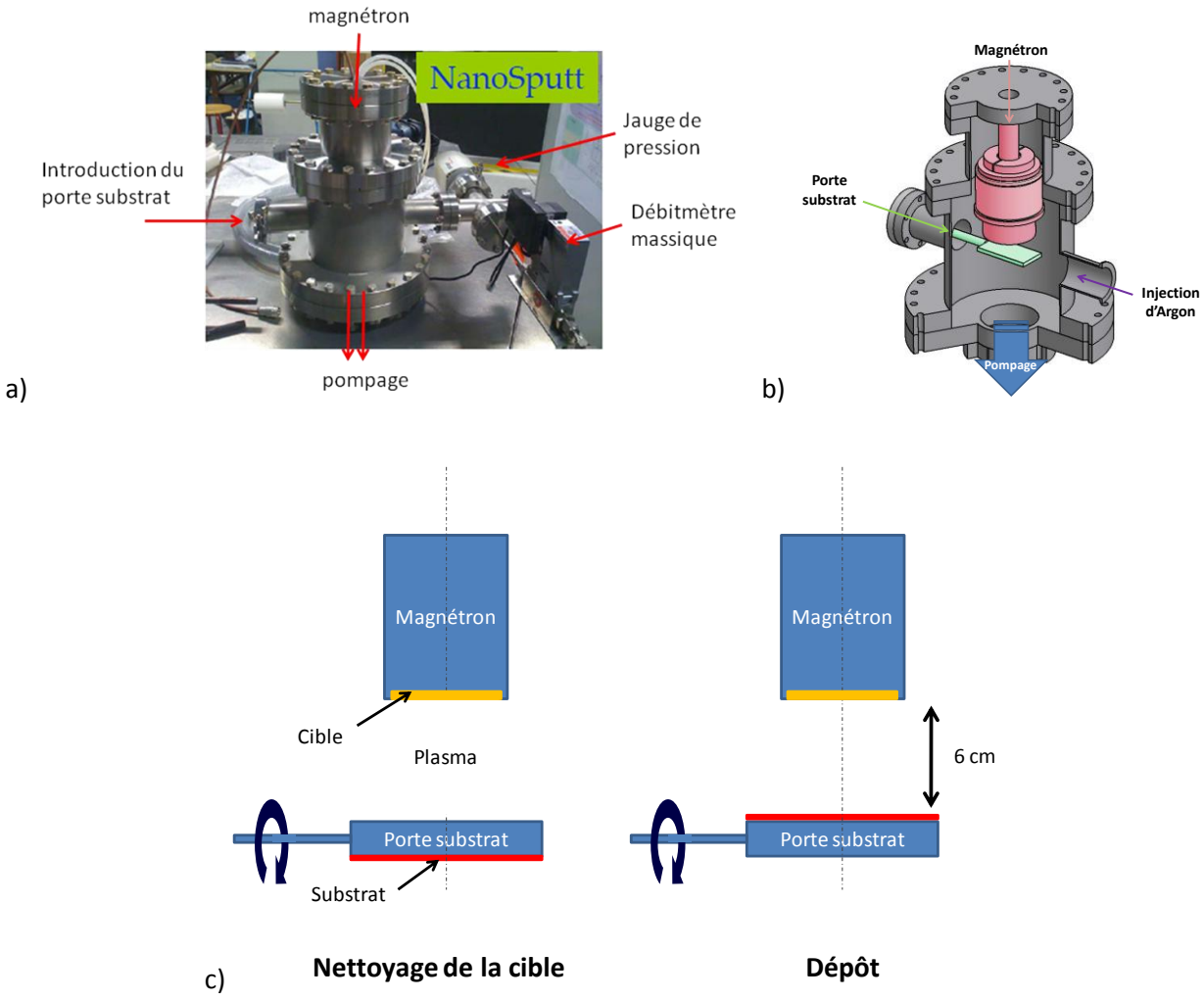


Figure 9 : a) Photo du réacteur NanoSputt dédié à l'étude paramétrique rapide des conditions de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. b) Représentation en coupe de l'intérieur du réacteur NanoSputt. c) Protocole de dépôt : (A gauche) Nettoyage préliminaire de la cible du magnétron par pulvérisation plasma en protégeant le substrat derrière le porte-substrat. (A droite) Après rotation du porte-substrat, le dépôt commence en exposant le substrat au flux d'atomes pulvérisés.

Le tableau 2 rappel les caractéristiques principales des trois réacteurs de dépôt.

Tableau 2 : Récapitulatif des caractéristiques des trois réacteurs de dépôt

	Pulp	NanoSputt	CataPulp
Type de cible	Magnétron	Magnétron	Simple
Géométrie de cible	Disque (D = 4")	Disque (D = 2")	Variable (D ≈ 2")
Nombre maximum de cibles	3	1	3
Rotation	Oui	Non	Oui
$d_{cible\text{-}substrat}$	7,5 à 12,5 cm	6 cm	7 à 30 cm
Débit Argon	1 à 100 sccm	4 à 10 sccm	4 à 10 sccm
Pression résiduelle	10^{-7} mbar	10^{-7} mbar	10^{-7} mbar
Pression de travail	7 à 100 µbar	7 à 100 µbar	5 à 100 µbar
Puissances	8 à 2000 W	25 à 600 W	1 à 200 W
Couplage Tension/Courant cathodique	Couplé	Couplé	Découplé

Les moyens de caractérisation

Deux types de caractérisations ont été mis en œuvre : des caractérisations physiques et électrochimiques. Les catalyseurs déposés par plasma sont caractérisés par voltampérométrie cyclique au LACCO (Université de Poitiers) en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes. Les performances des nouvelles électrodes de pile à combustible sont évaluées avec un banc de test utilisant une monocellule (PEMFC) H_2/O_2. Deux bancs de test ont été utilisés successivement : un banc commercial (ElectroChem) et un banc construit au GREMI. Les deux bancs ont la même configuration (humidification et gestion de la pression des gaz) afin d'obtenir des performances similaires d'un banc à l'autre. Le banc ElectroChem est dimensionné pour des AME de 5 cm^2. Celui du GREMI est dimensionné pour des AME de 25 cm^2 afin de s'approcher davantage des caractéristiques d'une pile à combustible utilisée dans une application. Les conditions expérimentales et les méthodes de caractérisation mises en œuvre en voltampérométrie cyclique et lors des tests en pile sont détaillées dans la suite du chapitre.

Les moyens de caractérisation physique visent à déterminer la quantité, les profils de concentration et la morphologie des couches catalytiques. Les observations sont réalisées avec le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou SEM) Zeiss Supra 40 du GREMI et le Microscope Electronique en Transmission (MET ou TEM) Philips CM20 de l'Université d'Orléans. Le nombre d'atomes déposés et les profils de concentration des différents éléments déposés sont déterminés par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Cette méthode est mise en œuvre avec l'accélérateur de Van-de-Graaff du CEMHTI. La densité, l'angle critique de réflexion totale et la rugosité de surface des couches minces sont déterminées par Réflectométrie des Rayons-X (RRX ou XRR). Le diffractomètre 4-axes du CRMD est mis à disposition et permet d'utiliser la raie Cu-Kα à 8040 eV. L'organisation spatiale et la forme des agrégats de platine dans une couche de carbone poreuse sont caractérisées par GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-rays Scattering) en utilisant un faisceau synchrotron (Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette) à une énergie de 11460 eV dans la plateforme GISAXS de la ligne SWING (Détecteur 2D situé à 1,2m de l'échantillon).

Banc de test PEMFC H_2/O_2 commercial

Le banc de test ElectroChem est divisé en trois compartiments (Figure 10) :

-le compartiment de gestion de l'humidification (contrôle de la température des humidificateurs et de la cellule) : HSA™

-le compartiment de gestion des gaz (débit, pression) : MTS-A-150™

-la station de mesure (courant, tension) : ECL-150™

L'humidification des gaz est réalisée en introduisant les gaz au travers de bulleurs remplis d'eau déionisée. A l'intérieur des bulleurs, le gaz est introduit par le fond au travers d'un injecteur en pomme de douche. Les bulleurs sont chauffés par des colliers chauffants enroulés en périphérie. Le chauffage permet d'augmenter l'humidité du gaz en sortie du bulleur. Les tuyaux qui relient les humidificateurs à la PEMFC sont en téflon. Dans la majorité des cas, les gaz chauds et humides sortant des bulleurs se refroidissent rapidement dans la ligne et l'eau se condense partiellement avant d'atteindre la cellule. L'humidité relative (HR) des gaz injectés dans la cellule de test n'est pas connue avec précision. La transparence des lignes permet d'observer la condensation et l'évacuation de l'eau. L'évolution des performances de la pile lorsqu'une goutte d'eau arrive ou quitte la cellule renseigne sur l'état de l'hydratation de la membrane. Si les performances chutent après l'arrivée d'une goutte d'eau, cela signifie que la membrane est hydratée à 100% et que les électrodes sont noyées. Dans le cas inverse, cela signifie que la membrane n'est pas assez hydratée. Le défilement des gouttes en sortie de la cellule permet de détecter facilement une sous stœchiométrie : dans les conditions stœchiométriques, tout le gaz injecté est consommé et les gouttes en sortie sont immobiles. En sous stœchiométrie, les électrodes pompent le gaz en sortie pour équilibrer la stœchiométrie. Les gouttes défilent alors dans le sens inverse et retournent vers la cellule. Les tests ont toujours été réalisés en sur-stœchiométrie afin de souffler l'eau liquide qui s'accumule aux électrodes.

Le débit des gaz est contrôlé en amont par des débitmètres massiques. La pression dans les lignes et la cellule est contrôlée par l'ouverture de vannes pointeaux en sortie de la cellule. Pour une position fixe des vannes de sortie, la pression peut aussi être contrôlée en ajustant les débits de gaz en amont de la cellule.

La station de mesure utilise une charge variable permettant de faire varier la tension et le courant jusqu'à 20V et 20A.

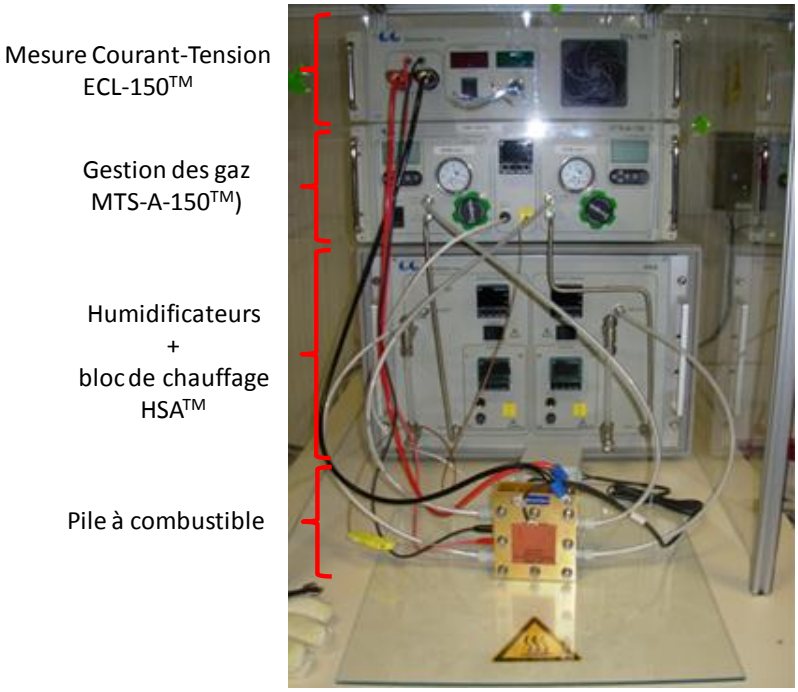


Figure 10 : Photos de la station de test en monocellule PEMFC H_2/O_2

La cellule PEMFC

La cellule de test est prévue pour un assemblage membrane-électrodes de 5 cm². L'écoulement de l'hydrogène et de l'oxygène de part et d'autre de l'AME est croisé (Figure 11). L'hydrogène est injecté dans le coin supérieur droit de l'AME et ressort dans le coin inférieur gauche. L'oxygène est injecté dans le coin supérieur gauche et ressort dans le coin inférieur droit de l'AME. Les électrodes de polarisation sont connectées directement aux plaques bipolaires en graphite. La collecte du courant se fait au travers des plaques de cuivre en contact périphérique avec les plaques bipolaires. Des bandes chauffantes sont collées sur les plaques de cuivre de part

et d'autre de la cellule. Un thermocouple est inséré dans l'une des plaques bipolaires au plus proche de l'AME pour permettre la régulation de la température de la cellule.

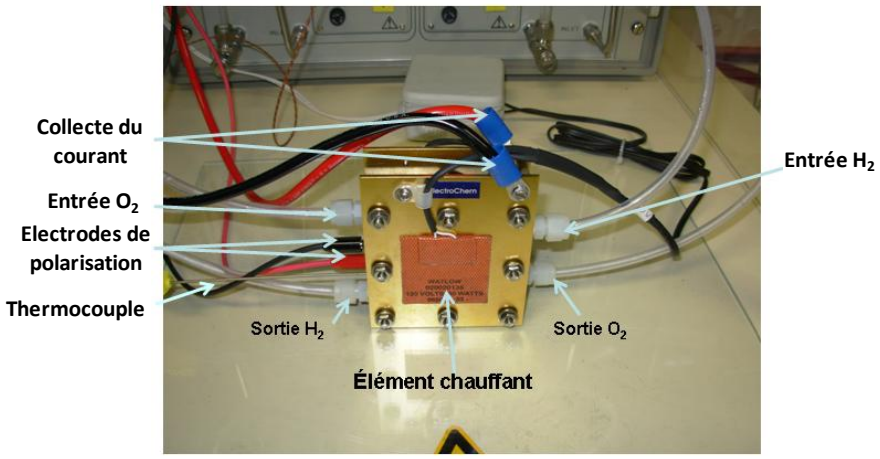


Figure 11 : Photo de la monocellule PEMFC utilisée pour tester les assemblages membrane-électrode

Assemblage Membrane-Electrode

La membrane polymère échangeuse de protons est placée entre deux électrodes catalysées par plasma. Les faces catalysées sont en contact avec la membrane. Les électrodes ont été préalablement découpées avec soin pour former des carrés de 2,2 cm de côté. La surface de la membrane est supérieure à celle des électrodes pour éviter le mélange des gaz (cross-over). Les joints (cadres constitués de fibres de verre enrobées de silicone), qui ont une ouverture ayant la même taille et la même forme que les électrodes, sont placés de chaque côté de l'assemblage et pincent le cadre de membrane dépassant des électrodes (Figure 12). Un cadre de membrane dépassant de 1 cm autour des électrodes permet d'assurer l'étanchéité de l'assemblage. L'hydratation d'une membrane Nafion® provoque son gonflement. Une membrane assemblée humide présente un risque supérieur de rupture si les conditions de test conduisent à son assèchement. Les membranes sont donc montées sèches. Aucun traitement sulfonique n'est réalisé pour améliorer la conductivité du Nafion®. Aucune solution de Nafion® n'est ajoutée aux électrodes. Aucun pressage à chaud n'est réalisé avant d'assembler l'AME entre les plaques bipolaires.

Les joints silicones à fibre de verre remplissent deux fonctions : le silicone apporte l'étanchéité tandis que les fibres de verre limitent l'écrasement du joint.

Les plaques bipolaires en graphite ont une double fonction : distribuer les gaz sur toute la surface des électrodes et collecter le courant électrique issu des réactions électro-catalytiques. L'ouverture au centre des joints permet le contact électrique entre les plaques de graphite et les électrodes de l'AME. Une tranchée en serpentin est gravée directement à la surface de la plaque de graphite et assure l'acheminement homogène des gaz ainsi que l'évacuation de l'eau.

Entouré par les plaques de cuivre (collecteurs de courant), l'ensemble est maintenu solidaire avec 8 écrous serrés en étoile à 2 N.m avec une clef dynamométrique. Ce serrage permet d'assurer l'étanchéité de l'hydrogène. Dans cette configuration, un couple de serrage plus élevé n'a pas d'influence sur les performances de l'assemblage car l'écrasement de l'AME est fixé par le diamètre des fibres de verre présentes dans les joints composites.

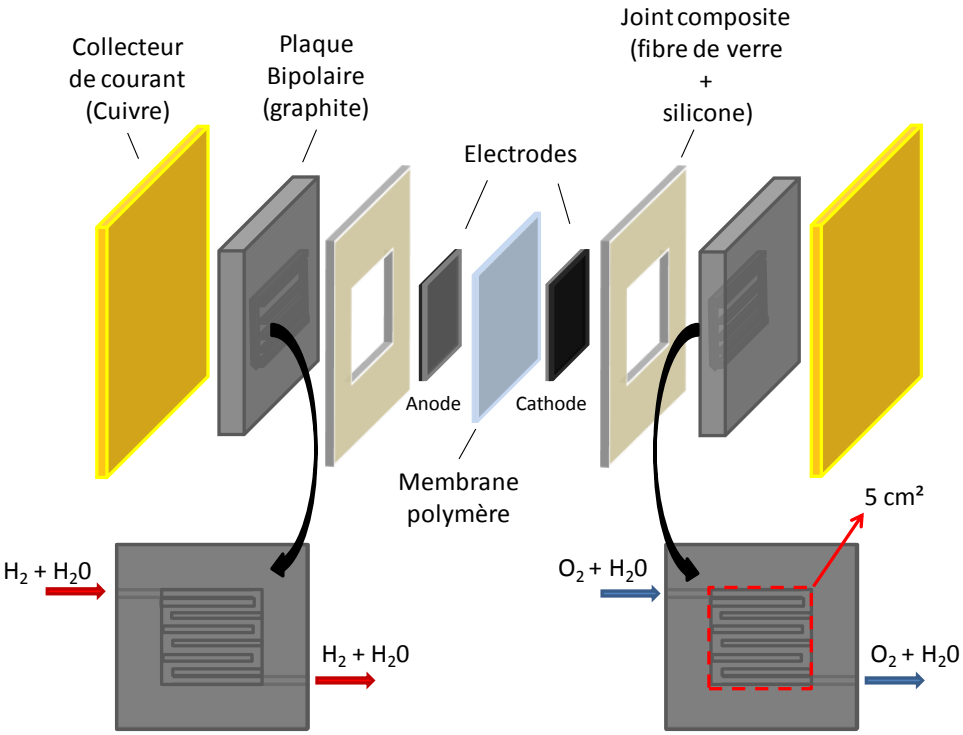


Figure 12 : Schéma de l'assemblage d'un AME dans une PEMFC

Banc de test PEMFC H_2/O_2 du GREMI

Le banc de test ElectroChem a été prêté au GREMI dans le cadre d'un projet collaboratif. Afin de tester des électrodes de 25 cm², le GREMI a décidé de développer son propre banc de test pour piles à combustible (Figure 13). Ce banc a été conçu sur le modèle du banc ElectroChem afin que les tests réalisés avec les deux bancs soient reproductibles d'un banc à l'autre. La station de test a été entièrement conçue au GREMI. Les pressions d'hydrogène et d'oxygène sont régulées par l'ouverture de vannes à pointeau situées en sortie de la pile. Le débit maximal est de 5000 sccm. Les humidificateurs sont chauffés à partir d'un même générateur et ne peuvent pas être chauffés indépendamment. La cellule de test dispose de son propre système de chauffage et de régulation. La charge du module de mesure permet d'atteindre un courant maximal de 75 A. Le banc de test GREMI est en mesure de tester un « stack » (empilement) composé de 7 monocellules.

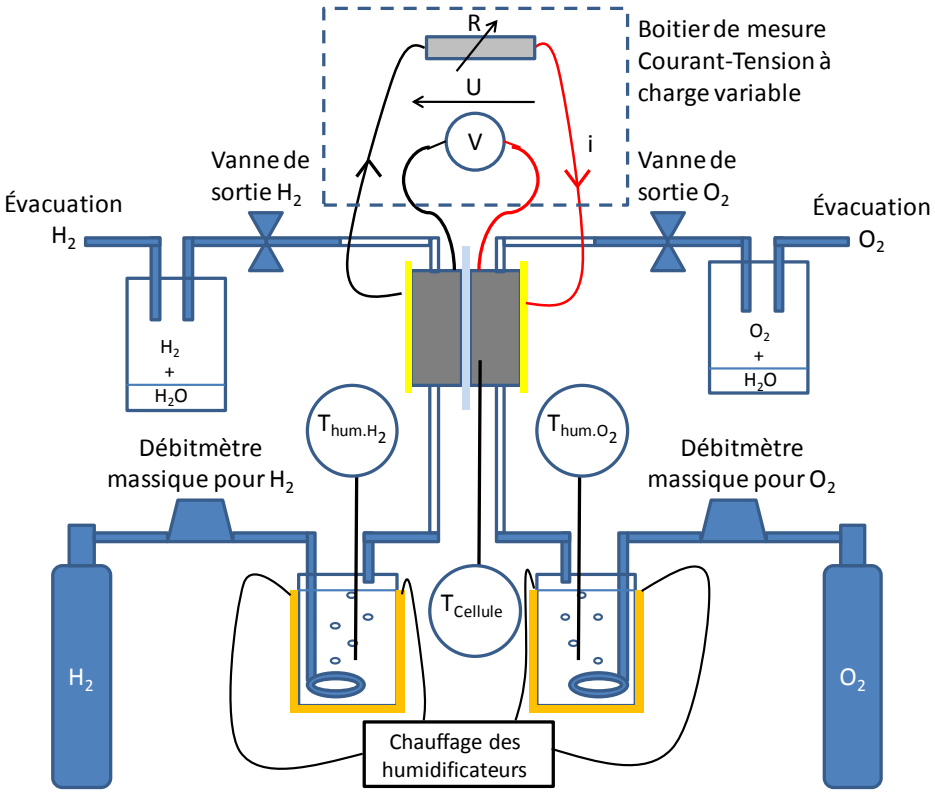


Figure 13 : Représentation schématique de la composition et du fonctionnement du banc de test en monocellule développé au GREMI.

Pour une raison de sécurité, l'ensemble du banc de test (des débitmètres massiques jusqu'aux vannes de sortie) se trouve dans une cage ouverte munie d'un détecteur d'hydrogène.

L'humidification du gaz (hydrogène ou oxygène) est réalisée au moyen d'un bulleur. Le gaz est injecté au moyen d'un système type « pomme de douche » au fond du bulleur et barbote alors dans l'eau distillée (Figure 14) avant de ressortir. L'humidificateur a été usiné dans un bloc d'acier inoxydable. Il fait 7 cm de diamètre et 20 cm de hauteur. Il est chauffé par l'extérieur à l'aide d'un collier chauffant.

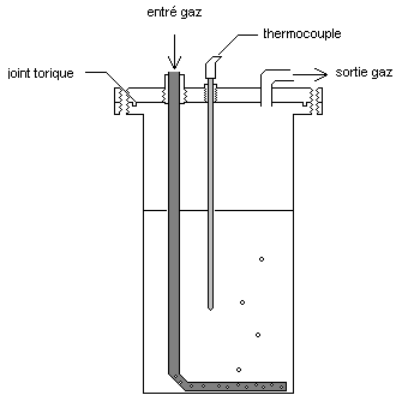


Figure 14 : Schéma d'un humidificateur du banc de test du GREMI

Protocole standard d'un test en pile

Chaque AME est testé pendant une semaine, soit 40h. Le banc n'étant pas automatisé, il n'est pas possible de le laisser fonctionner la nuit. Durant la période de test, lorsque la cellule n'est pas en fonctionnement, les vannes sont maintenues fermées pour éviter la contamination des électrodes par l'air ambiant. Au démarrage, l'oxygène et l'hydrogène sont introduits simultanément avec un débit de 200 sccm et les vannes de sortie sont ouvertes entièrement. Ceci afin de souffler rapidement l'air pouvant être présent dans les lignes de part et d'autre. La membrane étant toujours assemblée sèche, la pile présente une période de démarrage durant laquelle on ne mesure pas les performances nominales de l'assemblage. Le protocole est différent durant les deux premiers jours de test.

Le matin du premier jour de test, la cellule est testée à pression atmosphérique, à température ambiante et avec des débits d'hydrogène et d'oxygène de 100 sccm pendant 3h. La membrane étant montée sèche, des pressions plus élevées augmenteraient le risque de rupture de la membrane si un différentiel de pression venait à apparaître. La température des humidificateurs est régulée à 70°C pour accélérer l'humidification de la membrane. Dans ces conditions, les électrodes sont rapidement noyées. L'eau accumulée dans la cellule est régulièrement soufflée en augmentant les débits de gaz à 300 sccm pendant 1min. Lorsque la cellule débite du courant, la charge du circuit externe est choisie minimale afin de laisser l'AME atteindre une densité de courant maximale. Lorsque l'AME fonctionne normalement à pression atmosphérique, sa température se stabilise naturellement entre 50°C et 60 °C. La cellule est alors maintenue en fonctionnement dans les mêmes conditions pendant 1h en régulant la température des humidificateurs à 60°C. Ensuite, la pression des gaz est augmentée jusqu'à 2 bar abs (absolus) (en fermant davantage les vannes de sortie). A cette pression, lorsque l'AME fonctionne normalement, la température de la cellule se stabilise entre 60°C et 70°C. Après 3h de fonctionnement continu, la pression des gaz est augmentée jusqu'à 3 bar en augmentant les débits de gaz. La température des humidificateurs est alors régulée à 80°C. Lorsque la température de la cellule se stabilise naturellement à 70°C et que la densité de courant maximale n'augmente plus, la cellule est chauffée à 75°C. La cellule est laissée en fonctionnement à courant maximal pendant 1h, puis, la cellule est chauffée à 80°C pour le reste de la journée.

Le deuxième jour, le test suit les mêmes étapes mais de manière accélérée. Le matin, la cellule est chauffée à 50°C, 60°C puis 70°C, respectivement à 1, 2 et 3 bar absolus après chaque heure de fonctionnement. L'après midi, des courbes de polarisation représentatives des performances des électrodes peuvent être enregistrées. Elles sont réalisées dans l'ordre et les conditions suivantes :

1) 2 bar et 70°C après 1h de fonctionnement.
2) 3 bar et 70°C après 1h de fonctionnement.
3) 3 bar et 80°C après 1h de fonctionnement.

4) 2 bar et 80°C après 1h de fonctionnement.

5) A pression atmosphérique (1.1 bar exactement) et 60°C après 1h de fonctionnement.

Les jours suivants, les tests suivent le même protocole que celui de l'après midi du deuxième jour. Dans le chapitre IV, l'évolution des performances d'un AME pendant plusieurs jours de tests montre que les meilleures performances peuvent être obtenues dès le deuxième jour de test. Les AME suivants (PdPt et les dépôts directs sur membrane) sont alors testés uniquement pendant deux jours.

Calcul de l'humidité relative d'un gaz

Pour adapter les consignes de température de la cellule de test et des humidificateurs au vu des performances de l'AME testé, il est utile de connaître l'humidité relative des gaz dans la cellule. On fait l'hypothèse que les gaz injectés dans la cellule de test sont initialement à la même température que les humidificateurs et que l'humidité relative des gaz en sortie des humidificateurs est de 100%. La pression partielle de l'eau est alors égale à la pression de vapeur saturante. Connaissant la pression des gaz et la température d'un humidificateur, la pression de vapeur saturante P_w peut être calculée avec la formule suivante [Lowe, 1976] :

$$P_w(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 + a_6T^6$$

Avec les coefficients :

$a_0 = 6{,}11$; $a_1 = 4{,}44.10^{-1}$; $a_2 = 1{,}43.10^{-2}$; $a_3 = 2{,}65.10^{-4}$; $a_4 = 3{,}03.10^{-6}$; $a_5 = 2{,}03.10^{-8}$; $a_6 = 6{,}14.10^{-11}$

En considérant que la température des gaz sortant de la cellule de test est égale à la température de la cellule de test, l'humidité relative (HR) dans la cellule est calculée en faisant le rapport des pressions partielles avant et après changement de température :

$$HR = \frac{p_{w(T_{Hum})}}{p_{w(T_{Cellule})}}$$

Le tableau 3 présente les humidités relatives calculées dans les conditions intervenant dans le protocole standard des tests en pile.

Tableau 3 : Humidités relatives (HR) des gaz (H_2 et O_2) dans la cellule de test, calculées en considérant que les gaz sortent des humidificateurs avec une HR de 100% et ont la même température que les humidificateurs lorsqu'ils entrent dans la pile. En sortie de la cellule, les gaz ont la même température que la pile. L'humidité relative HR_{-10} est calculée en considérant que la température des gaz a le temps de diminuer de 10°C entre les humidificateurs et la pile.

Pression (bar absolu)	T_{cell} (°C)	T_{hum} (°C)	HR_{th} %	HR_{-10} %
1	50	60	161	100
2	60	60	100	62
	70	70	100	64
	80	80	100	66
3	70	80	152	100
	75	80	123	81
	80	80	100	66

L'humidité relative des gaz dans la pile change très rapidement si les gaz refroidissent entre la sortie des humidificateurs et la pile. Le banc de test du GREMI ne permettant pas de contrôler la température des gaz dans ces sections de ligne, l'humidité relative des gaz ne sera pas spécifiée lors de la discussion des résultats.

Caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique

Une pile à combustible fait intervenir des réactions d'oxydation et de réduction. Ces réactions produisent des électrons (oxydation) ou consomme des électrons (réduction). Chacune de ces réactions est associée à un potentiel, appelé potentiel d'oxydation ou de réduction. Dans une pile à combustible, une différence de potentiel apparaît respectivement entre l'anode et la cathode par les réactions d'oxydation et de réduction. La voltampérométrie consiste à reproduire une demi-pile à laquelle on impose le potentiel électrochimique. On sélectionne ainsi la réaction électrochimique pouvant avoir lieu dans la demi-pile.

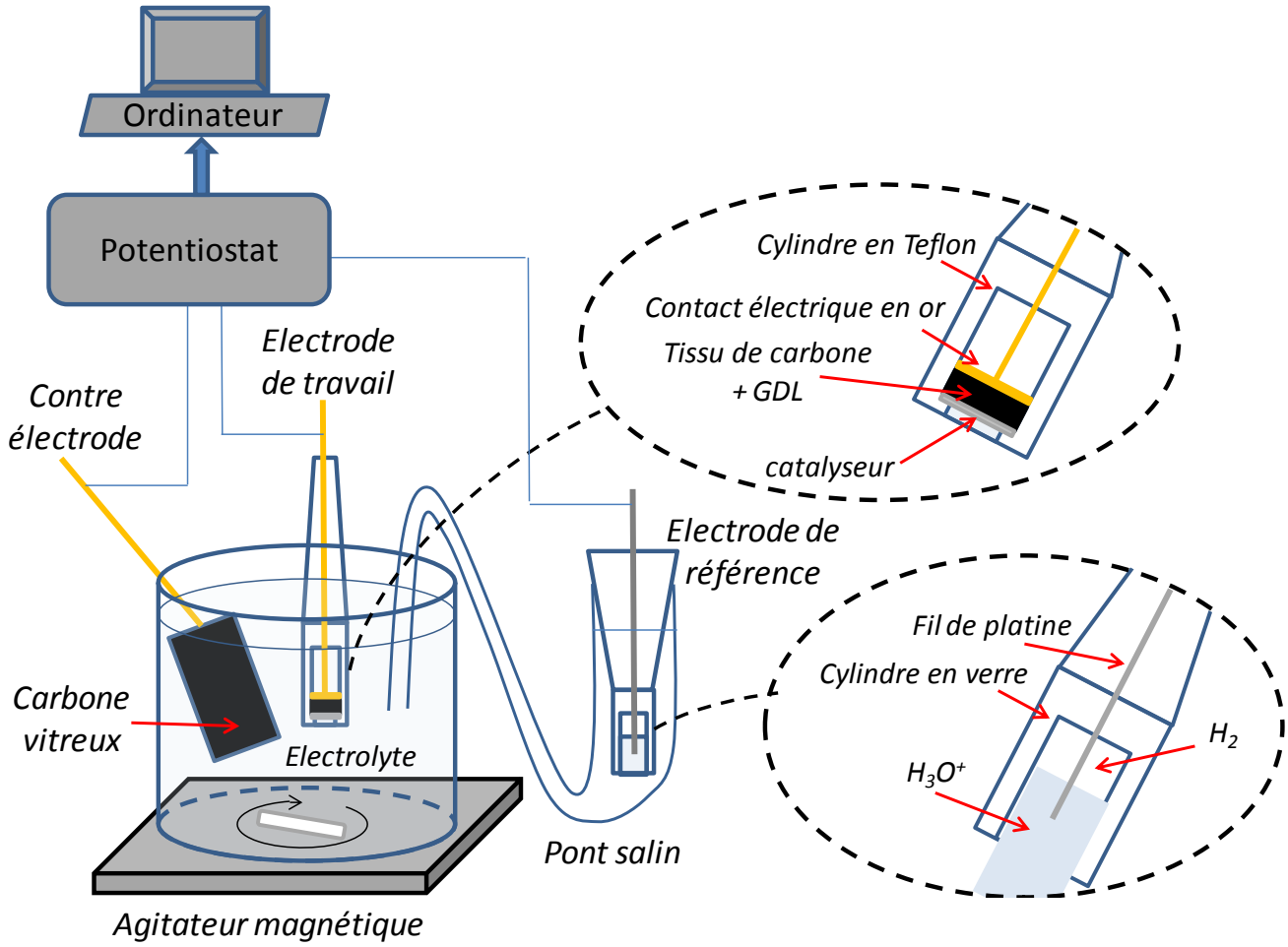


Figure 15 : Représentation simplifiée de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour la voltampérométrie cyclique.

Une cellule électrochimique à trois électrodes équipée d'un thermostat (Figure 15) est utilisée pour caractériser des couches minces catalytiques à température ambiante (20°C). L'électrode à laquelle est imposé le potentiel est appelée électrode de travail. C'est à la surface de cette électrode qu'a lieu la réaction redox correspondant au potentiel de l'électrode. Pour caractériser les électrodes de pile à combustible, la GDL catalysée est utilisée comme électrode de travail et possède une surface de 0,126 cm^2. Un potentiel de référence est nécessaire pour imposer la valeur du potentiel de l'électrode de travail. Pour cela, une deuxième électrode est présente, appelée électrode de référence, pour laquelle le potentiel est connu. Nous choisissons d'utiliser l'électrode normale à hydrogène (ENH) qui fait intervenir le couple redox H_3O^+/H_2, aussi appelée

Electrode Réversible à Hydrogène (ERH). Pour que le potentiel de référence ne change pas durant la mesure, il est nécessaire qu'aucun courant ne circule par l'électrode de référence. Pour cela, une impédance très élevée est branchée en série avec l'électrode de référence, ne laissant passer qu'un courant de quelque pico ampères. Une troisième électrode, en carbone vitreux (S= 8 cm^2), appelée contre électrode, permet la circulation du courant à partir ou jusqu'à l'électrode de travail. Cette électrode doit avoir une surface beaucoup plus élevée que l'électrode de travail afin que seule l'électrode de travail soit limitante. Le potentiel à l'électrode de travail est imposé par rapport au potentiel de l'électrode de référence au moyen d'un potentiostat asservi par ordinateur (Voltalab PGZ 402). Les trois électrodes sont placées dans une solution ionique appelée électrolyte. L'oxygène présent dans la solution est systématiquement purgé en faisant buller de l'azote dans la solution. Pour s'assurer de la pureté de l'électrolyte, la cellule est maintenue autant que possible isolée de l'air ambiant. Pour analyser l'activité d'un catalyseur (électrode de travail) vis-à-vis de l'oxydation d'un composé (par exemple le glycérol), le composé est dilué dans l'électrolyte. La cellule en verre comprend un agitateur magnétique.

Le voltammogramme (cas du platine en milieu acide)

La voltampérométrie cyclique est une mesure électrochimique potentiodynamique. En électrochimie, on mesure le courant électrique généré par la réaction d'oxydation ou de réduction ayant lieu au potentiel imposé à l'électrode de travail. Le courant est noté positif lorsqu'il provient de réactions d'oxydation et négatif lorsqu'il est issu de réaction de réduction. L'évolution du courant est enregistrée en réponse à la variation périodique du potentiel de l'électrode de travail dans un domaine de potentiel. Le domaine de potentiel est limité par les potentiels d'oxydation ou de réduction des espèces présentes en majorité dans le système (l'électrolyte et les supports d'électrodes (Au, Pt, C)). En pratique, on choisit de limiter les cyclovoltammogrammes à des potentiels inférieurs pour ne pas atteindre ces limites car le courant croît exponentiellement aux limites du

domaine (risque d'endommagement du potentiostat). La figure 16 présente le profil typique du cyclovoltammogramme du platine en milieu acide [Simoes, 2009].

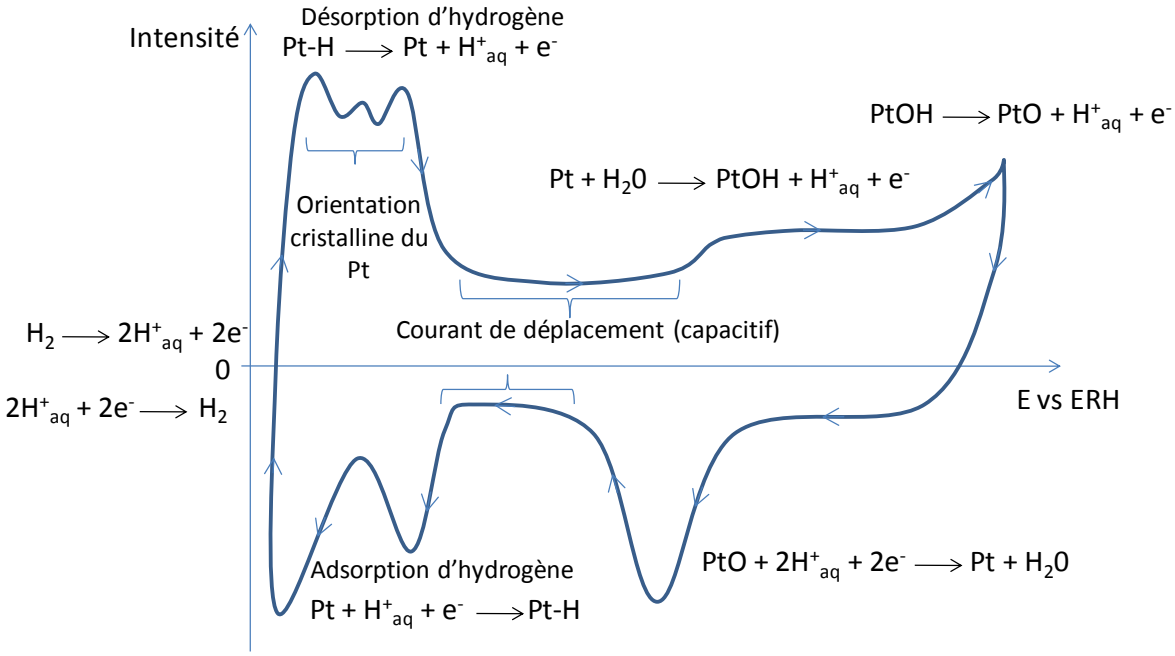


Figure 16 : Illustration explicative du cyclovoltammogramme type du platine en milieu acide.

Dans le sens croissant du potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence à hydrogène (noté E vs ERH), on parcourt les différentes réactions d'oxydation. Les réactions d'oxydation s'accompagnent de l'émission d'électrons et provoquent des pics d'intensité du courant. Le potentiel marquant le début d'un pic d'intensité est représentatif de l'activité d'un catalyseur. Plus la réaction a lieu tôt, plus le catalyseur est actif. Pour une quantité de catalyseur donnée, l'intensité maximale d'un pic témoigne de l'efficacité de la couche catalytique. On ne peut pas interpréter avec certitude l'intensité d'un pic de réaction. Soit le catalyseur est très actif et les réactions électrochimiques se réalisent rapidement, soit le catalyseur présente une surface spécifique élevée et beaucoup de réactions peuvent avoir lieu simultanément. La chute d'intensité à la fin d'un pic (dans le sens de l'évolution du potentiel) signifie qu'il n'y a plus les réactifs nécessaires à la réaction considérée. Par exemple, dans le cas de l'adsorption de l'hydrogène, la fin du pic d'intensité signifie que tous les atomes de platine en surface ont une liaison hydrogène. Les réactions d'adsorption et d'absorption

d'hydrogène sont sensibles à la structure cristalline. En fonction des orientations cristallines, ces réactions interviendront à différents potentiels. Cet aspect est particulièrement visible dans une zone de potentiel permettant la désorption de l'hydrogène. La caractérisation de l'orientation cristalline de surface à partir de ces pics d'intensité est parfois possible. Il faut cependant être prudent lorsque plusieurs orientations sont présentes en surface, les pics de désorption des différentes orientations cristallines peuvent être superposés. En l'absence de réactions catalytiques, il subsiste un courant capacitif provoqué par le déplacement des ions dans l'électrolyte. L'intensité du plateau de courant dépend de la surface des électrodes et correspond au courant d'une capacité chargée.

Calcul de la surface active d'un catalyseur (cas du Pd)

Pour la détermination de la surface active du catalyseur, le choix du potentiel supérieur est essentiel car il permet de considérer la formation d'une monocouche d'oxyde à la surface du catalyseur. Si cette condition n'est pas vérifiée, il n'est pas possible de déterminer la surface active. Une monocouche d'oxyde PdO se forme entre 1,4 et 1,5V vs ERH [Grdén, 2008]. Les cyclovoltammogrammes seront limités à un potentiel maximal de 1,45V vs ERH pour le calcul de la surface active des couches minces de palladium. On calcule alors l'intégrale du pic de réduction de la monocouche de PdO, identifié dans la figure 17.

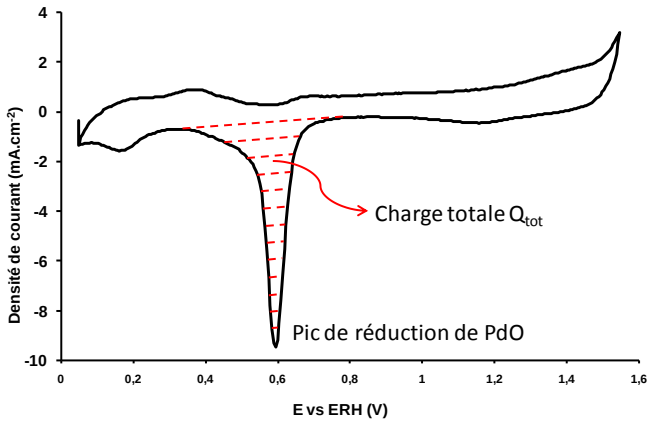


Figure 17 : Identification du pic de réduction des oxydes dans le cyclovoltammogramme du Pd en milieu acide.

L'intégrale du pic de réduction donne la charge totale consommée (Q_{tot} en $C.m^{-2}$) pour la réduction de la monocouche de PdO. Le calcul de la surface active de catalyseur est possible en comparant la charge totale à la charge associée à la réduction d'une monocouche de PdO (Q_{PdO} en $C.m^{-2}$). Rapportée à la masse de catalyseur présent sur l'électrode de travail, la surface spécifique électrochimiquement active (SSA) du catalyseur (désigné en anglais par EAS pour « Electrochemical Active Surface area ») s'exprime en $m^2.g^{-1}$:

$$EAS = \frac{Q_{tot}}{L\, Q_{PdO}} S$$

où L est la charge de catalyseur ($g.m^{-2}$), S est la surface de l'électrode de travail (m^2) et Q_{PdO} vaut 4,24 $C.m^{-2}$ [Simoes, 2009].

Détermination de la composition d'un alliage en surface (cas d'un alliage PdAu)

Pour déterminer la composition de la surface active d'un alliage, il est nécessaire d'avoir aussi déposé séparément les métaux de l'alliage sur des électrodes indépendantes. On enregistre dans un premier temps les cyclovoltammogrammes des électrodes catalytiques monométalliques. Cette étape sert à déterminer la position des pics de réduction des oxydes monométalliques. On enregistre ensuite le cyclovoltammogramme de l'alliage. Il a été démontré que le pic de réduction d'un alliage PdAu oxydé est situé entre les pics de réduction des métaux seuls qui le composent. Le déplacement du pic de réduction de l'oxyde bimétallique par rapport à la position du pic de réduction du palladium oxydé seul est linéairement proportionnel à la proportion de palladium dans l'alliage.

Considérations expérimentales

Pour le calcul de la surface active d'un catalyseur monométallique (Pd) ou de la composition d'un alliage bimétallique (PdAu, PdPt), on prépare 100 mL d'électrolyte NaOH à 1M (100 mL d'eau ultra pure + 4g de NaOH pesés à la microbalance). En pratique, on utilise une fiole jaugée à 100 mL. On introduit moins de 100 mL d'eau

ultra pure dans un premier temps. Après ajout et dissolution des grains de NaOH (Semiconductor Grade 99.99%, Sigma–Aldrich) sous ultrasons pendant 2min, le niveau de solution dans la fiole peut augmenter. On ajuste ensuite le niveau de solution jusqu'au trait de jauge en ajoutant de l'eau ultra pure. On prépare une nouvelle solution avant chaque mesure car la soude se dégrade rapidement à l'air. Avant chaque mesure, l'oxygène présent dans l'électrolyte est purgé grâce à l'injection continue d'azote dans la solution. L'électrode de référence à hydrogène n'est pas directement plongée au voisinage des deux autres électrodes. L'électrode de référence est connectée à l'électrolyte au moyen d'un pont de Lugin. Avant d'introduire l'électrode de travail dans l'électrolyte, on recouvre systématiquement la surface de l'électrode de travail avec une goutte d'électrolyte. Ceci permet d'extraire l'oxygène présent dans la GDL et d'éviter la contamination de l'électrode de travail par l'air ambiant pendant la préparation de la cellule.

La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Principe de la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est une méthode de caractérisation physique permettant de doser les éléments présents dans une couche mince. Elle repose sur la diffusion élastique d'un noyau d'hélium (particule alpha) par interaction coulombienne avec un noyau cible (Figure 18). L'énergie E_1 d'une particule alpha de masse m_1 rétrodiffusée avec un angle θ par rapport au faisceau incident (d'énergie E_0) est reliée à la masse m_2 du noyau cible par la relation suivante :

$$E_1 = E_0 \left(\frac{m_1 \cos\theta \pm \sqrt{{m_2}^2 - {m_1}^2 \sin^2\theta}}{m_1 + m_2} \right)^2$$

En analysant l'énergie des particules alpha rétrodiffusées avec un angle fixe (compris entre 150° et 170°), on détermine les éléments rétrodiffusant la particule incidente. La perte d'énergie des noyaux d'hélium occasionnée lors de la diffusion élastique sous un angle θ est connue pour chaque élément diffusant.

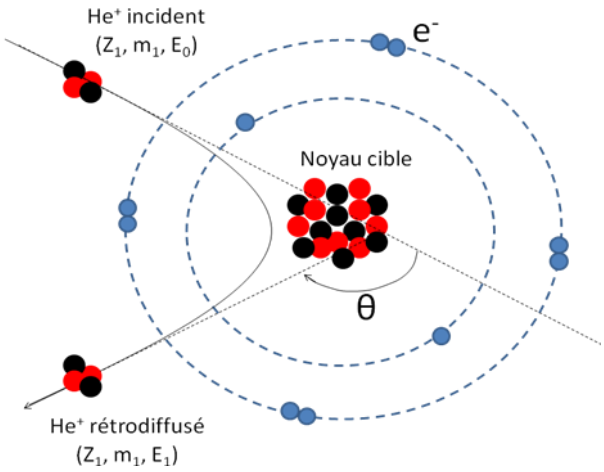


Figure 18 : Illustration de la rétrodiffusion d'un noyau d'hélium après collision élastique avec un noyau cible.

Le nombre de particules alpha rétrodiffusées sous un angle θ (l'intensité du pic de rétrodiffusion détecté) dépend des sections efficaces de collision dω et dΩ respectivement pour une particule alpha (de numéro atomique Z_1) et le noyau de l'élément cible (de numéro atomique Z_2) :

$$\frac{d\omega}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Si l'énergie des particules alpha diminue, la section efficace de collision augmente et davantage de particules seront rétrodiffusées. Lorsque les particules alpha arrivent à la surface de la couche mince, une partie d'entre elles sont rétrodiffusées par les noyaux des éléments situés en surface et l'autre partie pénètre dans la couche mince. Cette situation apparaît à chaque étage dans la couche mince. En pénétrant à une profondeur d, les particules alpha subissent aussi une perte d'énergie ΔE_i due à la diffusion inélastique engendrée par les électrons du milieu. Cette perte d'énergie implique une probabilité de collision croissante avec la profondeur de pénétration. Pour cette raison, le pic de rétrodiffusion correspondant à une couche mince homogène d'épaisseur d présentera un profil d'intensité croissante vers les faibles énergies (cf. la couche de silicium dans le spectre RBS Figure 19).

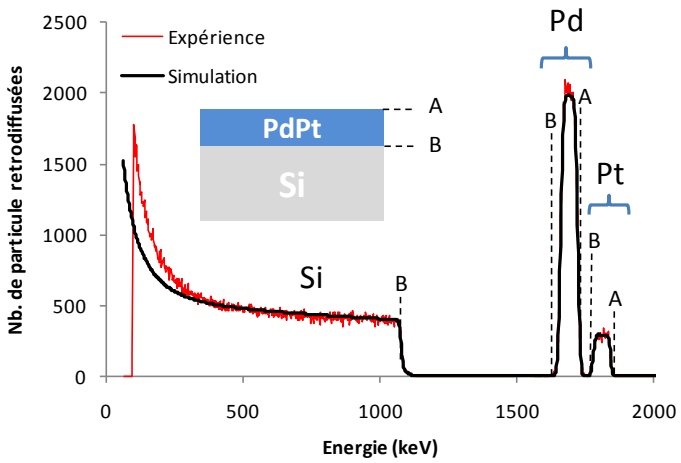


Figure 19 : Spectre RBS d'une couche mince de platine déposée par pulvérisation cathodique sur un wafer de silicium.

Lorsqu'une particule alpha est rétrodiffusée par un noyau situé à une profondeur d, elle va de nouveau subir une perte d'énergie ΔE_f en traversant le milieu avant d'atteindre la surface. La perte d'énergie ΔE engendrée par la traversée d'un matériau sur une distance d est appelée pouvoir d'arrêt électronique (exprimé $eV.cm^{-1}$) et a été déterminée pour la plupart des matériaux. La technique RBS permet donc de doser les éléments présents dans une couche mince et de déterminer leur position dans l'épaisseur (résolution en profondeur : 10 nm).

On utilise un logiciel de simulation de spectre RBS qui intègre ces différents phénomènes (SIMNRA). La calibration consiste à convertir en énergie les canaux de détection afin que les pics de rétrodiffusion d'éléments types (Pt, Au, Si, C, Ni) soient situés aux énergies attendues. Après avoir spécifié les conditions expérimentales dans le logiciel de simulation, on décrit un empilement de couches minces de composition diverse (nombre d'atomes dans la couche, %at de chaque élément). Le logiciel simule alors le spectre RBS correspondant superposé avec le spectre RBS expérimental. Lorsque le spectre expérimental et simulé se superposent, l'empilement de couches minces modélisé est proche la réalité.

Dans l'exemple ci-dessus (Figure 19), un alliage PdPt (5%at Pt) a été déposé sur un wafer de silicium. Le platine étant plus lourd que le palladium, les particules alpha rétrodiffusées par les atomes de platine ont une énergie plus élevée. Deux pics d'intensité, traduisant la présence de platine et de palladium, sont donc visibles

distinctement même si les deux matériaux forment un alliage. Si la couche mince était plus épaisse, l'énergie des particules rétrodiffusées par les atomes de platine situés proche du silicium pourrait être aussi faible que l'énergie des particules rétrodiffusées par les atomes de palladium situés à la surface de la couche mince. Il apparaîtrait alors un épaulement de l'intensité à la surface du pic de rétrodiffusion du palladium, aux énergies où se superposent les particules rétrodiffusées par le palladium et par le platine.

Lorsque l'intensité du pic de rétrodiffusion du platine (ou du palladium) est inférieure à celle que devrait émettre une couche de platine pur massif, cela signifie que le platine est présent dans une matrice. Par exemple, cette situation apparaît lorsque le platine est déposé sur une GDL. Le platine s'insère dans la porosité du substrat de carbone. Il faut alors modéliser une couche Pt_xC_{1-x} pour simuler correctement le pic de rétrodiffusion du platine. Lorsque le platine diffuse profondément dans le substrat de carbone, le pic de rétrodiffusion du platine est asymétrique (étalement vers les basses énergies). Cela traduit un gradient de concentration du platine en profondeur. Il faut alors modéliser un empilement de plusieurs couches Pt_xC_{1-x} de différentes compositions atomiques pour simuler correctement le profil asymétrique du pic de rétrodiffusion du platine. En faisant l'hypothèse que le platine s'insère dans les pores du substrat de carbone sans en modifier l'épaisseur, il est possible de tracer le profil de concentration du platine au travers du substrat. Chaque tranche Pt_xC_{1-x} possède une charge de platine répartie sur l'épaisseur de carbone qu'elle contient.

Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

Principe de la méthode GISAXS

La méthode de caractérisation GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) est une configuration particulière de la diffusion des rayons X. Les mesures sont réalisées sous des angles d'incidence proches de l'angle critique de réflexion totale de la couche mince à analyser et on observe les rayons diffusés avec des angles d'émergence faibles. L'analyse fine de la figure de diffusion (répartition de l'intensité diffusée dans le

plan perpendiculaire au faisceau incident) permet de déduire la forme, l'orientation, la taille et la distribution moyenne des objets diffusants présents dans la couche mince.

La figure 20 représente notre configuration expérimentale. Un faisceau de rayons X arrive à la surface de la couche mince à analyser sous incidence rasante. Le rayonnement réfléchi spéculaire est le plus intense. Afin de ne pas masquer l'intensité de diffusion, un barreau métallique suffisamment étroit stoppe cette réflexion. Il est appelé Beam-Stop. Les objets que rencontrent les rayons X diffusent la lumière hors du plan d'incidence. L'intensité des rayons réfléchis est enregistrée en utilisant un détecteur bidimensionnel placé perpendiculairement au rayon incident.

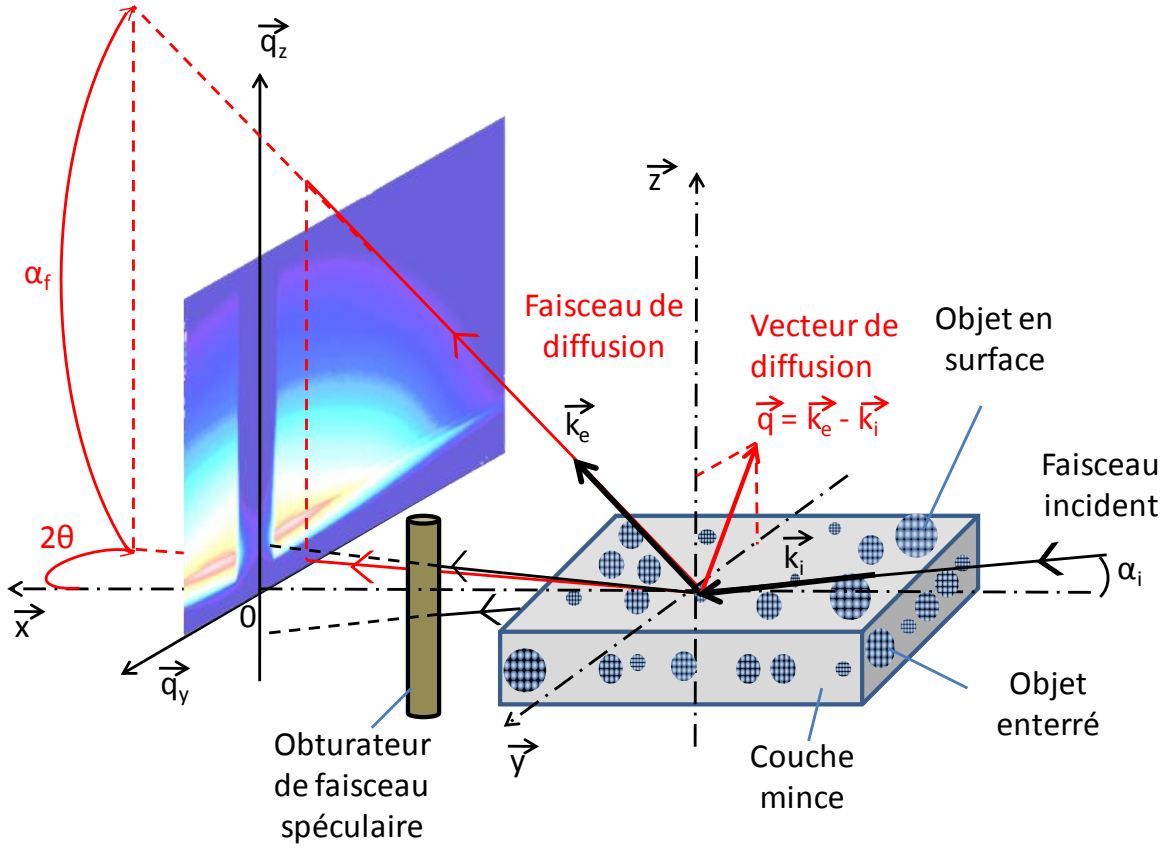


Figure 20 : Schéma explicatif de la diffusion des rayons-X dans les conditions d'une caractérisation GISAXS

On appelle espace réel l'espace physique dans lequel se trouvent l'ensemble des objets de la couche mince. On appelle espace réciproque l'espace de Fourier dans lequel on observe la figure de diffusion. Dans l'espace réciproque, on définit le vecteur de diffusion $\vec{q}$:

$$\vec{q} = \vec{k_e} - \vec{k_i} = q_x\vec{q_x} + q_y\vec{q_y} + q_z\vec{q_z}$$

Où les vecteurs $\vec{k_i}$ et $\vec{k_e}$ sont les vecteurs d'onde des ondes incidentes et réfléchit. Les scalaires q_x, q_y et q_z sont les composantes du vecteur de diffusion $\vec{q}$ une fois projeté sur les vecteurs $(\vec{q_x}, \vec{q_y}, \vec{q_z})$ du repère trigonométrique de l'espace réciproque.

$$\text{Et } q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Avec la diffusion aux petits angles, la composante q_x du vecteur de diffusion est considéré comme nulle. Les rayons X diffusés par l'ensemble des objets présents dans un domaine de cohérence vont donner lieu à une figure de diffusion dont l'intensité en tout point du plan $(\vec{q_y}, \vec{q_z})$ peut être décrite par l'expression suivante [Pedersen, 1994] [Babonneau, 2009] :

$$I(\vec{q}) = \frac{k_0^4}{16\pi^2}\left|n_p^2 - n_m^2\right|^2\left|\Im(\vec{q})\right|^2$$

Approximation de Born:

$$\left|\Im(\vec{q})\right|^2 = \int_0^\infty N(D)\left|F(\vec{q})\right|^2 S(\vec{q})dD$$

où n_p est l'indice de réfraction des particules diffusantes, n_m est l'indice de réfraction de la matrice contenant les particules, N(D) est la distribution des tailles d'objet, F(q) est le facteur de forme (Transformée de Fourier de la forme de la particule diffusante), S(q) est le facteur de structure (Transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de la position des particules). Le contraste de la figure de diffusion est déterminé par le

terme $\left|n_p^2 - n_m^2\right|^2$ qui tient compte de l'origine électronique de la diffusion des rayons X. Avec l'approximation des tailles monodisperses locales (LMA : Local Monodisperse Approximation), l'intensité de diffusion est la somme des intensités diffusées par des domaines dans lesquels les particules ont toutes la même longueur de diffusion [Renaud, 2009].

Origine de la diffusion

Les rayons X interagissent avec les électrons ce qui peut donner lieu à trois types de phénomènes : l'absorption photoélectrique (absorption complète de l'énergie et éjection de l'électron), la diffusion inélastique (absorption partielle de l'énergie et émission d'un photon de longueur d'onde différente), la diffusion élastique ou cohérente (réémission de photon de même longueur d'onde dans une direction quelconque). Nous observons ici la diffusion élastique. Un électron est un objet diffusant ponctuel. A une échelle plus élevée, un atome, avec son cortège électronique, est un objet diffusant étendu de densité électronique totale N_e. De même, un agrégat d'atomes métalliques peut être considéré comme un objet diffusant étendu. La quantité de photons X diffusée augmente avec N_e.

Dans l'atome, la densité électronique est plus élevée proche du noyau. On observe donc essentiellement les rayons X diffusés par les couches électroniques profondes des atomes, proches du noyau. La densité électronique des couches proches du noyau de l'atome est d'autant plus élevée que le noyau est lourd (Z élevé). Tous les atomes n'ont donc pas le même pouvoir diffusant. Bien que tous les atomes qui composent une couche mince diffusent des photons X, on distinguera une figure de diffusion uniquement si des objets présentent un contraste de densité électronique suffisamment élevé par rapport au milieu qui les entoure. On définit le milieu (matrice) comme étant les zones de l'espace présentant la densité électronique majoritaire. Ainsi, des pores (espaces vides) dans une couche mince peuvent être considérés comme des objets diffusant et ils donneront naissance à une figure de diffusion dont l'intensité dépend de la densité électronique du milieu. Dans le cas des électrodes de piles à combustible, les rayons X rencontrent une couche mince poreuse de platine et de carbone (le carbone est majoritaire). Nous observerons donc la superposition incohérente des

figures de diffusion provoquées par : des pores dans une matrice de carbone et des agrégats de platine dans une matrice de carbone. La densité du platine étant plus élevée que celle du carbone, nous sommes sûrs d'observer uniquement les figures de diffusion engendrées par les atomes de platine. La décomposition d'une figure de diffusion et son analyse sont présentées en annexe II.

Conclusion

Pour le développement et l'optimisation d'électrodes de pile à combustible à charge de platine ultra faible ou sans platine, plusieurs laboratoires mettent leurs équipements et leur expertise à disposition. Au GREMI (Orléans), deux réacteurs de pulvérisation cathodique magnétron et un réacteur de pulvérisation cathodique à antenne spirale plane sont utilisés pour le dépôt de couches minces catalytiques. Le laboratoire offre également des moyens de caractérisation physique de la morphologie des couches minces par MEB et de leur composition par EDX (Energy Dispersive X-rays spectroscopy). Lors d'une collaboration avec le CRMD (Orléans), un diffractomètre 4-axes est utilisé pour des analyses d'épaisseur, de densité et d'angle critique par réflectométrie des rayons X. Le laboratoire offre également son aide pour l'accès et la mise en œuvre d'analyses par MET à l'université d'Orléans et par GISAXS au synchrotron SOLEIL. L'équipe de la ligne SWING du synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette) met à disposition sa plateforme de caractérisation par GISAXS et son soutien aux utilisateurs. Le laboratoire CEMHTI (Orléans) met à disposition un Van-der-Graaf pour le dosage des éléments présents dans nos couches minces par RBS. Le LACCO (Poitiers) met à disposition tout l'équipement d'électrochimie nécessaire à la réalisation de caractérisations par voltampérométrie cyclique ainsi que son expertise pour l'aide à l'analyse des résultats et la mise en œuvre expérimentale. Enfin, l'Agence Innovation MID met à disposition des électrodes expérimentales à charge de platine ultra faible (reproductible et industrialisable) réalisées par co-pulvérisation cathodique magnétron de platine et de carbone.

Chapitre III

Caractérisation GISAXS de la distribution des agrégats de platine dans une structure PtC issue de la pulvérisation simultanée de platine et de carbone

Pour développer des électrodes de pile à combustible performantes, il apparaît essentiel de mieux caractériser et comprendre la croissance de couches minces métal-carbone réalisées par pulvérisation cathodique magnétron. La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford permet de calculer le profil de densité du platine dans une GDL après le dépôt simultané de platine et de carbone. En revanche, il est impossible de déterminer l'arrangement du platine et du carbone co-pulvérisés. Pour étudier cette structure, des couches minces PtC ont été réalisées sur wafer de silicium pour s'affranchir de l'irrégularité de la surface du substrat poreux. La détermination d'une taille moyenne d'agrégat de platine en fonction de la profondeur dans la couche mince a précédemment été réalisé à partir d'observation MET [Rabat, 2009]. Cependant, il s'agit d'observations très localisées qui doivent alors être réalisées un très grand nombre de fois afin que la mesure ait un sens statistique significatif. Cette méthode n'est pas appropriée pour identifier l'arrangement des agrégats de platine dans la structure carbonée. Comme méthode alternative, la Diffusion des Rayons X aux Petits Angles sous Incidence Rasante (dénommée en anglais : Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, GISAXS) permet la détermination de la taille moyenne, la forme moyenne et la distribution spatiale d'un ensemble d'objets situés au voisinage d'une surface. Pour cela, on se basera sur le développement de G. Renaud [Renaud, 2009] qui a montré dans le cadre de l'approximation de Born pour les ondes distordues qu'il est possible de réaliser une analyse quantitative précise à partir des spectres de diffusion.

L'originalité des travaux reportés dans ce chapitre consiste à utiliser la technique GISAXS pour caractériser la dispersion des agrégats de platine non seulement à la surface mais également à différents niveaux de profondeur dans la couche mince platine-carbone. Pour cela, on enregistre des spectres de diffusion à des angles d'incidence croissants. Même si la figure de diffusion enregistrée comptabilise la diffusion provenant de tous les objets de la couche mince, l'intensité de chaque contribution est fonction de l'intensité du faisceau incident au niveau de la tranche d'agrégats concernée. Lorsque l'angle d'incidence augmente, l'onde pénètre davantage dans la couche mince. La contribution des agrégats situés en profondeur augmente alors. Deux ou trois angles d'incidence suffisent pour caractériser l'organisation des agrégats en surface et l'organisation de ceux situés plus en profondeur, témoins du début de la croissance. Afin de pouvoir vérifier la méthode, on

réalise ces mesures sur trois couches minces de même composition, réalisées dans les mêmes conditions de dépôt, mais ayant des épaisseurs différentes. Ceci permet d'échantillonner physiquement la couche mince la plus épaisse en trois tranches.

Préparation des couches minces

Le dépôt simultané de platine et de carbone par pulvérisation cathodique magnétron est réalisé dans le réacteur PULP. Les couches minces sont déposées sur des wafers de silicium (100) de 1 cm² fixés sur le porte substrat en rotation à 6 tours/min. Le porte substrat est situé à 12,5cm des magnétrons de platine (4'') et de carbone (4'').

Les dépôts sont réalisés sous une pression d'argon de 20.10^{-3} mbar. La puissance du magnétron de platine est régulée à 80 W DC et -380V. La tension de polarisation du magnétron de carbone est régulée à -750V. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt au niveau du substrat est de 15 nm_{PtC} min^{-1}. A partir de la mesure des courants cathodiques I_c et I_{Pt}, il est possible de calculer les flux d'atomes de platine (F_{Pt}) et de carbone (F_C) quittant les cibles ($at.s^{-1}$) (Tableau 4). Les coefficients de pulvérisation du platine γ_{Pt} et du carbone γ_C associés aux tensions d'accélération ont été calculés par Yamamura [Yamamura, 1996]. Bien que seule une fraction des atomes quittant les cibles arrive sur le substrat de silicium, on peut considérer que le rapport des flux de platine et de carbone reste identique au voisinage du substrat.

Tableau 4 : Conditions de pulvérisation simultanée de platine et de carbone

I_c (A)	I_{Pt} (A)	γ_C(E=750eV)	γ_{Pt}(E=380eV)	F_C ($at.s^{-1}$)	F_{Pt} ($at.s^{-1}$)	F_C/F_{Pt}
1.5	0.2	1/3*	1*	$3.1\ 10^{18}$	$1.25\ 10^{18}$	2.5

* Y. Yamamura, H. Tawara, Atomic data and nuclear data tables 62 (1996) 149-253

Les conditions de pulvérisation sont enregistrées pendant le dépôt. Comme le montre la figure 21 (ci-dessous), le flux d'atomes de platine pulvérisés reste constant pendant toute la durée du dépôt (Tableau 5). En revanche, on observe une décroissance constante du flux d'atomes de carbone pulvérisés de 2 $\%.min^{-1}$. Ceci est dû à

l'impossibilité de régulation en puissance du magnétron de carbone. Cela se traduit par une diminution identique du rapport F_c/F_{Pt} au niveau du porte substrat. Connaissant la vitesse de dépôt (15 nm_{PtC} min^{-1}), le rapport F_c/F_{Pt} diminue de 0,13% après chaque nanomètre PtC déposé.

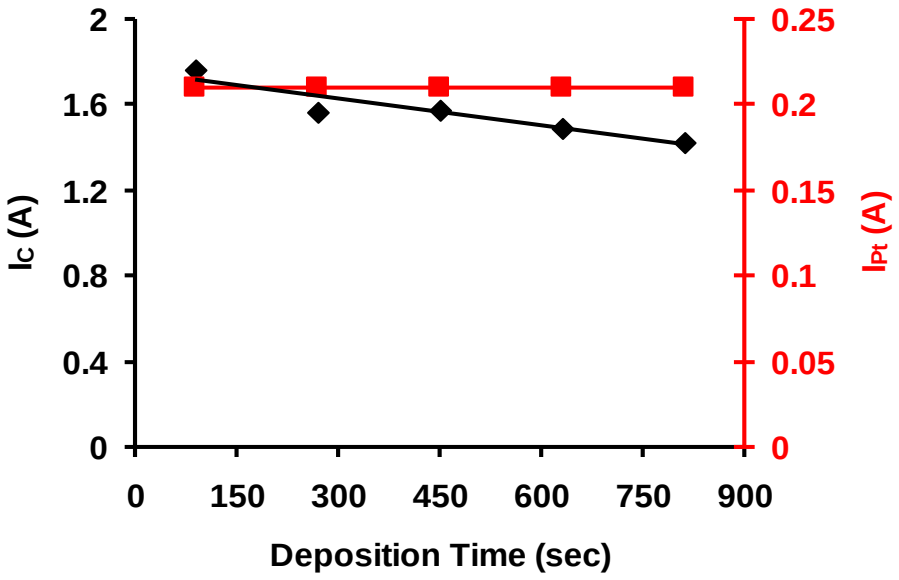


Figure 21 : Evolution du courant cathodique (donc des flux) des magnétrons de platine (■) et de carbone (◆) au cours d'un dépôt simultané.

Tableau 5 : Evolution des conditions de pulvérisation simultanée de platine et de carbone par pulvérisation cathodique magnétron dans le réacteur PULP (courants cathodiques I et flux d'atomes F), en fonction du temps.

t_d (sec)	I_c (A)	I_{Pt} (A)	F_C	F_{Pt}	F_C/F_{Pt}
90	1.76	0.21	0.58	0.21	2.7
270	1.57	0.21	0.51	0.21	2.4
450	1.58	0.21	0.52	0.21	2.4
630	1.49	0.21	0.49	0.21	2.3
810	1.42	0.21	0.47	0.21	2.2

Caractérisation préliminaire des couches minces de Platine-Carbone

Analyse par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford

Les trois couches minces PtC réalisées sur silicium dans les mêmes conditions ont été analysées par RBS [Mayer, 1999]. Les spectres RBS dans la gamme d'énergies correspondant à la rétro diffusion par des atomes de platine sont présentés ci-dessous (Figure 22).

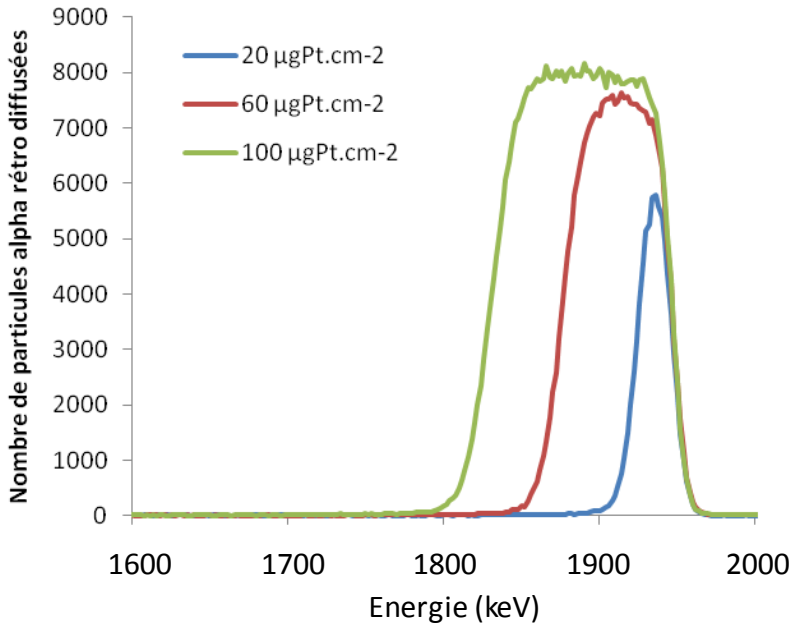


Figure 22 : Pics RBS du platine présent dans les couches PtC déposées sur wafer de silicium par co-pulvérisation cathodique magnétron pour des temps de dépôt différents, conduisant à trois charges différentes.

En utilisant le logiciel SIMNRA, les spectres RBS sont simulés à partir de la description d'une couche mince PtC théorique. Après ajustement de l'épaisseur et de la composition de la couche mince PtC théorique, la charge totale de platine et le rapport atomique Pt/C sont déterminés pour chaque échantillon. Les charges de platine sont de 20 µgPt.cm^{-2}, 60 µgPt.cm^{-2} et 100 µgPt.cm^{-2} avec des rapports atomiques Pt/C de 29 %at$_{Pt}$, 31 %at$_{Pt}$ et 32 %at$_{Pt}$ respectivement. L'évolution des rapports atomiques Pt/C est cohérente avec la diminution du courant cathodique du magnétron de carbone enregistrée lors du procédé. En effet, entre 90 s et 450 s de dépôt, le rapport atomique Pt/C de la couche mince augmente de 10% tout comme le rapport F_{Pt}/F_c. Après 90 s de

dépôt, en comparant le rapport des flux incidents de platine et de carbone (F_{Pt}/F_c=36%) et le rapport atomique de la couche mince Pt/C déterminé par RBS (29%), on détermine un coefficient de collage relatif du platine par rapport au carbone de 80%. Après 450 s de dépôt on réalise la même comparaison : F_{Pt}/F_c=40% et At_{Pt}/At_C = 32%. Le coefficient de collage relatif du platine arrivant sur la couche mince PtC déjà formée est toujours de 80%. La texturation de la surface du substrat n'affecte donc pas le coefficient de collage.

Observation par Microscopie Electronique à Balayage

Les trois couches minces PtC ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les épaisseurs mesurées avec cette méthode sont de 20 nm, 60 nm et 110 nm. L'image ci-dessous (Figure 23) présente la couche mince PtC de 110 nm d'épaisseur pour laquelle la structure est observable.

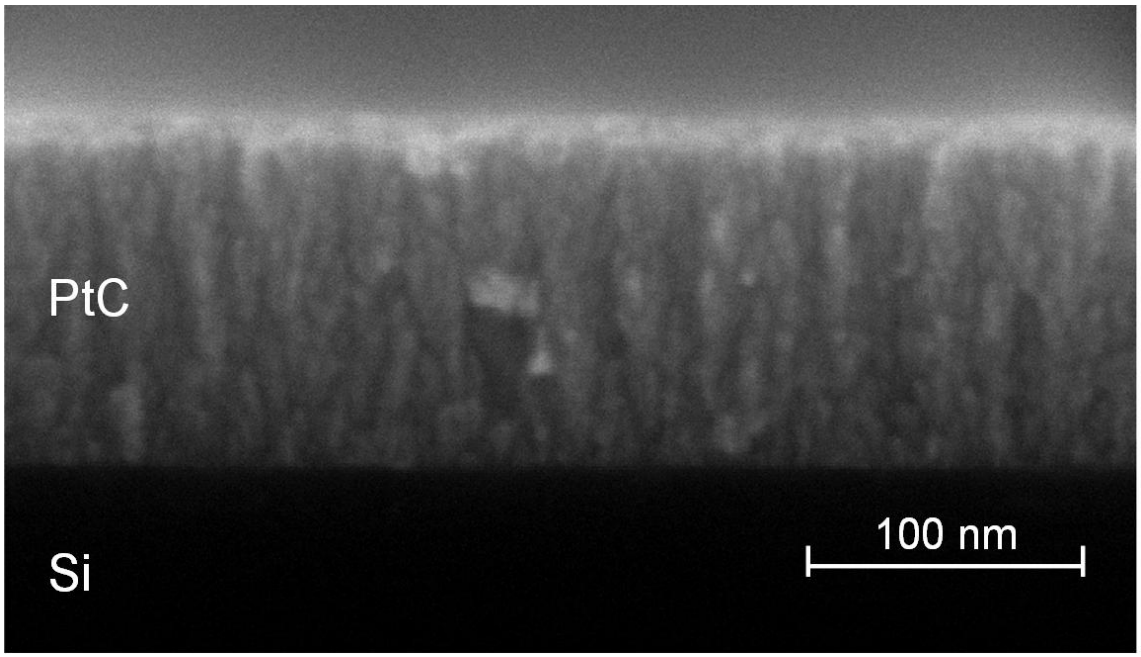


Figure 23 : Image MEB d'une couche mince PtC (30%$_{at}$Pt) déposées sur wafer de silicium par co-pulvérisation cathodique magnétron.

Les colonnes sont évasées du bas vers le haut. Au début de la croissance, les colonnes de carbone sont nombreuses et ont un diamètre de 5-10nm. Au voisinage de la surface, les colonnes de carbone présentent un

diamètre de 25-30nm. Le profil présente donc un demi angle de divergence de l'ordre de 5°. Cette morphologie de la nanostructure peut être expliquée par la compétition de deux vitesses de croissance : la croissance dans le plan de la surface du substrat où la mobilité des atomes est très influente et la croissance perpendiculaire à la surface essentiellement gouvernée par le flux d'atomes incidents. La mobilité des atomes déposés à la surface est conditionnée par leur énergie. Une tension de pulvérisation constante durant tout le procédé garantit une énergie moyenne constante des atomes pulvérisés et par la suite une mobilité moyenne constante à la surface du substrat. Si le flux incident d'atomes de carbone diminue au cours du procédé, la vitesse de croissance verticale deviendra plus lente que la vitesse de croissance latérale.

La couche mince PtC présente une structure colonnaire de carbone avec une répartition du platine sur toute l'épaisseur de la couche. Il n'est pas possible de savoir si le platine est situé uniquement en périphérie des colonnes de carbone ou s'il est présent également au cœur des colonnes.

Détermination de l'angle critique de réflexion totale par réflectométrie des rayons X

Un profil de réflectivité des rayons X (XRR) peut être simulé afin de déterminer précisément la densité de la couche mince analysée, son angle critique de réflexion totale et la rugosité de surface. Afin de faciliter l'ajustement des paramètres de simulation, on peut calculer des valeurs théoriques si la composition de la couche est connue. Par RBS, nous avions déterminé la composition atomique de nos couches minces composites PtC (≈30%at_{Pt}). On détermine la densité et l'angle critique du composite à la longueur d'onde du faisceau synchrotron (λ=0,108nm) en faisant une combinaison linéraire des valeurs connues de l'angle critique et de la densité des matériaux purs à cette longueur d'onde :

- $\alpha_{c_{PtC}} = (0,3 \times 0,338) + (0,7 \times 0,151) = 0,28°$

- $\rho_{PtC} = (0,3 \times 21,5) + (0,7 \times 2,2) = 8\ g.cm^{-3}$

Pour la modélisation du signal de diffusion, on définit l'indice optique du composite à la longeur d'onde (λ=1,08 Å) en déterminant la partie réelle (δ) et imaginaire (β) de l'indice de réfraction où :

$$n_{PtC} = 1 - \delta_{PtC} - i\beta_{PtC}$$

Avec : $\beta_{PtC} = \lambda\rho_{PtC}/4\pi \approx 10^{-6}$ et $\delta_{PtC} = ½ (\alpha_{c_{PtC}})^2$ (en radian)

La partie réelle de l'indice de réfraction intervient dans la déviation de l'onde lumineuse lorsqu'elle traverse deux milieux d'indices différents. La partie imaginaire intervient dans l'atténuation de l'onde dans le milieu de propagation. Les valeurs calculées pour la longueur du faisceau synchrotron peuvent être converties à la longueur d'onde utilisée en réflectométrie des rayons X via le rapport des longueurs d'ondes :

$$\alpha_c(\lambda_2) = (\lambda_2/\lambda_1)\,\alpha_c(\lambda_1)$$

On réalise des mesures par réflectométrie des rayons X en utilisant la raie Cu-Kα (E = 8040 eV ; λ = 0,154nm). La figure-24-a présente le profil de reflectivité expérimental et simulé de la couche mince PtC20. La figure-24-b présente l'évolution de la profondeur de pénétration des rayons X calculée en fonction de l'angle d'incidence, d'après les valeurs déterminées expérimentalement. Les croix indiquent les valeurs correspondant aux mesures GISAXS.

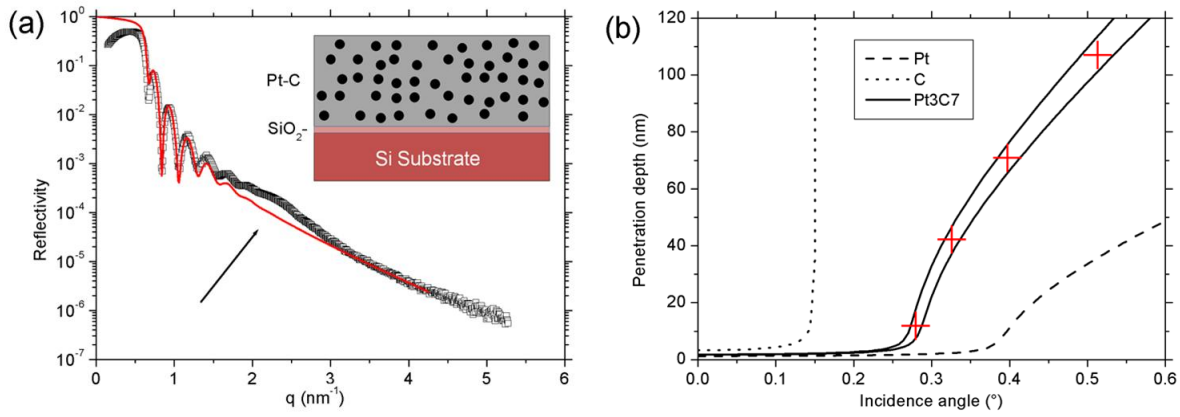


Figure 24 : (a) Profil de réflectivité (noir : expérience, rouge : simulation) de la couche mince nanocomposite PtC20 mesurée à partir de la raie Cu-Kα (E = 8040 eV ; λ = 0,154nm). La flèche indique la contribution de la diffusion provenant d'agrégats de platine enterrés et organisés en strates. (b) Profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'incidence calculée pour des couches de C pur, Pt pur et Pt_3C_7. Les croix correspondent aux conditions expérimentales des analyses GISAXS.

Le modèle utilisé pour simuler la réflectivité de la couche PtC considère une couche homogène. On s'aperçoit que ce modèle ne permet pas de simuler la présence du pic d'intensité indiqué par la flèche (figure(a)). Cet épaulement est dû à la diffusion d'objets présents dans une couche mince hétérogène [Maaza, 1999]. Il témoigne de la présence d'une organisation stratifiée du platine dans la couche de carbone.

Observation par Microscopie Electronique en Transmission

Une couche mince PtC a été décollée mécaniquement puis déposée sur un ruban de carbone adhésif pour l'observation par microscopie électronique en transmission. Avec cette méthode d'observation, les métaux apparaissent sombres et le carbone apparaît transparent. Les agrégats de platine situés devant l'observateur ou derrière le carbone apparaissent superposés dans le plan d'observation. L'image MET est présentée ci-dessous (Figure 25).

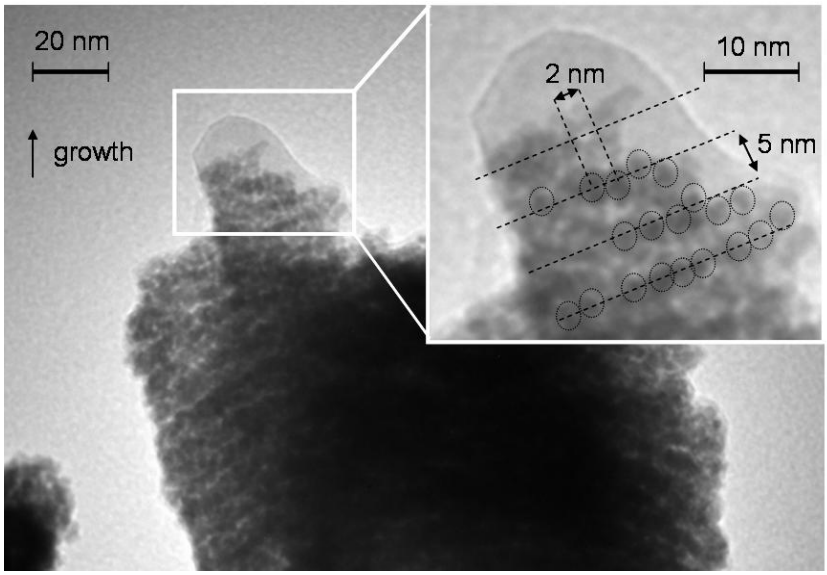


Figure 25 : Image MET d'une couche mince PtC (30%$_{at}$Pt) déposée par co-pulvérisation cathodique magnétron.

On observe une localisation moyenne du platine en strates. Les régions présentant une densité de platine plus élevée se répètent dans un intervalle moyen de 5nm. Une zone sombre témoigne de la présence d'un ou

plusieurs agrégats superposés dans le plan d'observation. La taille d'une zone sombre peut représenter la taille d'un agrégat entier ou seulement une fraction d'agrégat. En identifiant plusieurs zones sombres, on s'aperçoit qu'elles présentent en moyenne une taille similaire de l'ordre de 2 nm. Ces taches sont en moyenne distantes de 2 nm. Cette observation en MET très locale ne permet pas de conclure sur la vraie taille moyenne des agrégats dans la couche mince. De plus, dans notre cas il est nécessaire de connaître les caractéristiques de la distribution en plus de la taille moyenne. La diffusion aux petits angles en incidence rasante permet justement d'accéder à ces informations.

Etude GISAXS

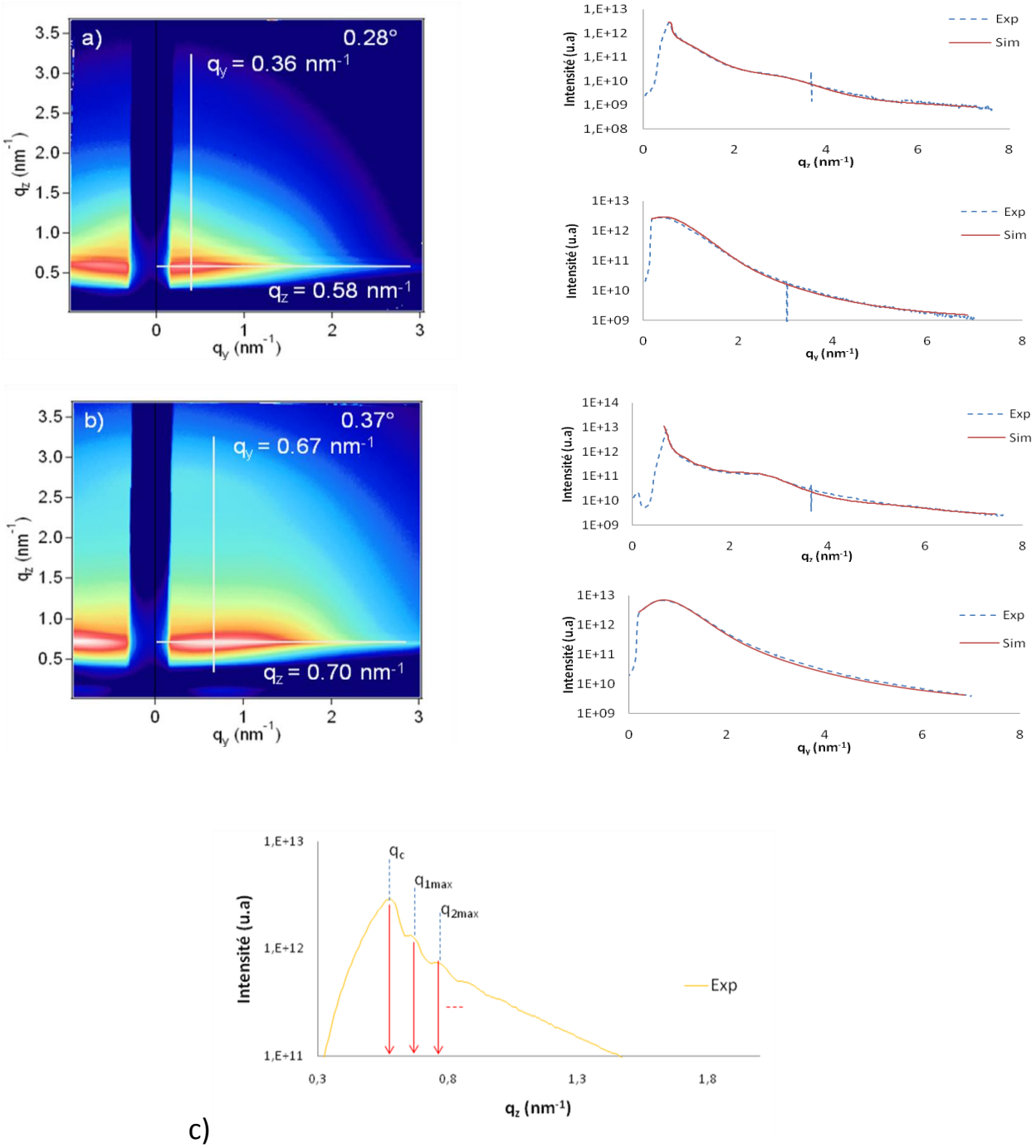
Les couches minces PtC déposées par pulvérisation cathodique magnétron dans le réacteur PULP ont été caractérisées par MEB, MET, RBS et XRR. Les valeurs des temps de dépôt t_d, épaisseurs d, rugosités σ, densités ρ, charges de platine Q_{Pt}, compositions atomiques $\%at_{Pt}$ et angles critiques α_c sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau 6).

Tableau 6 : Caractéristiques des couches minces PtC déposées par pulvérisation magnétron et caractérisées par MEB, MET, RBS et XRR (temps de dépôt t_d, épaisseurs d, rugosités σ, densités ρ, charges de platine Q_{Pt}, compositions atomiques $\%at_{Pt}$ et angles critiques α_c).

Name	t_d (s)	d ± 0.1 (nm)	σ (nm)	Q_{Pt} ± 5% ($at.cm^{-2}$)	$\%_{Pt\ (at)}$	α_c	ρ ± 0.3 ($g.cm^{-3}$)
PtC20	90	21.7	1.6	62.10^{15}	29	0.43°	11
PtC60	270	68.0	2.0	200.10^{15}	31	0.41°	10.4
PtC100	450	112.0	>3	340.10^{15}	33	0.41°	10.4

Les résultats expérimentaux et de simulation obtenus par GISAXS en utilisant un faisceau synchrotron sur les couches minces PtC de 20nm, 70nm et 110nm (épaisseurs déterminées par XRR) sont présentés ci-dessous (Figures 26-28).

PtC20



c)

Figure 26 : Analyse GISAXS d'une couche mince composite Pt-C de 20 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron simultanée d'une cible de platine et d'une cible de graphite. Un faisceau synchrotron (SOLEIL Synchrotron, ligne SWING) de photons X d'énergie 11460eV permet de limiter la fluorescence du platine. L'intensité diffusée est enregistrée par un détecteur (CCD 2D) situé à 1,2m de l'échantillon. a)et b) A gauche, cartes d'intensité diffusée (2D) dans le plan du détecteur et représentation des plans de coupe pour la simulation des profils de diffusion. a) ou b) En haut à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion perpendiculaire au plan de l'échantillon. En bas à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion parallèle au plan de l'échantillon. c) Agrandissement du profil d'intensité diffusée au voisinage du pic de Yoneda avec un angle d'incidence de 0,28°.

Avec un angle d'incidence de 0,28° sur la couche mince PtC de 20nm d'épaisseur, une succession de maximas d'intensité apparaît selon q_z très proches du pic de Yoneda (Figure-26-c). Il s'agit d'oscillations de Kiessig. Ces oscillations sont présentes lorsque les conditions de Bragg sont vérifiées ($\alpha_i=\alpha_f=\alpha_c$), ce qui est le cas proche du pic de Yoneda lors de cette mesure à l'angle d'incidence critique. A partir de l'écartement de la première oscillation de Kiessig par rapport au maximum de Yoneda, l'épaisseur de la couche mince se calcule comme en réflectométrie :

$$d = \frac{\lambda}{\frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{{q_{1max}}^2 - {q_c}^2}} = 20\text{nm}$$

Avec des angles d'incidence plus élevés (comme à 0.37°), les oscillations de Kiessig sur le flanc du pic de Yoneda n'apparaissent plus (Figure-26-b) car les conditions de Bragg ne sont plus vérifiées.

PtC60

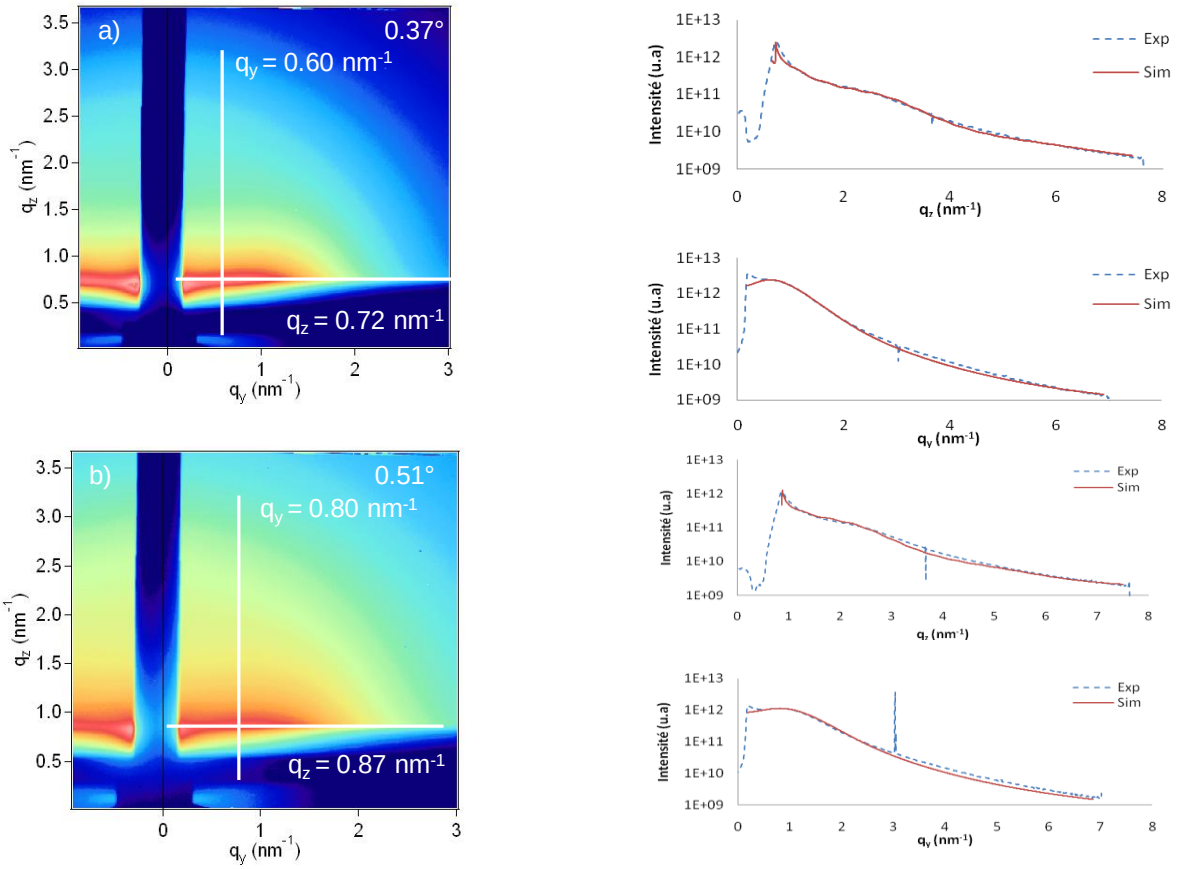


Figure 27 : Analyse GISAXS d'une couche mince composite Pt-C de 60 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron simultanée d'une cible de platine et d'une cible de graphite. Un faisceau synchrotron (SOLEIL Synchrotron, ligne SWING) de photons X d'énergie 11460eV permet de limiter la fluorescence du platine. L'intensité diffusée est enregistrée par un détecteur (CCD 2D) situé à 1,2m de l'échantillon. a) et b) A gauche, cartes d'intensité diffusée (2D) dans le plan du détecteur et représentation des plans de coupe pour la simulation des profils de diffusion. a) ou b) En haut à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion perpendiculaire au plan de l'échantillon. En bas à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion parallèle au plan de l'échantillon.

PtC100

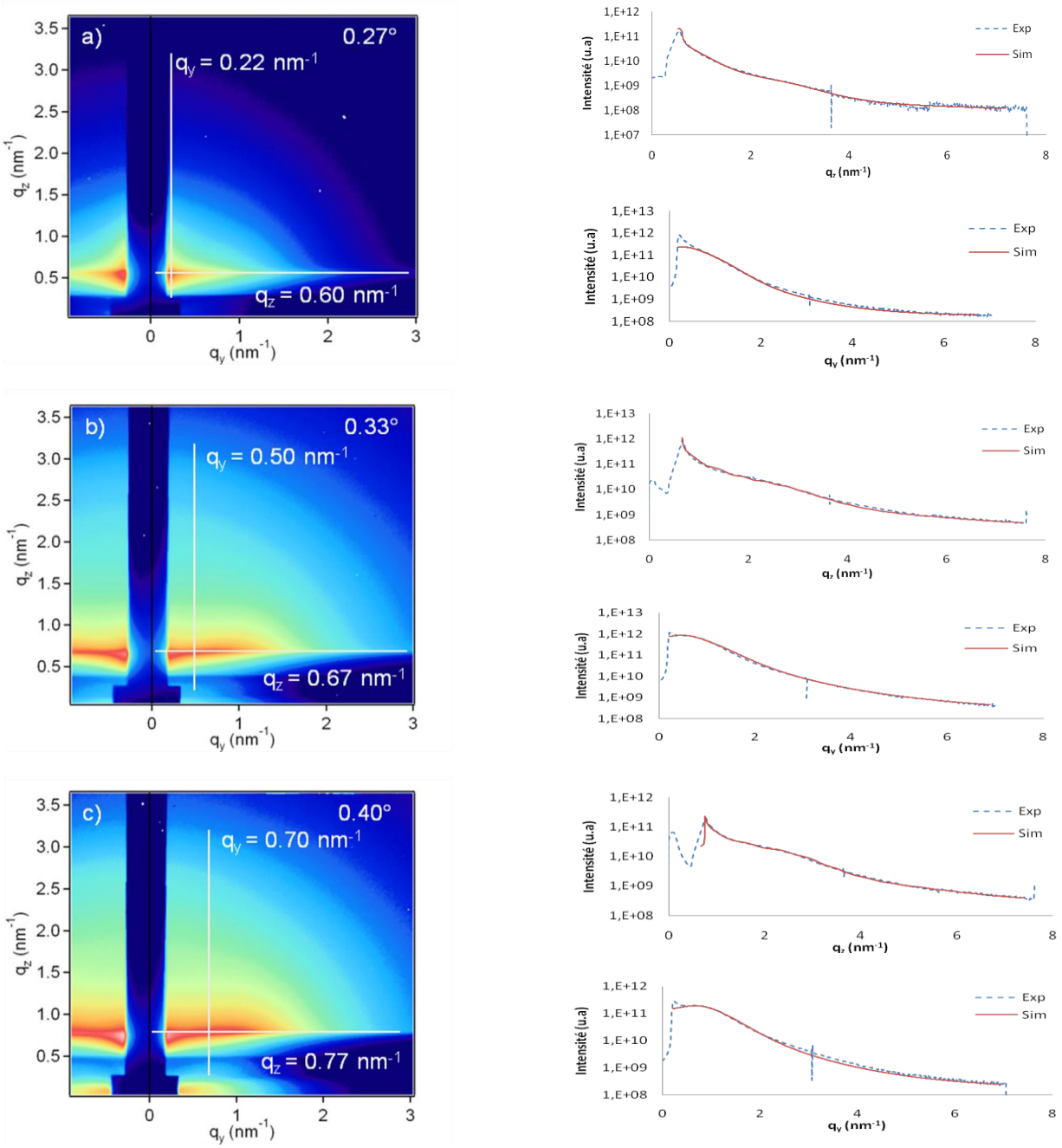


Figure 28 : Analyse GISAXS d'une couche mince composite Pt-C de 110 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron simultanée d'une cible de platine et d'une cible de graphite. Un faisceau synchrotron (SOLEIL Synchrotron, ligne SWING) de photons X d'énergie 11460eV permet de limiter la fluorescence du platine. L'intensité diffusée est enregistrée par un détecteur (CCD 2D) situé à 1,2m de l'échantillon. a)b) et c) A gauche, cartes d'intensité diffusée (2D) dans le plan du détecteur et représentation des plans de coupe pour la simulation des profils de diffusion. a) ou b) ou c) En haut à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion perpendiculaire au plan de l'échantillon. En bas à droite, profil expérimental (---) et simulé (—) de diffusion parallèle au plan de l'échantillon.

Les figures de diffusion sont anisotropes : la diffusion des rayons X est plus intense dans la direction parallèle à la surface de la couche mince que dans la direction perpendiculaire à la surface. Ceci témoigne d'une dispersion différente des particules dans ces deux directions [Gibaud, 1999]. L'arrangement des agrégats de platine dans ces deux directions est caractérisé en suivant le protocole de simulation décrit dans la chapitre II. A droite des cartes d'intensité 2D, les profils de diffusion simulés sont superposés aux profils expérimentaux. On constate que la simulation a permis de reproduire fidèlement la diffusion de l'intensité enregistrée expérimentalement, attestant la pertinence du modèle choisi :

-Géométrie de la couche : particules enterrées

-Facteur de forme : sphéroïde

-Modèle du facteur de structure : Percus-Yevick 3D anisotrope

-Modèle de distribution de taille des objets :

-Distribution Mono disperse Locale (dans le plan)

-Tailles découplées (hors du plan)

-Type de fonction mathématique :

-Gaussienne (dans le plan)

-Log-Normale (hors du plan)

-Domaine de distribution des tailles : 0,5 < ø < 25 nm

Le tableau 7 (ci-dessous) récapitule les valeurs des variables qui ont permis de simuler les profils de diffusion.

Tableau 7 : Paramètres du modèle de simulation des profils de diffusion permettant d'approcher les profils expérimentaux avec la meilleure précision.

	α_i	$D_{Espérance}$ (nm)	$FWHM_D$	Chs_D*	$H_{Espérance}$ (nm)	$FWHM_H$	Chs_H*
PtC 20	0.28°	1	3.4	1,8	0,9	5.3	1,9
	0.37°	1	3.4	1,3	1	6.7	2,15
PtC60	0.37°	1	3.4	1,6	0,6	6.7	2,4
	0.515°	1	3.5	0,85	0,65	6.7	2,4
PtC 100	0.27°	1	3.4	2	1	5.2	1,9
	0.33°	1	3.4	1,8	0,6	6.7	2,4
	0.4°	1	3.5	1,35	0,4	6.7	2,7

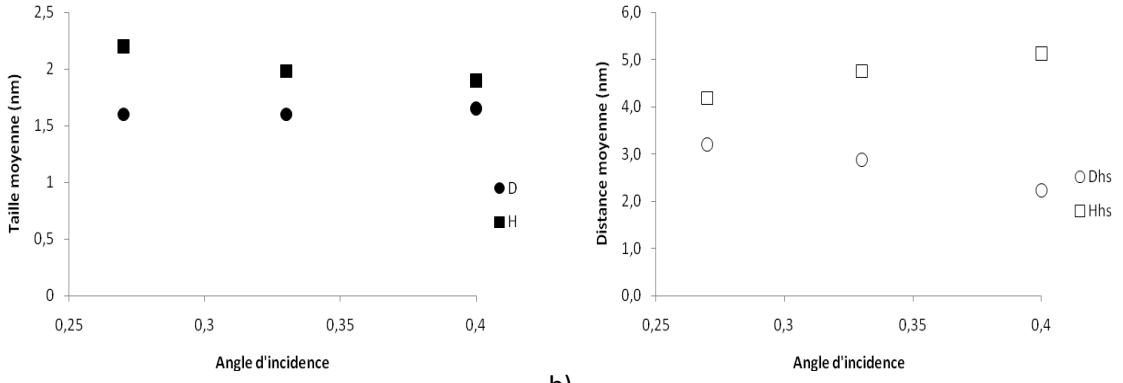
*Chs_D et Chs_H sont des coefficients de corrélation taille-distance dans les plans parallèles et perpendiculaires à la surface (cf annexe II).

A partir des caractéristiques des distributions de taille, on calcule les valeurs moyennes des tailles d'agrégat et des distances inter-particules dans le plan et hors du plan (Tableau 8). Pour cela, il faut prendre en compte les fonctions mathématiques décrivant les distributions et le domaine des tailles considérées. La fonction gaussienne décrivant la distribution des tailles D d'agrégats est tronquée (ne considère pas de valeurs inférieurs à 0,5nm). La fonction log-normale décrivant les hauteurs H des agrégats n'est pas symétrique. La valeur moyenne n'est donc pas égale à l'espérance mathématique de la fonction.

Tableau 8 : Caractérisation des agrégats de platine dispersés dans une structure colonnaire de carbone. Largeurs D et hauteurs H des agrégats sphéroïdiques moyens et leur espacement moyen Dhs transversal et Hhs dans le sens de la croissance.

	Ep (nm)	α_i	<D>	<D_{hs}>	<H>	<H_{hs}>
PtC20	20	0.28	1,6	2,9	2,2	4,2
		0.37	1,6	2,1	2,2	4,7
PtC60	60	0.37	1,6	2,6	2	4,8
		0.515	1,65	1,4	2	4,8
PtC100	110	0,27	1,6	3,2	2,2	4,2
		0,33	1,6	2,9	2	4,8
		0,4	1,65	2,2	1,9	5,1

On observe l'évolution des tailles et distances inter-particules moyennes en fonction de l'angle d'incidence sur la couche PtC100 (de 110nm) (Figure 29). La couche mince la plus épaisse est susceptible de révéler clairement l'évolution de la distribution des agrégats de platine au cours de la croissance.



a) b)

Figure 29 : (a) Evolution de la largeur D et hauteur H moyenne au travers de la structure PtC. (b) Evolution de la distance inter agrégat moyenne parallèle à la surface D_{hs} et perpendiculaire à la surface H_{hs} en fonction de l'angle d'incidence (les plus petits angles caractérisent la surface).

En augmentant l'angle d'incidence (α_i) de 0,27° à 0,40°, la figure-29-a montre que la largeur moyenne (<D>) des agrégats n'évolue pas et vaut 1,6nm. Entre la surface de la couche mince et la base de la couche mince, la hauteur moyenne des agrégats (<H>) diminue légèrement de 2,2nm à 1,9nm. La forme de l'agrégat de platine moyen vers la surface est donc légèrement allongée.

Toujours de α_i = 0,27° (surface) à α_i = 0,4° (profondeur), la figure-29-b montre que la distance moyenne inter-particules dans la direction de croissance augmente (<H_{hs}>) de 4,2nm à 5,1nm. Au cours du dépôt PtC, les agrégats de platine sont donc en moyenne de plus en plus rapprochés verticalement. Cette évolution est cohérente avec l'évolution du flux de carbone qui diminue au cours du dépôt. Les coefficients de proportionnalité taille-distance moyens utilisés pour la simulation (Tableau 7) des profils de diffusion dans la direction de la croissance valent 2,7 avec α_i =0,4° (correspondant au début de la croissance) et 2,4 avec α_i = 0,33° (correspondant au volume proche de la surface). Ces coefficients sont identiques au rapport F_C/F_{Pt} après 90 s et 450 s de dépôt respectivement.

En conclusion, dans la direction de croissance, c'est la proportion de carbone par rapport au platine qui détermine l'écartement des agrégats de platine (pas leur mobilité) et le coefficient de corrélation taille-distance moyen est directement déterminé par le rapport des flux F_C/F_{Pt}.

Le rapprochement vertical des agrégats de platine en fin de dépôt permet d'expliquer l'allongement de la forme de l'agrégat moyen dans cette direction. Le rapprochement de deux agrégats alignés verticalement est susceptible de former un unique agrégat allongé. Cette considération permet aussi d'expliquer la distribution log-normal des hauteurs d'agrégat tandis que la distribution des largeurs est une fonction gaussienne. Entre le début et la fin de la croissance, la largeur des tailles d'agrégat ne change pas.

Cette organisation des agrégats au cours de la croissance est schématisée sur la Figure 30.

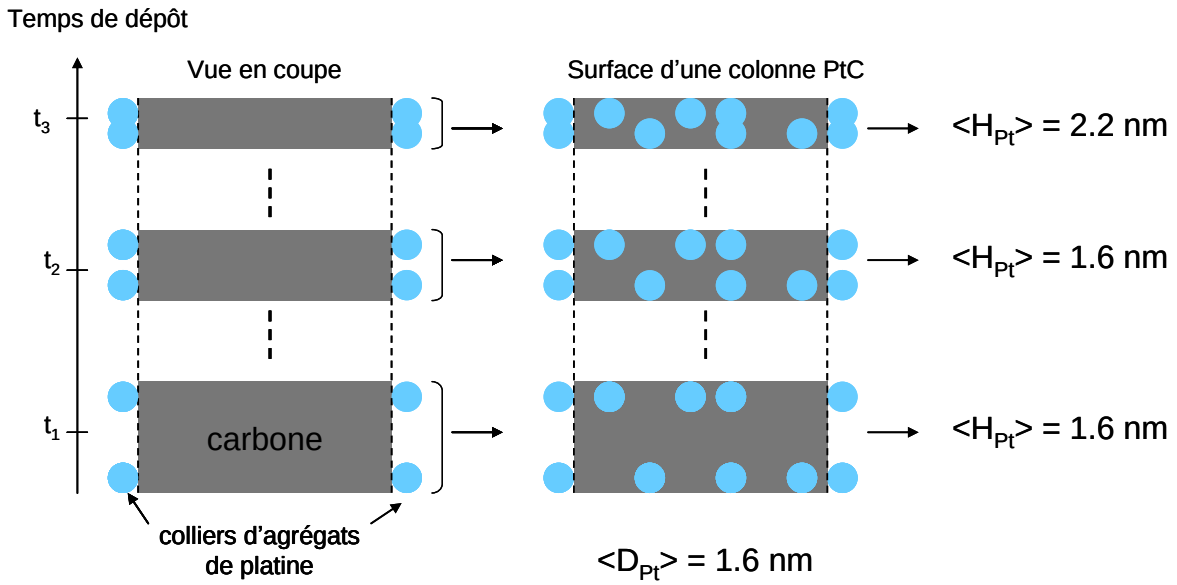


Figure 30 : Représentation schématique d'agrégats de platine positionnés en périphérie de colonnes de carbone durant le dépôt simultané de platine et de carbone par pulvérisation cathodique magnétron. Les agrégats de platine forment des colliers d'agrégats autour des colonnes de carbone. La diminution de l'épaisseur de carbone déposée à chaque instant entraîne le rapprochement vertical des agrégats de platine. A terme, certains agrégats de platine (alignés verticalement) coalescent, ce qui augmente légèrement la hauteur moyenne des agrégats.

Entre α_i =0,27° et α_i =0,4°, l'augmentation de la contribution des agrégats situés en profondeur révèle une diminution de la distance inter-particules dans le plan parallèle à la surface de la couche mince. Les agrégats de platine immédiatement voisins sont donc plus proches les uns des autres au début de la croissance qu'à la fin du dépôt, alors que leur taille moyenne reste identique. Ceci ne peut pas s'expliquer par les conditions de pulvérisation du platine car celles-ci restent constantes pendant toute la durée du dépôt. D'après les observations MEB (Figure 23), les colonnes de carbone s'élargissent entre le début et la fin de la croissance. Si des agrégats de platine étaient présents en volume dans les colonnes de carbone, la distribution des agrégats de platine serait homogène dans la couche mince. Ce n'est pas ce qui est observé par GISAXS car la distribution des agrégats varie sur toute l'épaisseur de la couche mince, en raison de l'évasement des colonnes de carbone. En faisant l'hypothèse que le platine se répartit sous forme de colliers d'agrégats autour des colonnes de carbone (en accord les observations TEM, Figure 25), l'élargissement des colonnes entraîne la dilatation des

colliers d'agrégat sans perturber la taille des agrégats. Les résultats de la simulation GISAXS s'accordent avec cette hypothèse. En conclusion, les agrégats de platine sont positionnés uniquement en périphérie des colonnes de carbone (Figure 31).

La figure 31 (ci-dessous) schématise la couche Pt-C obtenue après le dépôt simultané de platine et de carbone par pulvérisation cathodique magnétron, dans nos conditions de dépôt en s'appuyant sur les mesures GISAXS et TEM.

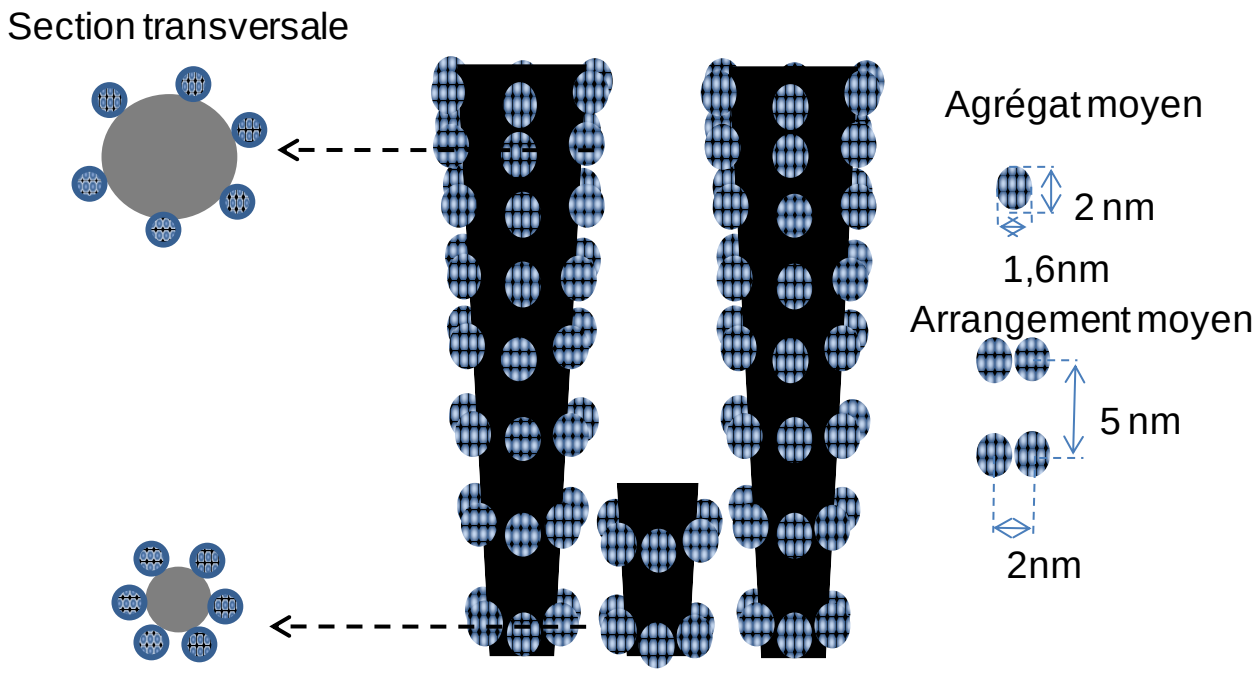


Figure 31 : Représentation de la structure PtC colonnaire moyenne obtenue par pulvérisation magnétron simultanée de platine et de carbone. Les agrégats de platine (bleu) forment des colliers d'agrégats en périphérie des colonnes de carbone (noir).

Conclusion

La technique GISAXS peut être utilisée pour caractériser en profondeur des multicouches d'agrégats métalliques enterrés. Grâce à cette méthode il a été possible non seulement de caractériser des couches minces de platine et de carbone co-pulvérisés mais aussi de comprendre le mode de croissance de ce type de structure. Les couches minces PtC déposées par co-pulvérisation cathodique magnétron présentent une

nanostructure et une organisation du platine anisotrope. En raison de la différence d'énergie élevée entre les liaisons platine et carbone (E (Pt-Pt) et E (C-C) >> E (Pt-C)) [Rutkov, 1996], tout se passe comme si le carbone croissait indépendamment durant le co-dépôt PtC. Le carbone forme une structure colonnaire par effet d'ombrage. La diminution du flux de carbone arrivant sur le substrat avec une énergie cinétique constante entraîne un élargissement progressif des colonnes de carbone. Le platine prend la forme d'agrégats positionnés uniquement en périphérie des colonnes de carbone. L'élargissement progressif des colonnes de carbone durant la croissance perturbe l'organisation des agrégats de platine. L'élargissement des colonnes de carbone dilate la distribution transversale des agrégats de platine et augmente alors la distance inter-agrégat moyenne dans le plan. Le coefficient de corrélation taille-distance inter-agrégat vertical est déterminé directement par le rapport des flux de carbone et de platine F_c/F_{Pt}. Une structure de carbone colonnaire divergente tend à rapprocher verticalement les agrégats de platine au cours de la croissance. La distribution des largeurs des agrégats de platine est déterminée par la mobilité du platine en surface du carbone (phénomène de nucléation, diffusion et coalescence). La stabilité des paramètres de pulvérisation du platine au cours du dépôt simultané platine-carbone garantit la formation d'agrégats de platine de dimensions moyennes constantes.

Chapitre IV

Elaboration d'électrodes de pile à combustible à charge de platine ultra faible et sans platine par pulvérisation cathodique

Les procédés plasmas présentent un intérêt pour la préparation de catalyseur (activation des catalyseurs améliorée, meilleure sélectivité ou durabilité, faible temps de préparation) [Boutonnet, 1996]. Hirano [Hirano, 1997] a été le premier à présenter des électrodes plasmas dont les performances étaient similaires à celles d'électrodes commerciales (préparées par voie chimique humide) comportant une charge de platine 4 fois plus élevée. En 1998, O. Antoine [Antoine, 1998] s'est intéressé à l'effet de la taille des agrégats de platine et leur distribution spatiale. La réduction de l'oxygène est principalement limitée par la lenteur de la réaction [Watanabe, 1989] [Kinoshita, 1990] [Antoine, 2001] et la taille des particules de platine n'a d'effet que sur l'activité du catalyseur. En revanche, l'oxydation de l'hydrogène étant une réaction rapide, la diffusion du gaz vers et autour des particules de platine n'est pas négligeable. La diminution de la taille des particules de platine permet d'améliorer le transport de masse et l'activité catalytique. Les électrodes d'une PEMFC peuvent donc être optimisées en déposant une couche catalytique mince à l'anode et une couche catalytique plus épaisse à la cathode. O. Antoine [Antoine, 2000] a étudié l'influence du gradient de catalyseur du côté de la cathode. L'utilisation du platine peut être largement améliorée en formant une couche catalytique poreuse et en localisant le platine au plus proche de la membrane. O'Hayre [O'Hayre, 2002] a diminué la quantité de platine dans les électrodes grâce à la pulvérisation cathodique et a obtenu des performances à température et pression ambiante (33 $mW.cm^{-2}$) légèrement plus faibles que des électrodes commerciales 10 fois plus chargées en platine (50 $mW.cm^{-2}$). La pulvérisation cathodique peut être utilisée pour préparer des électrodes spécifiques pour les PEMFC ou les DMFC offrant des performances voisines [Brault, 2004]. Litster [Litser, 2004] a tenté de décrire la structure idéale d'une électrode de PEMFC. Il fait état d'un nécessaire équilibre entre le transport des gaz, des électrons et des protons. Le dépôt de platine par pulvérisation cathodique permet d'approcher cet équilibre optimal en dispersant le platine à la surface et en profondeur dans une GDL. Le platine déposé par pulvérisation cathodique sur GDL croît sous forme d'agrégats (diamètre moyen de 3,5 nm) et peut pénétrer jusqu'à 2 µm de profondeur [Brault, 2004]. Le processus de diffusion du platine est un processus non thermique et est lié à la méthode de dépôt. Le platine pénètre en profondeur dans la GDL en

deux temps : dépôt du platine à la surface du carbone, puis diffusion du platine assistée par plasma vers l'intérieur de la GDL (diffusion anormale superdiffusive) [Caillard, 2005]. En 2005 [Litster, 2005], Litster a observé ex-situ le transport d'eau liquide dans une GDL pour PEMFC et s'intéresse à la gestion de l'eau comme facteur d'optimisation. La même année, Gruber [Gruber, 2005] a montré que la diminution de la masse de platine déposée par pulvérisation plasma sur une électrode de pile combustible permet d'augmenter l'efficacité du platine. L'ajout de Cr avec le platine permet aussi d'améliorer les performances (+8%). Dans le même article, il propose l'idée d'introduire du palladium comme matériau perméable à l'hydrogène pour augmenter le nombre de sites actifs accessibles au gaz. Des électrodes utilisant un catalyseur bimétallique PtRu déposé par pulvérisation cathodique ont été développées pour les DMFC. Le catalyseur bimétallique permet de protéger le platine de l'empoisonnement au CO [Caillard, 2006]. En 2008, des électrodes ont été déposées directement sur membrane Nafion en pulvérisant alternativement du platine et du carbone [Rabat, 2008]. La pulvérisation de platine et de carbone permet d'améliorer la tension aux bornes de la pile (PEMFC) en circuit ouvert. Le dépôt de carbone avant le platine permet d'étudier l'influence du support carboné sur l'utilisation du platine en pile [Thèse Caillard, 2006]. Caillard et al ont fait croître des nano fibres de carbone (CNF) de 2 µm de long sur du papier de carbone par PECVD et les ont recouvertes de platine par pulvérisation cathodique. Ces électrodes à base de CNF présentent une utilisation du platine 4 fois plus élevée que des électrodes conventionnelles [Caillard, 2007]. Des GDL décorées de CNF+Pt offrent de meilleures performances (notamment à basse pression) comparées à celles de GDL recouverte de Pt par pulvérisation plasma sans support carboné [Caillard, 2008]. Un support carboné avec une structure ouverte et une couche active relativement épaisse (2 µm) améliorent donc les performances d'une électrode de PEMFC à basse pression (pression atmosphérique). L'optimisation du support carboné des électrodes présente un intérêt pour améliorer les performances des PEMFC [Antolini, 2009]. L'optimisation de la porosité du support carboné permet d'augmenter la charge de catalyseur avec une influence minime sur la taille des agrégats [Dawidziuk, 2009]: en augmentant la charge de platine de $2\%_{wt}$ à $20\%_{wt}$, la taille des agrégats de platine augmente de 1 nm à 2 nm seulement. L'empilement de supports carbonés de différentes natures permet d'optimiser la micro et la

macro porosité du support [Zhu, 2010]. Le dépôt successif de platine sur un papier de carbone de type « buckypaper » puis sur CNF offre une utilisation du platine de 5,6 $kW.g^{-1}$ et délivre une densité de puissance élevée (0,88 $W.cm^{-2}$ @ 0,65V ; 80°C). Une porosité graduelle du support carboné offre donc un bon compromis entre apport des gaz, évacuation de l'eau et utilisation du catalyseur. Les bonnes performances obtenues pourraient aussi s'expliquer par la graphitisation avancée des CNF, ce qui améliore la conductivité électrique de l'électrode [Hsieh, 2010] : ces électrodes ont une résistance série équivalente de 1,72Ω par rapport à une centaine d'Ohms sans CNF. Malgré l'amélioration des performances grâce à la croissance de CNF par PECVD, cette méthode est cependant difficilement industrialisable. Celle-ci requiert encore une température de substrat élevée et le contrôle de l'homogénéité de la croissance est difficile. La croissance de carbone par pulvérisation cathodique magnétron a donc été très étudiée au laboratoire ([Rabat, 2008, 2009]) en utilisant les réacteurs PULP et CataPulp. Les procédés de dépôt développés par l'équipe du GREMI permettent de réaliser des dépôts Pt et Pt-C adaptés aux électrodes de PEMFC.

Ce chapitre est organisé en trois parties :

Dans la première partie, des électrodes pour PEMFC à base de Pt et PtC, déposées par pulvérisation cathodique magnétron, sont caractérisées. Les électrodes Pt comportent chacune une charge totale de 76 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ tandis que celles à base de PtC comportent 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ chacune. Les électrodes à couche catalytique Platine-Carbone présentent des performances exceptionnelles compte tenu de la charge totale de platine ultra faible.

La deuxième partie du chapitre vise à caractériser l'influence des conditions de test en pile sur les performances d'un AME à charge de platine ultra faible. On souhaite par la suite être en mesure d'adapter les conditions de test à chaque AME afin d'évaluer le réel potentiel des futurs électrodes.

Dans la dernière partie, des électrodes sans platine sont préparées par pulvérisation cathodique d'une cible de palladium ou d'un alliage PdPt très faiblement dopé en platine (5 $\%_{at}$ Pt). Ces électrodes montrent qu'il est possible de s'affranchir du platine complètement à l'anode et partiellement à la cathode.

Synthèse des résultats de précédentes études concernant le dépôt de Pt et PtC sur GDL

Grâce aux études précédentes, on sait faire le lien entre l'architecture des électrodes et les performances en pile. La pulvérisation cathodique de platine sur un support de carbone poreux permet de disperser le platine en surface et en profondeur (grâce notamment à la diffusion anormale assistée par les ions du plasma [Brault, 2009]). C'est un aspect clef de la méthode de dépôt car plus la couche active est épaisse, meilleures sont les performances, notamment à basse pression [Thèse Caillard, 2006]. Augmenter le temps de dépôt pour augmenter la quantité de platine présent en profondeur de la GDL (et donc pour augmenter l'épaisseur de la couche active) n'est pas la meilleure voie d'amélioration. A flux constants (ions et atomes pulvérisés), l'augmentation du temps de dépôt tend à former une couche dense puis un film de platine continu en surface de la GDL [Brault, 2009]. Cette saturation intervient en moyenne avec une charge de platine de 90 $\mu g.cm^{-2}$. En accord avec Antoine [Antoine, 1998], Caillard et al ont vérifié que l'utilisation du platine augmente beaucoup à l'anode lorsque la charge de métal diminue, alors que la densité de puissance diminue peu. Il obtient une utilisation du platine maximale pour des charges de platine de 5 $\mu g.cm^{-2}$ et 10 $\mu g.cm^{-2}$. Le meilleur compromis entre utilisation du platine et densité de puissance est réalisé pour une charge de 75$\mu g.cm^{-2}$. Billy [Billy, 2009] a montré que ce n'est pas la masse de platine mais la taille des agrégats de platine qui est déterminante. Plus les agrégats sont petits, plus la surface active est élevée. Les meilleures performances avec des électrodes préparées par voie chimique humide sont obtenues avec des agrégats de platine de 1 nm à 5 nm de diamètre. La quantité de platine optimale n'est pas la même pour l'anode et la cathode. Il propose 35 et 225 $\mu g.cm^{-2}$ respectivement à l'anode et à la cathode (avec ajout de solution de Nafion et pressage à chaud). Malheureusement, le dépôt de 225 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ sur GDL par pulvérisation cathodique de platine seul formerait un

film dense de platine en surface. Mais ceci reste une valeur de charge élevée compte tenu de l'objectif de réduction des coûts. Pour retarder ce phénomène (formation d'un film dense en surface de la GDL), une solution consiste à répartir le platine sur une plus large épaisseur et/ou ralentir le processus de coalescence. La croissance de CNF par PECVD étant difficilement industrialisable, il est préférable de se concentrer sur le dépôt de carbone par pulvérisation magnétron qui a déjà fait l'objet de nombreux essais au laboratoire. On s'appuie sur les résultats suivants.

Le dépôt de carbone par pulvérisation cathodique magnétron (dans PULP) à 20 µbar présente une croissance colonnaire avec une porosité d'environ 50%. Le dépôt alterné de platine et de carbone présente une continuité de la nanostructure dans l'épaisseur. Le dépôt de platine par pulvérisation cathodique sur une structure de carbone colonnaire (ou CNF) disperse le platine en agrégats le long des colonnes de carbone et forme un film dense au dessus de chaque colonne de carbone (continuité de la nanostructure). La pulvérisation simultanée de platine et de carbone permet d'obtenir une structure colonnaire de carbone avec une répartition uniforme du platine en son sein. Cette architecture semble optimale pour maximiser l'utilisation du platine à condition que le platine soit situé uniquement en périphérie des colonnes de carbone (pour réaliser le point triple). Enfin, la nature du carbone déposé par pulvérisation cathodique est essentiellement amorphe. L'ajout de carbone par pulvérisation magnétron est susceptible d'augmenter la résistance série équivalente de l'AME. Le dépôt simultané de carbone avec le platine doit donc être utilisé comme disperseur d'agrégat.

Elaboration des électrodes Pt/GDL et PtC/GDL

Deux types de couches catalytiques sont déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur GDL : une couche mince de platine seul avec une charge de 76 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et une couche mince PtC à charge de platine ultra faible (10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$). La couche mince PtC est réalisée par pulvérisation magnétron simultanée de platine et de carbone sur GDL. Le tableau 9 présente les conditions de dépôt utilisées dans PULP pour le dépôt de platine seul sur GDL.

Tableau 9 : Conditions expérimentales du dépôt de platine seul sur GDL par pulvérisation cathodique magnétron dans le réacteur PULP.

Réacteur	PULP
Architecture	Pt/GDL
Cible	Pt
Puissance DC / W	50
Tension de polarisation / V	-360
Courant cathodique / A	0,14
Temps de dépôt (sec)	580
Pression / µbar	10
Débit Argon / sccm	70
Distance cible-Substrat / mm	125
Vitesse de rotation / tours.min-1	6
Substrat	GDL (E-Tek*)
Charge de platine (µg/cm²)	76

*ELAT®,GDL,LT 1200-W, Electrochem. Inc

Les électrodes PtC ont une charge accidentellement ultra faible. Ces électrodes ont été réalisées lors des premiers tests du réacteur pilote P3 de l'Agence Innovation MID [Thèse Ennajdaoui, 2009]. Ces électrodes devaient posséder théoriquement une charge de 100 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ pour être comparées aux électrodes Pt réalisées avec le réacteur PULP. Les analyses RBS ont ensuite révélé une charge 10 fois plus faible. Ces électrodes ont malgré tout été testées en pile au GREMI car leur charge de platine représente pour le projet un objectif idéal à atteindre. Cela permet aussi de se confronter directement aux difficultés qui peuvent apparaître avec des charges ultra faibles. Le réacteur P3 possède une cible de graphite et une cible mixte platine-graphite. Les électrodes PtC chargées avec 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ possèdent une composition atomique de platine de 50%$_{at}$. Elles ont été observées par MEB, dosées par RBS et le profil de densité du platine dans la GDL à été calculé. Les résultats des analyses figurent ci-dessous (Figure 32).

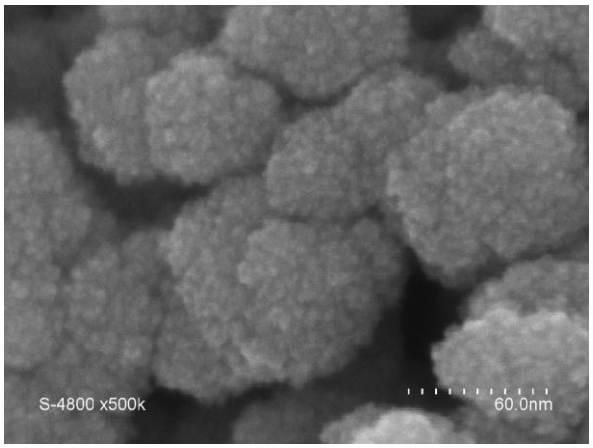


Figure 32 : Image MEB (Hitachi S-4800, grandissement de 500 000) de grains de carbone recouverts d'agrégats de platine présent à la surface des GDL comportant une charge de platine de 0,01 mgPt.cm^{-2}.

L'observation par MEB (Figure 32) révèle que les grains de carbone de la couche microporeuse de la GDL sont recouverts d'agrégats de platine. Les grains de carbone présentent un diamètre de l'ordre de 50 nm et les agrégats de platine ont un diamètre de 2 nm. Les agrégats de platine à la surface des grains de carbone sont très nombreux sans pour autant former de film continu.

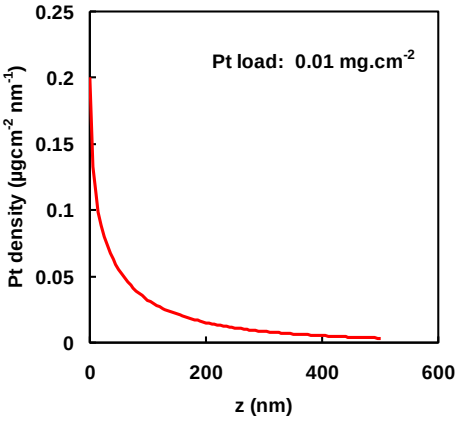


Figure 33 : Profil de densité du platine au travers d'une GDL comportant une charge de platine de 0,01 mg$_{Pt}$.cm^{-2} calculé à partir du profil asymétrique du pic RBS du platine.

Le calcul du profil de densité du platine dans la GDL montre que les atomes de platine pénètrent jusqu'à 500nm de profondeur dans la GDL (Figure 33). Cependant 50% de la masse de platine est localisée sur une épaisseur de 100nm à surface de la GDL. En raison de l'absence de solution de Nafion dans l'électrode, c'est

essentiellement le platine localisé à l'interface avec la membrane qui sera actif. Cette répartition particulière du platine dans la couche active, propre à la méthode de dépôt, conduit à une quantité de platine ultra faible. Le profil de densité du platine représente la configuration idéale suggérée par Antoine pour la cathode [Antoine, 2000], avec une densité de sites potentiellement actifs importante vers la membrane tout en conservant une bonne accessibilité aux gaz (gradient de densité).

Enfin, l'analyse RBS confirme une charge de platine de $10\mu g_{Pt}.cm^{-2}$. L'épaisseur de la couche PtC co-déposée sur silicium, avec une composition de 50%at Pt et C, est de 40nm (MEB). Sachant qu'une couche PtC_{bulk} de $10\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et à 50%at mesurerait théoriquement 7,4nm d'épaisseur, la couche PtC réalisée sur wafer de silicium présente donc une porosité de plus de 80%. Ceci confirme que le carbone co-pulvérisé avec le platine peut avoir un rôle de disperseur.

Evaluation des performances en piles H_2/O_2

Les performances de chaque couche mince sont systématiquement évaluées en monocellule PEMFC H_2/O_2. Les courbes de polarisation permettent d'évaluer facilement les aspects clefs des couches actives pour une utilisation piles à combustible: activité du catalyseur (région des faibles courants), résistance et qualité de l'assemblage membrane-électrode (zone linéaire de la courbe de polarisation), densité de la couche active et sa capacité à évacuer l'eau et à rester alimenté en gaz (région des courants élevés). L'objectif ultime étant la réduction de la charge de platine, la caractérisation du banc de test et du comportement des GDL en fonctionnement est réalisée à partir d'électrodes Pt-C à charge de platine ultra faible.

Un assemblage membrane-électrode a été réalisé à partir des électrodes Pt/GDL comportant une charge de 76 $\mu_{Pt}.cm^{-2}$. L'AME a été assemblé avec une membrane Nafion®212 et testé selon les protocoles décrits dans le chapitre précédent. Cet AME a pour but de valider le bon fonctionnement du banc de test et d'égaler les densités de puissance des électrodes commerciales mais avec une charge de platine moindre déposée par plasma. La courbe de polarisation est présentée figure 34.

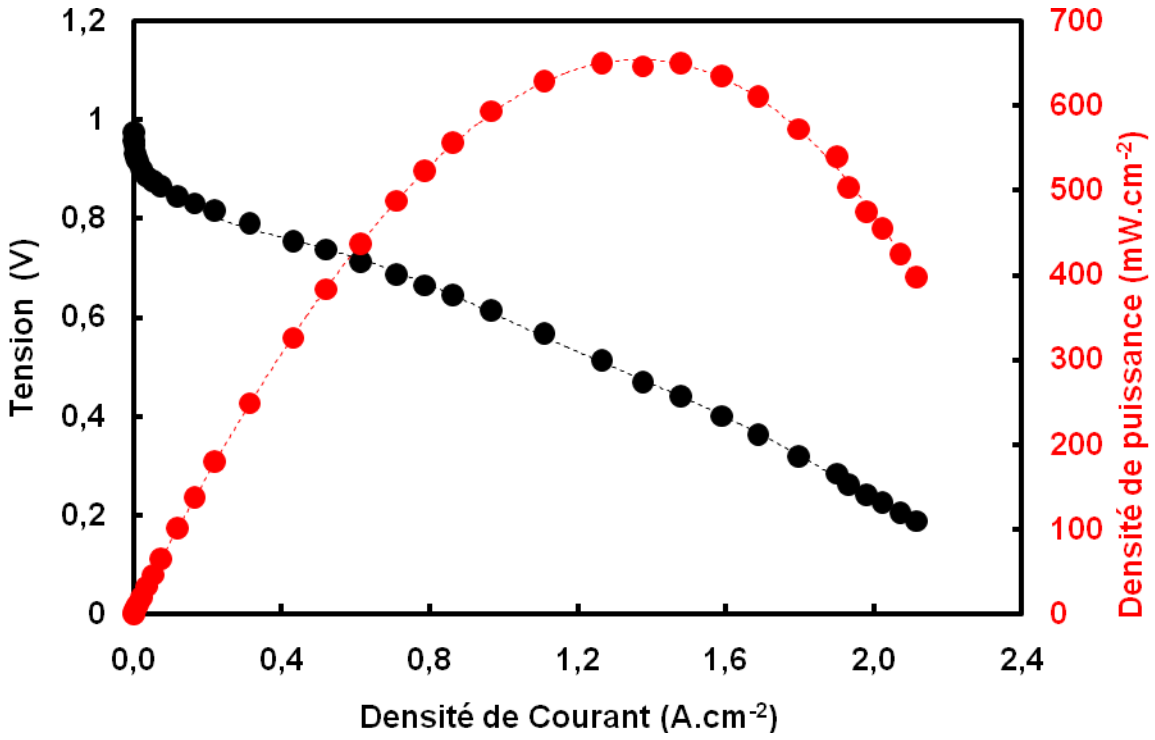


Figure 34 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 76 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode (ρ_{totale} = 150 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$) et utilisant une membrane commerciale Nafion®212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 3,8 bar ; P_{H_2} = 3,3 bar

Le test a été effectué dans des conditions idéales de fonctionnement : cellule H_2/O_2, des gaz humidifiés et chauffés (40°C, 3,3 bar abs. (H_2) et 80°C, 3,8 bar abs. (O_2)), température de cellule de 80°C.

Les performances suivantes ont été mesurées :

-I_{max} = 2 A.cm^{-2} @ 0,2V

-P_{max} = 0,68W.cm^{-2} @ 0.5V & 1,4 A.cm^{-2}

-1 A.cm^{-2} @ 0,6V

Avec une charge totale de platine de 150 µg$_{Pt}$.cm$^{-2}_{AME}$, ces électrodes offrent une puissance massique de 4,5 kW.g$_{Pt}^{-1}$. En comparaison, des GDL catalysées commerciales délivrent typiquement 0,7-0,8 W.cm^{-2} dans les mêmes conditions avec une puissance massique de 1-2 kW.g$_{Pt}^{-1}$. Cet AME catalysé par PVD magnétron présente donc un potentiel industriel réel et peut servir de référence pour les développements ultérieurs.

Co-dépôt de platine et de carbone par PVD magnétron sur GDL E-Tek

Les performances des électrodes PtC en monocellule PEMFC H_2/O_2 ont été caractérisées pendant une semaine (40h) en suivant le protocole décrit dans le chapitre II (Figure 35).

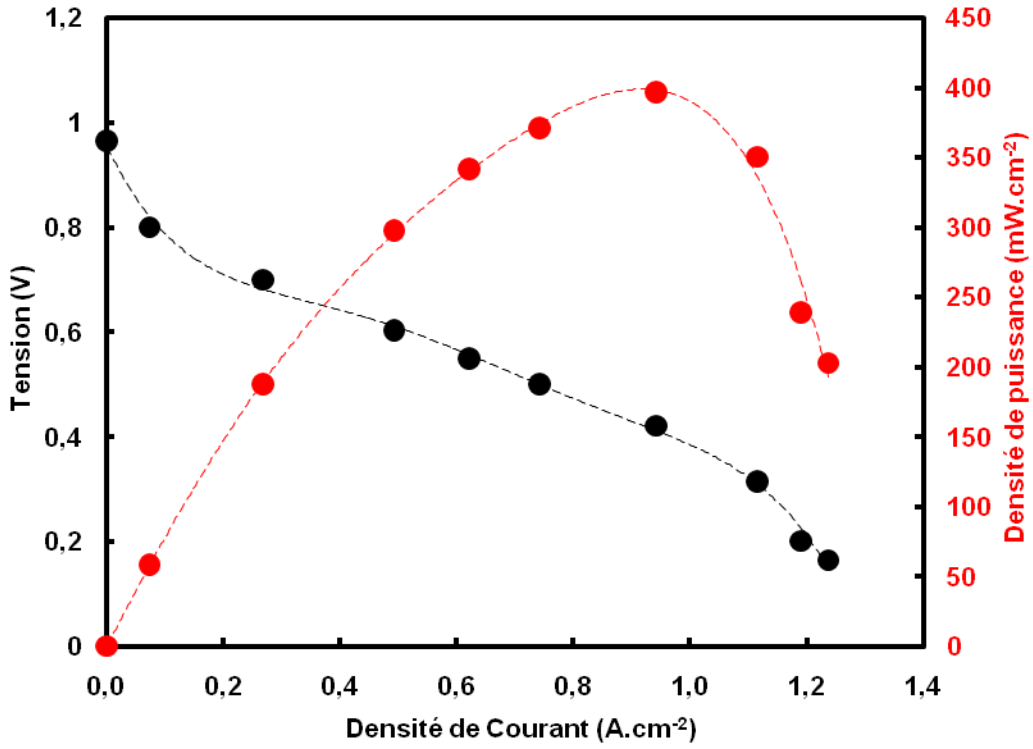


Figure 35 : Courbe de polarisation de l'AME chargée avec 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode (ρ_{totale} = 20$\mu g_{Pt}.cm^{-2}$) et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,1 bar

La courbe de polarisation a été mesurée dans les conditions suivantes : P_{O_2} = 4 bar abs., débit (O_2 humidifié) = 350 sccm, température de l'humidificateur d'O_2 = 40°C, P_{H_2} = 3,1 bar abs., débit (H_2 humidifié) = 500 sccm, température de l'humidificateur d'H_2 = 80°C, température de cellule = 80°C. Malgré la très faible charge de platine contenue dans les électrodes, l'AME délivre de bonnes performances :

-I_{max} = 1,2 $A.cm^{-2}$ @ 0.2V

-P_{max} = 0.4$W.cm^{-2}$ @ 0.44V & 0,9 $A.cm^{-2}$

-1 $A.cm^{-2}$ @ 0.4V

En délivrant 400 $mW.cm^{-2}$ avec une charge totale de platine de 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$, ces électrodes affichent un taux d'utilisation du platine de 20 $kW.g_{Pt}^{-1}$, soit 18 fois l'objectif du DOE pour rendre viable le développement de PEMFC à grande échelle. Ce résultat est reconnu en 2010 comme étant le plus élevé recensé dans la littérature [Martin, 2010].

Influence des conditions de test sur les performances

Avant d'aller plus loin dans l'amélioration des électrodes catalysées par PVD, il est essentiel de connaître l'influence des conditions de tests sur les performances. On souhaite aussi être en mesure d'adapter convenablement les conditions de test à chaque AME afin d'évaluer pleinement le potentiel des électrodes. Dans cette partie, l'analyse de la gestion de l'eau s'appuie sur les récents travaux de S. Lyonnard [Lyonnard, 2010] qui a étudié l'humidification et le transport de l'eau dans les membranes polymères en cours de fonctionnement par diffusion neutronique.

Evolution de la densité de puissance en fonction de la durée de fonctionnement

Le test en pile est l'étape la plus contraignante en termes de temps. Pour l'évaluation de la densité de puissance maximale que peut délivrer un AME, celui-ci est classiquement testé pendant une semaine. On souhaite connaître la durée de fonctionnement au bout de laquelle un AME aura probablement atteint sa densité de puissance maximale. La courbe ci-dessous présente l'évolution de la densité de puissance maximale mesurée à partir de la première utilisation d'un AME PtC à charge de platine ultra faible (10 $\mu g.cm^{-2}$). L'AME a été testé dans les mêmes conditions que ceux utilisés lors du tracé de la courbe de polarisation présentée précédemment.

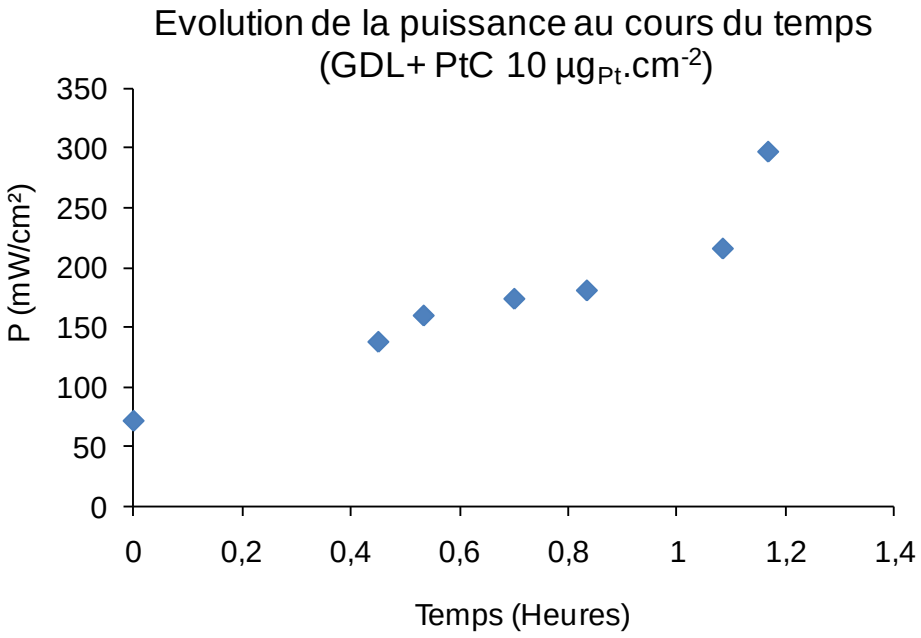


Figure 36 : Evolution de la densité de puissance lors de la première mise en fonctionnement d'un AME PtC comportant une charge totale de platine de 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,4 bar

La densité de puissance délivrée augmente constamment lors des premières 30min (Figure 36) : de 70mW.cm^{-2} à 160mW.cm^{-2}. La densité de puissance se stabilise ensuite pendant 20min : de 160mW.cm^{-2} à 175mW.cm^{-2}. On mesure de nouveau une augmentation rapide de la densité de puissance au bout d'une heure de fonctionnement pour atteindre 300 mW.cm^{-2}.

Le lendemain, le test se poursuit avec le même assemblage. Les mesures commencent lorsque les températures de consigne sont atteintes. L'AME délivre 340mW.cm^{-2} dès le début des mesures, ce qui est supérieur à la densité de puissance atteinte le jour précédent. Durant la première heure de fonctionnement, les performances de la cellule ne cessent de chuter (225mW.cm^{-2}). Passé ce délai, les performances remontent progressivement jusqu'à 300mW.cm^{-2} après environ 2h de fonctionnement. Pour des raisons de sécurité, les tests en PEMFC H_2/O_2 sont interrompus entre 12h et 14h. On coupe alors l'arrivée des gaz et les lignes sont ramenées à la pression atmosphérique. Après 2h d'interruption, la cellule est réalimentée en gaz afin de

poursuivre les tests. Les mesures commencent une fois que les consignes de pression et de température sont atteintes. En début de test, l'AME délivre une densité de puissance maximale de 370mW.cm^{-2} (Figure 37). Comme précédemment, la densité de puissance décroît alors progressivement.

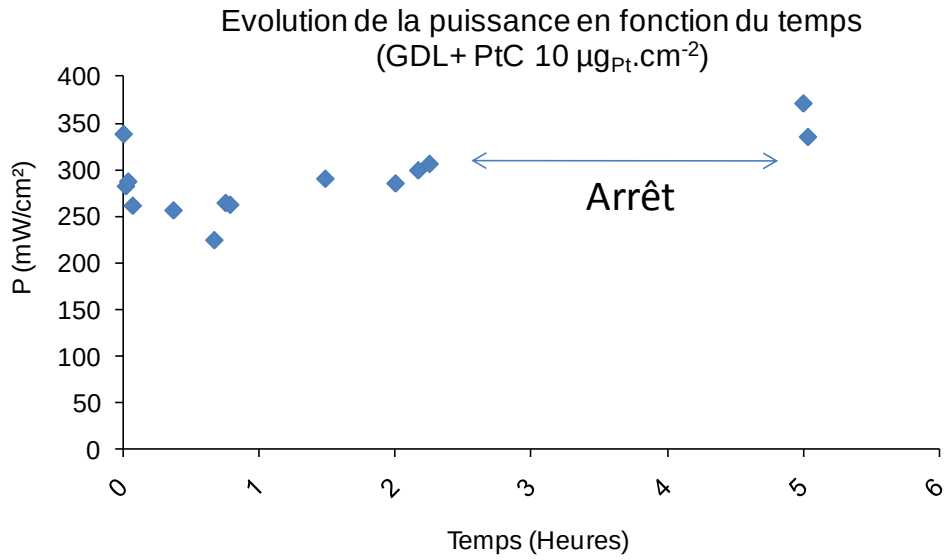


Figure 37 : Evolution de la densité de puissance d'une AME PtC comportant une charge totale de platine de 20 µg$_{Pt}$.cm^{-2} et utilisant une membrane commerciale Nafion212 pendant une demi-journée de fonctionnement. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,4 bar

En conclusion, l'assemblage membrane-électrode nécessite au moins une heure de fonctionnement pour pouvoir hydrater la membrane et atteindre des performances représentatives. Les variations de la densité de puissance s'expliquent par la répétition de trois phénomènes : noyage des électrodes par l'accumulation d'eau dû au bon fonctionnement, évacuation soudaine du « bouchon » d'eau, réalimentation en gaz de la zone active et humidification de la membrane.

La faible épaisseur de la couche active présente un désavantage : une forte sensibilité à l'accumulation d'eau. Les conditions de test peuvent donc fortement améliorer ou détériorer les performances.

Un nouvel AME PtC à faible charge de platine (ρ_{totale} = 20 µg$_{Pt}$.cm^{-2}) (identique au précédent) a subi des tests pendant 13 jours (Figure 38). Après le premier jour, les tests ont été interrompus pendant 18 jours (fermeture

du laboratoire) avant de reprendre. Tous les relevés ont été effectués dans les mêmes conditions de température, pression et débit que précédemment. Entre les mesures, l'AME subit des tests dans des conditions variées (rapportées dans la suite du chapitre). Le graphique ci-dessous (Figure 38) présente l'évolution des performances de l'AME pendant 13 jours de tests (interrompus) dans des conditions changeantes.

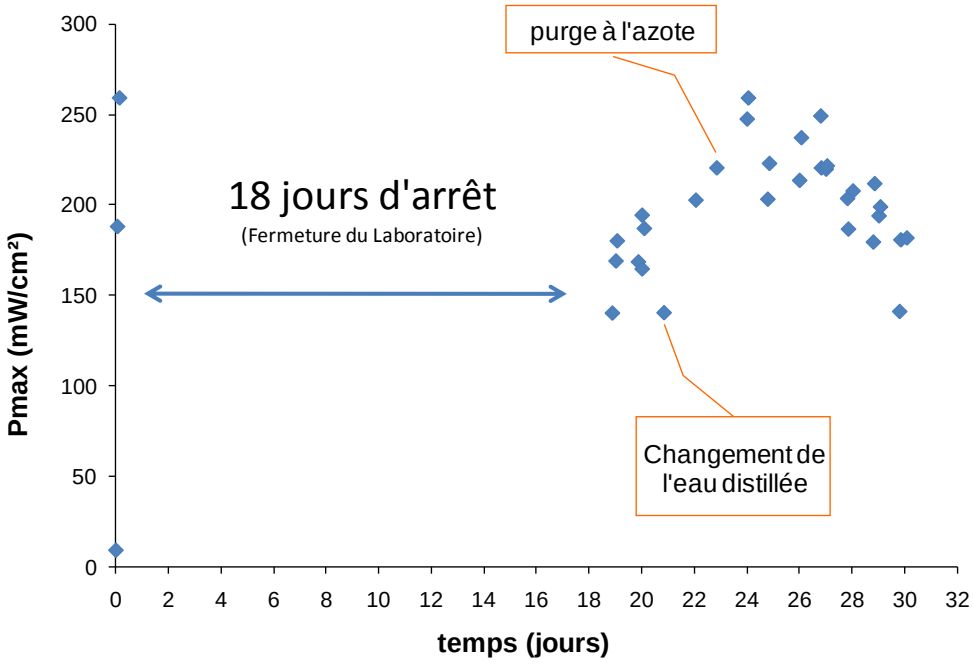


Figure 38 : Evolution de la densité de puissance d'un AME PtC comportant une charge totale de platine de 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et utilisant une membrane commerciale Nafion®212, pendant 13 jours de tests (interrompus). Les conditions lors de chaque mesure sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 4 bar ; P_{H_2} = 3,4 bar. Entre les mesures, l'AME subit des tests de fonctionnement dans des conditions variées.

Lors du premier jour de test, l'AME a atteint une densité de puissance de 250 $mW.cm^{-2}$, valeur maximale sur toute la période de test. Cette valeur a été mesurée de nouveau après un temps de vie de 24 jours (fonctionnement et arrêts). Les performances ont beaucoup diminué après les 18 jours d'arrêt : 140 $mW.cm^{-2}$ (après) au lieu de 250 $mW.cm^{-2}$ (avant). Le $22^{ième}$ jour, l'eau distillée des humidificateurs a été renouvelée. Dans les jours qui suivent, les performances ont alors augmenté jusqu'à atteindre une densité de puissance

identique à celle délivrée par l'AME avant la période d'arrêt : 250 $mW.cm^{-2}$. Les performances diminuent alors en moyenne chaque jours jusqu'à atteindre 140 $mW.cm^{-2}$ (8 jours plus tard). Globalement, 30 jours après la première utilisation, les densités de puissance mesurées sont toutes inférieures à celle obtenue précédemment (400 $mW.cm^{-2}$). Des analyses post mortem de la composition chimique et de la morphologie de la couche active seraient nécessaires pour comprendre l'origine de la dégradation des performances.

Influence du débit d'hydrogène et d'oxygène à haute pression (3 bar absolus)

Durant la période d'utilisation de l'AME présenté dans la partie précédente (18 jours de tests), des tests ont été réalisés dans des conditions variées afin d'étudier l'influence des paramètres de test sur les performances. Les résultats et l'analyse de ces tests sont présentés dans cette partie. L'AME PtC (ρ_{totale} = 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$) a été testé dans les conditions suivantes : oxygène (40°C ; 3,7 bar abs) ; hydrogène (80°C ; 3 bar abs) ; $T_{cellule}$ = 80°C. Dans ces conditions, l'humidité relative théorique (sans refroidissement des gaz en amont de la cellule) de l'oxygène dans la cellule sera de 15,6% et celle de l'hydrogène dans la cellule sera de 100%. Les débits d'hydrogène puis d'oxygène ont été réduits d'un facteur 10 tout en maintenant la pression des gaz constante. Pour cela, l'ouverture des vannes en sortie de la cellule est réduite lorsque les débits sont faibles afin de maintenir une pression élevée dans les lignes. La figure 39 (ci-dessous) présente les courbes de polarisation correspondant à ces différentes conditions de test.

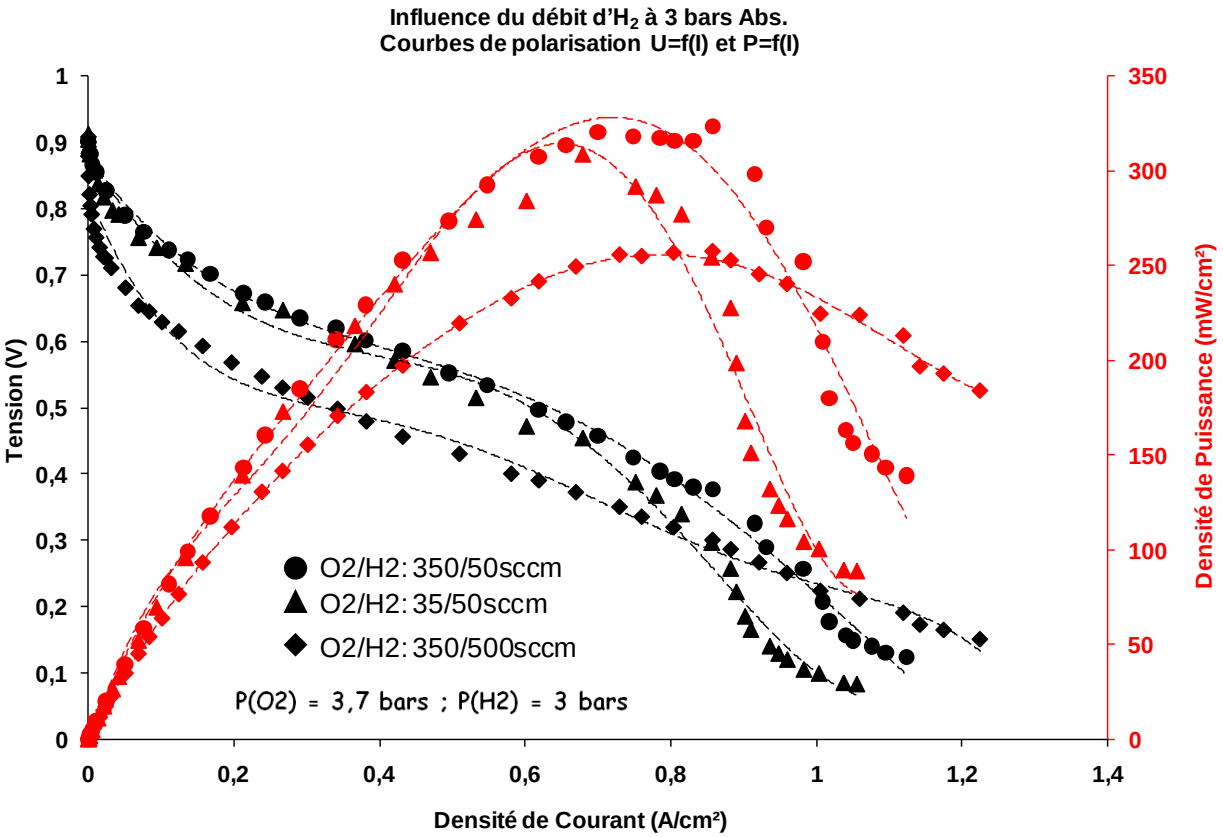


Figure 39 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 mgPt.cm^{-2} à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 3 bar

Pour des débits d'oxygène et d'hydrogène de 350 sccm et 500 sccm respectivement, l'AME affiche les performances suivantes :

- I_{max} = 1,2 A.cm^{-2} @ 0,15 V

- P_{HI} = 210 mW.cm^{-2} @ 1,1 A.cm^{-2}

- P_{FI} = 200 mW.cm^{-2} @ 0,4 V

- P_{max} = 250 mW.cm^{-2} @ 0,8 V

En diminuant uniquement le débit d'hydrogène jusqu'à 50 sccm, l'AME affiche alors les performances suivantes :

- I_{max} = 1,1 A.cm^{-2} @ 0,14 V

- P_{HI} = 145 mW.cm^{-2} @ 1,1 A.cm^{-2}

- P_{FI} = 235 mW.cm^{-2} @ 0,4 V

- P_{max} = 325 mW.cm^{-2} @ 0,75 V

La diminution du débit d'hydrogène entraîne une importante surtension dans la région des courants élevés (> 0,8 A.cm^{-2}). En raison de la méthode utilisée pour maintenir la pression aux faibles débits (fermeture de la vanne en sortie de la cellule), l'eau de la cathode rétrodiffusée vers l'anode est très mal évacuée. L'accumulation d'eau empêche alors l'hydrogène d'accéder à tous les points triples de la zone active, limitant la densité de puissance à 145 mW.cm^{-2} au lieu de 210 mW.cm^{-2} pour une même densité de courant de 1,1 A.cm^{-2}.

La densité de puissance maximale augmente de 250 à 325 mW.cm^{-2} en diminuant le débit de H_2. Plus spécifiquement, la densité de puissance fournie par l'AME est augmentée sur toute la plage de courant inférieure à 1 A.cm^{-2}. Pour une même densité de courant de 0,4 A.cm^{-2}, la densité de puissance passe de 200 à 235 mW.cm^{-2}. Le faible débit d'hydrogène circulant dans la zone active, et qui évacue difficilement l'eau, a un effet positif lorsque la production d'eau est faible. Aux faibles courants moins d'eau est produite à la cathode, donc moins d'eau rétrodiffuse vers l'anode. Là où un débit d'hydrogène élevé pourrait assécher l'anode, un faible débit permet d'augmenter le temps de résidence de l'eau, favorisant l'humidification de l'anode.

En conservant ces paramètres, le débit d'oxygène est diminué jusqu'à 35 sccm tout en maintenant la pression dans la ligne (réduction de l'ouverture de la vanne de sortie). L'AME délivre les performances suivantes :

- I_{max} = 1,07 A.cm^{-2} @ 0,07 V

- P_{HI} ≈ 70 mW.cm^{-2} @ 1,1 A.cm^{-2}

- P_{FI} = 235 mW.cm^{-2} @ 0,4 V

- P_{max} = 315 mW.cm^{-2} @ 0,67 V

La diminution du débit d'oxygène entraîne une importante surtension dans la région des fortes densités de courant. La densité de puissance a varié de 145 mW.cm^{-2} à 70 mW.cm^{-2} pour une densité de puissance de 1,1 A.cm^{-2}. Le faible débit d'oxygène ne permet pas d'évacuer suffisamment rapidement l'eau formée à la cathode. La zone active est progressivement noyée, limitant l'accès de l'oxygène vers l'interface membrane-électrode.

La densité de puissance maximale, située autour de 0,7 A.cm^{-2}, varie peu et passe de 325 à 315 mW.cm^{-2}. Dans la région des faibles densités de courant (<0,7 A.cm^{-2}), la densité de puissance reste inchangée. Cela montre que le fort débit d'oxygène (350 sccm) ne limitait pas l'humidification de la membrane au voisinage de la cathode, l'eau étant formée directement en contact de la membrane. L'augmentation du temps de résidence de l'eau (faible débit) n'augmente pas le taux d'humidification du côté de la cathode. Cette face de la membrane est donc hydratée à 100% de sa capacité même avec un fort débit d'oxygène (350 sccm).

Influence du débit d'hydrogène à faible pression (1,7 bar Absolu)

L'expérience précédente est reproduite avec une pression d'hydrogène de 1,7 bar absolu. A cette pression, pour le même débit massique qu'à 3 bar, le temps de résidence sera plus faible car l'ouverture de la vanne de sortie sera plus grande que précédemment. On souhaite vérifier les observations précédentes à une telle pression. Les courbes de polarisation enregistrées figurent ci-dessous (Figure 40).

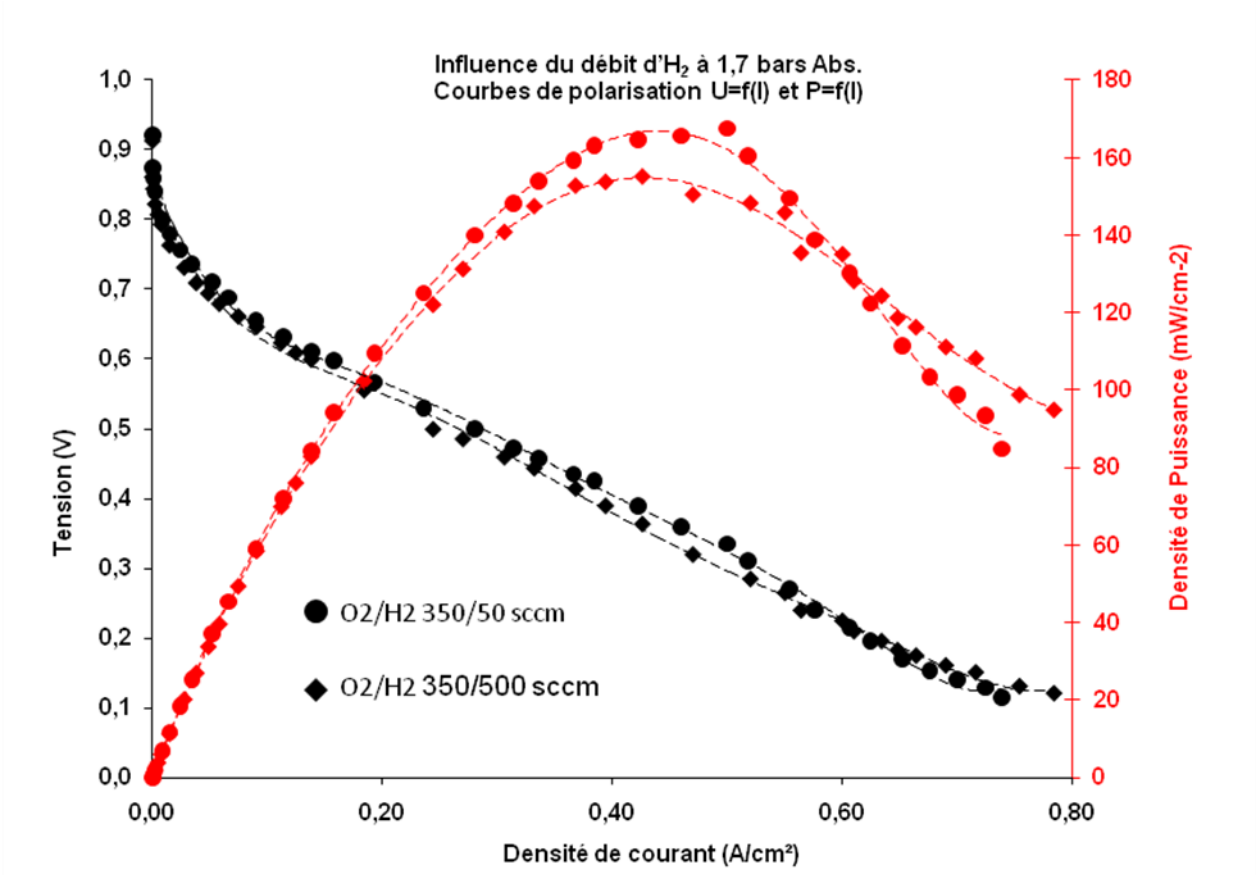


Figure 40 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 mgPt.cm^{-2} à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : HR = 100% (H_2 ; O_2) ; T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 1,7 bar

On observe le même phénomène qu'à haute pression (3 bar absolu). Deux régions apparaissent : les forts courants (>0,6 A.cm^{-2}) et les faibles courants (<0,6 A.cm^{-2}). Dans la région des forts courants, la densité de puissance diminue lorsque le débit d'hydrogène est réduit d'un facteur 10. Dans la région des faibles courants, la densité de puissance est plus élevée avec un faible débit d'hydrogène. Entre 3 et 1,7 bar absolu d'hydrogène, avec les mêmes débits massiques (500sccm puis 50sccm), la diminution du débit d'hydrogène entraîne une augmentation de la densité de puissance maximale de +30% à 3 bar alors qu'elle n'augmente que de +9% à 1,7 bar. Dans ce dernier cas, l'influence est restée faible. En conclusion, c'est le temps de résidence de l'eau qui influe sur l'humidification de la membrane plutôt que les débits massiques.

Evolution de l'influence du débit d'hydrogène à haute pression (3 bar absolu)

On souhaite observer l'évolution de l'influence du débit d'hydrogène lorsque l'on diminue le débit progressivement. Ces tests sont réalisés à haute pression (3 bar absolus), où l'influence de la réduction du débit est la plus marquée. Les courbes de polarisation suivantes (Figure 41) ont été réalisées avec des débits d'hydrogène de 500 sccm, 250 sccm puis 100 sccm.

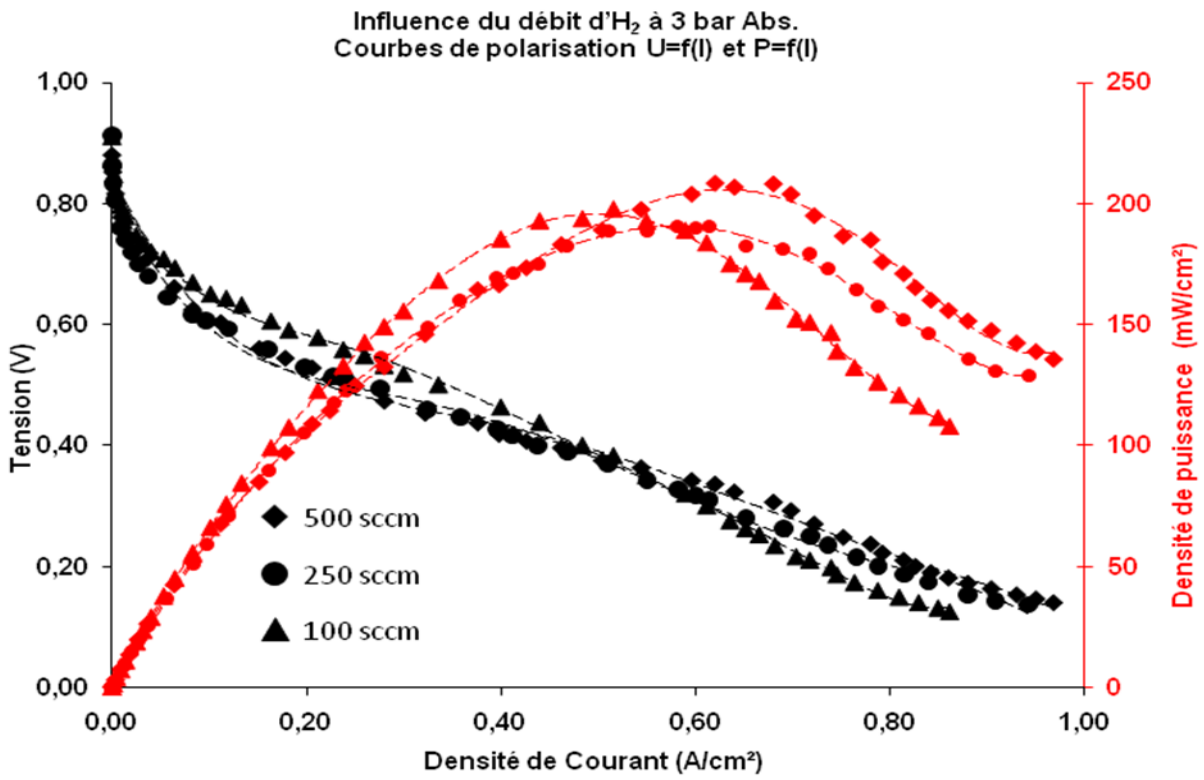


Figure 41 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 mgPt.cm^{-2} à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 3 bar

En réduisant le débit d'hydrogène de moitié (de 500 à 250 sccm) on constate uniquement une influence défavorable. Une surtension apparaît aux fortes densités de courants (>0,6 A.cm^{-2}), diminuant la densité de

puissance dans cette région. La densité de puissance maximale diminue légèrement (de 205 à 185 mW.cm^{-2}). Dans la région des faibles densités de courant (<0,6 A.cm^{-2}) la densité de puissance reste identique.

En conclusion, il faut diminuer le débit d'hydrogène au moins d'un facteur 5 pour que la densité de puissance augmente dans la région des faibles courants. De cette manière, on parvient à faire varier le courant délivré à la puissance maximale, qui elle reste quasiment constante (autour de 200 mW.cm^{-2}).

Influence de la pression d'hydrogène

En maintenant une pression d'oxygène de 3,7 bar à la cathode, la pression d'hydrogène a été variée entre 3,1 et 1 bar absolu (Figure 42). Les débits d'oxygène et d'hydrogène sont fixés à 350 sccm et 500 sccm respectivement. Les humidificateurs d'oxygène et d'hydrogène sont chauffés à 40°C et 80°C respectivement. La cellule est chauffée à 80°C.

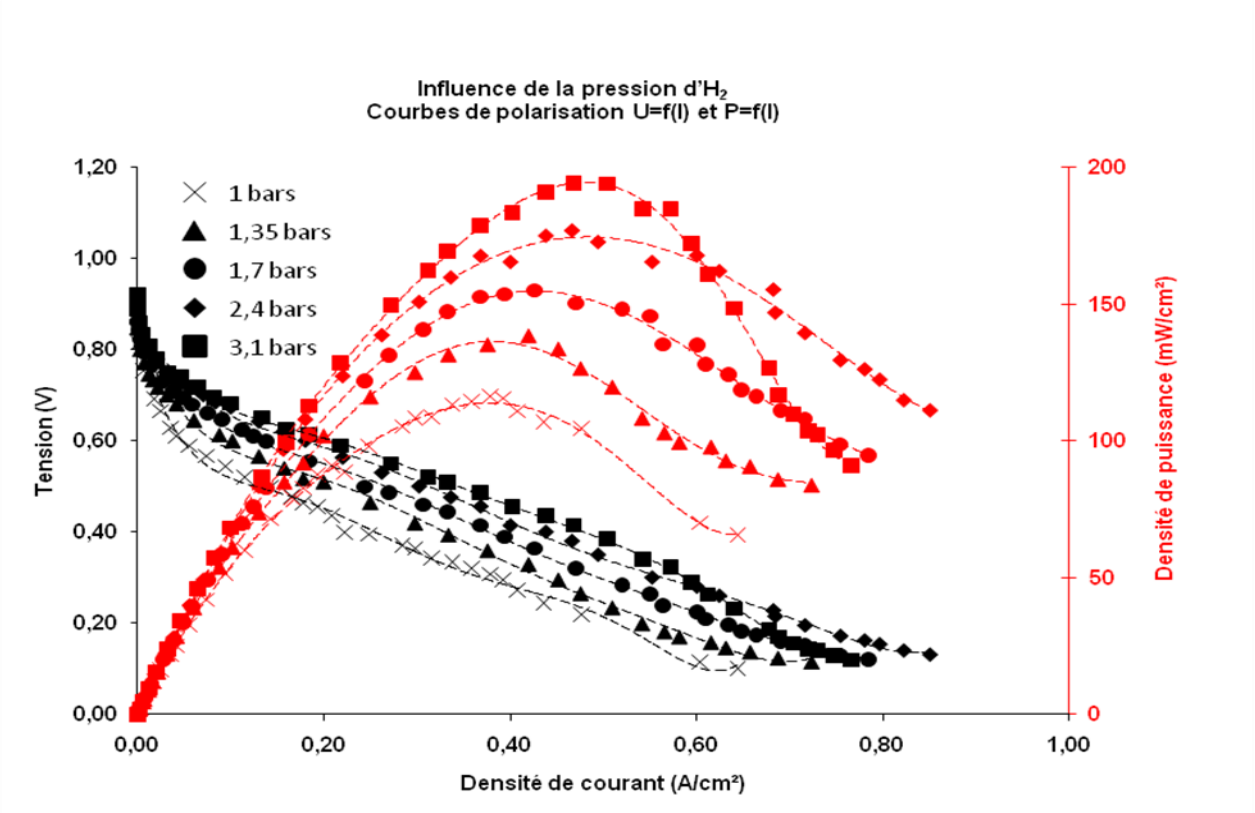


Figure 42 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 mgPt.cm^{-2} à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : HR = 100% (H_2 ; O_2) ; T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; Débit (H_2) = 500 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar.

De 1 bar à 2,4 bar absolus, la densité de puissance augmente sur toute la plage de courant. La fermeture de la vanne de sortie, afin d'augmenter la pression d'hydrogène de 2,4 bar à 3,1 bar, perturbe l'évacuation de l'eau entre les faibles et forts courants. Le phénomène est identique à celui qui apparaît lorsque le débit de gaz est diminué à pression constante. La fermeture de la vanne de sortie augmente le temps de résidence de l'eau à l'anode. Pour les densités de courant supérieures à 0,6 A.cm^{-2}, la quantité importante d'eau rétrodiffusée vers l'anode s'accumule et noie progressivement la zone active. Pour les courants inférieurs à 0,6 A.cm^{-2}, la zone active anodique ne sature pas en eau car peu d'eau est rétrodiffusée vers l'anode. L'augmentation du temps de résidence de l'eau (essentiellement l'eau présente dans le gaz humidifié) permet à la membrane de rester hydratée du côté de l'anode. La diminution du gradient de concentration d'eau dans la membrane entre la cathode et l'anode améliore alors le transport protonique, et par conséquent, les performances.

Inertie de l'eau dans l'AME

Dans les mêmes conditions que précédemment, le débit d'hydrogène a été varié entre 500 et 50 sccm tout en conservant une pression de 2 bar absolus. A t = 0 min, une première courbe de polarisation est enregistrée avec 500 sccm d'hydrogène. Le débit est ensuite abaissé à 50 sccm. Après un délai de 20min, la courbe de polarisation est enregistrée. On constate le phénomène attendu : diminution de la densité de puissance aux densités de courant supérieures à 0,6 A.cm^{-2} et augmentation de la densité de puissance aux densités de courant inférieures à 0,6 A.cm^{-2} (Figure 43). Une heure plus tard, une courbe de polarisation est enregistrée de nouveau. Le profil de la courbe V(j) n'a quasiment pas évolué. Une légère amélioration de la densité de puissance apparaît aux faibles densités de courants. Le maintien des conditions de test a probablement permis d'humidifier la membrane de manière relativement homogène entre l'anode et la cathode. Le débit

d'hydrogène est ensuite augmenté de nouveau à 500 sccm. Après un délai de 10 min, la courbe de polarisation obtenue est alors une combinaison entre le dernier profil à 50sccm et le premier profil à 500 sccm. La densité de puissance est alors plus élevée sur toute la gamme de densité de courant.

En conclusion, il faut considérer un délai de 20min pour que l'hydratation de la membrane et l'évacuation de l'eau se stabilisent dans une condition donnée. L'hydratation de la membrane est un processus plus lent (>10min) que la saturation ou l'évacuation de l'eau de la zone active (<10min).

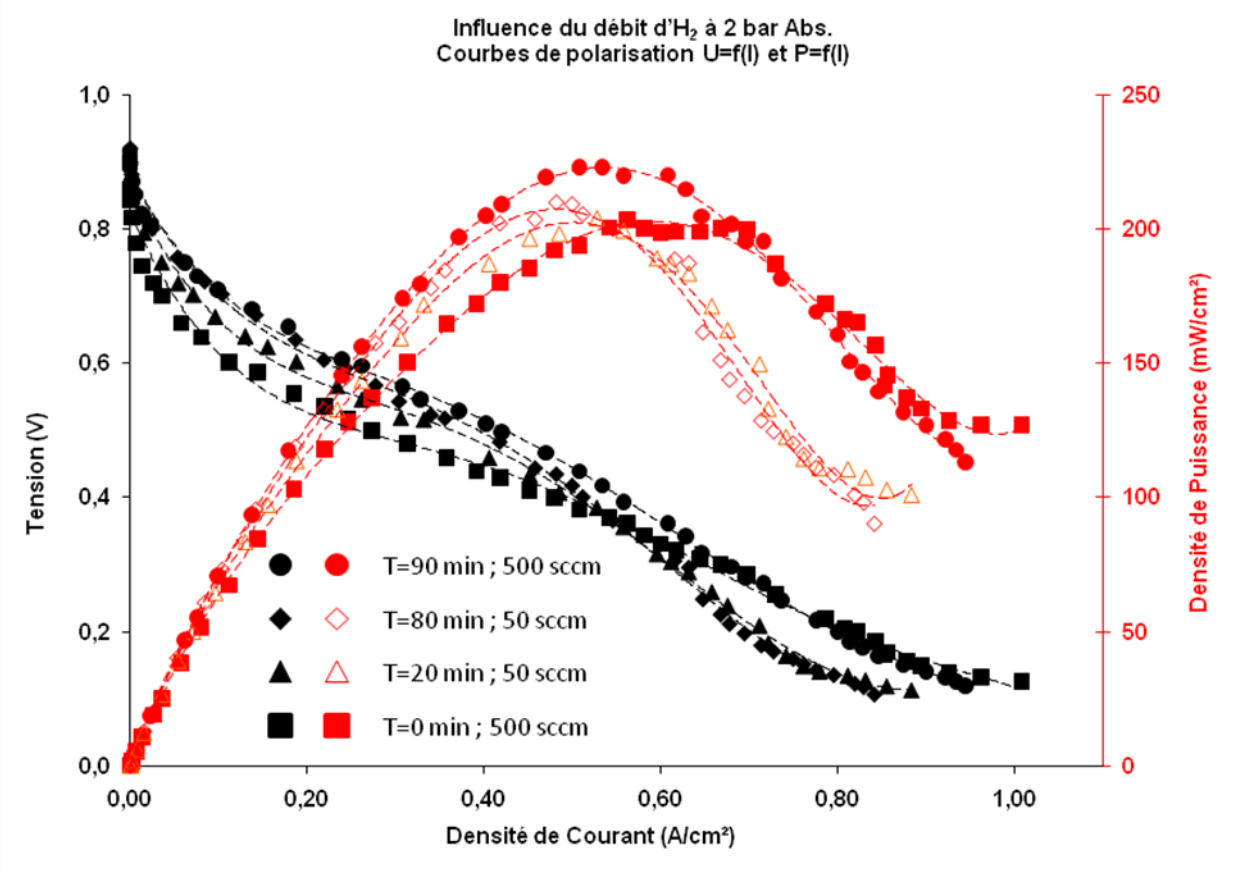


Figure 43 : Courbe de polarisation de l'AME chargé avec 0,01 mgPt.cm^{-2} à l'anode et à la cathode et utilisant une membrane commerciale Nafion212. Les conditions de test sont : HR = 100% (H_2 ; O_2) ; T_{O_2} = 40°C ; T_{H_2} = 80°C ; $T_{Cellule}$ = 80°C ; Débit (O_2) = 350 sccm ; P_{O_2} = 3,7 bar ; P_{H_2} = 2 bar

Conclusion

Deux types de dépôts par PVD magnétron ont été réalisés sur GDL commerciales : Pt seul sur GDL et Pt+C sur GDL. Le dépôt de platine seul avec une charge de platine de 76 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ a été réalisé dans le réacteur PULP. Ces électrodes fournissant 0,68 $W.cm^{-2}$(AME) présentent une efficacité du platine de 4,5 $kW.g_{Pt}^{-1}$. Le co-dépôt de platine et de carbone, réalisé dans le prototype industriel de l'Agence Innovation MID, délivre dans les mêmes conditions 0,4 $W.cm^{-2}$(AME) avec une efficacité du platine record de 20 $kW.g_{Pt}^{-1}$. Le comportement en fonctionnement (PEMFC H_2/O_2) de ce type d'AME a été caractérisé.

Remplacement du platine par un alliage PdPt pour les PEMFC

Pour réduire le coût des électrodes de pile à combustible, une des solutions est de remplacer le platine par un matériau moins onéreux et/ou plus abondant. Le palladium apparaît être un bon candidat : il est environ 4 fois moins cher que le platine et présente une activité pour l'oxydation de l'hydrogène ou pour la réduction de l'oxygène. On pourrait donc remplacer le platine entièrement ou partiellement à l'anode et à la cathode. Plusieurs résultats en ont montré la faisabilité. Après avoir comparé l'activité de catalyseurs Pt/C, Pd/C, PdPt/C et une double couche PdPt/Pt/C, Y.-N. Wu a montré que le platine peut être remplacé efficacement par un catalyseur bimétallique PdPt/C ou PdPt/Pt/C à la cathode [Wu, 2009]. C. Garcia [Garcia, 2008] a étudié la tolérance de catalyseurs Pt, Pd et alliage PdPt envers l'empoisonnement au CO. Il montra qu'il y a moins d'interactions Pd-CO en utilisant un alliage PdPt plutôt que Pd ou Pt seuls. De côté de l'anode, Y.-H. Cho [Cho, 2009] puis F. Alcaide [Alcaide, 2010] ont montré que le platine peut être remplacé efficacement par un alliage PdPt (5 $\%_{at}$ Pt). En gardant une cathode chargée de platine (0,2 $mg_{Pt}.cm^{-2}$), les anodes PdPt et Pt offrent la même densité de puissance à charge de métal égale (0,2 $mg.cm^{-2}$). Ce résultat montre que la dispersion d'une très faible quantité de platine dans du palladium permet d'obtenir un catalyseur proche du platine seul avec une masse de métal identique. S.A. Grigoriev [Grigoriev, 2007] a démontré la possibilité de remplacer le platine intégralement par du palladium à l'anode. En comparant deux AME avec des anodes différentes mais des

charges totales identiques (Anode 1 : 0,35$mg_{Pd}.cm^{-2}$, EAS= 29$m^2.g^{-1}$, Taille=17nm ; Anode 2 : 0,35$mg_{Pt}.cm^{-2}$, EAS= 40$m^2.g^{-1}$, Taille=7nm ; Cathode : 0,35$mg_{Pt}.cm^{-2}$, EAS= 40$m^2.g^{-1}$, Taille=7nm), il a mesuré 0,75 $W.cm^{-2}$ (Pd/N113/Pt) et 1 $W.cm^{-2}$ (Pt/N113/Pt) en pile H_2/O_2, à une pression de 3 bar et 75°C.

Des AME utilisant des anodes Pd et des cathodes PdPt (5 $\%_{at}$ Pt) sont donc préparées au laboratoire. Le dépôt par pulvérisation cathodique, largement utilisé dans l'industrie et la recherche sur les piles à combustible [Brault, 2004] [Chen, 2010], permet de déposer de très faibles quantités de métal et d'optimiser la nanostructure des électrodes [Thomann, 1997] [Andreazza, 2002]. Des électrodes de PEMFC comportant une charge de platine ultra faible (10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$, $\varnothing_{Pt}$ = 2nm) ont été présentées en début de chapitre. Les AME réalisés à partir de ces électrodes présentent en 2010 les performances d'utilisation du platine les plus élevées au monde (anode + cathode) de 20 $kW.g_{Pt}^{-1}$ [Cavarroc, 2009] [Martin, 2010]. Le profil de densité du platine au travers de la GDL est un paramètre clef pour expliquer une telle efficacité du catalyseur [Antoine, 2000].

Dans cette partie, on combine trois démarches pour réduire le coût des électrodes tout en maintenant des performances acceptables :

1) le remplacement du platine par un matériau moins onéreux (Pd à l'anode et PdPt (5$\%_{at}$ Pt) à la cathode).

2) la diminution progressive de la charge totale de catalyseur jusqu'à une charge ultra faible (10 $\mu g.cm^{-2}$) pour trouver le profil de densité optimal dans la GDL.

3) l'utilisation d'un support carboné présentant une ouverture plus élevée que les GDL classiques afin d'améliorer l'évacuation de l'eau. En effet, les tests en pile présentés dans la deuxième partie du chapitre montrent que les électrodes à très faible charge de catalyseur sont très sensibles au « flooding » (noyage).

La première section est consacrée à l'élaboration des électrodes dans le réacteur CataPulp et la caractérisation des profils de densité au travers des GDL. La seconde section est entièrement consacrée aux tests en mono-cellule PEMFC H_2/O_2 et à leur analyse.

Préparation d'électrodes Pd et PdPt par pulvérisation cathodique

Dans le réacteur Catapulp (Cf. Chapitre II), des électrodes Pd et PdPt sont déposées par pulvérisation cathodique d'une cible de palladium pur (99,999%) ou d'une cible PdPt ($10\%_{wt}$ Pt) inclinées de 45° par rapport au porte substrat. Les dépôts de palladium et co-dépôts PdPt sont réalisés dans les mêmes conditions de pulvérisation. Un plasma d'argon est généré dans l'enceinte de dépôt avec une pression de 5 µbar et un débit de 5 sccm. La cible est polarisée avec une tension de polarisation de -200V et la puissance RF couplée au plasma est ajustée entre 135W et 170W afin de maintenir un courant cathodique de 40 mA. Dans ces conditions, la pulvérisation d'une cible de palladium pur pendant 40 min permet le dépôt d'une charge de 75 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$. Ces électrodes seront utilisées comme anode dans les AME. La cathode est l'électrode limitante dans une PEMFC H_2/O_2. Le profil de densité du catalyseur du côté de la cathode est optimisé en gardant une anode relativement chargée dans un premier temps. Les différentes charges de PdPt ($10\%_{wt}$ Pt) sont obtenues en variant le temps de dépôt. Ces électrodes sont déposées sur deux GDL différentes : des tissus de carbone commerciaux (E-TEK LT1200-W ELAT de porosité de l'ordre de 70%) dans un premier temps puis sur papier de carbone (SIGRACET GDL 10 BB de porosité 84%), tous deux recouverts d'une couche microporeuse. Dans les deux cas, la tortuosité de la surface est extrêmement importante à cause de la structure complexe de la couche microporeuse (empilement de nanoparticules de carbone 30-100 nm et de PTFE). Le tableau 10 décrit les électrodes Pd et PdPt réalisées. Les différents AME (aussi désignés MEA pour Membrane Electrode Assembly) sont assemblées selon notre protocole standard (Cf. Chapitre II) en utilisant une membrane Nafion®212 (fournie par Quintech, notée N212). La composition massique totale des catalyseurs a été déterminée par RBS (Tableau 10).

Tableau 10 : Configuration des différentes AME Pd-N212-PdPt

Référence AME	Support GDL microporeuse	Charge anodique (µg/cm²)	Charge cathodique (µg/cm²)			
		Pd	Pt	Pd	Total	Pt $\%_{wt}$
MEA-A	Tissu de carbone	74	14	160	174	8
MEA-B	Tissu de carbone	74	8	77	85	10
MEA-C	Tissu de carbone	74	4	40	44	9
MEA-D	Papier de carbone	10	1	10	11	9

La figure 44 présente le spectre RBS obtenu à partir de la cathode de la MEA-C. Les pics de palladium et de platine présentent tous les deux un profil asymétrique, témoignant de la diffusion des atomes métalliques au travers de la GDL [Brault, 2009]. L'étalement du pic de rétrodiffusion par le platine se superpose légèrement au front du pic de rétrodiffusion par le palladium. La décomposition du spectre est possible lorsque la superposition des pics reste faible. Ce fut toujours le cas avec nos électrodes.

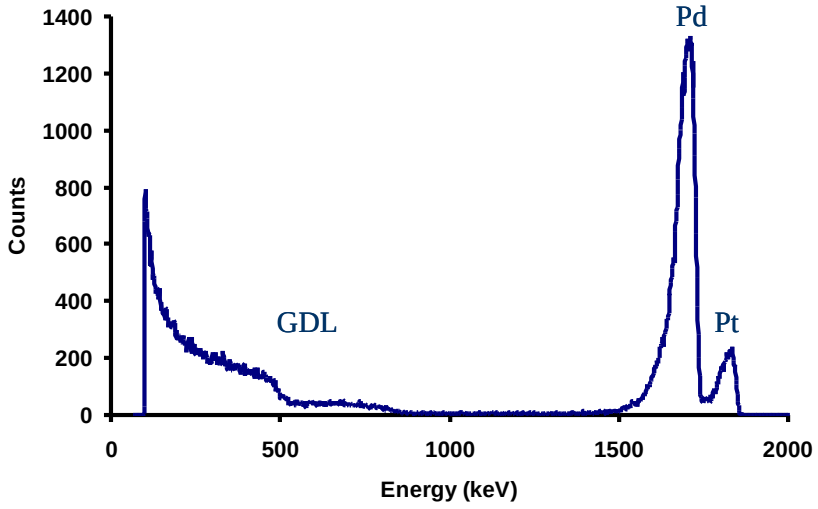


Figure 44 : Spectre RBS enregistré à partir d'une GDL commerciale de type tissu de carbone recouverte de PdPt déposé par pulvérisation cathodique d'une cible PdPt (10 $\%_{wt}$ Pt) dans le réacteur CataPulp.

Après simulation des spectres RBS à l'aide du logiciel SIMNRA [Mayer, 1999], les profils de densité du palladium sont calculés au travers des GDL (Figure 45).

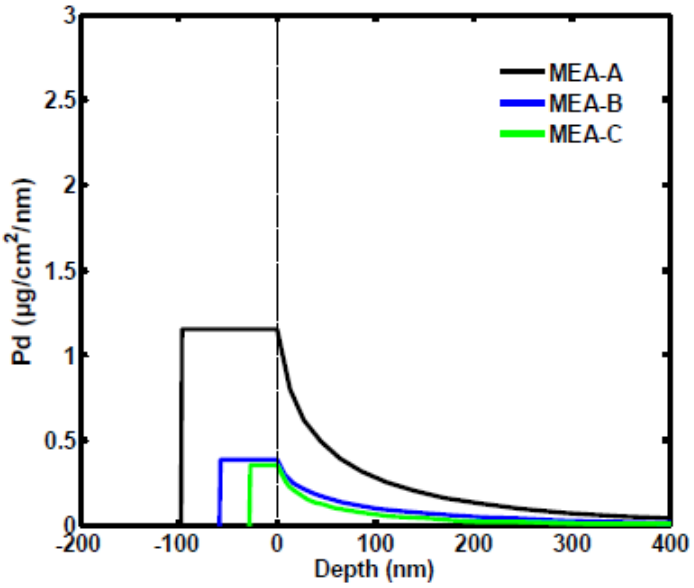


Figure 45 : Profils de densité du palladium au travers des GDL (LT1200-W) calculés à partir des spectres RBS des électrodes PdPt.

Lorsque la charge de métal augmente dans l'électrode, la densité de catalyseur présent en surface de la GDL, en contact avec la membrane, augmente peu. La densité de palladium en surface est quasiment identique pour des charges totales de palladium de 40 et 77 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$. En revanche, l'épaisseur de la couche en surface à une densité donnée, augmente avec la charge de métal. Par conséquent, lorsque la charge de catalyseur diminue progressivement, cela a principalement pour effet d'amincir la couche superficielle. Dans des travaux précédents [Caillard, 2006], des électrodes PtRu co-pulvérisé ont été préparées pour les DMFC. La pulvérisation simultanée de Pt (fcc) et de Ru (hcp) forme un alliage PtRu avec Pt (fcc). Dans le cas présent où le platine (fcc) et le palladium (fcc) sont pulvérisés simultanément, on peut considérer que les deux structures seront conservées et que palladium sera dopé par du platine.

Les quatre AME Pd-N212-PdPt (anode-membrane-cathode) décrits dans le tableau sont testés avec le banc de test GREMI selon le protocole standard établi dans le chapitre II. Dans chaque condition de test, les paramètres (couple flux de gaz/ouverture des vannes) sont adaptés afin d'obtenir la réponse la plus stable possible et les meilleures performances. Les courbes de polarisation sont analysées en considérant que les processus les plus limitants sont les cinétiques de réaction (transfert de charge) dans la région des faibles densités de courant, les pertes ohmiques dans la région des densités de courant intermédiaires et le transport de masse pour les plus hautes densités de courant [Ralph, 1997] [Gasteiger, 2004] [Gasteiger, 2005]. L'eau dans l'AME est analysée en tenant compte des résultats de S. Lyonnard [Lyonnard, 2010].

La figure 46 présente les courbes de polarisation V-j et P-j (respectivement tension et densité de Puissance en fonction de la densité de courant) mesurées à partir de MEA-A alimenté en H_2/O_2. L'anode contient uniquement 74 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$ et la cathode contient 160 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$ + 14 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$. La température a été augmentée de 70°C à 80°C en maintenant une pression absolue de 2 bar.

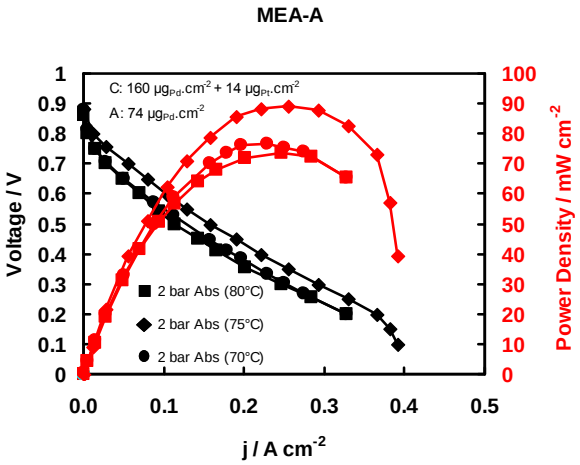


Figure 46 : Courbes de polarisation Tension de la cellule et Densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-A.

L'assemblage MEA-A délivre une densité de puissance maximale de 90 $mW.cm^{-2}$ avec une température de cellule de 75°C (Figure 46). Bien que la cathode contienne une charge élevée de catalyseur, la densité de

courant maximale (0,4 A.cm^{-2} @ 0,1V) et les densités de puissance (90 mW.cm^{-2} @ 0,36V et 50 mW.cm^{-2} @ 0,65V) sont très faibles comparées aux performances commerciales classiques d'AME à base de platine (800 mW.cm^{-2} @ 0,65V [Kadjo, 2007]) dans les mêmes conditions. Des observations antérieures ont révélées que l'augmentation de la charge de catalyseur entraîne la percolation et la formation consécutive d'un film mince dense superficiel présentant une faible surface spécifique. Cette morphologie diminue la surface active de l'électrode et les performances en fonctionnement. Les profils de densité du palladium au travers des différentes cathodes (Figure 45) montrent que la cathode utilisée dans MEA-A présente la densité de palladium la plus élevée sur 600 nm d'épaisseur. La couche de diffusion est probablement saturée en palladium à la surface et peut être même en profondeur sur une centaine de nanomètres. Cela a pour conséquence de limiter/empêcher l'apport de gaz jusqu'à l'interface membrane/électrode et diminue le nombre de sites actifs. D'après les profils de densité du palladium dans les GDL, la diminution de la charge totale de métal dans la GDL, de 174 µg$_{PdPt}$.cm^{-2} à 85 µg$_{PdPt}$.cm^{-2}, entraîne une diminution de la densité de métal au travers de toute la GDL et une diminution de l'épaisseur de la couche superficielle. Les courbes de polarisation V-j et P-j affichées dans la figure 47 correspondent au MEA-B qui utilise une cathode PdPt (10%$_{wt}$ Pt) contenant 85 µg$_{PdPt}$.cm^{-2}.

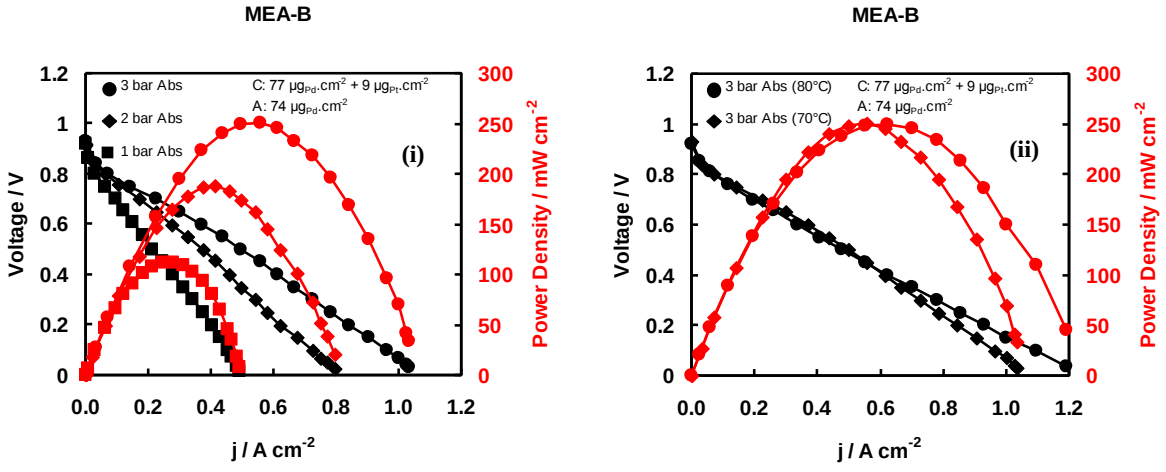


Figure 47 : Tension de cellule et densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-B.

A 70°C, lorsque les pressions d'oxygène et d'hydrogène sont augmentées de 1 bar à 3 bar, la densité de puissance délivrée par le MEA-B à 0,45V augmente : 100 mW.cm^{-2} à 1 bar, 180 mW.cm^{-2} à 2 bar et 250 mW.cm^{-}

^{2} à 3 bar. En comparaison avec les performances de le MEA-A, les densités de puissance maximales atteintes par le MEA-B dans toutes les conditions de pression sont supérieures, malgré une charge de catalyseur 1,6 fois plus faible à la cathode. En conclusion, la diminution de la charge de PdPt a une influence positive sur la densité de puissance délivrée par l'AME. En comparant les profils de densité du palladium entre la cathode du MEA-A et la cathode du MEA-B, on note des densités de palladium très différentes en surface : 1,2 $\mu g.cm^{-2}.nm^{-1}$ (MEA-A) et 0,4 $\mu g.cm^{-2}.nm^{-1}$ (MEA-B). Il est probable que la percolation du palladium ait eu lieu en surface de la cathode A (MEA-A) et non en surface de la cathode B (MEA-B). L'augmentation de la densité de puissance délivrée par l'assemblage MEA-B peut donc être attribuée essentiellement à l'augmentation de la surface active à laquelle on peut s'attendre. On choisit ensuite d'augmenter la température de la cellule pour perturber la gestion de l'eau (hydratation/séchage de la membrane, accumulation/évacuation d'eau liquide dans l'électrode). W. He [He, 2003] a montré que l'augmentation de la température de la cellule favorise l'évacuation de l'eau liquide présente dans la zone active et la GDL. En procédant ainsi, on peut identifier dans quelle mesure la gestion de l'eau affecte les performances du cœur de pile (AME). En augmentant la température de la cellule de 70°C à 80°C (3 bar), la densité de courant maximale évolue de 1 $A.cm^{-2}$ à 1,2 $A.cm^{-2}$ alors que la densité de puissance délivrée à des densités de courant inférieures ou égales 0,6 $A.cm^{-2}$ reste inchangée. On sait que le transport de masse (apport de gaz vers les sites actifs) est le facteur limitant aux densités de courant élevées. Une densité de courant élevée entraîne une production d'eau élevée dans la zone active de la cathode. En augmentant la température, on favorise l'évacuation de l'eau, ce qui libère les pores de la GDL et améliore l'apport d'oxygène vers les sites actifs.

La cathode du MEA-C possède une charge totale de catalyseur deux fois plus faible que celle du MEA-B. La figure 48 présente l'évolution des performances du MEA-C lorsqu'on augmente la pression des gaz de 1 bar à 3 bar.

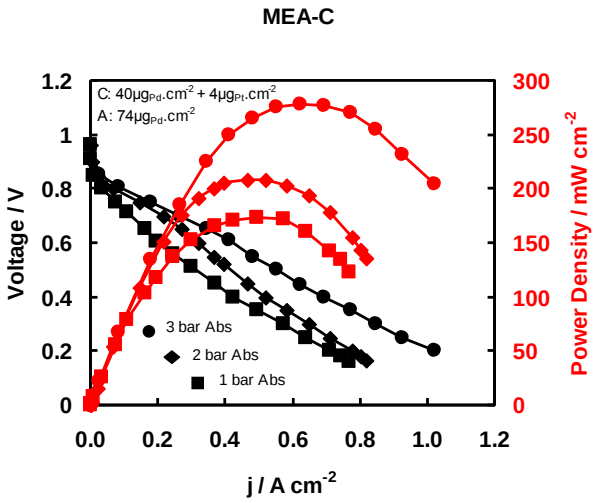


Figure 48 : Tension de cellule et densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-C.

On enregistre une densité de puissance maximale de 280 mW.cm^{-2} à 0,43V (3 bar, 70°C). Les performances de cet AME augmentent avec la pression. Malgré une charge catalytique à la cathode deux fois plus faible que l'assemblage MEA-B, l'assemblage MEA-C affiche des performances plus élevées (à 0,45V) aussi bien à basse pression qu'à haute pression : 150 mW.cm^{-2} à 1 bar, 200 mW.cm^{-2} à 2 bar et 280 mW.cm^{-2} à 3 bar. Parmi les trois AME testés, l'assemblage MEA-C délivre les densités de puissance les plus élevées avec une cathode contenant la charge catalytique la plus faible. La densité de palladium présent en surface de la cathode C (en contact avec la membrane) est identique à celle de la cathode B, alors que la densité de palladium présent plus en profondeur dans la cathode C est inférieure à celle de la cathode B. Avec des densités de palladium identiques en surface, on peut raisonnablement conclure que la cathode B et la cathode C possèdent une taille moyenne d'agrégat identique en surface [Billy, 2010]. Avec une densité de palladium inférieure en profondeur, la cathode C possède des agrégats métalliques en profondeur plus petits que ceux de la cathode B à des niveaux identiques dans la GDL. Il y a donc davantage d'espaces libres en profondeur (pores non obstrués, plus gros) dans la cathode C que dans la cathode B. En conclusion, on montre qu'avec une surface identique de catalyseur en contact avec la membrane, une porosité élevée en profondeur permet d'améliorer la gestion de l'eau dans la cathode et par conséquent, les performances de l'AME. Plus précisément, l'évacuation de l'eau

s'améliore lorsque la taille des pores en profondeur augmente. Une charge catalytique de 40 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$ + 4 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ sur GDL supportée par un tissu de carbone permet donc d'obtenir un profil de densité dans la GDL s'approchant d'une répartition optimale. Jusqu'à présent, les performances des AME Pd-N212-PdPt se sont toujours améliorées en diminuant la charge de catalyseur. On choisit donc de diminuer davantage la charge de catalyseur à la fois à l'anode et à la cathode. Avec les dépôts PtC, d'excellentes performances ont été obtenues avec une charge de platine de 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ sur GDL supportée par un tissu de carbone (cf. début de chapitre). On s'oriente donc vers cette quantité pour réaliser deux nouvelles électrodes Pd et PdPt. En s'appuyant sur les dernières observations, on choisit de déposer le Pd et le PdPt sur des GDL supportée par un papier de carbone. Ces GDL affichent une porosité plus importante (84% au lieu d'environ 70%) et on sait d'après des observations optiques (non présentées) que les papiers de carbone présentent des ouvertures très larges. Ce type de support semble pouvoir offrir une meilleure évacuation de l'eau, qui est un facteur essentiel lorsqu'on utilise des électrodes à charge catalytique ultra faible.

L'AME désigné par MEA-D, dont les performances sont représentées sur la Figure 49, est constitué d'une anode Pd chargée à 10 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$, une cathode PdPt chargée à 10 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$ + 1 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ et une membrane N212.

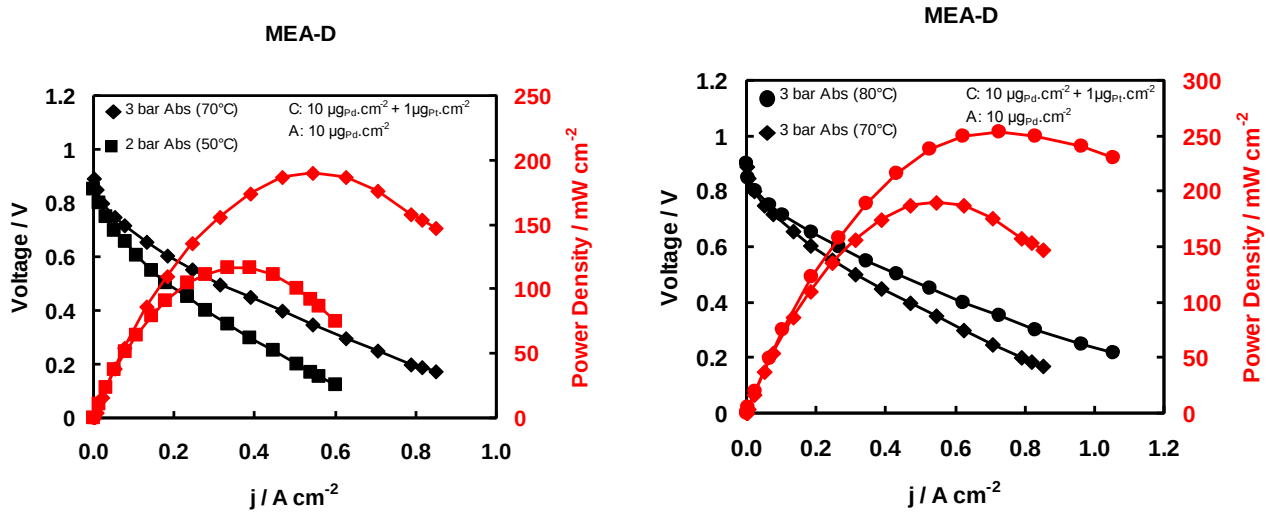


Figure 49 : Tension de cellule et densité de Puissance en fonction de la densité de courant pour l'assemblage MEA-D.

L'assemblage MEA-D délivre des densités de puissance maximales de 120 $mW.cm^{-2}$ (0,32 V) à 50°C et 2 bar et 200 $mW.cm^{-2}$ (0,34 V) à 70°C et 3 bar. Avec une charge catalytique plus faible, on obtient une zone active moins dense et par conséquent, les sites actifs sont probablement plus accessibles aux gaz. On peut considérer également que la faible densité de catalyseur forme des agrégats de Pd, Pt et PdPt plus petits que pour des densités plus élevées. Ces deux effets bénéfiques permettent de justifier la densité de puissance délivrée par l'AME à haute pression (3 bar). A une pression plus faible (2 bar), la densité de puissance maximale est plus faible que celle délivrée par l'assemblage MEA-C, probablement en raison d'une plus faible charge de catalyseur. En effet, les profils de densité calculés pour les électrodes A, B et C montrent que l'épaisseur de la couche catalytique à une densité donnée diminue avec la charge de métal dans la GDL. A une pression plus faible (2 bar plutôt que 3 bar), il y a moins de molécules réactives dans une fraction de volume donnée au voisinage des sites catalytiques, dans la zone catalytique. Pour maintenir une même densité de courant à 3 bar et à 2 bar de pression, il faut que le même nombre de molécules réagissent par unité de temps. Par conséquent, une contrainte au niveau de l'apport des gaz (rétrécissement des pores de la GDL par la présence de catalyseur ou d'eau liquide) se traduit par une perte de densité de puissance plus importante à basse pression qu'à haute pression. Pour compenser cela et maintenir la densité de puissance, une zone active plus épaisse est nécessaire. L'assemblage MEA-C, avec des zones actives plus épaisses, affiche des densités de puissance légèrement plus élevées que l'assemblage MEA-D à des pressions intermédiaires (2 bar) et atmosphérique (1 bar). En augmentant la température de la cellule de 70°C à 80°C, la densité de puissance délivrée par l'assemblage MEA-D augmente sur toute la gamme de courant et atteint plus de 250 $mW.cm^{-2}$ à 0,36V. Cela montre que l'augmentation de la température améliore la catalyse des réactions à l'anode et à la cathode (meilleures performances à des densités de courant inférieures à 0,6 $A.cm^{-2}$), mais aussi probablement l'évacuation de l'eau dans l'assemblage MEA-D (meilleures performances à des densités supérieures à 0,6 $A.cm^{-2}$).

Tableau 11 : Récapitulatif des performances obtenues avec des AME quasiment sans platine ($Pd_{0,95}Pt_{0,05}$) et comparaison avec les caractéristiques d'un assemblage classiquement commercialisé en 2010.

Type d'assemblage		Pd-N212-PdPt				Pt-N212-Pt
Référence AME		MEA-A	MEA-B	MEA-C	MEA-D	Commercial classique (2010)
Charge Anodique ($\mu g.cm^{-2}$)	Pd	74	74	74	10	500 (Pt)
Charge Cathodique ($\mu g.cm^{-2}$)	Pd	160	77	40	10	/
	Pt	14	8	4	1	500 (Pt)
Densité de puissance ($mW.cm^{-2}$) (3 bar; T_{cell}=70-80°C; T_{hum}=ambiante)	$P_{0,5V}$	65	250	290	220	/
	P_{max}	75	250	290	254	800
Puissance spécifique ($kW.g^{-1}$)	Pd	0,32	1,65	2,54	12,7	/
	Pt	5,36	31,2	72,5	254	0,8
	PdPt	0,3	1,57	2,46	12,1	/
Coût du catalyseur par kilowatt (€.kW^{-1})*	PdPt	38,33	7,32	4,67	0,95	50 (Pt)
Surface d'AME par kilowatt ($m^2.kW^{-1}$)		1,34	0,4	0,34	0,39	0,125
Coût de l'AME par kilowatt (catalyseur + membrane) (€.kW^{-1})*		507	147	124	137	93

*sur la base de 40€.g_{Pt}^{-1} ; 10€.g_{Pd}^{-1} ; 350 €.m^{-2} (Nafion)

A 3 bar et 80°C, l'assemblage MEA-D, qui délivre la même densité de puissance que le MEA-B, peut fournir une densité de courant plus élevée (jusqu'à 1,1 $A.cm^{-2}$), avec une charge totale de catalyseur 8 fois plus faible (Tableau 11). Parmi les 4 AME testées, l'assemblage MEA-D, qui utilise une GDL sur papier de carbone plutôt qu'une GDL sur tissu de carbone, délivre la plus haute densité de puissance à haute densité de courant (230 $mW.cm^{-2}$; 1,1 $A.cm^{-2}$; 0,2 V). Cela montre que le gradient de porosité, et plus particulièrement le gradient de taille des pores au travers de l'électrode est un important paramètre d'optimisation. Il peut être optimisé en contrôlant le profil de densité de catalyseur au travers de la GDL et/ou en choisissant convenablement le type de support d'électrode.

Conclusion

Un catalyseur PdPt (10 $\%_{wt}$ Pt) a été choisi pour remplacer le platine à la cathode d'AME PEMFC (H_2/O_2) et du palladium pur a été utilisé comme catalyseur à l'anode. Les catalyseurs ont été déposés par pulvérisation cathodique sur des supports d'électrode commerciaux, de type tissu de carbone et papier de carbone recouverts d'une couche de carbone microporeuse. Les profils de densité de palladium à travers les électrodes ont été calculés à partir de mesures RBS. Les relations entre profil de densité, support d'électrode et performance en PEMFC H_2/O_2 ont été discutées. Après cette étude, une structure d'électrode optimisée a été obtenue, limitant fortement le besoin en platine. Avec plus de 0,25 $W.cm^{-2}$ délivré à partir d'une charge catalytique totale de 0,02 $mg_{Pd}.cm^{-2}$ + 0,001 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ déposés par pulvérisation cathodique sur GDL à base de papier de carbone, un AME extrêmement performance a été développé, offrant alors 250 $kW.g_{Pt}^{-1}$ et 12,7 $kW.g_{Pd}^{-1}$. La combinaison de l'ajout d'une quantité infime de platine dans le catalyseur palladium, conjugué à l'utilisation de charges catalytiques ultra faibles, a abouti à une efficacité du platine exceptionnelle, non encore rencontrée dans la littérature en octobre 2011. Le coût de catalyseur dans les électrodes est à présent déterminé par le cours du palladium plutôt que celui du platine. Le palladium est environ 4 fois moins cher que le platine et est présent en très faible quantité dans notre nouvel AME (0,02 $mg_{Pd}.cm^{-2}$). Finalement, le nouvel AME développé affiche un coût total de catalyseur par kilowatt de 0,95 $€.kW^{-1}$. Sachant que l'objectif du DOE pour l'horizon 2015 est un coût total de catalyseur de 3 $€.kW^{-1}$ maximum, nous sommes dès 2011 en mesure de produire des AME répondant à ce cahier des charges en termes de coûts d'électrode. Néanmoins, afin de pouvoir être mis sur le marché, la prochaine étape consisterait à tester cet AME en conditions H_2/Air, faire des tests de durabilité et optimiser les électrodes pour maintenir les performances. Une étape d'optimisation relativement facile consisterait à combiner les développements PtC et PdPt présentés dans ce chapitre. En pulvérisant simultanément une cible PdPt (10 $\%_{wt}$ Pt) et une cible de graphite pour former à la surface d'une GDL (sur papier de carbone), une couche PdPt+C avec un rapport atomique PdPt/PdPt+C de 50% ($Pd_{0,95}Pt_{0,05}C_1$) pour assurer le rôle disperseur présumé du carbone. Pour l'anode, il faudrait pulvériser simultanément une cible de palladium et une cible de graphite pour former sur GDL (sur papier de carbone), une couche PdC avec un rapport atomique Pd/PdC de 50% (autant d'atomes de palladium que d'atomes de carbone).

Chapitre V

Electrodes pour piles à combustible fonctionnant au Glycérol

Introduction

Dans le cadre d'applications portables, les piles à combustible les plus étudiées sont les PEMFC et les DAFC (Direct Alcool Fuel Cell). Ces piles utilisent actuellement du platine comme catalyseur. Le palladium est actif envers l'oxydation des alcools et polyols en milieu alcalin (SAMFC) [Coutanceau, 2006][Bianchini, 2009]. Des anodes comportant du palladium pourraient donc être utilisées dans une SAMFC (Solid Alcalin Membrane Fuel Cell). L'oxydation des alcools est une réaction complexe qui fait intervenir plusieurs étapes élémentaires : adsorption et déshydrogénation de l'alcool, transferts électroniques, réaction avec les OH adsorbés et désorption des produits de réactions. La composition d'un alliage multi-métallique permet de catalyser certaines des étapes élémentaires. On peut ainsi améliorer l'activité du catalyseur et/ou orienter le chemin de réaction de l'oxydation des alcools et polyols. Le dépôt d'alliage multi-métallique par pulvérisation cathodique s'est avéré être une méthode particulièrement adaptée [Caillard, 2006] [Kadjo, 2007]. Pour réduire le coût des électrodes, on choisit donc de réaliser, par pulvérisation cathodique, des électrodes recouvertes de Pd ou d'alliages Pd-Métal.

Le chapitre est organisé en deux parties :

La première partie est consacrée au dépôt de palladium par pulvérisation cathodique magnétron. Le palladium étant majoritaire dans les alliages PdAu que l'on souhaite développer, il est nécessaire de maîtriser sa croissance. Les différentes morphologies des couches minces de palladium sont étudiées en fonction des conditions de pulvérisation. Les différentes nanostructures sont caractérisées par MEB et voltampérométrie cyclique. On évalue ensuite l'influence de la nanostructure sur l'activité du palladium envers l'oxydation du glycérol.

Dans la seconde partie, des alliages PdAu sont déposés sur GDL par pulvérisation cathodique. On souhaite comparer l'activité des alliages PdAu envers l'oxydation du glycérol par rapport à l'activité de Pd et Au seuls. En comparant différentes procédures de dépôt PdAu, formant différentes structures, on souhaite identifier la structure PdAu la plus active et comprendre davantage son fonctionnement.

Etude de la croissance de palladium par pulvérisation cathodique magnétron

Pour remplacer le platine dans les électrodes de piles à combustible (PEMFC et SAMFC), le palladium est un catalyseur actif pour l'oxydation de l'hydrogène, l'oxydation des alcools et dans une moindre mesure la réduction de l'oxygène. L'oxydation de l'hydrogène par le palladium est une réaction d'absorption, qui peut donc avoir lieu dans tout le volume de palladium. La surface ouverte d'une couche mince de palladium importe alors moins que sa structure cristalline dans le volume. Au contraire, les réactions d'oxydation des alcools et la réduction de l'oxygène par le palladium sont des réactions impliquant l'adsorption d'oxygène (OH pour les alcools). Ce sont donc des réactions de surface. Il est alors nécessaire d'optimiser la nanostructure de la couche mince de palladium afin de maximiser la surface électro-active. La technique de dépôt par pulvérisation cathodique (magnétron ou non) permet de former des couches minces nanostructurées. Les nanostructures finales peuvent être variées et complexes. La relation entre les conditions de dépôt et la nanostructure d'une couche mince n'est pas toujours évidente. Plusieurs études se sont limitées aux premiers instants de la croissance pour établir ces corrélations, en faisant l'hypothèse que la morphologie d'une couche mince résulte du prolongement de la cinétique de croissance initiale [Thomann, 1997]. La caractérisation de la morphologie du palladium, déposé par pulvérisation cathodique sur silicium, lors des premiers instants de la croissance a montré que la croissance du palladium sur silicium prend initialement la forme d'agrégats sphériques de 2 nm de diamètre. En augmentant les temps de dépôt, l'influence des paramètres du plasma (densité et énergie des espèces) sur les modes de croissance des agrégats de palladium sur silicium a pu être déterminée [Thomann, 2000]. Dans ses conditions de dépôt (133 mbar, 10^{14} at.cm^{-2} avec une énergie potentielle de 12eV, 10^{14} ions.cm^{-2} avec une énergie cinétique de 50 eV), l'augmentation du bombardement ionique permet d'augmenter la mobilité des atomes de palladium à la surface du silicium. Ceci accélère la coalescence des agrégats de palladium voisins. Sous l'influence du flux d'espèces énergétiques, lorsque la coalescence est suffisamment avancée, le palladium se réorganise pour former des îlots compacts constitués d'agrégats élémentaires plus gros que les agrégats initiaux. En découplant le flux d'ions de pulvérisation et le flux d'ions bombardant le substrat, il a été possible de comparer l'influence du flux d'ions et du flux d'atomes métalliques

arrivant sur le substrat [Thomann, 2002] [Brault, 1998]. L'énergie cinétique des atomes de palladium varie entre 0,027 eV et quelques eV en contrôlant la pression dans l'enceinte du réacteur. Avec des vitesses de dépôt identiques, des couches minces de morphologie différentes (empilement d'agrégats ou film mince continu) peuvent être formées. On retient notamment que les paramètres influant le mode de croissance des agrégats sont le rapport FluxAr+/FluxPd et l'énergie cinétique des atomes métalliques. L'augmentation de la pression permet de diminuer l'énergie cinétique des atomes métalliques arrivant sur le substrat (perte d'énergie cinétique par collisions inélastiques dans le plasma). Ceci réduit leur mobilité une fois à la surface du silicium [Andreazza, 2002]. Si la tension de pulvérisation est maintenue constante, l'augmentation de la pression augmente la vitesse de dépôt pour une distance cible-substrat faible (coefficient de pulvérisation constant, flux d'ions plus élevé), mais aussi la densité d'ions dans le plasma. Ceci augmente le bombardement ionique du substrat mais diminue aussi l'énergie cinétique des ions (si le substrat n'est pas polarisé). A pression constante, l'augmentation de la tension de pulvérisation augmente le coefficient de pulvérisation. Il est possible de varier les modes de croissance en agissant sur le couple pression-tension de polarisation qui peuvent avoir des effets antagonistes intéressants. En particulier, un film continu de palladium d'épaisseur 8 nm a pu être ainsi obtenu [Thomann, 2002].

Plusieurs couches minces de palladium sont déposées sur silicium dans le réacteur NanoSputt dans des conditions différentes (pression p, puissance P, temps de dépôt td). La quantité de palladium de chaque couche mince a été mesurée par RBS. Le dépôt de couches minces métalliques par pulvérisation magnétron peut former des agrégats ou des colonnes dès les premiers instants de la croissance. La nanostructure des couches minces est caractérisée par MEB. Le rapport entre la hauteur H et la largeur D des agrégats (H/D) permet de distinguer les agrégats des colonnes. On considère que les agrégats ont un rapport H/D proche de 1. Les premiers agrégats ou colonnes formés sont identifiés comme « élémentaires ». Lorsque le dépôt se poursuit, ces structures élémentaires peuvent se regrouper pour former des îlots ou îlots colonnaires. Il est possible que les îlots se regroupent à leur tour ou accueillent de nouveaux agrégats/colonnes élémentaires au cours de la croissance. Le rapport d'aspect de ces groupes a également été calculé à partir des observations MEB (Tableau

12). Après une présentation générale des différentes morphologies obtenues, certaines caractéristiques mécaniques leurs seront associées. Par la suite, chacune des nanostructures seront discutées en fonction des conditions de dépôt.

Tableau 12 : Caractéristiques des différentes nanostructures de Pd déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur silicium dans différentes conditions (pression p, puissance P, temps de dépôt t_d). L'épaisseur totale E_p des couches minces, la hauteur H et la largeur D des agrégats de Pd ont été déterminées par MEB. La charge de palladium Q a été mesurée par RBS.

Conditions de dépôt			Couche mince			Agrégats				
p (µbar)	P (W)	t_d (sec)	Q (µg.cm^{-2})	Ep (nm)	Structure	H (nm)	$D_{élémentaire}$ (nm)	$D_{groupé}$ (nm)	H/D Elémentaire	H/D Group2
7,5	25	60	48	36	Continue	/	/	/	/	/
20	25	60	14,4	37	Agrégats	6	6	/	1	/
20	53	60	45	42	Colonnes	42	10	/	4,2	/
20	75	60	70,5	77	Colonnes	77	15	46	5,1	1,7
20	100	60	122	113	Colonnes	113	20	58	5,7	1,9
20	306	60	424	382	Hybride	147	22	106	6,7	1,4
20	500	60	662	571	Hybride	182	24	60	7,6	3,0
7,5	300	60	409	345	Hybride	64	12	50	5,3	1,3
10	305	60	428	220	Hybride	52	12	48	4,3	1,1
30	302	60	329	330	Colonnes	330	/	100	/	3,3
50	300	60	268	260	Colonnes	260	/	80	/	3,3
70	302	60	180	150	Colonnes	150	/	58	/	2,6
80	300	60	128	120	Colonnes	120	17	50	7,1	2,4
80	302	5	20	20	Colonnes	20	8	/	2,5	/
80	305	14	45	40	Colonnes	40	10	/	4,0	/
80	300	30	73	60	Colonnes	60	12	/	5,0	/
80	300	60	128	120	Colonnes	120	15	50	8,0	2,4
80	300	120	285	230	Colonnes	230	17	48	13,5	4,8
80	300	300	619	580	Colonnes	580	22	85	26,4	6,8

Les morphologies obtenues sont très différentes et la mesure de la taille des agrégats n'est pas suffisante pour faire état de la nanostructure de la couche mince. Lors de la préparation des échantillons, avant observation au MEB, les couches minces sont grattées au scalpel par endroit et partiellement décollées. Lors d'une seule observation, il est ainsi possible d'observer la surface de la couche mince, la section transverse mais aussi le dessous de la couche mince. On accède ainsi à la nanostructure formée lors des premiers instants de la croissance. Le comportement mécanique de la couche mince décollée est également observable. Ceci permet d'attribuer des caractéristiques mécaniques à chaque type de nanostructures. On recense 4 types de structures. En plus des 3 morphologies connues : le film mince continu (figure-50-a), l'empilement d'agrégats sphériques (Figure-50-b) et le tapis de colonnes (Figure-50-c, Figure-50-d), une 4^{ième} morphologie a été découverte. Il s'agit d'une couche mince hybride entre la structure colonnaire et le film mince continu (Figure-

50-e et Figure-50-f). Le dépôt débute en formant des colonnes puis, pour une raison à déterminer, le mode de croissance change spontanément pour se poursuivre sous la forme d'un film continu. La figure 50 montre les images MEB les plus représentatives de ces 4 morphologies.

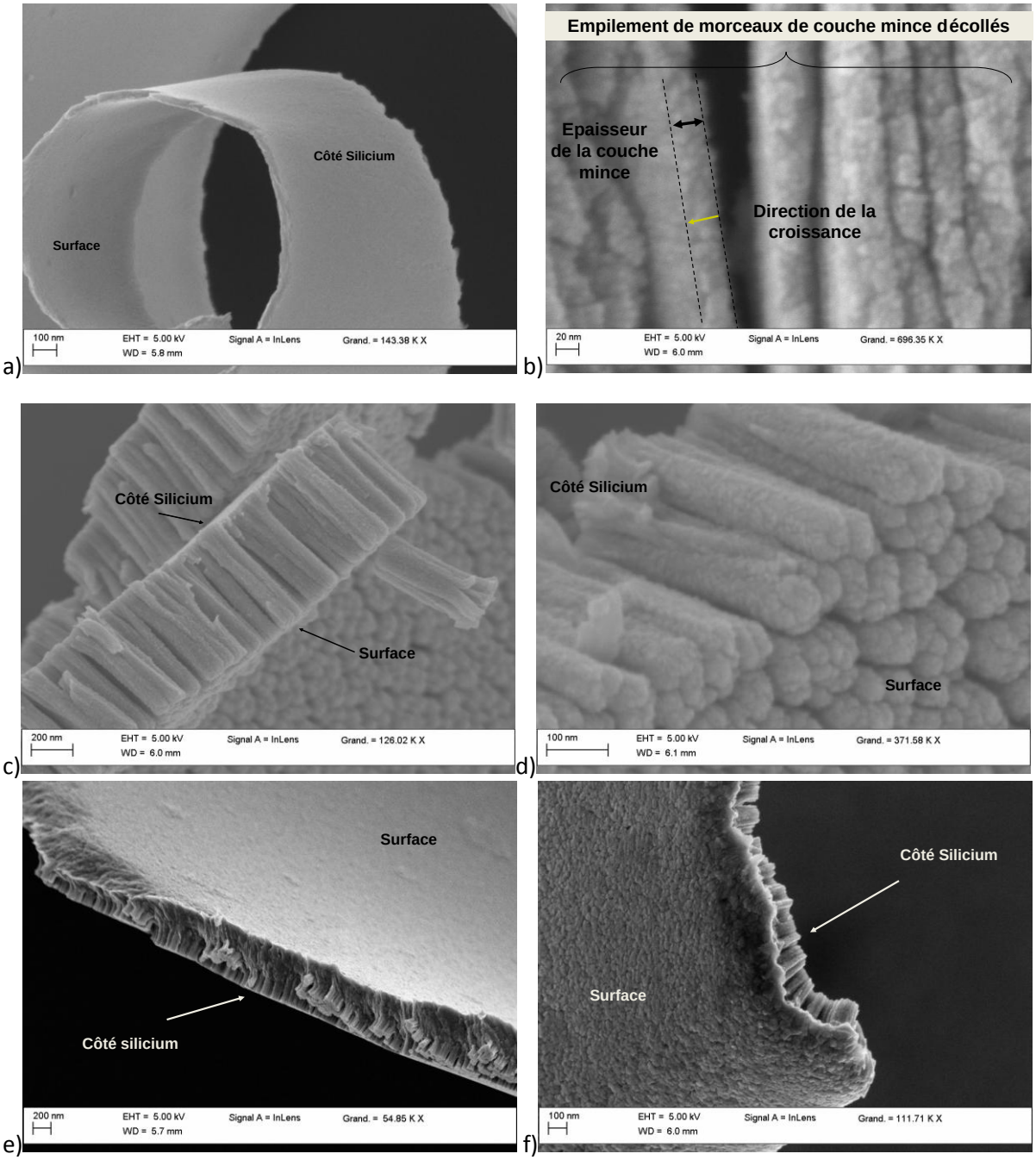


Figure 50 : Images MEB de différentes nanostructures de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron. a) film mince continu et dense b) structure de type « biscuit » issu de l'empilement d'agrégats sphériques c) d) structure colonnaire constituée de nano fibres de palladium d'environ 600nm de long e) f) structure hybride colonnaire/continue de 570 nm (e) ou 380 nm (f).

La croissance du palladium sous la forme d'un film mince continu semble flexible et avoir une certaine élasticité (figure-50-a). Ce type de structure ne présentera pas une surface active suffisante dans une électrode de pile à combustible. Lorsque la couche mince de palladium possède une structure s'apparentant à celle d'un biscuit (figure-50-b), elle en possède les caractéristiques mécaniques : la couche mince n'est pas flexible et se casse, s'émiette, lorsqu'on la gratte au scalpel. Ce type de structure résulte de l'empilement successif d'agrégats sphériques de 2 nm, comme cela avait été observé auparavant [Thomann, 2002]. Les structures de type colonnaire (figure-50-c, figure-50-d) sont constituées de colonnes de palladium individuelles ou regroupées. Des agrégats colonnaires se forment lorsque la vitesse de croissance verticale est supérieure à la vitesse de croissance latérale. La croissance colonnaire se poursuit ensuite par effet d'ombrage [Thi, 2008]. De telles couches minces présentent le comportement mécanique d'un puzzle. Elles apparaissent flexibles jusqu'à un rayon de courbure limite en dessous duquel l'ensemble rompt. La flexibilité des couches minces colonnaires varie et semble dépendre de la morphologie des colonnes qui la constituent. L'ensemble est plus flexible (admet un rayon de courbure plus faible) lorsque les colonnes sont longues ou lorsque l'évasement des colonnes est plus élevé. Les structures colonnaires ne présenteront pas une surface spécifique aussi élevée qu'un empilement d'agrégats sphériques. Néanmoins, les structures colonnaires ont l'avantage d'avoir une surface ouverte croissante avec l'épaisseur, tant que les colonnes restent séparées. Les empilements d'agrégats sphériques, plus compacts, tendent à former rapidement un film continu lorsqu'on augmente l'épaisseur. Une structure originale a été identifiée (Figure-50-e, Figure-50-f). Ce type de structure possède initialement une croissance colonnaire puis, change de mode de croissance et se poursuit sous la forme d'un film continu (Figure-51-d). Ces nanostructures hybrides colonnaire/continue combinent les propriétés des deux types de structures : une très grande flexibilité grâce à la face continue de la couche mince (Figure-51-a, Figure-51-b), et la surface ouverte d'une structure colonnaire (Figure-51-c, Figure-51-d).

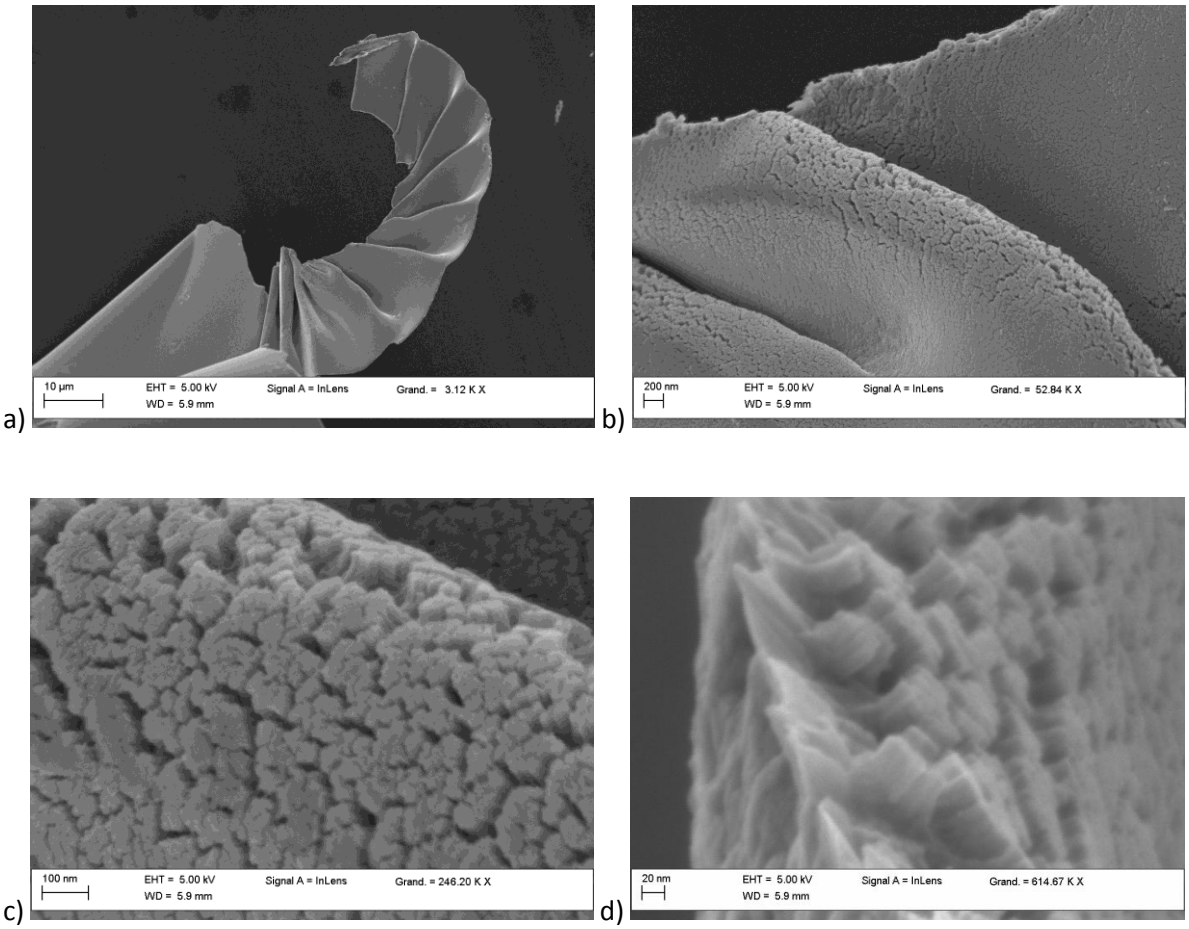


Figure 51 : Images MEB d'une couche mince de palladium de nanostructures hybride formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (300 W ; 7,5 µbar ; 1 min). a) Observation de la flexibilité de la couche mince. b) Comportement de la face inférieure lorsque la couche mince est pliée. c) Agrandissement de la face colonnaire du film. d) Observation transversale de la couche mince. On aperçoit les deux types de croissance, colonnaire à droite puis continue à gauche.

Corrélations des morphologies avec les conditions de dépôt

Avec une puissance de 25 W et une pression d'argon de 7,5 µbar (v_d = 2,3 10^{15} at.cm^{-2}.s^{-1}), un film mince continu se forme (Figure-52-a-b). La face inférieure du film visible sur la Figure-52-b (correspondant aux premiers instants de la croissance), révèle une texturation due à la distribution spatiale des sites de nucléation au début de la croissance. La formation d'un film mince continu est due à une percolation très rapide des agrégats initiaux.

En augmentant la pression de 7,5 µbar à 80 µbar, à 25W, l'énergie cinétique des atomes métalliques diminue. La nanostructure de la couche mince de palladium évolue alors du film continu (7,5 µbar) à la formation d'agrégats (Figure-52-c-f).

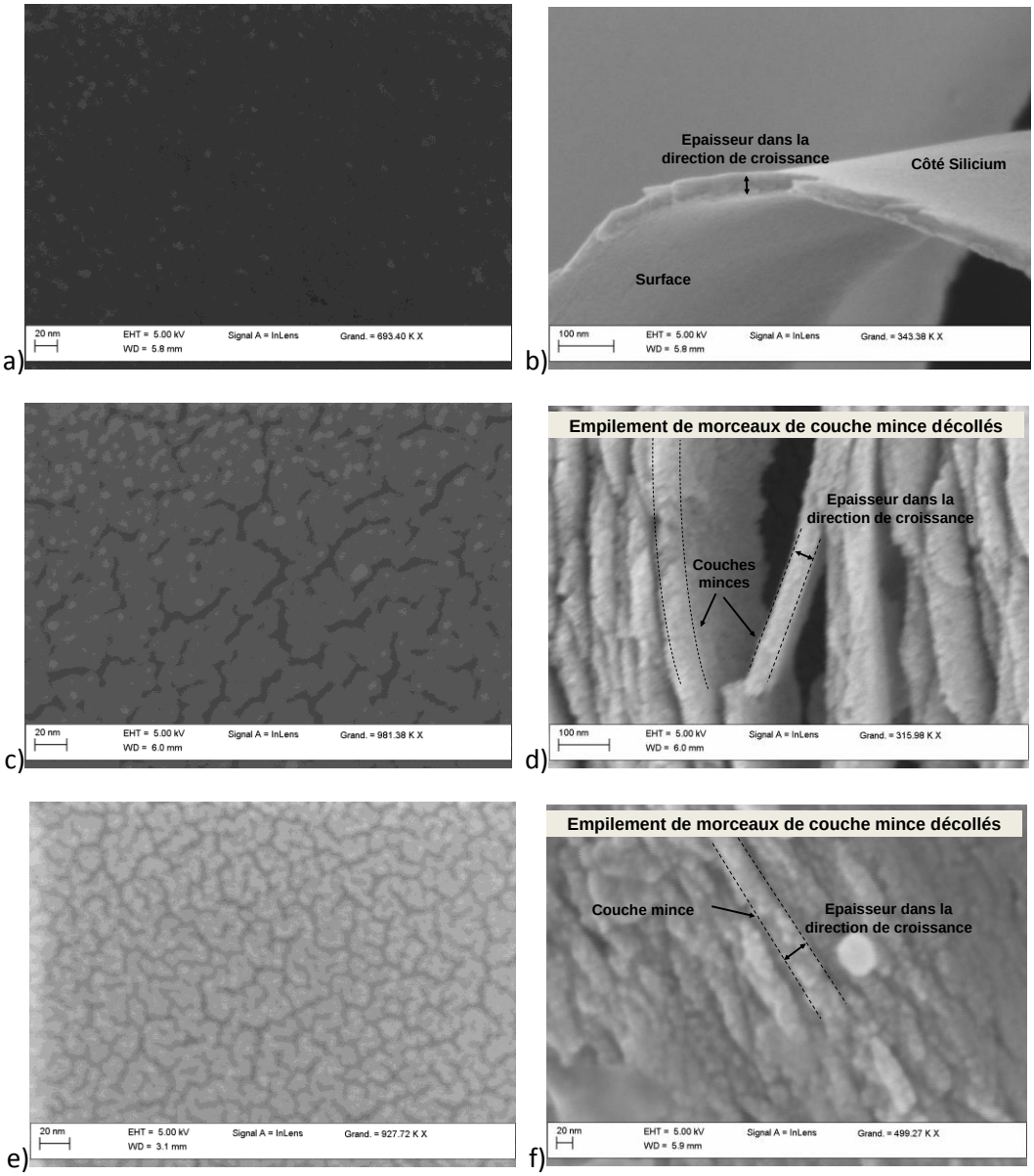


Figure 52 : Images MEB de a)c)e) la surface et b)d)f) la section transversale de différentes nanostructures de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (25 W). d)f) En grattant la surface de la couche mince au scalpel, les morceaux s'empilent les uns sur les autres. a)b) 7,5 µbar c)d) 20 µbar e)f) 80 µbar.

A 20 µbar, en augmentant la puissance de 25W à 100W, les agrégats sphériques (Figure-53-a) s'allongent et forment des colonnes dès 50W (Figure-53-b).

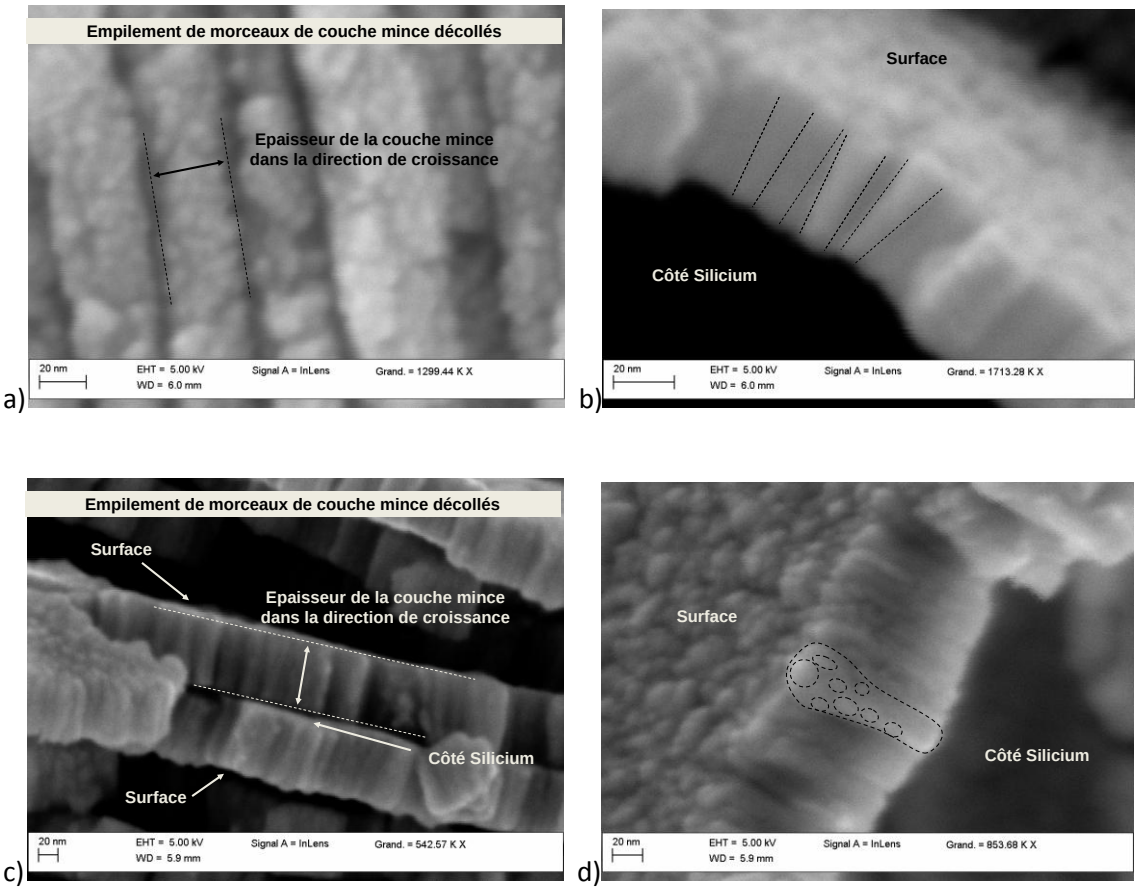


Figure 53 : Images MEB en section transversale de différentes couches minces de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (20 µbar). a)c) En grattant la surface de la couche mince au scalpel, les morceaux s'empilent les uns sur les autres. a) 25 W b) 50 W c) 75 W d) 100 W.

La largeur des colonnes et l'épaisseur du dépôt augmentent linéairement avec la puissance (Figure 54).

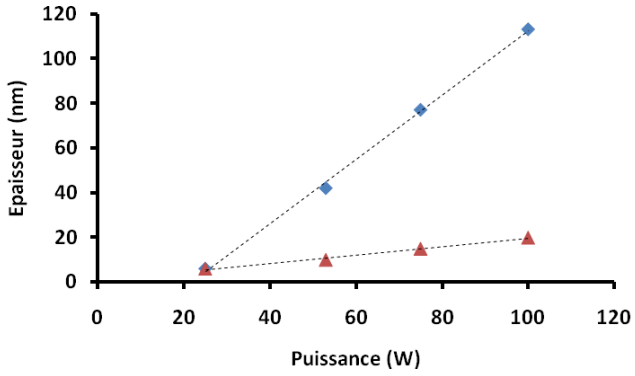


Figure 54 : Evolution de la hauteur H (◊) et de la largeur D (Δ) des agrégats de palladium formés après 1 min de dépôt à 20 µbar en fonction de la puissance du magnétron.

Des colonnes se forment lorsque la vitesse de croissance verticale est beaucoup plus élevée que la vitesse de croissance latérale. Inversement, un film mince peut se former lorsque la vitesse de croissance latérale est plus élevée que la vitesse de croissance verticale. La croissance latérale résulte des processus de nucléation, diffusion en surface et coalescence. Elle est donc fortement dépendante de la mobilité des atomes métalliques en surface, et donc de leur énergie cinétique après pulvérisation. Ainsi, lorsque la pression augmente (pulvérisation régulée avec la puissance), l'énergie cinétique des atomes de palladium diminue et la vitesse de croissance latérale diminue. Ceci tend à former des agrégats plutôt qu'un film continu. La croissance verticale est déterminée par le flux d'atomes métalliques vers le substrat.

La combinaison d'une puissance élevée (300 W) (croissance verticale accélérée + croissance latérale accélérée) et d'une pression élevée (80 µbar) (croissance latérale ralentie) peut permettre de stabiliser la largeur des colonnes. A 300W et 80 µbar, des colonnes se forment avec une divergence (évasement) très faible (proche de 0°) (Figure-55-b).

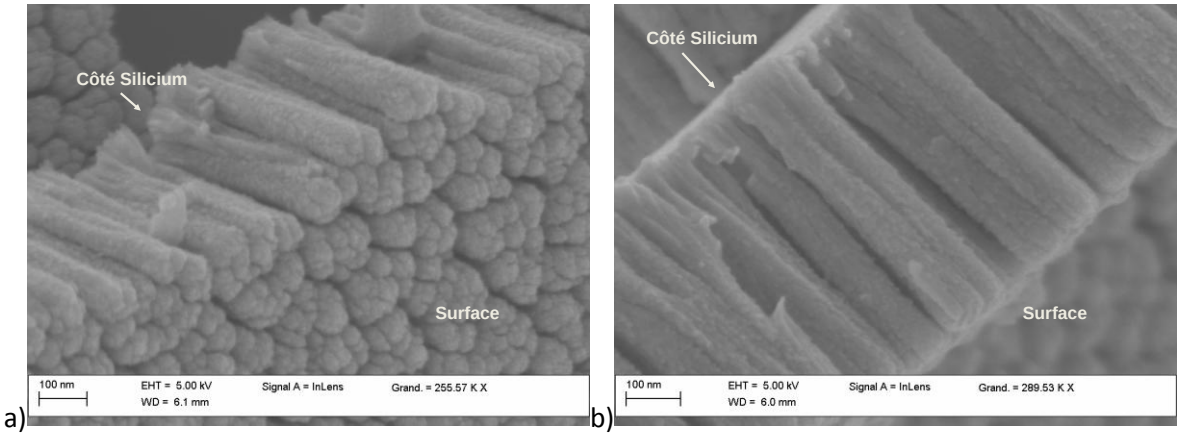


Figure 55 : Images MEB en section transversale d'une couche mince de palladium colonnaire formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (80 µbar, 300 W, 300s). La couche mince de palladium a été décollée au scalpel. a) Observation de la surface et b) du profil des îlots colonnaires.

La figure 55 montre que les colonnes de palladium ont une hauteur de 580 nm et une largeur totale de 85 nm après 300 s de dépôt. L'image MEB de la Figure 56 révèle en fait que ces colonnes sont constituées de colonnes secondaires plus étroites (22 nm). Ceci montre l'existence d'un processus de coalescence de colonnes élémentaires au cours de la croissance.

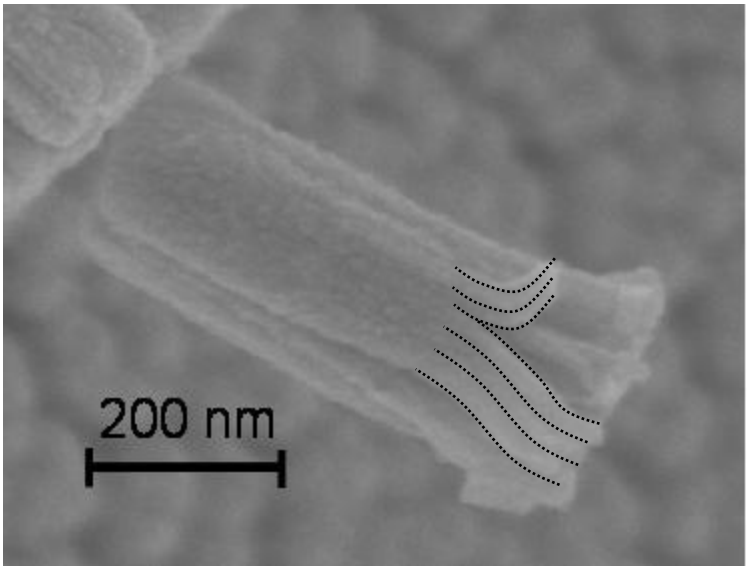


Figure 56 : Image MEB en section transversale d'un îlot colonnaire de palladium issu d'une couche mince colonnaire formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (80 µbar, 300 W, 300s). La couche mince de palladium a été décollée au scalpel. Le regroupement des colonnes élémentaires apparaît à la base de l'îlot colonnaire.

Le regroupement de colonnes élémentaires non évasées, forme des îlots colonnaires plus larges qui restent parallèles (Figure 57a). Dans ces conditions, il semble possible de former de longues fibres de palladium (> 500 nm). La forme des colonnes élémentaires semble déterminer la forme des îlots colonnaires résultants de leur regroupement (somme des largeurs de colonne de la base vers le haut). Comme le montre la Figure-57-b, le regroupement de colonnes élémentaires ayant un profil divergent formerait un îlot colonnaire de divergence supérieure (somme des divergences des colonnes élémentaires).

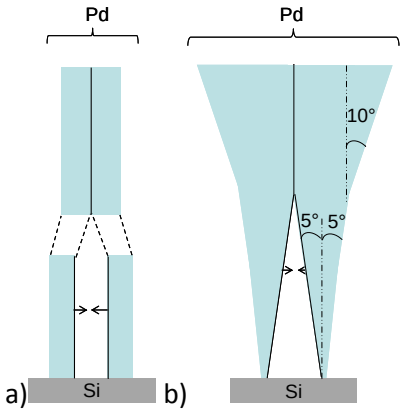


Figure 57 : Représentation schématique simple du regroupement de colonnes présentant un profil a) sans divergence b) avec divergence.

La figure 58 présente l'évolution de la largeur des colonnes élémentaires et îlots colonnaires en fonction du temps de dépôt (300 W, 80 µbar).

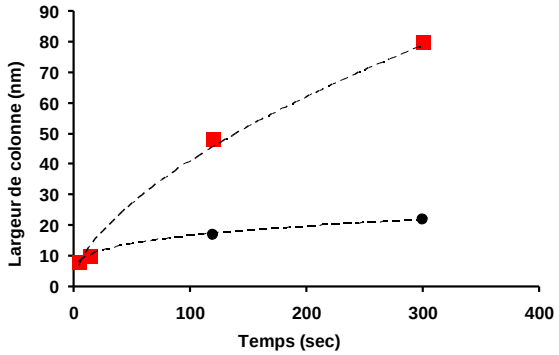


Figure 58 : Evolution du diamètre des colonnes élémentaires (●) et îlots colonnaires (■) en fonction du temps de dépôt (300 W, 80 µbar).

La largeur des colonnes élémentaires se stabilise après 100 sec de dépôt (300 W, 80 µbar) autour de 20 nm. Ce temps de dépôt correspond aussi à la formation d'îlots colonnaires (regroupement de plusieurs colonnes) clairement identifiables (îlots colonnaires espacés). Le faible élargissement des colonnes élémentaires (+2,8 10^{-2} $nm.s^{-1}$ après 2 min de dépôt) durant la croissance de la couche mince n'entraîne pas une augmentation rapide de la largeur des îlots colonnaires après regroupement.

La figure 59 présente l'évolution de la largeur des îlots colonnaires, de la hauteur des colonnes et de l'épaisseur totale en fonction de la pression (300 W, 1 min).

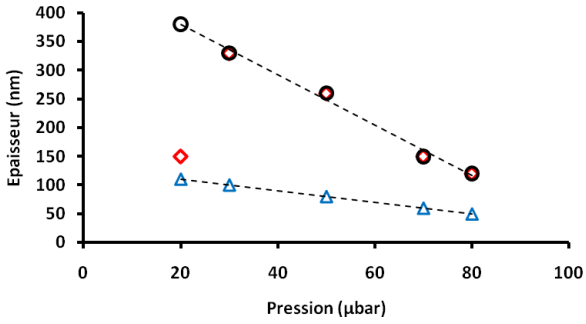


Figure 59 : Evolution de la largeur des îlots colonnaires (△), de la hauteur des colonnes (◇) et de l'épaisseur totale (○) en fonction de la pression (300 W, 1 min).

Lorsque la pression diminue de 80 µbar à 30 µbar, à puissance constante, la vitesse de dépôt augmente de 120 à 330 nm.min^{-1}. Les îlots colonnaires formés à 80 µbar sont moins larges qu'à 30 µbar. La largeur des colonnes ainsi que l'épaisseur totale de la couche mince de palladium augmentent linéairement lorsque la pression varie de 80 µbar à 20 µbar. A 30 µbar, le palladium adopte encore une morphologie colonnaire (hauteur : 330 nm, largeur : 100 nm)(Figure-60-c).

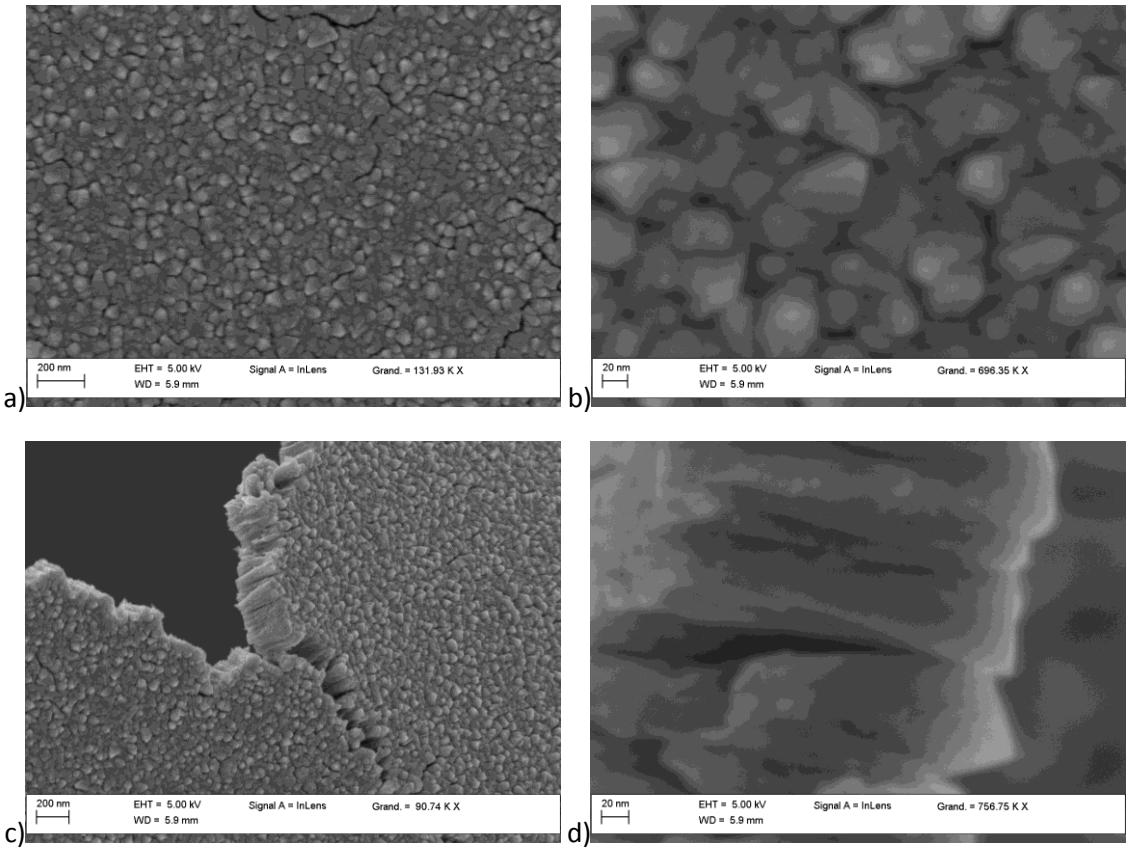
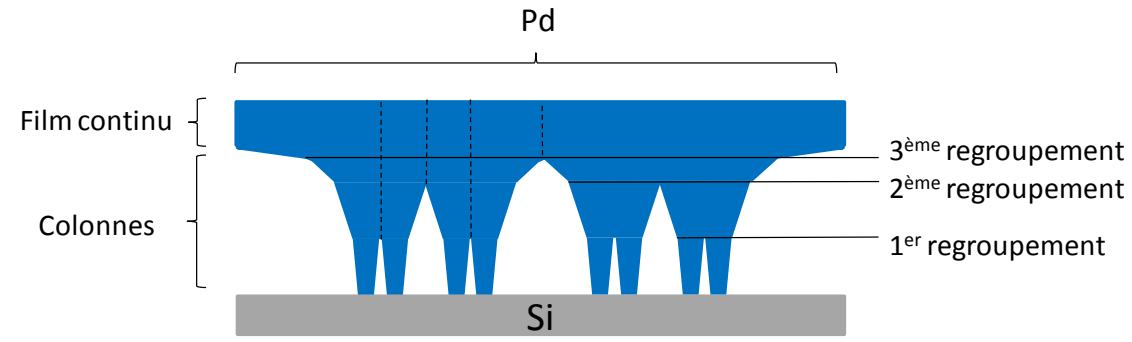


Figure 60 : Images MEB de a)b)c) la surface et d) la section transversale d'une couche mince de palladium colonnaire formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (30 µbar, 300 W, 1 min). c)d) La couche mince de palladium a été décollée au scalpel.

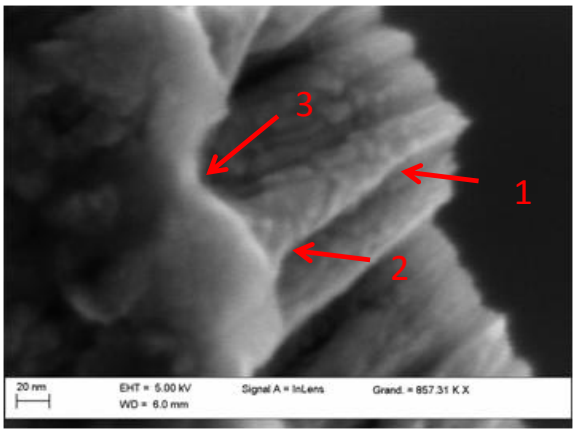
Alors qu'à 80 µbar (300 W, 120 s, Tableau 12) les colonnes d'environ 300 nm de long ont un diamètre de 50 nm, la diminution de la pression conduit à l'élargissement des îlots colonnaires. D'après les observations précédentes (Figure 56 et Figure 57), cela implique que les colonnes élémentaires (avant regroupement) possèdent un profil plus divergent à 30 µbar qu'à 80 µbar et/ou que le regroupement des colonnes est plus efficace à basse pression qu'à haute pression. La surface externe de la couche mince à 30 µbar est dense

(Figure-60-a) et il n'y a pas d'espace entre les colonnes (Figure-60-d). La morphologie de surface change et le sommet des colonnes est de forme pyramidale (Figure-60-b). A 20 µbar les îlots colonnaires font 150 nm de haut et atteignent une largeur de 110nm. Les îlots colonnaires s'élargissent alors très rapidement (Figure-61-b) et on observe un changement de mode de croissance (Figure-61-c). Au-delà de 150nm d'épaisseur, la couche mince croît sous la forme d'un film continu. Ce changement de structure est en accord avec la cinétique proposée (Figure-61-a): le regroupement successif de colonnes élémentaires de forme divergente, puis d'îlots colonnaires divergents, augmente à chaque étape la divergence du profil colonnaire. Le regroupement des îlots colonnaires intervient alors à des hauteurs de colonne de plus en plus faibles (Figure-61-a et Figure-61-b). A terme, il y a percolation en surface et la croissance de la couche mince se poursuit avec la morphologie d'un film continu en surface (Figure-61-c).

a)



b)



c)

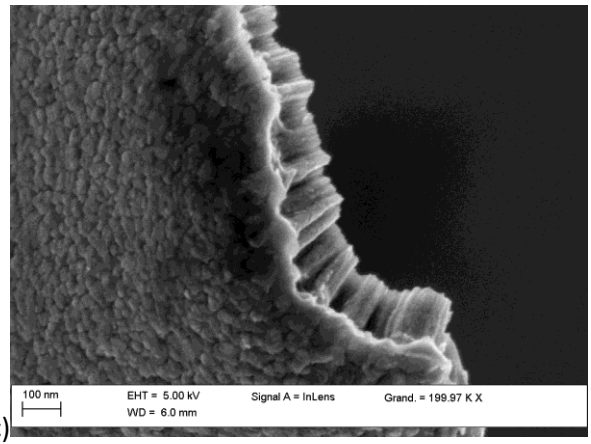


Figure 61 : a) Représentation schématique de l'évolution de la morphologie d'une couche mince de palladium tendant vers une morphologie hybride colonnaire/continue. b)c) Images MEB en section semi transversale d'une couche mince de palladium à morphologie hybride colonnaire/continue formée sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (20 µbar, 300 W, 1 min). La couche mince de palladium a été décollée au scalpel. b) Les flèches localisent les lieux probables où se regroupent successivement les colonnes/îlots colonnaires, provoquant à chaque étape une accélération de l'élargissement des îlots colonnaires, comme présenté dans le schéma a).

En conclusion, la forme des premiers agrégats est le résultat de la compétition entre la vitesse de croissance verticale et la vitesse de croissante latérale. La pression de gaz plasmagène et la puissance injectée permettent de contrôler ces vitesses de croissance. La croissance latérale est sensible à la diffusion des atomes métalliques en surface. La croissance verticale dépend essentiellement du flux d'atomes métalliques (vitesse de dépôt). Lorsque les premiers agrégats sont colonnaires, l'effet d'ombrage [Thi, 2008] permet de poursuivre une croissance colonnaire. La mobilité des atomes métalliques arrivant au dessus des colonnes leur permet de diffuser en profondeur le long des flancs des colonnes. Ainsi, plus les atomes de palladium ont d'énergie cinétique, plus la vitesse de croissance latérale augmente. Lorsque le diamètre des colonnes augmente, les atomes métalliques de surface diffusent moins profondément sur les flancs (avec une énergie cinétique constante). Les colonnes s'élargissent donc davantage en haut, ce qui leur donne un profil divergent du bas vers le haut. Le profil des colonnes détermine l'évolution de la structure de la couche mince (Figure 56, Figure-60-d et Figure-61-b). Au cours de la croissance, les colonnes (au moins 3) se regroupent pour former des îlots colonnaires (Figure 62). Lorsque des colonnes ayant un profil évasé se regroupent, l'îlot colonnaire formé possède un profil plus évasé que celui des colonnes élémentaires. Ceci accélère le regroupement successif d'îlots colonnaires durant la croissance de la couche mince. Lorsque toutes les têtes de colonne sont en contact, il y a percolation des têtes de colonne et le dépôt se poursuit sous la forme d'un film continu (couche mince de morphologie hybride colonnaire/continue). Juste avant percolation, les têtes de colonne ainsi que le film continu présentent des sites pyramidaux/facettés en surface.

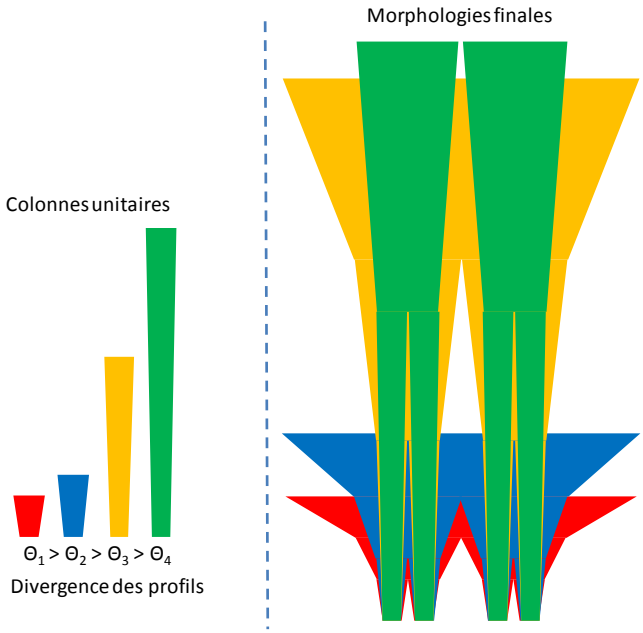


Figure 62 : Représentation schématique de l'influence du profil des colonnes élémentaires (divergence) sur la morphologie finale de la couche mince de palladium.

Pour corréler ces observations morphologiques avec d'éventuelles propriétés électrochimiques, des mesures de voltampérométrie cyclique en milieu NaOH 1M (cf. Chapitre II) ont été effectuées.

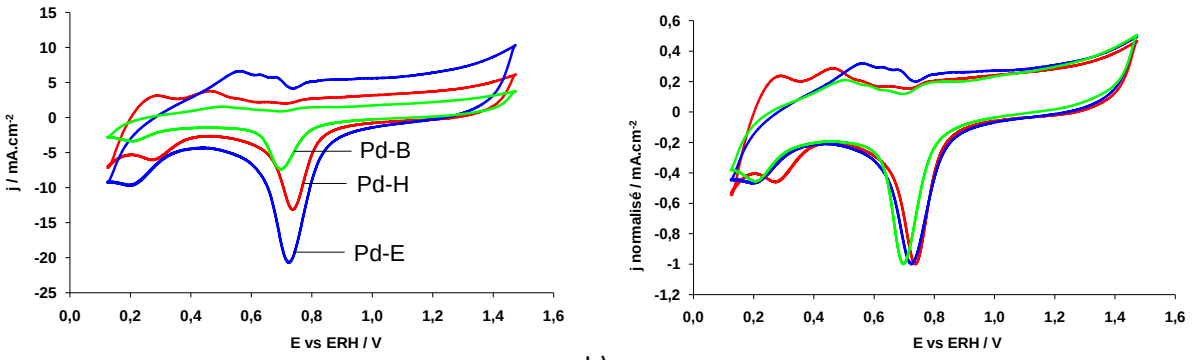
Les surfaces actives spécifiques des 4 types de structure sont alors déterminées et sont comparées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Caractéristiques des couches minces de palladium déposées sur silicium et GDL par pulvérisation magnétron dans le réacteur NanoSputt.

	Procédé				Analyses					
					MEB	MEB	MEB	RBS	RBS	V.C.
Ref.	P (W)	U (V)	I (A)	p_{Ar} (µbar)	Structure	Hauteur d'agrégat (nm)	Epaisseur totale (nm)	Vitesse de dépôt (At/cm².s)	Charge catalytique (µg/cm²)	Surface active spécifique (m²/g)
Pd-A	25	264	0,08	7,5	continue		36	2,3E+15	48	
Pd-B	25	262	0,09	20	sphère	6	37	1,4E+15	14	34
Pd-C	25	233	0,1	80	sphère	8	30	1,2E+14	6	18
Pd-D	300	352	0,8	80	colonne	60	60	1,4E+16	73	7
Pd-E	300	356	0,8	80	colonne	580	580	1,2E+16	619	2,5
Pd-F	302	351	0,8	30	colonne	330	330	3,1E+16	329	3
Pd-G	500	387	1,2	20	hybride	182	571	6,2E+16	662	1
Pd-H	306	366	0,8	20	hybride	147	382	4,0E+16	424	2

L'empilement d'agrégats sphériques est la morphologie présentant la surface active spécifique la plus élevée (34 $m^2.g^{-1}$). Les agrégats sphériques sont idéaux pour de faibles charges de catalyseur. En augmentant la charge, ce type de structure tend à former un film continu. Les structures hybrides colonnaire/continu ont un film continu en surface. Pour des charges voisines de catalyseur (620 et 660 $\mu g.cm^{-2}$) la structure colonnaire possède une surface active (2.5 $m^2.g^{-1}$) plus élevée que la structure hybride (1 $m^2.g^{-1}$).

Le cyclovoltammogramme des couches minces de palladium de morphologie hybride est différent des autres structures (Figure 63).



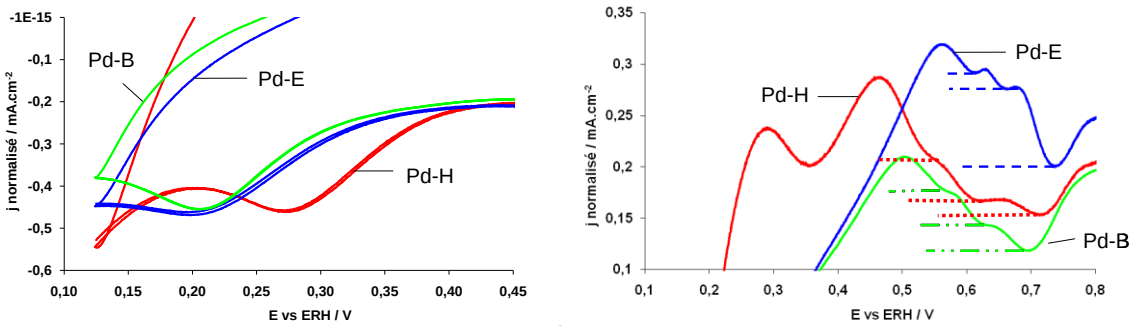
a) b)

Figure 63 : a) Cyclovoltammogrammes enregistrés en milieu NaOH 1,0 M. (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, T = 293 K) avec différents catalyseurs Pd préparés par pulvérisation plasma (les conditions de dépôt et caractérisations sont données dans le tableau). b) L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes.

L'intensité des pics de réduction de PdO augmente avec la charge de catalyseur (Figure-63-a). L'intensité du pic de réduction de PdO de la couche mince Pd-B (empilement d'agrégats sphériques) est donc la plus faible (6 $mA.cm^{-2}$). De même, la couche mince Pd-E (structure colonnaire) présente un pic de réduction de PdO très intense (20 $mA.cm^{-2}$) malgré une surface active spécifique faible (2 $m^2.g^{-1}$). Malgré des morphologies et des charges de catalyseurs différents, les voltammogrammes normalisés des couches minces Pd-B et Pd-E (Figure-63-b) ont globalement la même allure. Les pics de réduction de l'oxyde de surface de Pd-B et Pd-E sont situés vers 0.7V vs ERH, mais surtout les réactions d'adsorption/absorption (Figure-64-a) et de désorption (Figure-64-b) ont lieu dans les mêmes régions de potentiel. La figure 64 montre un zoom des voltammogrammes sur ces régions de potentiels. Les réactions d'adsorption sont sensibles aux orientations cristallines du palladium en surface tandis que l'absorption est sensible aux orientations cristallines du palladium en volume. Ces deux types de réaction peuvent intervenir dans le palladium. Il est alors difficile d'attribuer précisément les pics d'intensités qui apparaissent au début du voltammogramme dans la région 0,4 – 0,8 V vs ERH. De plus, l'étude de monocristaux de palladium à déjà démontré que des pics d'oxydation peuvent apparaître dans cette région de potentiel [Alvarez, 2001] [Simoes, 2010]. En fonction de l'orientation cristalline du palladium, des pics situés à des potentiels identiques (ou voisins) peuvent avoir une origine différente [Hoshi, 2008]. Un pic d'intensité (positive) à 0,6 V vs ERH peut être attribué à la désorption d'hydrogène absorbé dans le cas de Pd(100) (et

Pd(110) sous certaines conditions) [Hoshi, 2008] tandis qu'il s'agirait plutôt d'un pic d'oxydation dans le cas de Pd(111) [Alvarez, 2001]. Le Pd(111) est le seul à présenter un pic d'intensité marqué à 0,45 V vs ERH qui peut être attribué de manière fiable à la désorption d'hydrogène absorbé. Dans le cas d'une couche mince de palladium présentant plusieurs orientations cristallines (notre cas), les différents pics d'intensité générés par les différentes orientations cristallines du palladium sont présents et leur intensité témoigne qualitativement de leur proportion relative dans le matériau [Hoshi, 2008]. Cependant, il n'est pas possible de conclure rigoureusement sur la composition cristalline du catalyseur à partir d'un seul voltammogramme. Ce type d'analyse nécessiterait de mener une étude plus poussée, notamment en enregistrant des voltammogrammes avec différents potentiels limites afin d'observer la variation de l'intensité des différents pics (l'absorption d'hydrogène intervient pour des potentiels inférieurs à 0,3 V vs ERH). Ces expériences n'ont pas été réalisées. Par prudence, les pics d'intensité présents dans la région 0,4 – 0,8 V vs ERH ne seront pas attribués à des orientations cristallines particulières. On numérote seulement ces pics en fonction de leur ordre d'apparition au cours du cycle voltampérométrique, en assumant par simplification que ce sont tous des pics de désorption d'hydrogène générés par une orientation cristalline prépondérante (ex : on appelle première orientation cristalline du palladium, l'orientation cristalline prépondérante qui génère le premier pic de désorption).

Ainsi, les pics d'adsorption/absorption de Pd-B et Pd-E sont situés à 0,2 V vs ERH tandis que leurs trois pics de désorption sont situés entre 0,45 et 0,72 V vs ERH. Sur le voltammogramme correspondant à Pd-B, les pics de désorptions successives sont situés à 0,5 V, 0,57V et 0,64 V vs ERH. La chute d'intensité est identique après chaque désorption ce qui indique que la morphologie de Pd-B ne privilégie donc aucune orientation cristalline. Pour Pd-E, les pics de désorptions successives sont situés à 0,55 V, 0,62 V et 0,67 V vs ERH. La chute d'intensité suivant le troisième pic de désorption, situé à 0,67 V vs ERH, est environ trois fois plus élevée que celles suivant les 2 premiers pics de désorption. La structure colonnaire de la couche mince Pd-E privilégie donc l'orientation cristalline du palladium correspondant au troisième pic de désorption (0,67 V vs ERH).



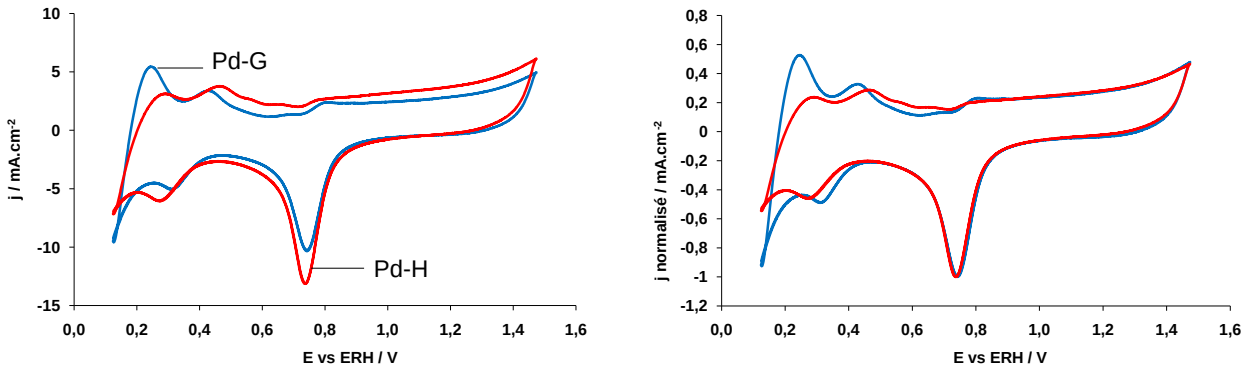
a) b)

Figure 64 : Comparaison des différents cyclovoltammogrammes du palladium déposé par pulvérisation plasma (v = 20 mV s^{-1}, NaOH 1,0 M saturé en N_2, T = 293 K) dans la région de potentiel impliquant a) l'absorption d'hydrogène b) la désorption d'hydrogène. L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes.

Le voltammogramme de la Figure 65 correspondant à la couche mince Pd-H (morphologie continu en surface et colonnaire au cœur) montre que les réactions d'adsorption et de désorption ont lieu à des potentiels différents. Dans le sens des potentiels décroissants, le pic d'adsorption est situé à 0,28 V vs ERH et de l'hydrogène commence à être généré à partir de 0,2 V vs ERH (Figure-a). Lors du cycle suivant, 4 pics d'intensité apparaissent dans la région 0,25-0,72 V vs ERH. Trois des pics sont situés successivement à 0,45 V, 0,55 V et 0,65 V vs ERH. La chute d'intensité suivant le premier pic de désorption (0,45 V vs ERH) est 2 fois plus élevée que celle suivant le deuxième pic de désorption, et plus de 5 fois plus élevée que la dernière étape de désorption. La morphologie hybride colonnaire/continue du palladium déposé par pulvérisation plasma semble donc privilégier l'orientation cristalline correspondant au premier pic de désorption (0,45 V vs ERH). Malgré un début de croissance colonnaire, qui privilégie la troisième orientation cristalline, on retrouve très peu cette orientation cristalline en surface. Les observations MEB confirment ce changement d'orientation cristalline. Les images MEB de la figure-60-b révèlent la présence de sites pyramidaux à la surface des couches minces de Pd ayant une morphologie hybride colonnaire/continue. D'après les observations MEB, ces sites pyramidaux sont particulièrement marqués juste avant la percolation des têtes de colonne (Figure-60-d). Enfin, la structure hybride de Pd-H est la seule à présenter un pic intense à 0,28 V vs ERH dans le sens croissant des potentiels. Ce pic correspond à l'oxydation de l'hydrogène piégé à la surface de l'électrode, généré à la fin du cycle

précédent. La formation et l'oxydation d'hydrogène au voisinage de 0,1 V vs ERH est lié à l'état de surface (impuretés) et l'historique de l'électrode. Ce pic n'est donc pas lié à l'orientation cristalline du palladium.

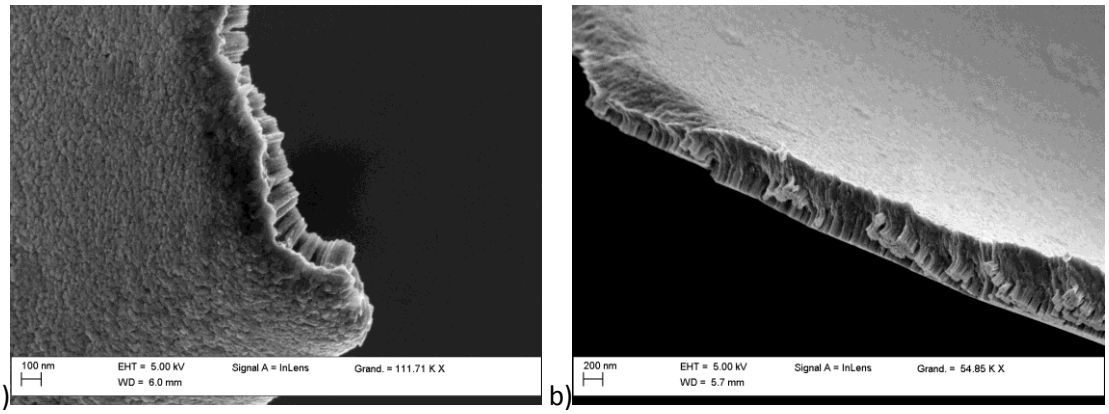
La figure 65 présente les voltammogrammes de deux couches minces hybrides d'épaisseurs différentes (Pd-G et Pd-H).



a) b)

Figure 65 : Cyclovoltammogrammes enregistrés en milieu NaOH 1,0 M. (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, T = 293 K) avec des catalyseurs Pd pulvérisés par plasma et présentant une morphologie hybride colonnaire/continue (les caractéristiques des catalyseurs sont présentées dans le tableau). b) L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes.

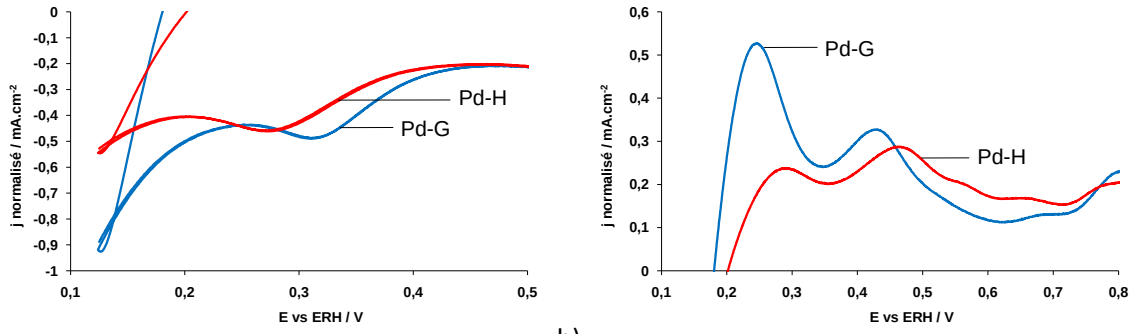
La couche mince Pd-H (Figure-66-a) possède des colonnes de 150 nm de haut et un film continu de 230 nm alors que Pd-G (Figure-66-b) est constituée de colonnes de 180 nm de haut et un film continu de 390 nm d'épaisseur.



a) b)

Figure 66 : Images MEB de deux nanostructures hybrides colonnaire/continue de palladium formées sur silicium par pulvérisation cathodique magnétron (20 µbar, (a) 300 W (b) 500 W, 1 min). a) H= 150 nm, $D_{élémentaire}$= 22 nm, Ep_{totale}= 380 nm b) H= 180 nm, $D_{élémentaire}$= 24 nm, Ep_{totale}= 570 nm.

Les couches minces Pd-G et Pd-H n'ont pas la même charge de palladium. En normalisant leurs cyclovoltammogrammes par rapport à l'intensité maximale du pic de réduction des oxydes, il est possible de les comparer. Les pics de réduction des oxydes de surface des deux couches minces possèdent exactement le même profil et atteignent un maximum d'intensité à 0,75 V vs ERH (Figure-65-b). Les différences observées précédemment sur le cyclovoltammogramme de Pd-H sont encore plus marquées sur celui de Pd-G.



a) b)

Figure 67 : Comparaison des différents cyclovoltammogrammes du palladium déposé par pulvérisation plasma (v = 20 mV s^{-1}, NaOH 1,0 M saturé en N_2, T = 293 K) dans la région de potentiel impliquant a) l'absorption d'hydrogène b) la désorption d'hydrogène. L'intensité de chacun des cyclovoltammogrammes est normalisée par rapport au maximum d'intensité du pic de réduction des oxydes.

Le pic d'adsorption/absorption de la couche mince Pd-G est situé à 0,32 V vs ERH et de l'hydrogène commence à être généré à l'électrode dès 0,25 V vs ERH (Figure-67-a). Lors du cycle suivant, la couche mince Pd-G présente seulement 2 pics dans la région de potentiel 0,2-0,6 V vs ERH. Contrairement à Pd-H, le voltammogramme de Pd-G ne comporte pas 3 pics de désorptions successives, correspondant aux différentes orientations cristallines prépondérantes du palladium, mais un seul, situé à 0,42 V vs ERH (correspondant à la désorption d'hydrogène absorbé). Seule la première orientation cristalline semble intervenir à la surface de Pd-G. D'après la position de ce pic (0,42 V vs ERH), la morphologie de Pd-G semble privilégier l'orientation (111) du palladium. Le premier pic d'intensité de Pd-G, situé à 0,24 V vs ERH, est plus intense que celui de Pd-H, traduisant d'avantage de défauts de surface. Sachant que la morphologie hybride de Pd-G possède en surface un film continu 1,7 fois plus épais que celui de Pd-H, les défauts de surface sont essentiellement présents dans le film continu.

En conclusion, les agrégats sphériques ne favorisent pas d'orientation cristalline. Les colonnes de palladium présentent essentiellement la troisième orientation cristalline du palladium. La morphologie hybride colonnaire/continue s'accompagne d'un changement d'orientation cristalline du palladium lors de la transition. Le palladium passe graduellement de la troisième orientation à la première orientation cristalline. Les réactions d'adsorption/absorption et de désorption interviennent également plus tôt lors des cycles voltampérométriques. Lorsque l'épaisseur du film continu augmente, la couche mince possède davantage de défauts de surface. Ce type de propriété présente un intérêt pour la réalisation de capteur d'hydrogène, la purification d'hydrogène ou encore le stockage d'hydrogène. Pour les piles à combustible, il est nécessaire de réduire la quantité de catalyseur dans les électrodes afin de réduire les coûts. Pour de faibles charges, les couches minces formées d'agrégats sphériques offrent les meilleures surfaces actives spécifiques. Ce type de morphologie peut être formé en pulvérisant une cible de palladium à 20 µbar (Ar) et 25 W dans le réacteur NanoSputt (v_d = 1,4 10^{15} at.cm^{-2}.s^{-1}).

Remplacement du platine par un alliage PdAu pour les SAMFC

L'étude de l'électro-oxydation d'alcools est un important domaine de recherche en raison de son application potentielle dans les piles à combustible (DAFC, Direct Alcool Fuel Cell). On sait aujourd'hui que les réactions d'oxydation des alcools et de réduction du dioxygène sont plus rapides en milieu alcalin [Yang, 2004][Wang, 2003]. Un nouveau type de pile à combustible pourrait ainsi offrir de meilleures performances que des DAFC classiques. Une SAMFC (Solid Alcalin Membrane Fuel Cell) utilise une membrane anionique pour conduire les ions hydroxyles (OH^-). Il a récemment été proposé le concept de cogénération d'électricité et de produit à forte valeur ajouté en utilisant ce type de pile à combustible [Simoes, 2010]. Dans le cadre de cette application, le glycérol, qui est un déchet abondant et non valorisé de l'industrie du biodiesel, pourrait être valorisé. Le développement de ce type de pile nécessite l'amélioration de la conductivité des membranes anioniques et le développement de catalyseurs adaptés, idéalement sans platine. Le projet PIE CNRS Ameli-0Pt a été lancé avec

ces objectifs. L'amélioration des membranes est prise en charge par l'IEM qui a développé un procédé d'élaboration par polymérisation plasma [Shieda, 2006] [Roualdès, 2007]. Les membranes plasma peuvent être directement déposées sur des électrodes de pile à combustible, ce qui offre la possibilité d'élaborer des cœurs de pile complets entièrement par plasma. Les performances d'une SAMFC peuvent aussi être diminuées par les surtensions causées par l'assèchement de la membrane et une conduction anionique insuffisante du côté de la cathode. Dans une SAMFC, la réduction de l'oxygène consomme de l'eau pour former des ions hydroxyles :

$$O_2 + 2H_2O + 4\ e^- \leftrightarrow 4\ OH^-$$

Il faut donc favoriser la diffusion de l'eau de l'anode vers la cathode et augmenter la rétention d'eau de la cathode. Une voie d'amélioration proposée est la modification du support carboné pour le rendre plus hydrophile (SAMFC) ou hydrophobe (PEMFC) ou encore conducteur anionique. Une première modification de surface a été réalisé en 2005 [Delamar, 2005] par réduction chimique ou électrochimique. D'autres études se sont orientées vers la réduction d'ions diazonium et le greffage résultant [Kariuki, 1999] puis vers l'utilisation d'iodoniums ou de bromoniums [Datsenko, 1998]. Du côté de l'anode, il n'est pas nécessaire de rendre le carbone conducteur anionique car la solution de combustible doit contenir des ions OH^- [Coutanceau, 2006]. L'anode ne limite donc pas la conductivité ionique. Enfin, il est nécessaire de développer des catalyseurs actifs en milieu alcalin pour l'oxydation d'alcools. On souhaite utiliser un catalyseur sans platine afin de rendre profitable l'utilisation de SAMFC. Pour choisir et optimiser un catalyseur, il faut prendre en compte le milieu réactionnel et le type de réactif. Pour une SAMFC, le milieu est alcalin et plusieurs combustibles peuvent être utilisés. Le méthanol est le plus simple mais il est très toxique et son utilisation est susceptible d'être interdite. Pour une utilisation dans une pile à combustible, il faudrait privilégier les composés issus de la biomasse. L'éthanol possède une liaison C-C difficile à casser à basse température. Par conséquent, les produits de réaction sont essentiellement constitués d'acétaldéhyde et d'acide acétique [Rousseau, 2006] et on ne récupère que 17% à 33% de l'énergie théorique récupérable. Les polyols sont intéressants car chaque C possède une fonction alcool électro-active. Il est alors possible d'oxyder les fonctions alcool sans briser les

liaisons C-C. On peut récupérer 8 électrons sur 10 dans le cas de l'éthylène glycol (3,5 $kWh.kg^{-1}$), soit 80% de l'énergie théorique totale. Dans le cas du glycérol (5,0 $kWh.kg^{-1}$), moins toxique que le méthanol (6,1 $kWh.kg^{-1}$) [Lamy, 1994][Vigier, 2004], on peut récupérer 10 électrons sur 14, soit 71,5% de l'énergie théorique totale. Parmi les produits de réaction, on peut favoriser la formation d'oxalate et de mesoxalate qui possèdent une forte valeur ajoutée. De plus, le glycérol est un rejet non valorisé du procédé de transestérification pour produire des esters méthyliques d'huile végétale, ajouté à 5% dans le gazole. L'augmentation mondiale de la production de biodiesel entraîne une augmentation de la production de glycérol et une réduction importante de sa valeur [Clacens, 2002][Dasari, 2005][Yazadani, 2007]. Le glycérol est donc un produit abondant, pas cher, issu de la biomasse et idéal pour être utilisé comme combustible dans une SAMFC. L'objectif ultime du projet Améli-0Pt est d'atteindre une densité de puissance de 100 $mW.cm^{-2}$ à 80°C à partir de glycérol avec des électrodes ne contenant pas ou peu de platine (<0,1 $mg_{Pt}.cm^{-2}$). On sait que le palladium est actif pour l'oxydation des alcools et polyols [Coutanceau, 2006][Bianchini, 2009]. Récemment, D.Z. Jefferery [Jefferery, 2010] a montré que l'or devient actif sous forme de nanoparticule pour l'oxydation des alcools en milieu alcalin. Il explique l'activité des nanoparticules d'or par une capacité à former des espèces AuOH adsorbées. Utilisées pour l'électro oxydation du glycérol, les nanoparticules d'or sont efficaces pour la formation d'hydroxypyruvate. La même année, M. Simoes [Simoes, 2010] a montré qu'un catalyseur bimétallique PdAu possède une activité envers l'oxydation du glycérol plus élevée que l'activité du palladium seul et de l'or seul. Cette synergie entre les deux matériaux n'est pas encore entièrement comprise. Dans le cadre du projet Ameli-0Pt, nous avons fait le choix d'élaborer des anodes de SAMFC par pulvérisation cathodique d'une cible d'or pur (99,999%) et d'une cible de palladium pur (99,999%). Les deux matériaux sont d'abord déposés seuls sur GDL puis des alliages PdAu sont formés de différentes manières (dépôts alternés, simultanés). La morphologie et la composition des différentes électrodes sont ensuite caractérisées avant de comparer leur activité envers l'oxydation du glycérol. L'influence de la structure des alliages PdAu sur leur activité catalytique a été étudiée afin de mieux comprendre l'origine de la synergie entre le palladium et l'or.

Elaboration d'électrodes PdAu par pulvérisation cathodique et caractérisation

Les dépôts d'or et de palladium sur GDL (ELAT Gas Diffusion Layers, GDL, LT 1200-W de chez Electrochem) sont réalisés par pulvérisation cathodique dans le réacteur CataPulp (décrit dans le chapitre II). Les deux cibles sont positionnées à 45° par rapport au substrat. Trois séries de dépôts ont été réalisées, correspondant chacune à différentes conditions de pulvérisation (Tableau 14).

Tableau 14 : Conditions de pulvérisation de palladium et d'or et caractérisations des couches minces par RBS, EDX et voltampérométrie cyclique.

	Pd1	Au1	$Pd_{0.7}Au_{0.3}$	$Pd_{0.35}$-$Au_{0.3}$-$Pd_{0.35}$	$Au_{0.15}$-$Pd_{0.7}$-$Au_{0.15}$
Conditions de pulvérisation					
U_{Pd}/U_{Au} (V) t (min) P (W)	-300/0 10 193	0/-250 7.5 145	-245/-175 7.33 185	-250/0 ; 0/-250 ; -250/0 3.5 / 4.66 / 3.5 135	0/-250/0 ; -250/0 ; 0/-250 2.33 / 7 /2.33 145
Caractérisation des couches minces					
Charge ($\mu g\ cm^{-2}$)	75	71	66	62	72
Pd/Au at% (volume)	100/0	0/100	66/34	70/30	70/30
Pd/Au at% (surface)	100/0	0/100	80/20	77/23	69/31

La première série correspond au dépôt de palladium seul et d'or seul. Les électrodes de la deuxième série sont réalisées en déposant le palladium et l'or simultanément ($Pd_{0.2}Au_{0.8}$ et $Pd_{0.7}Au_{0.3}$). Enfin, les dernières électrodes sont réalisées en déposant alternativement le palladium et l'or ($Pd_{0.35}$-$Au_{0.3}$-$Pd_{0.35}$ et $Au_{0.15}$-$Pd_{0.7}$-$Au_{0.15}$). Les deux métaux sont déposés selon différentes séquences mais en gardant un rapport atomique final Pd/Au égale à 7/3. Durant les dépôts simultanés, la composition de l'alliage PdAu est ajustée en faisant varier la tension de polarisation des cibles indépendamment entre -95V et -250V. Lors des dépôts alternés, une tension de polarisation de -250V est appliquée alternativement à chacune des cibles et le temps de dépôt est ajusté pour obtenir la composition souhaitée.

La morphologie de chaque dépôt est déterminée par des observations MEB présentées sur la figure 68 : les dépôts alternés $Pd_{0.35}$-$Au_{0.3}$-$Pd_{0.35}$ (Figure-68-a) et simultanément $Pd_{0.7}Au_{0.3}$ (Figure-68-b).

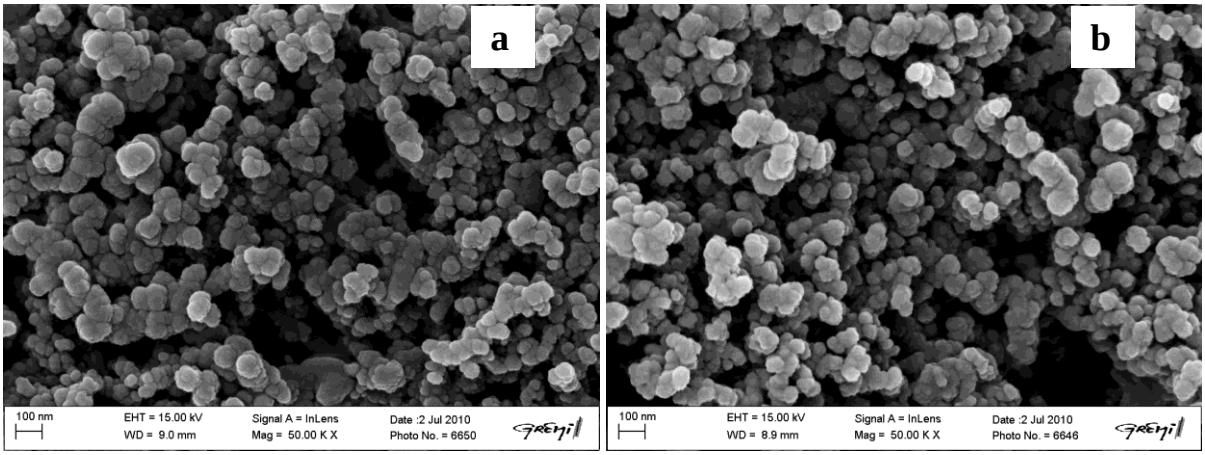


Figure 68 : Images MEB obtenues à partir de a) la couche mince $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et b) la couche mince $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ pulvérisés alternativement.

Les électrodes recouvertes de catalyseur PdAu déposé simultanément ou alternativement présentent une morphologie identique. Des grappes de carbone dont le diamètre varie entre 50 et 100 nm sont recouvertes d'agrégats métalliques. La taille des agrégats métalliques qui se développent dans une GDL pendant un dépôt par pulvérisation cathodique augmente avec la charge totale de métal. La charge totale de catalyseur de chaque électrode est mesurée par RBS et la composition atomique totale par EDX. La figure 69 présente la superposition des pics RBS correspondant aux couches minces $Pd_{0.35}$-$Au_{0.3}$-$Pd_{0.35}$ et $Pd_{0.7}Au_{0.3}$.

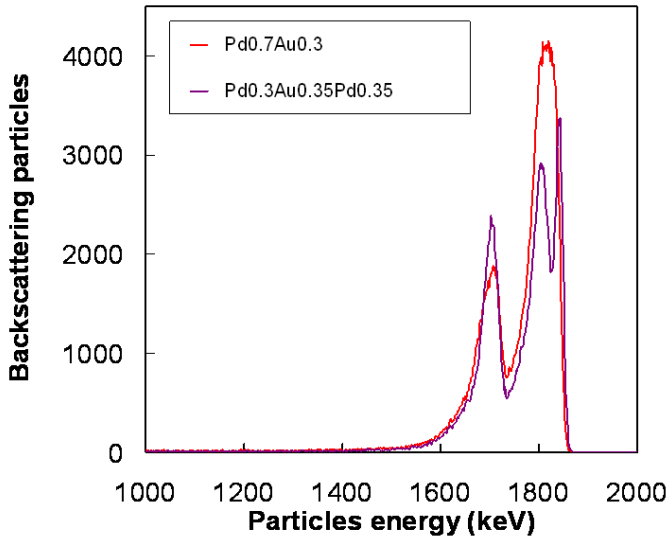


Figure 69 : Spectres RBS obtenues à partir de la couche mince $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et la couche mince $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ pulvérisés alternativement.

Les catalyseurs $Pd_{0.35}$-$Au_{0.3}$-$Pd_{0.35}$ et $Pd_{0.7}Au_{0.3}$ ont bien la composition atomique attendue (Pd_7Au_3) et une charge totale de métal comparable (respectivement 62 µg.cm^{-2} et 66 µg.cm^{-2}). On remarque alors que pour une charge de métal (62 ± 8 µg.cm^{-2}) et une composition atomique totale (Pd_7Au_3) identique, la séquence de dépôt (alternée ou simultanée) ne change pas la taille des grappes de carbone catalysé. On détermine maintenant la surface active des dépôts de palladium et d'or seuls par voltampérométrie cyclique (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, 1.0 M NaOH (Semiconductor Grade 99.99%, Sigma–Aldrich)). Le potentiel électrochimique maximal a été fixé à 1,45V vs ERH pour le voltammogramme du palladium et 1,55V vs ERH pour celui de l'or. On observe ainsi les pics de réduction correspondant respectivement à une monocouche d'oxyde de palladium [Grdén, 2008] et une monocouche d'oxyde d'or [Habrioux, 2007]. La figure 70 présente les cyclovoltammogrammes obtenus.

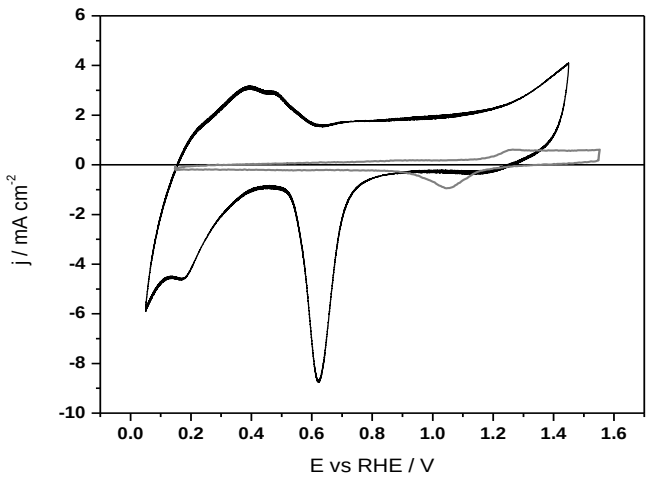


Figure 70 : Cyclovoltammogrammes du palladium pulvérisé seul (noir) et de l'or pulvérisé seul (gris). (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, 1.0 M NaOH, T = 293 K).

On reconnaît les voltammogrammes typiques de l'or et du palladium. Le palladium déposé par pulvérisation cathodique présente un pic de réduction étroit et intense à 0,62V vs ERH comme on peut l'observer avec d'autres méthodes de préparation [Simoes, 2009]. Le pic de réduction de l'oxyde d'or, centré à 1,04V vs ERH, est plus large et moins intense que celui du palladium. Les densités de charges associées à la formation d'une monocouche d'oxyde de palladium et d'or sont de 424 µC.cm^{-2} [Simoes, 2009] et de 493 µC.cm^{-2} [Kahyaoglu, 1981], respectivement. On calcule une surface spécifique active (SSA ou ESA) de 36 m^2.g^{-1} pour le palladium et

de 11 $m^2.g^{-1}$ pour l'or. La surface ouverte d'une couche mince est reliée à la rugosité de la surface. De même, la surface spécifique d'un empilement de particules est reliée à la taille moyenne des particules. En faisant l'hypothèse que les couches minces de palladium et d'or sont constituées de nanoparticules sphériques de tailles identiques, il est possible d'estimer une taille moyenne de particule « électrochimique » (d_{EC}) à partir de la surface spécifique active [Séllin, 2010]:

$$d_{EC} = \frac{6000}{\rho \text{ x SSA}}$$

Avec ρ désignant la densité du métal considéré (ρ_{Pd} = 12,02 $g.cm^{-3}$ et ρ_{Au} = 19,32 $g.cm^{-3}$). On obtient alors pour le palladium et l'or seuls : d_{EC} (Pd) = 13,9 nm et d_{EC} (Au) = 28,2 nm. Il est important de rappeler que la surface spécifique active représente la surface spécifique du volume de la couche mince situé à la surface, là où les réactions électrochimiques peuvent avoir lieu. La taille moyenne des particules associées représente donc la taille moyenne des particules situées en surface uniquement. Le dépôt de métal sur une GDL par pulvérisation cathodique forme initialement des particules (nucléation), puis des agrégats (rassemblement de particules) et enfin des agglomérats (amas d'agrégats) dont la taille croît avec le temps de dépôt. On peut donc s'attendre à ce que des agrégats isolés (primaires), plus petits, soient présents en profondeur dans la GDL et que des agglomérats soient présents en surface. Ce schéma est vérifié par les images MEB où on peut distinguer des amas métalliques plus petits en profondeur qu'à la surface. La valeur de d_{EC} représente donc la taille moyenne des agglomérats en surface et non la taille moyenne des agrégats primaires. L'observation par MET peut permettre d'observer toutes les structures formées au cours de la croissance, des agrégats primaires jusqu'aux agglomérats. Néanmoins, la détermination par MET d'une taille moyenne de particule dans une GDL est difficile [Caillard, 2006] et n'a pas été réalisée avec les couches minces Pd, Au et PdAu issues de la pulvérisation cathodique. En revanche, des catalyseurs Pd, Au et Pd_7Au_3 ont déjà été préparés par voie chimique humide au LACCO et caractérisés par MET et voltampérométrie cyclique. Les dépôts métal-carbone préparés par voie chimique (40%$_{wt}$) comportent une charge de métal deux fois plus élevée (142 µg.cm^{-2}) que les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique. On considère que l'effet d'agglomération est le même pour les dépôts préparés

par voie chimique humide ou par pulvérisation cathodique [Brault, 2009]. On peut alors utiliser le coefficient de proportionnalité qui a été calculé entre la taille moyenne électrochimique (d_{EC}) et la taille moyenne déterminée par MET (d_{MET}):

$$\frac{d_{EC}(Pd)}{d_{MET}(Pd)} = 0{,}24 \; ; \; \frac{d_{EC}(Au)}{d_{MET}(Au)} = 0{,}21$$

A partir de ces coefficients de proportionnalité, on estime la taille moyenne des agrégats de palladium ou d'or présents dans toute la GDL : $d_{MET}(Pd)$ = 3,3 nm et $d_{MET}(Au)$ = 5,9 nm.

On souhaite maintenant déterminer la composition de surface des alliages PdAu car c'est en surface uniquement qu'ont lieu les réactions électrochimiques. Les voltampérogrammes des couches minces PdAu déposées sur GDL par pulvérisation cathodique ont été réalisés en fixant le potentiel maximal à 1,45 V vs ERH.

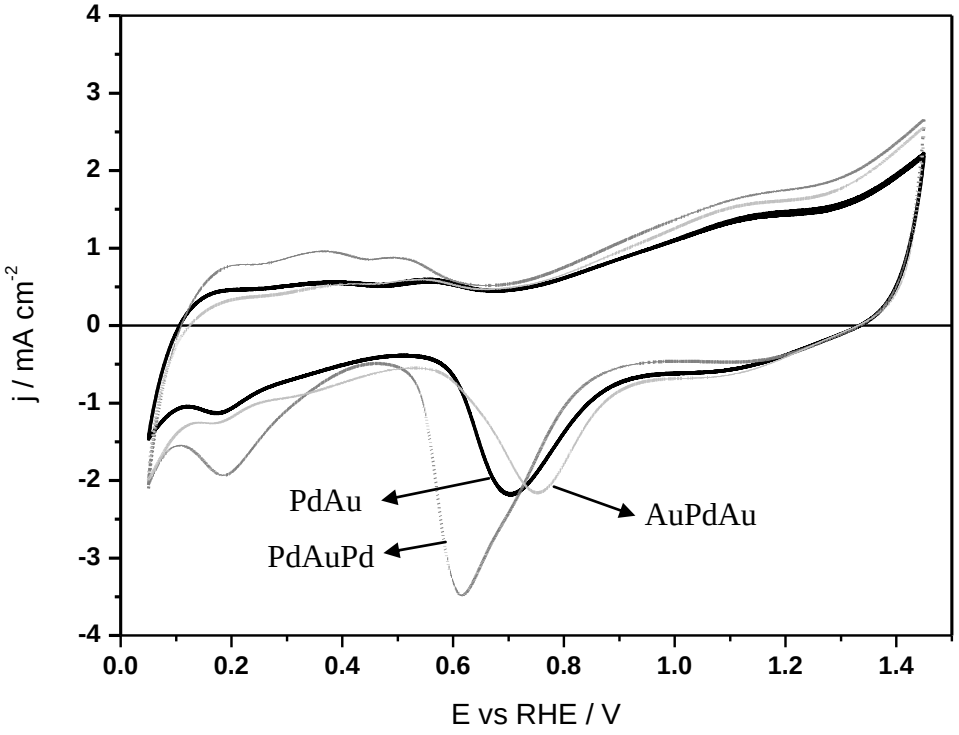


Figure 71 : Voltammogrammes obtenus à partir de la couche mince $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et les couches minces $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ et $Au_{0,15}Pd_{0,7}Au_{0,15}$ pulvérisées alternativement. (v = 20 mV s^{-1}, saturé en N_2, 1.0 M NaOH, T = 293 K).

La figure 71 présente les voltammogrammes des couches $Pd_{0,7}Au_{0,3}$, $Pd_{0,35}$-$Au_{0,3}$-$Pd_{0,35}$ et $Au_{0,15}$-$Pd_{0,7}$-$Au_{0,15}$. Le voltammogramme de la couche $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ (pulvérisation simultanée) présente un pic de réduction peu intense à 1,04 V vs ERH, qui témoigne de la présence de quelques particules d'or isolées, et un large pic de réduction plus marqué à 0,7 V vs ERH qui indique qu'un alliage PdAu a été formé [Rand, 1972]. On retrouve ces mêmes pics de réduction dans le voltammogramme de la couche AuPdAu (pulvérisation alternée) à 0,75 et 1,04 V vs ERH. Le voltammogramme de la couche mince PdAuPd (pulvérisation alternée) présente une différence. Un premier pic de réduction est clairement identifiable à 0,62 V vs ERH et témoigne de la présence de particules de palladium isolées. On distingue ensuite un épaulement centré sur 0,71 V vs ERH (d'après la dérivée première calculée en tout point de la courbe j-E) qui provient de la réduction d'un alliage PdAu oxydé présent en surface. L'absence de pic de réduction à 1,04 V vs ERH montre qu'aucune particule d'or pur n'est présente en surface de la couche mince PdAuPd. La composition des alliages PdAu de surface des trois couches minces a été calculée avec la méthode de Rand et Wood [Rand, 1972]. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 14 ainsi que la composition totale des couches minces PdAu déterminée par EDX.

En comparant les compositions obtenues avec les deux méthodes, on s'aperçoit que la composition de l'alliage PdAu en surface de la couche mince $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisé est enrichie en palladium : $Pd_{0,8}Au_{0,2}$. Cet enrichissement en surface a déjà été observé avec des alliages Pd_xAu_{1-x} synthétisés par voie humide [Simoes, 2009] mais avec un effet plus marqué (en volume : $Pd_{0,7}Au_{0,3}$, en surface : $Pd_{0,88}Au_{0,12}$). Concernant les couches minces PdAu déposées par pulvérisation alternée, l'alliage de surface de la couche PdAuPd est composé de 77 %at de palladium et 23%at d'or. L'alliage de surface de la couche AuPdAu est composé de 69 %at de palladium et 31%at d'or.

On retiendra ceci :

La pulvérisation alternée de palladium et d'or forme un alliage PdAu. Les deux types de procédé (co-pulvérisation et pulvérisation alternée) forment en surface des GDL un alliage PdAu accompagné d'un nombre plus ou moins important de particules de métal isolées (Pd ou Au). La nature des particules de métal isolées

présentes en surface après un dépôt alterné semble être du même type que le métal pulvérisé plusieurs fois (pas forcément le plus abondant dans la couche mince). L'alliage PdAu en surface issu de la pulvérisation alternée de Pd et Au a une composition similaire à la composition globale de la couche mince. En revanche, l'alliage PdAu en surface de la GDL après pulvérisation simultanée de Pd et Au a une composition enrichie en palladium.

Caractérisation de l'activité des électrodes PdAu pour l'électro oxydation du glycérol

Les catalyseurs Pd, Au et PdAu déposés sur GDL par pulvérisation cathodique sont utilisés pour l'électro oxydation du glycérol (Reagent Plus 99%, Sigma-Aldrich). On caractérise leur activité par voltampérométrie cyclique en présence de glycérol à 0,1 M. On utilise les résultats de M. Simoes comme activité de référence de catalyseurs Pd, Au et $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ élaborés par voie chimique humide (microémulsion eau/huile). La figure-72-a présente les voltammogrammes des catalyseurs Pd, Au, PdAu (co-pulvérisé) et PdAu (M. Simoes). On remarque que l'électro-oxydation du glycérol commence au même potentiel sur l'or seul que sur le palladium seul, comme l'avait déjà observé M. Simoes. L'intensité du pic d'oxydation du glycérol est rapidement plus élevée avec le palladium qu'avec l'or, ce qui traduit une cinétique de réaction plus rapide. Le palladium possède un domaine d'activité étroit (de 0,6V à 1,0 V vs ERH) alors que l'or possède un domaine d'activité plus étendu (de 0,6V à 1,3 V vs ERH). Ces différences sont dues à des mécanismes d'oxydation différents. L'oxydation d'alcools par l'or nécessite une étape préliminaire : la formation d'une monocouche immédiatement sous la surface de groupes hydroxyle adsorbés ($AuOH_{ads}$) [Avramov-Ivić, 1991]. Le glycérol n'est pas adsorbé sur l'or avant la formation de cette monocouche $AuOH_{ads}$. Ce mécanisme peut retarder l'électro-oxydation du glycérol par l'or aux faibles potentiels. L'électro-oxydation du glycérol par Pd et Au commence au même potentiel en milieu alcalin car la formation de la monocouche de groupes hydroxyle sous la surface de l'or se forme plus rapidement (à partir de 0,4 V vs ERH) en milieu alcalin [Beden, 1987]. En comparant l'activité du catalyseur PdAu (co-pulvérisé) à celle de Pd et Au, le catalyseur PdAu possède un potentiel d'activation inférieur de 0,1V par rapport à celui des métaux seuls. En tenant compte des conclusions de B. Beden, on peut expliquer la

synergie à faible potentiel entre le palladium et l'or sous forme d'alliage par un mécanisme bifonctionnel [Watanabe, 1975] en milieu alcalin. Ce mécanisme implique d'abord l'adsorption des groupes alcool par le palladium, puis des espèces hydroxyles OH sont apportées par l'intermédiaire de l'or après avoir été adsorbées dès 0,4 V vs ERH. La combinaison d'une petite quantité d'or avec le palladium suffit à beaucoup augmenter l'activité de l'alliage dans la plage de potentiel 0,5 - 0,8 V vs ERH. A 0,65 V vs ERH en particulier, l'intensité du courant mesuré est 10 fois supérieure à celle enregistrée avec le palladium ou l'or seuls. Enfin, en comparant les deux alliages PdAu (co-pulvérisé) et PdAu (M. Simoes), on remarque le même effet de synergie entre le palladium et l'or avec un potentiel d'activation inférieur de 0,1V. En revanche, l'intensité du pic d'oxydation du glycérol par le catalyseur co-pulvérisé est beaucoup plus élevée malgré une charge de métal deux fois plus faible que celle de M. Simoes. L'activité spécifique des catalyseurs réalisés par pulvérisation cathodique est beaucoup plus élevée que celle des catalyseurs réalisée par voie humide. On retiendra aussi qu'il existe un effet important de la charge de métal sur l'activité du catalyseur. Pour s'en affranchir, les trois catalyseurs PdAu, PdAuPd et AuPdAu possèdent tous la même charge totale de métal (70 µg.cm^{-2}) en plus d'avoir la même composition globale. La figure-72-b présente la comparaison des voltammogrammes enregistrés à partir de ces catalyseurs en présence de glycérol.

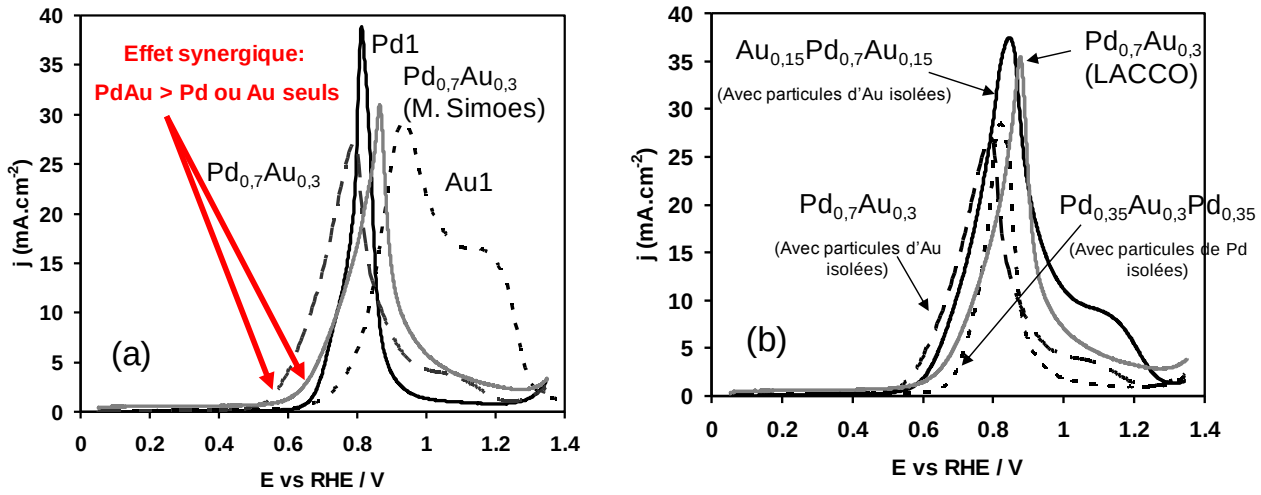


Figure 72 : Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol obtenues à partir des couches minces a) Pd1, Au1, $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés et $Pd_{0,7}Au_{0,3}$/C préparé par voie chimique et b) $Pd_{0,7}Au_{0,3}$ co-pulvérisés, $Pd_{0,7}Au_{0,3}$/C préparé par voie chimique humide et les couches mince $Pd_{0,35}Au_{0,3}Pd_{0,35}$ et $Au_{0,15}Pd_{0,7}Au_{0,15}$ pulvérisées alternativement. (v = 10 mV s^{-1}, saturé en N_2, 0.1 M glycérol + 1.0 M NaOH, T = 293 K).

On remarque que le catalyseur PdAu (co-pulvérisé) présente l'activité la plus élevée aux faibles potentiels. A 0,65 V vs ERH, l'activité des différents catalyseurs est classée dans cet ordre : $Pd_{0.7}Au_{0.3}$ (co-pulvérisation) ≈ $Au_{0.15}Pd_{0.7}Au_{0.15}$ (pulvérisation alternée) > $Pd_{0.7}Au_{0.3}$ (chimie humide) > $Pd_{0.35}Au_{0.3}Pd_{0.35}$ (pulvérisation alternée)> Pd (pulvérisé) > Au (pulvérisé). On remarque que les catalyseurs PdAu (co-pulvérisé) et PdAuPd ont la même composition de surface ($Pd_{0,8}Au_{0,2}$) mais une activité très différente pour l'électro-oxydation du glycérol. En revanche, les catalyseurs PdAu (co-pulvérisé) et AuPdAu ont une composition de surface différente mais ont presque la même activité pour des potentiels inférieurs à 0,8 V vs ERH. D'après les cyclovoltammogrammes présentés dans la figure 71, les pics de réduction des catalyseurs PdAu (co-pulvérisé) et AuPdAu oxydés sont semblables. Les deux catalyseurs doivent donc avoir une surface électro active du même ordre. On en conclut que la composition de surface de l'alliage PdAu ($Pd_{0,8}Au_{0,2}$) n'est pas le seul facteur responsable de l'amélioration de l'activité envers l'électro-oxydation du glycérol, la nanostructure du catalyseur participe aussi. Adzic et Avramov-Ivic [Adzic, 1986] ont étudié l'adsorption d'ions hydroxyle à la surface de monocristaux d'or (Au (111), Au (110) et Au (100)) lors de l'oxydation d'éthylène glycol en milieu alcalin. Leurs résultats confirment nos observations et apportent des informations complémentaires. Ils ont montré que l'adsorption d'ions hydroxyle est sensible à la structure cristalline de l'or et se produit à des potentiels électrochimiques dans l'ordre suivant : $E_{ads}(Au(110)) < E_{ads}(Au(100)) < E_{ads}(Au(111))$. Les potentiels d'activation déterminés pour l'oxydation d'éthylène glycol en milieu alcalin par leurs différents nanocrystaux d'or suivent aussi cet ordre. L'adsorption d'ions hydroxyle à la surface de l'or et la formation d'une monocouche $AuOH_{ads}$ sont donc des processus primordiaux pour l'oxydation d'alcools par des particules d'or en milieu alcalin. La structure cristalline de l'or détermine le potentiel d'activation de la réaction d'oxydation. L'adsorption étant un processus de surface, la surface active de la couche mince permet d'augmenter le nombre de réactions par unité de temps.

Nos catalyseurs les plus actifs présentent tous des particules d'or isolées en surface en plus de l'alliage PdAu. En témoigne la présence de pic de réduction à 1,04 V vs ERH (figure 71). La présence d'un deuxième pic d'oxydation au-delà de 1 V vs ERH est visible sur les voltammogrammes (Figure 72) des catalyseurs les plus

actifs (PdAu co-pulvérisé et AuPdAu). Ce deuxième pic d'oxydation est typique des catalyseurs en or pur et montre que les particules d'or isolées (non alliées) présentes en surface des électrodes PdAu (co-pulvérisé) et AuPdAu participent. M. Simoes a également mesuré une activité maximale envers l'électro-oxydation du glycérol avec des catalyseurs PdAu riche en or, et présentant en surface des particules d'or isolées en plus de l'alliage PdAu [Simoes, 2010]. Il semble donc que l'interaction des particules d'or isolées (non alliées) avec l'alliage PdAu situé en surface permette d'améliorer l'activité des électrodes PdAu. Ce comportement avait déjà été proposé par Brankovic et Dubau pour l'électro-oxydation de méthanol et de monoxyde de carbone à la surface de catalyseurs PtRu [Brankovic, 2002][Dubau, 2003]. Ils ont montré que les catalyseurs PtRu non alliés sont plus actifs que les alliages PtRu. O. A. Petrii [Petrii, 1966][Petrii, 1988] a étudié l'électro-oxydation d'alcools contenant plus d'un atome de carbone et l'effet de la présence d'adatomes de platine. La présence d'adatomes de platine à un effet significatif sur la quantité et l'orientation des réactions d'électro-oxydation d'espèces fortement liées. Les auteurs expliquent l'effet qu'entraîne la présence d'adatomes sur le potentiel d'activation de l'électro-oxydation d'éthylène glycol par leur capacité à adsorber d'oxygène, notamment OH_{ads}. En conclusion, dans notre cas, les alliages PdAu en présence de particules d'or isolées sont plus actifs pour l'électro-oxydation du glycérol car les particules d'or non alliées sont plus efficaces pour adsorber les ions hydroxyles. Il est possible que la présence de particules d'or isolées en plus de l'alliage PdAu en surface affecte le chemin réactionnel de l'électro-oxydation du glycérol. Cet aspect peut présenter un intérêt dans le cadre d'une cogénération énergie-substance en utilisant une SAMFC, en orientant le chemin réactionnel de l'oxydation du combustible vers la génération de substances à forte valeur ajoutée.

Conclusion

Des électrodes de pile à combustible sans platine ont été élaborées par pulvérisation cathodique sur GDL d'une cible de palladium et d'une cible d'or. Ces électrodes sont dédiées à une utilisation dans une SAMFC utilisant le glycérol comme combustible. Plusieurs structures PdAu ont été caractérisées et leur activité envers l'oxydation du glycérol a été évaluée par voltampérométrie cyclique. La surface des électrodes de types PdAu co-pulvérisés et PdAuPd et AuPdAu pulvérisés alternativement est composée partiellement d'alliage PdAu. De nouvelles informations ont été obtenues concernant l'effet de synergie entre le palladium et l'or :

-la modification du palladium par l'or entraîne une augmentation de l'activité catalytique envers l'oxydation du glycérol.

-le mécanisme d'oxydation du glycérol catalysé par la présence de palladium et d'or semble être bi-fonctionnel et impliquerait : l'adsorption du glycérol à la surface du palladium et la formation d'espèces hydroxyles à la surface de l'or. Ces deux fonctions complémentaires améliorent alors l'efficacité de l'oxydation du glycérol.

-la composition de l'alliage PdAu présent en surface n'a pas d'effet significatif sur l'activité du catalyseur.

-la présence de particules d'or non alliées à la surface des électrodes entraîne une amélioration de l'activité du catalyseur.

A partir de ces observations, on peut s'attendre à ce que des électrodes comportant des particules de palladium et des particules d'or non alliées présentent la meilleure activité envers l'oxydation du glycérol en milieu alcalin. Ces électrodes sans platine pourraient également être utilisées pour l'oxydation de l'éthylène glycol en milieu alcalin. Les résultats de L. Dubau supportent cette hypothèse : des électrodes comportant un catalyseur bimétallique Pt-Ru non allié se sont révélées être optimales pour l'oxydation de l'éthylène en milieu alcalin [Dubau, 2003] [Dubau, 2003*].

Chapitre VI

Dépôt direct sur membrane par PVD magnétron

Introduction

En 2010, les intégrateurs ne souhaitent plus acheter les éléments des AME séparément, mais uniquement des AME pré-assemblés et validés pour s'assurer des performances et simplifier les lignes d'assemblage. Le projet AMADEUS vise à répondre à ce nouveau cahier des charges issu de l'industrie des piles à combustible. Il s'agit d'élaborer par plasma des assemblages CCM (Catalyst Coated Membrane) plutôt que CCB (Catalyst Coated Backing). Le dépôt direct sur membrane est une solution présentant plusieurs intérêts : souplesse de fabrication (un même procédé de dépôt peut facilement être utilisé avec différentes membranes, anionique ou cationique), un contact membrane-sites catalytiques idéal (adhérence homogène) à condition que le dépôt adhère et ne dégrade pas la membrane, un meilleur contrôle de l'assemblage membrane-électrode est une assurance de qualité. Enfin, les CCM permettent de diminuer l'encombrement des AME, ce qui, à l'avenir, peut répondre à un objectif de miniaturisation. Le dépôt direct sur membrane peut aussi présenter certaines contraintes. L'élévation de la température de la membrane (ou du porte substrat) au cours du dépôt peut entraîner une dégradation partielle ou complète de la membrane. Le bombardement ionique est susceptible d'entraîner des modifications de surface [Charles, 2007]. La puissance et les temps de dépôt doivent être adaptés pour prévenir ces dégradations. Industriellement, cette contrainte se traduit par une diminution de la vitesse de production. En déposant le platine sur GDL, la diffusion du métal assisté par le bombardement ionique [Caillard, 2005] permet de répartir le catalyseur sur une large épaisseur [Caillard, 2004] et de ralentir la formation d'un film métallique continu en surface de la GDL [Brault, 2009]. En déposant directement sur membrane, tout le platine sera présent à la surface de la membrane. La percolation des agrégats de platine est le phénomène le plus contraignant dans ce type de procédé. Cela fait chuter la surface active et limite l'accès aux gaz. Le dépôt de catalyseur par plasma directement sur membrane semble donc plutôt indiqué pour l'utilisation de faibles charges. L'obtention de puissances acceptables à pression atmosphérique exige une concentration élevée de catalyseur (> 0,5 $mgPt.cm^{-2}$ par électrodes « classiques »). A pression atmosphérique, la diffusion des espèces électro actives vers les sites catalytiques est limitée. Augmenter le nombre de sites actifs permet de compenser cette situation. Cette tâche est classiquement réalisée en déposant une encre

catalytique Nafion-Pt-C sur GDL ou sur membrane. La couche active ainsi réalisée est épaisse, suffisamment poreuse pour garantir un accès au gaz et réalise la conduction des ions grâce à la présence de filaments de Nafion. En déposant de faibles quantités de platine par plasma (<0,05 $mg_{Pt}.cm^{-2}$), il n'est pas recommandé d'ajouter une solution d'ionomère sous peine d'enrober complètement les agrégats de platine. Le dépôt alterné de carbone et de platine sur membrane permet de répartir le platine sur une plus large épaisseur et de former éventuellement un gradient de platine [Rabat, 2008]. Un assemblage CCM avec des couches Pt-C (alternés) de 200 nm d'épaisseur et une charge de 0,05 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ par électrodes a ainsi délivré une puissance de 150 $mW.cm^{-2}$. En optimisant la structure Platine-Carbone déposée directement sur membrane par pulvérisation cathodique, il est envisageable d'augmenter la densité de puissance tout en conservant des charges de platine inférieures à 0,05 $mg_{Pt}.cm^{-2}$. Tous les dépôts sont réalisés dans le réacteur PULP.

Dépôt direct de platine sur Nafion® 212

Le Nafion® est un ionomère de la firme Du Pont de Nemours constitué d'un squelette hydrophobe de type poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes perfluorées terminées par des groupes sulfoniques (Figure 73).

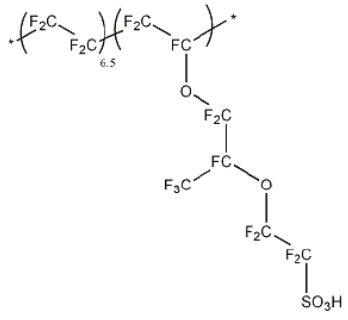


Figure 73 : Formule chimique du Nafion®

La membrane NRE212 (nouvelle génération de membrane Nafion) a une masse équivalente de 1100 g/eq et une épaisseur de 50 µm. Il est mis en œuvre par la voie solvant (coulée/évaporation), qui permet d'atteindre

des épaisseurs faibles, en remplacement de la voie extrusion, plus complexe. Tous les dépôts sur membrane sont pulsés (30s ON, 30s OFF) pour éviter d'endommager le polymère. Les dépôts de platine sur membrane commerciale Nafion® 212 ont été réalisés avec les paramètres suivant :

-Pt : distance cible-substrat 7,5 cm, magnétron régulé en puissance (30 W ; 0,09 A ; -328 V)

-Ar : débit 70 sccm, pression 20 µbar

-Rotation du porte substrat : 6 tours.min^{-1}

Les dépôts de platine ont été effectués sur les deux faces de la membrane. Chaque face a subi exactement le même traitement (mêmes paramètres de dépôt). Des membranes traitées sur une seule face ont été conservées pour des analyses MEB et RBS. Les quantités de platine déterminées par RBS et reportées dans le tableau 15 correspondent aux quantités par face et non à la quantité totale. La vitesse de dépôt moyenne de platine avec une puissance de 30 W est d'environ 10 µg.cm^{-2}.min^{-1}.

Tableau 15 : Dépôts de platine sur Nafion® 212

Référence	**Temps de dépôt $_{(ON)}$ (min)**	**Quantité de Pt (µg.cm^{-2})**
PtN06	5	47
PtN02	4	37,5
PtN03	3	28,2
PtN04	2	21,2
PtN05	1	9,6
PtN07	0,5	5

Il n'est pas possible d'observer les dépôts PtN03, PtN04, PtN05 et PtN07au MEB avec un grandissement supérieur à x100 000 sans que la membrane ne se dégrade puis se déchire (Figure-74-c).

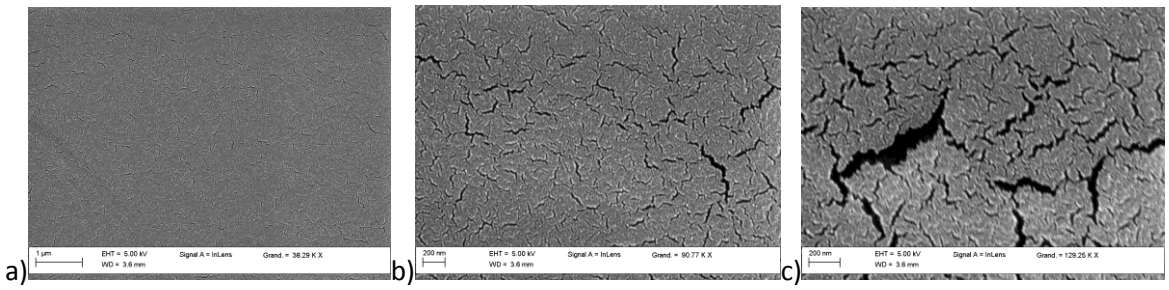


Figure 74 : Images MEB du dépôt PtN03 sur membrane N212 avec un grandissement croissant : a)x38 k b) x91 k et c) x129 k. En focalisant le faisceau d'électrons (grandissement croissant), la membrane se dégrade, se distord et la couche superficielle de platine se déchire.

Le dépôt PtN06, plus chargé en platine (47 µg.cm^{-2}), est relativement stable durant les observations MEB. La couche mince de platine est suffisamment dense en surface pour protéger la membrane pendant l'observation au MEB.

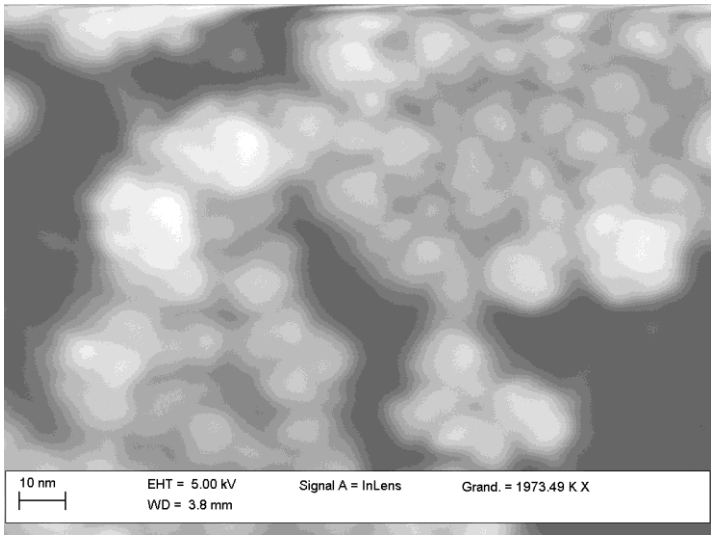


Figure 75 : Image MEB du dépôt PtN06 sur membrane N212 avec un grandissement de x1973 000.

L'observation MEB avec grandissement de x1973 000 révèle des agrégats de platine de diamètre 5-10 nm (Figure 75). A l'aide du logiciel SIMNRA, les spectres RBS expérimentaux sont reproduits fidèlement en modélisant le platine à la surface du Nafion avec des couches Pt-Nafion et non une couche de platine pur en surface. La résolution en profondeur de RBS est d'environ 10 nm. Lorsque les couches minces de platine ont une épaisseur inférieure à 10 nm, le spectre RBS correspond à une couche Pt+Nafion. Les couches PtN05 et PtN07, avec des épaisseurs théoriques de 15 nm et 8 nm respectivement, sont probablement dans cette situation mais pas les couches PtN04, PtN03, PtN02 et PtN06. L'allure des spectres RBS révèle donc une pénétration du platine dans la membrane (Figure 76 et Figure 77). Il est important de noter que le platine présent dans la membrane est inactif pour la production de courant et dommageable pour la membrane du fait de la diffusion.

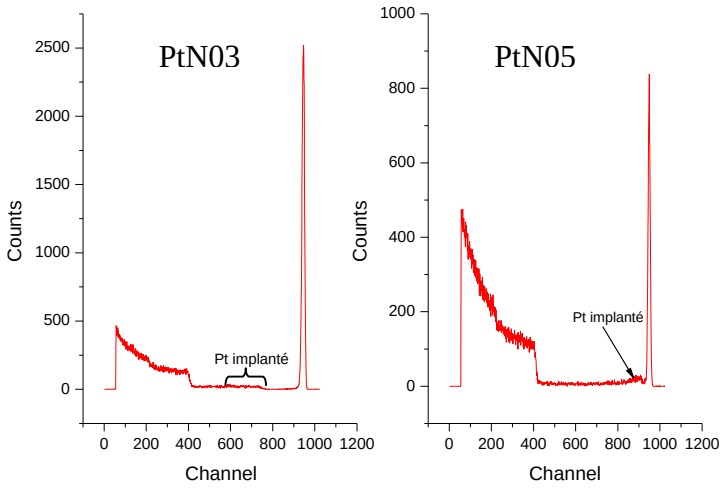


Figure 76 : Spectres RBS (charge totale 23 µC, I_α = 5nA, E_α = 2 MeV) des dépôts PtN03 et PtN05 ayant une quantité de platine respectivement de 28,2 et 9,6 µg.cm^{-2}

La surface des membranes Nafion traitées présente trois zones de platine :

1) Platine présent en surface

2) Platine ayant diffusé dans la membrane, au voisinage de la surface

3) Platine présent en profondeur dans le Nafion, séparé de la surface par une tranche de Nafion.

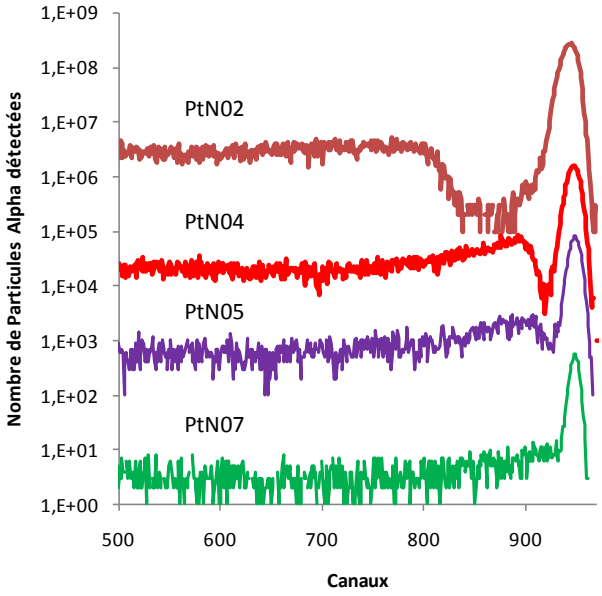


Figure 77 : Spectres RBS (charge totale = 3 µC, I_α = 5 nA, E_α = 2 MeV) des dépôts PtN07, PtN05, PtN04 et PtN02, ayant une quantité de platine respective de 5 µg.cm^{-2}, 9,6 µg.cm^{-2}, 21,2 µg.cm^{-2} et 37,5 µg.cm^{-2}.

A partir des spectres RBS, il est possible de remonter au profil de densité du platine en fonction de la profondeur dans la membrane en faisant l'hypothèse suivante : le platine qui diffuse ou qui est implanté dans la membrane, ne modifie pas l'épaisseur de cette dernière. D'autre part l'analyse RBS n'est pas destructive. Le logiciel SIMNRA dispose de toutes les informations nécessaires pour faire les calculs de quantité et d'épaisseur de platine (1.10^{15} at.cm^{-2} = 0,1511 nm = 323,94 ng.cm^{-2}). Ce n'est pas le cas pour le Nafion. L'épaisseur que représente 1.10^{15} at_{Nafion}.cm^{-2} peut être calculée de la manière suivante :

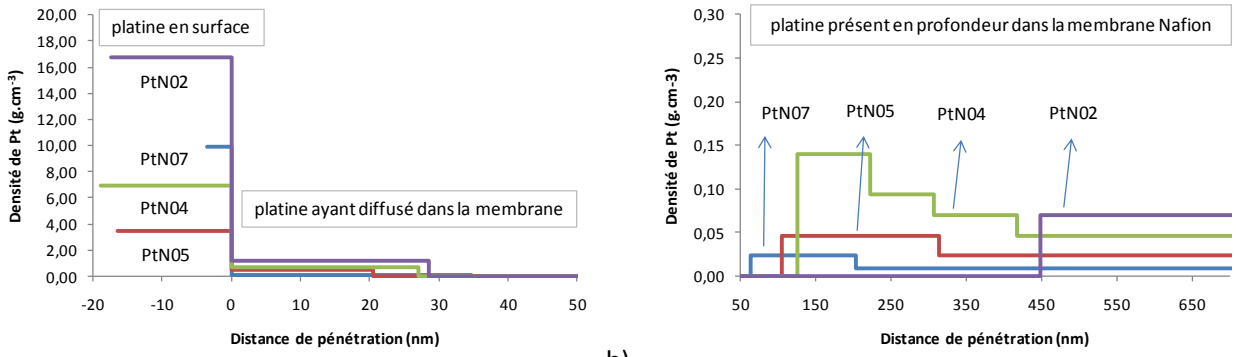
La molécule de Nafion est composée de 66 atomes : $C_{20}F_{39}O_5S_1H_1$

$\rho_m \approx 2$ g.cm^{-3} ; $M_{Nafion} = 1094$ g.mol^{-1}

$$\rho_{Nafion} = \frac{N_A \times \rho_m}{M_{Nafion}} = \frac{6{,}02.10^{23} \times 2}{1094} = 1{,}1.10^{21} \text{molécules}_{Nafion}.\text{cm}^{-3}$$

$$\rho_{at} = \rho_{Nafion} \times 66 = 7{,}26.10^{22} \text{At.cm}^{-3}$$

Ainsi, dans le Nafion : 1.10^{15} at.cm^{-2} = 0,14 nm



a) b)

Figure 78 : Profils de densité du platine au travers de la membrane Nafion212 correspondant aux dépôts PtN07, PtN05, PtN04 et PtN02. a)platine en surface et ayant diffusé dans la membrane b) platine incrusté profondément dans la membrane Nafion.

Les profils de densité du platine à l'intérieur de la membrane montrent que le platine implanté, en très faible quantité (≈qq%), peut pénétrer jusqu'à plus de 600nm sous la surface (Figure 78). Pour la même quantité totale de métal (37,5 µg.cm^{-2}), le platine de surface diffuse sur 30 nm dans la membrane. Lorsque la quantité

de platine présent sur et dans la membrane augmente, celui-ci pénètre plus profondément dans la membrane. En moyenne, dans les conditions de dépôt utilisées, 80% de la masse de platine reste en surface.

L'évolution de l'épaisseur de Nafion® séparant la 3^{ième} zone de platine de la surface, (platine présent après 50 nm) en fonction de la charge totale de catalyseur, se stabilise à une épaisseur d'environ 100 nm, pour des charges de platine comprises entre 5 et 22 µg.cm^{-2} (Figure 79). Pour des charges supérieures, la distance de pénétration du platine sous la surface du Nafion augmente brusquement et varie sans logique apparente.

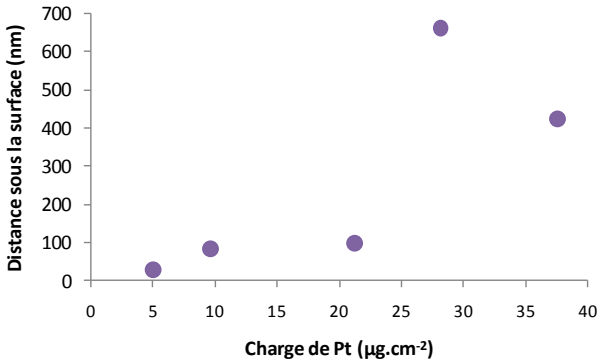


Figure 79 : Epaisseur de Nafion séparant le platine implanté de la surface en fonction de la charge de platine déposé (30 W ; 0,09 A ; -328 V ; 20 µbar, $d_{cible\text{-}substrat}$ = 7,5cm).

Les quantités de platine présentes en profondeur dans le Nafion® étant très faibles et proches de la limite de sensibilité RBS (10^{13} At.cm^{-2}), il n'est pas possible de le localiser et de le doser avec précision. Néanmoins, malgré l'incertitude sur les charges et les distances de pénétration, des traces de platine sont bien présentes dans la membrane et cette quantité augmente brusquement pour des charges totales de platine supérieures à 25 µg.cm^{-2} environ. Les images MEB (Figure 74) révèlent ce qui se produit lorsque la membrane subit un bombardement de charges croissant. La membrane se distord et la couche mince de platine en surface se déchire de manière inhomogène, révélant localement la surface de la membrane. Lorsque ce phénomène se produit au cours du dépôt, le platine peut alors pénétrer de nouveau dans la membrane. L'augmentation soudaine de la présence de platine en profondeur, à partir d'environ 25 µg.cm^{-2}, traduit sûrement une dégradation de la membrane Nafion. Dans les conditions de dépôt utilisées (pression de 20 µbar, une puissance de 30W avec des impulsions de 30 s suivi de 30 s d'arrêt), la membrane se dégrade après 3 min de

pulvérisation. Dans ces conditions de pulvérisation, le dépôt de platine est limité à des charges inférieures à 20 $\mu g.cm^{-2}$ pour prévenir une dégradation de la membrane.

Tests des CCM Pt en PEMFC H_2/O_2

Des AME ont été formés avec les CCM et des GDL commerciales (GDL LT-1200W) dépourvues de catalyseur. Ces GDL sont encore nécessaires pour assurer le contact électrique entre les électrodes déposées sur membrane et les plaques bipolaires. Les CCM sont symétriques, elles subissent le même dépôt de chaque côté. La désignation des AME reprend la référence du dépôt effectué : MEA-PtN02, MEA-PtN03, etc. Les tests en pile H_2/O_2 ont été faits sur le banc de la société ElectroChem. Inc. La monocellule de test est donc constituée de l'empilement suivant :

1-Joint en fibre de verre

2-GDL (non catalysée) 23*23 mm²

3-Nafion® 212 (avec dépôt de Pt 23*23 mm²)

4-GDL (non catalysée) 23*23 mm²

5-Joint en fibre de verre

Cet assemblage est ensuite serré à 2 N.m entre les plaques bipolaires. Les AME les plus chargés en platine sont testés avant les autres. Le comportement en pile des CCM plasma est mal connu. En raison des faibles performances délivrées par les premiers AME (absence de courant au début des tests), les conditions de test ont été largement modifiées pour maximiser le courant. Les performances maximales délivrées par les différentes CCM après 2 jours de test sont présentées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Performances en PEMFC H_2/O_2 de différentes CCM issues du dépôt de platine sur Nafion® 212 (charge totale de platine Q_{totale}, tension de cellule à puissance maximale U_{max}, densité de puissance maximale P_{max}, puissance spécifique $P_{spécifique}$)

Référence AME	Q_{totale} ($\mu g.cm^{-2}$)	U_{max} (V)	P_{max} ($mW.cm^{-2}$)	$P_{spécifique}$ ($kW.g_{Pt}^{-1}$)	Conditions de test
MEA-PtN06	94	0,4	4,5	0,05	O_2: 3,6 bar, 0,05 slm, 40°C H_2: 1-3,1 bar; 0,05 slm, 80°C T_{pile} = 80°C
MEA-PtN04	42,4	0,3	10	0,24	O_2: 3,6 bar, 0,05 slm, 40°C H_2: 1-3,1 bar; 0,05 slm, 80°C T_{pile} = 80°C
MEA-PtN05	19,2	0,34	100-140	7,29	O_2: 3,3 bar, 0,05 slm, 40°C H_2: 3,2 bar; 0,05 slm, 80°C T_{pile} = 80°C
MEA-PtN07	10	0,37	127-137	13,70	O_2: 3,4 bar, 0,05 slm, 40°C H_2: 3,1 bar; 0,05 slm, 80°C T_{pile} = 80°C

D'après l'évolution de la densité de puissance en fonction de la charge totale de platine déposé sur la membrane Nafion (Figure 80), les performances en pile sont très sensibles à la charge de catalyseur. La densité de puissance chute très rapidement pour des charges supérieures à 10 $\mu g.cm^{-2}$. Le tracé de plusieurs profils possibles décrivant l'évolution de la densité de puissance en fonction de la charge de métal sur membrane laisse entrevoir l'existence d'une charge optimale de 7 $\mu g.cm^{-2}$ (sur chaque face de la membrane).

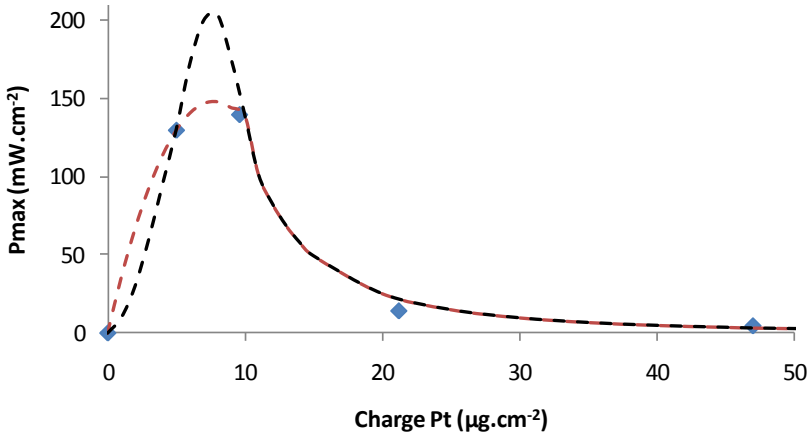


Figure 80 : Evolution des performances des CCM en fonction de la charge de platine sur chaque face de la membrane. Il s'agit de dépôts de platine pur par pulvérisation cathodique magnétron (30 W ; 0,09 A ; -328 V ; 20 µbar (Ar), $d_{cible\text{-}substrat}$ = 7,5cm). Les tracés en traits interrompus représentent des enveloppes possibles.

Les tests en pile montrent que le dépôt de platine seul sur membrane Nafion doit être limité à des charges ultra faibles. Une charge de 15 µg.cm^{-2} est probablement un maximum.

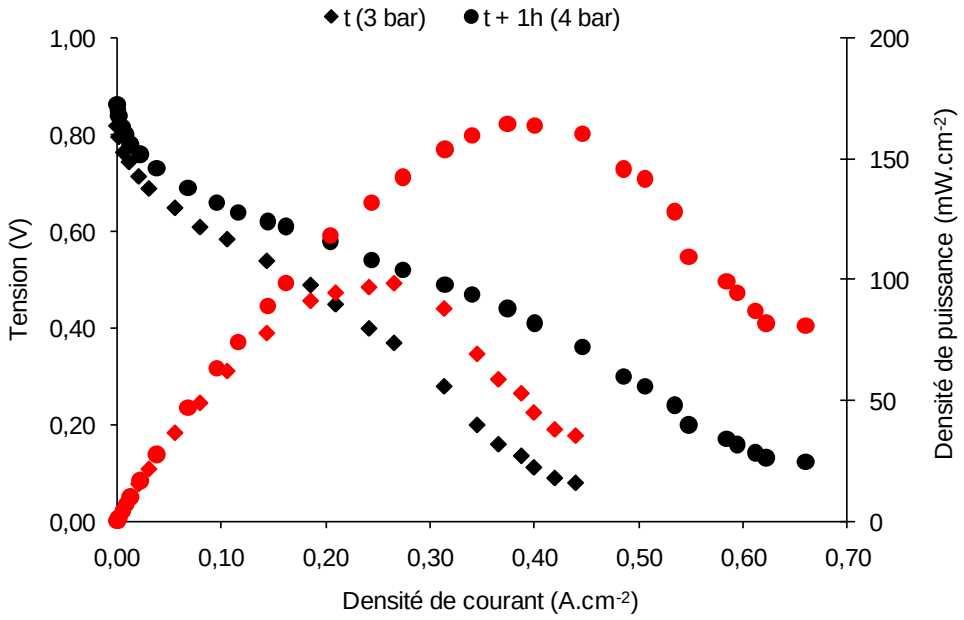


Figure 81 : Courbe de polarisation E(J)-J () et P-I () de la CCM MEA-PtN05 (S = 5 cm^2) à la fin du deuxième jour de test avec le banc ECL-150^{TM} (Electrochem. Inc.) dans les conditions suivantes : P_{O2} (350 sccm) = P_{H2} (500 sccm) = 3-4 bar, T_{O2} = 40°C, T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C.

Les courbes de polarisation de MEA-PtN05 (Figure 81) présentent des résistances de cellule variant de 1,3 Ω.cm^2 (3 bar (O_2)) à 0,8 Ω.cm^2 (4 bar (O_2)) (résistances calculées directement à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe de polarisation). Les densités de courant ont été améliorées à la fin du deuxième jour de test en augmentant la pression d'oxygène de 3 à 4 bar. Cet essai montre que les membranes des CCM testées ne sont pas suffisamment hydratées après 2 jours de test, en raison des faibles densités de courant. En testant les CCM pendant 1 semaine, on peut s'attendre à ce que les performances s'améliorent. Néanmoins, tester pendant une semaine chaque CCM est très contraignant. Les CCM suivantes seront testées pendant 2 jours uniquement afin de pouvoir comparer leurs performances avec la série PtN0X. Les performances présentées dans la suite du chapitre ne représentent pas nécessairement un optimum de performance.

Des CCM platine-carbone, d'une surface de 25 cm^2, ont été testées avec le banc construit au GREMI. Pour vérifier que les tests réalisés avec ce banc sont bien comparables avec les tests de la série PtN0X, réalisés avec le banc Electrochem, l'AME MEA-PtN05 est réalisé à l'identique et testé pendant deux jours avec le banc du GREMI (Figure 82). Cet assemblage est référencé MEA-PtN05-B.

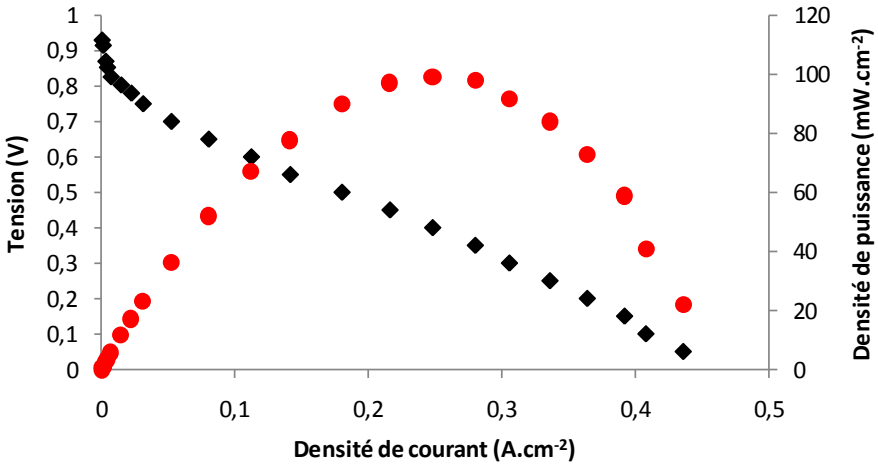


Figure 82 : Courbe de polarisation E(J)-J () et P-I () de la CCM MEA-PtN05-B (S = 25 cm^2) testée pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : P_{O2} (400 sccm) = P_{H2} (300 sccm) = 3 bar, T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C.

L'assemblage MEA-PtN05-B délivre une densité de puissance maximale de 100 $mW.cm^{-2}$ après 2 jours de test (Figure 82). Dans des conditions similaires (3 bar, 80°C), la CCM basée sur le dépôt PtN05 délivre bien les mêmes performances avec le banc GREMI (S = 25 cm^2) et avec le banc de la société Electrochem.Inc. (S = 5 cm^2). Les dépôts directs platine-carbone peuvent donc être comparés aux dépôts directs de platine seul sur membrane Nafion.

Dépôt direct platine-carbone sur Nafion®212

La première série de dépôt platine-carbone fait suite au travail de Rabat et al [Rabat, 2008] [Rabat, 2009]. L'objectif est de comparer les dépôts alternés et simultanés de platine et de carbone sur membrane Nafion212. Afin d'observer l'influence du procédé de dépôt, les dépôts alternés et simultanés comportent la même charge

totale de platine. Avec deux charges totales différentes (théoriquement 15 et 45 µg.cm^{-2}), la capacité des deux types de structure à contenir davantage de platine pour améliorer les performances à pression atmosphérique peut être comparée. Les dépôts sont réalisés dans le réacteur PULP dans les conditions suivantes :

-Platine : distance cible-substrat 7,5 cm, magnétron régulé en puissance (dépôt alterné : 30W ; simultané : 15 W)

-Carbone: distance cible-substrat 7,5 cm, magnétron régulé en tension (-700 V)

-Argon : débit 70 sccm, pression 20 µbar

-Rotation du porte substrat : 6 tours.min^{-1}

Parmi les dépôts alternés platine-carbone, des structures comportant 3 ou 6 alternances ont été déposées, en conservant une même charge totale de platine (Tableau 17). Les dépôts comportant 6 alternances platine-carbone comportent davantage de carbone. Le platine est réparti sur une plus large épaisseur. En comparant les performances des dépôts à 3 et à 6 alternances, l'influence de l'étalement du platine au moyen d'alternances platine-carbone pourra être observée.

Tableau 17 : Dépôts platine-carbone sur Nafion® 212

Référence	Architecture	Carbone		Platine	
		U_c (V)	Temps de dépôt $_{(ON)}$ (min)	P_{Pt} (W)	Temps de dépôt $_{(ON)}$ (min)
3PtCN15	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X2}$	-700	2 x 2	30	3 x 0,67
6PtCN15	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X5}$	-700	5 x 2	30	6 x 0,33
PtCN15	N212-PtC	-700	4	15	4
3PtCN45	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X2}$	-700	2 x 2	30	3 x 2
6PtCN45	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X5}$	-700	5 x 2	30	6 x 1
PtCN45	N212-PtC	-700	4	45	4

En raison de leur architecture relativement complexe, tous les dépôts ont été réalisés simultanément sur Nafion® et sur silicium. Les caractéristiques des couches minces déposées sur silicium sont présentées dans le tableau 18. Les épaisseurs déterminées par RBS sont des épaisseurs théoriques, déterminées en connaissant l'épaisseur que présentent les matériaux bruts (sans porosité). Les dépôts 3PtCN15 et PtCN15 (ou 3PtCN45 et PtCN45), qui ont la même charge totale de platine, ont également la même épaisseur totale. Les performances en pile de ces paires de couches minces révèleront quelle structure Pt-C est la plus adaptée aux dépôts directs sur membrane (Pt-C alterné ou simultané). Le calcul de la densité de platine théorique dans la couche mince directement en contact avec la surface de la membrane ($\rho_{interface}$) et de la charge de platine comprise dans une épaisseur de 7 nm devant la membrane, permet de mettre en évidence d'autres caractéristiques. Ainsi, les couches 3PtCN15 et PtCN15, qui ont la même épaisseur et une charge totale de platine comparable, présentent des densités de platine différentes à l'interface : 21,3 et 3,6 $g.cm^{-3}$ respectivement. Avec ces mêmes densités volumiques de platine à l'interface, les couches 6PtCN15 et PtCN15 présentent la même charge de platine à proximité de la membrane (sur 7 nm) : 2,5 $\mu g.cm^{-2}$. Contrairement aux dépôts platine-carbone simultanés, l'augmentation de la charge totale de platine dans les dépôts alternés ne modifie pas la densité volumique de platine à l'interface avec la membrane (couche de platine pur). La structure colonnaire des dépôts simultanés platine-carbone permet de disperser le platine sur toute l'épaisseur de la couche mince sous la forme de colliers d'agrégats autour des colonnes de carbone (cf. Etude GISAXS des dépôts par pulvérisation magnétron simultané de platine et de carbone).

Tableau 18 : Analyse RBS des dépôts platine-carbone

Référence	Architecture	RBS					
		Ep_C (nm)	Ep_{Pt} (nm)	Ep_{totale} (nm)	$\rho_{Interface}$ Pt ($g.cm^{-3}$)	$C_{(7\ nm)}$ Pt ($\mu g.cm^{-2}$)	C_{totale} Pt ($\mu g.cm^{-2}$)
3PtCN15	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X2}$	2 x 13	3 x 2,3	33	21,3	4,9	14,7
6PtCN15	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X5}$	5 x 13	6 x 1,13	72	21,5	2,43	14,6
PtCN15	N212-PtC	/	/	31,4	3,6	2,5	11,3
3PtCN45	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X2}$	2 x 16	3 x 7,5	54,5	21,4	15	48
6PtCN45	N212-Pt-$(C\text{-}Pt)_{X5}$	5 x 12,8	6 x 3,6	86	21,6	7,77	47
PtCN45	N212-PtC	/	/	57	8,9	6,2	50,5

En connaissant la structure des couches mince Pt-C (Tableau 18), il est ensuite possible de modéliser les spectres RBS des dépôts directs sur membrane et de remonter aux profils de densité du platine en fonction de l'épaisseur (Figure 83).

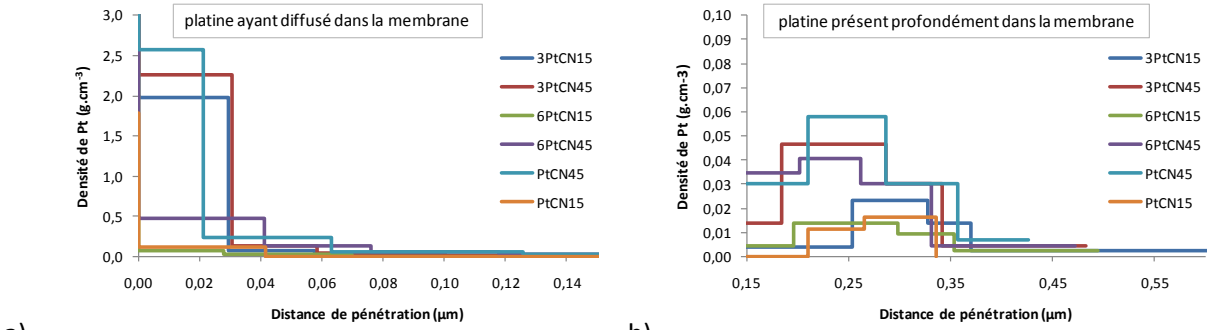


Figure 83 : Profils de densité du platine au travers de la membrane Nafion212 correspondant aux dépôts PtCN15, PtCN45, 3PtCN15, 3PtCN45, 6PtCN15 et 6PtCN45. a)platine ayant diffusé dans la membrane b) platine implanté en profondeur dans la membrane.

En comparant les distances de diffusion du platine dans le Nafion, dans le cas des dépôts platine-carbone, et dans le cas des dépôts de platine seul, les distances de diffusion sont similaires : ≈30 nm (avec une densité de 1 $g.cm^{-3}$). En revanche, d'une manière générale, la quantité de platine présent en profondeur est environ deux fois plus faible avec les dépôts platine-carbone, même avec des charges totales de platine plus élevées (jusqu'à 50 $\mu g.cm^{-2}$). Le platine incrusté dans le Nafion apparaît à partir de 200 nm sous la surface et est présent jusqu'à une profondeur de 350 nm environ. Les dépôts PtCN15 et 6PtCN15, qui ont la même charge de platine à proximité de la membrane (sur 7 nm) mais avec des densités volumiques différentes (la couche de platine de 6PtCN15 fait seulement 1,13 nm d'épaisseur), présentent des profils de diffusion et d'implantation du platine similaires. D'après la modélisation des empilements platine-carbone sous SIMNRA, la couche de platine immédiatement en contact avec la membrane est toujours légèrement dépeuplée en platine par rapport aux couches suivantes. Les atomes de platine diffusant ou s'incrustant dans la membrane sont essentiellement ceux déposés en premier. Pour les dépôts alternés platine-carbone, il serait alors préférable de commencer le dépôt par une première couche de platine très faiblement chargée, pour limiter la présence de platine dans la membrane. Pour les dépôts simultanés, une première couche platine-carbone faiblement chargée en platine

pourrait également limiter la présence de platine dans la membrane. Parmi les dépôts directs platine-carbone réalisés, 85% du platine reste présent en surface.

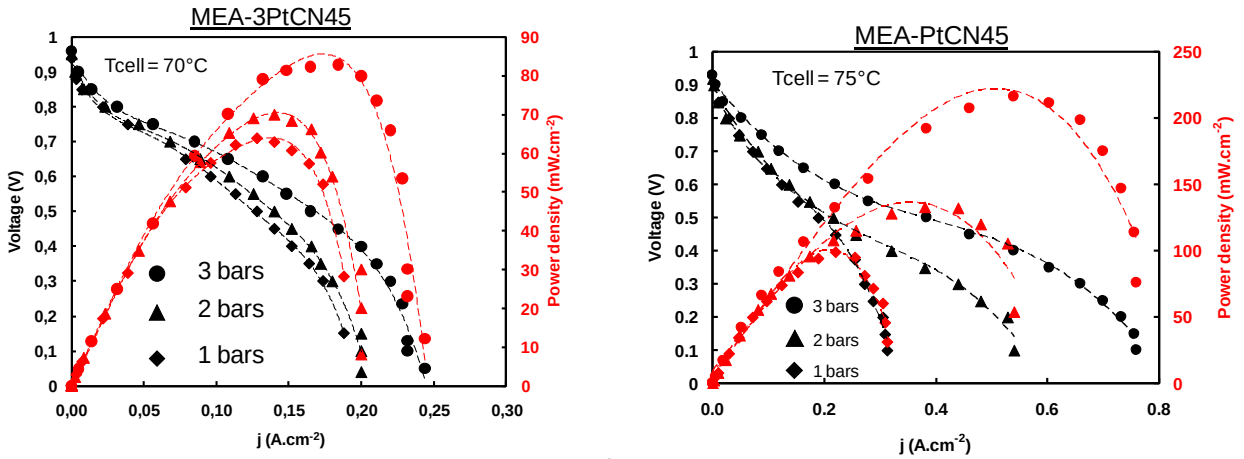
Afin de simplifier l'élaboration des CCM pour les tests en pile, des AME (S = 25 cm^2) non symétriques ont été formés. Les dépôts directs interviennent uniquement pour former la cathode. Les anodes utilisées, toutes identiques, sont des dépôts de platine seul sur GDL (t_d = 7 min (ON), charge totale = 50 $\mu g.cm^{-2}$) réalisés dans les conditions suivantes :

-Pt : distance cible-substrat 7,5 cm, magnétron régulé en puissance (30 W, 30 sec ON, 30 sec OFF)

-Ar : débit 70 sccm, pression 20 µbar

-Rotation du porte substrat : 6 tours.min^{-1}

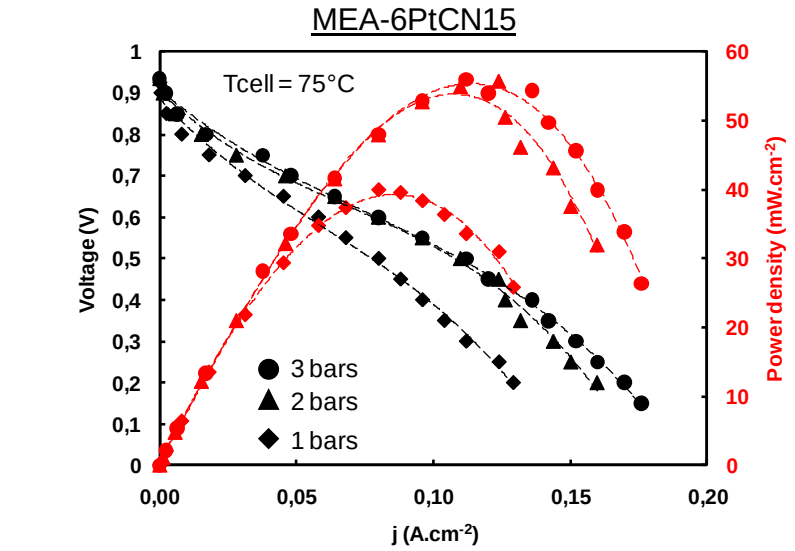
Une GDL commerciale non catalysée est utilisée du côté de la cathode pour assurer la distribution des gaz et le contact électrique avec les plaques bipolaires. L'ensemble est ensuite monté sur le banc test du GREMI. Les tests en pile H_2/O_2 sont réalisés suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Les AME à CCM platine-carbone sont testés pendant deux jours consécutifs.



a) b)

Figure 84 : Courbe de polarisation E-J et P-I des CCM (a) MEA-3PtCN45 et (b) MEA-PtCN45 (S = 25 cm^2) testés pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 100 sccm ; D_{H2} 200 sccm ; T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 70-75°C.

Les performances des cathodes 3PtCN45 (Figure-84-a) et PtCN45 (Figure-84-b) sont très différentes malgré une charge de platine identique (50 µg.cm^{-2}). Dans les deux cas, l'augmentation de la pression améliore les résultats, sensiblement avec 3PtCN45 et de manière importante avec PtCN45. En augmentant la pression des gaz de 1 bar à 3 bar abs, la puissance maximale augmente de 60 à 80 mW.cm^{-2} avec la cathode 3PtCN45 et de 100 à 230 mW.cm^{-2} avec la cathode PtCN45.



a)

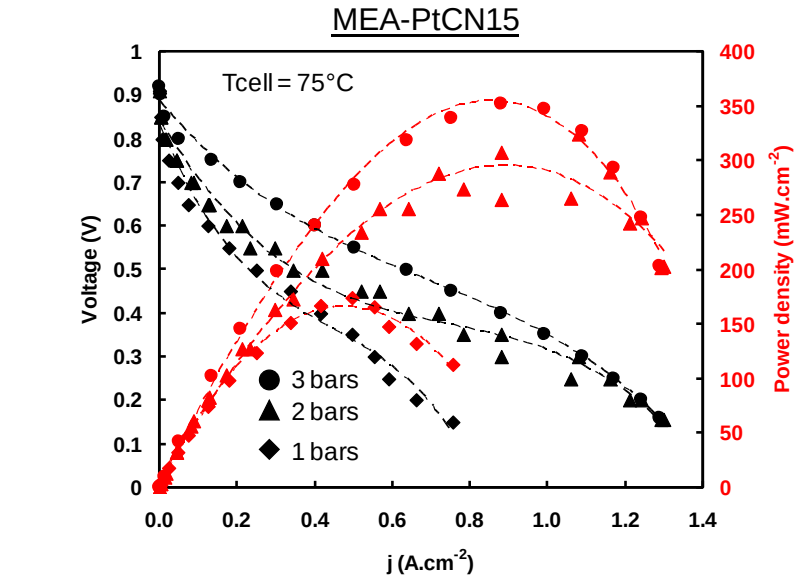


Figure 85 : Courbe de polarisation E-J et P-I des CCM (a) MEA-6PtCN15 et (b) MEA-PtCN15 (S = 25 cm^2) testés pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150 sccm ; D_{H2} 200 sccm ; T_{O2} = T_{H2} = 82°C, $T_{Cellule}$ = 75°C.

De nouveau, les performances des cathodes 6PtCN15 et PtCN15 sont très différentes. Ces deux dépôts directs ont une charge totale de platine similaire mais le dépôt 6PtCN15 à une épaisseur théorique totale (72 nm) plus élevée que PtCN15 (31 nm). Les deux dépôts 6PtCN15 et PtCN15 présentent la même quantité de platine au voisinage immédiat de la surface de la membrane, soit 2,5 $\mu g.cm^{-2}$. C'est donc bien la différence de structure (alternances de couches de platine et de carbone ou mélange PtC) qui affecte les performances. A 3 bar, l'AME MEA-6PtCN15 délivre au mieux 55 $mW.cm^{-2}$ alors que MEA-PtCN15 délivre 350 $mW.cm^{-2}$. La cathode PtCN15 délivre des densités de puissance plus élevées que la cathode PtCN45 malgré une charge totale de platine 5 fois plus faible (Tableau 18). De toute évidence, les dépôts simultanés de platine et de carbone forment une structure beaucoup plus avantageuse pour des électrodes de pile à combustible, comme cela avait déjà été remarqué pour les dépôts CCB (Catalyst Coated Backing) sur GDL [Cavarroc, 2009]. Il est encore un peu tôt pour donner des explications claires à cette observation. Le transport des gaz, des électrons, de l'eau et donc l'accessibilité du catalyseur sont très dépendants de la structure déposée. Des analyses plus poussées pourraient permettre de trancher en faveur du ou des phénomènes limitant. Parmi ces différents processus, le transport électronique est largement affecté par la modification du procédé de dépôt (alterné ou simultané). En effet, l'alternance de couches platine-carbone, de conductivité différente, multiplie les interfaces à traverser par les électrons. Ceci augmente rapidement la résistance de contact de l'assemblage (pente de la partie linéaire des courbes de polarisation E(j)-j. En revanche, le co-dépôt platine carbone forme une couche mince dans laquelle les agrégats de platine sont noyés dans une matrice poreuse de carbone, colonnaire ou non, où le courant peut circuler par le carbone sans « interruption » (en traversant peu ou pas de barrières de potentiel, c.à.d. peu d'interfaces). En revanche, à forte charge catalytique, les pores de la matrice carbonée peuvent être obstrués, ce qui limite l'évacuation de l'eau et l'apport de gaz. Outre le transport des électrons, le transport du gaz et de l'eau sont sans doute très dépendants des conditions de dépôt étudiées. En effet, il a été observé par le passé au sein du GREMI qu'un dépôt alterné de Pt et de C conduisait à réduire fortement la porosité de la couche catalytique.

Les autres dépôts platine-carbone alternés ne sont pas testés afin de se focaliser sur l'optimisation des dépôts simultanés de platine et de carbone sur membrane. Cependant, en raison de l'absence de solution de Nafion dans les électrodes (pas de conducteur ionique), il n'y a pas de points triples loin de la membrane. C'est donc essentiellement la structure vers l'interface membrane-électrode qui détermine le nombre de points triples (Rabat, 2008).

Afin de déterminer la charge de platine et l'épaisseur optimale d'un co-dépôt Pt-C, plusieurs nouvelles cathodes ont été déposées (Tableau 19).

Tableau 19 : Conditions de dépôt des couches minces platine-carbone (simultané)

Référence	Architecture	t_{Pt} (min)	t_C (min)	Pression (µbar)	Cible de Platine				Cible de Carbone			
					P (w)	U (V)	I (A)	distance (cm)	P (w)	U (V)	I (A)	distance (cm)
PtCN07	N212-PtC	2	2	20	15	-280	0,05	7,5	660	-700	0,95	7,5
PtCN07-L	N212-PtC	4	4	20	15	-280	0,05	11,5	650	-700	0,95	7,5
PtCN20	N212-PtC	6	6	20	15	-283	0,05	7,5	600	-700	0,83	7,5
PtCN30-S	N212-PtC	4	4	20	30	-340	0,09	7,5	630	-700	0,89	7,5
PtCN30	N212-PtC	8	8	20	15	-284	0,05	7,5	580	-700	0,8	7,5
PtCN15P40	N212-PtC	2	2	40	60	-350	0,17	7,5	1260	-700	1,8	7,5
PtCN15P**80**-40-20	N212-PtC	0,133	0,133	80	240	-400	0,58	7,5	1900	-700	2,7	7,5
PtCN15P80-**40**-20	N212-PtC	0,266	0,266	40	60	-356	0,17	7,5	1250	-700	1,78	7,5
PtCN15P80-40-2**0**	N212-PtC	3	3	20	15	-287	0,05	7,5	678	-700	0,96	7,5

Le dépôt PtCN15P40 possède une charge totale de platine de 15 µg.cm^{-2} qui a été déposée à une pression de 40 µbar. Le dépôt PtCN15P80-40-20 contient également une charge totale de platine de 15 µg.cm^{-2}, mais est constitué de 3 co-dépôts successifs réalisés à des pressions différentes (80 µbar puis 40 µbar et enfin 20 µbar). Les charges de platine et les épaisseurs des couches minces ont été déterminées théoriquement (Tableau 20) en se basant sur les précédentes analyses RBS.

Tableau 20 : Caractéristiques des couches minces platine-carbone déposées par pulvérisation magnétron directement sur membrane. Les charges sont déterminées théoriquement à partir des analyses RBS des précédents dépôts platine carbone. L'épaisseur déterminée par RBS correspond à l'épaisseur que formerait le nombre d'atomes de platine et de carbone détectés. Cette épaisseur ne prend pas en compte la structuration de la couche.

Référence	Q_{totale} Pt (µg.cm^{-2})	Ep_{RBS} (nm)	$\%_{at}$ Pt (%)	$\rho_{Interface}$ Pt (g.cm^{-3})

PtCN07	7	17	13	4,1
PtCN07-L	7	30	7	2,3
PtCN15	15	35	13	4,3
PtCN15P40	15	35	13	4,3
PtCN15P80-40-20	15	35	13	4,3
PtCN20	20	52	13	3,8
PtCN30-S	30	40	24	7,5
PtCN30	30	70	13	4,3
PtCN45	50	60	60	8,3

Les nouvelles cathode PtC ont été assemblées et testées de la même manière que les cathodes PtC précédentes, pendant 2 jours. Toutes les cathodes n'ont pas pu être testées en pile. Les performances obtenues en pile H_2/O_2 sont recensées dans le tableau 21.

Tableau 21 : Performances en pile H_2/O_2 (gaz humides, $T_{H2} = T_{O2} = 80°C$) de couches minces platine-carbone sur membrane Nafion212.

Référence	1 bar		3 bar			
	75°C		75°C		80°C	
	P_{max} ($mW.cm^{-2}$)	$P_{(0,6V)}$ ($mW.cm^{-2}$)	P_{max} ($mW.cm^{-2}$)	$P_{(0,6V)}$ ($mW.cm^{-2}$)	P_{max} ($mW.cm^{-2}$)	$P_{(0,6V)}$ ($mW.cm^{-2}$)
PtCN07	110	15	250	53	280	62
PtCN07-L	140	41	230	80	270	120
PtCN15	174	74	350	230	340	180
PtCN15P40	60	43	100	80	100	80
PtCN30	150	120	280	240	340	270
PtCN45	100	75	220	130	/	/

Les courbes de polarisation des CCM utilisant les cathodes PtCN07, PtCN15 et PtCN30, qui possèdent une composition atomique de platine identique (13 $\%_{at}$ Pt), sont comparées dans la figure 86. Ces trois cathodes présentent la même densité de platine au voisinage de l'interface avec la membrane, estimée par RBS à environ 4 $g.cm^{-3}$.

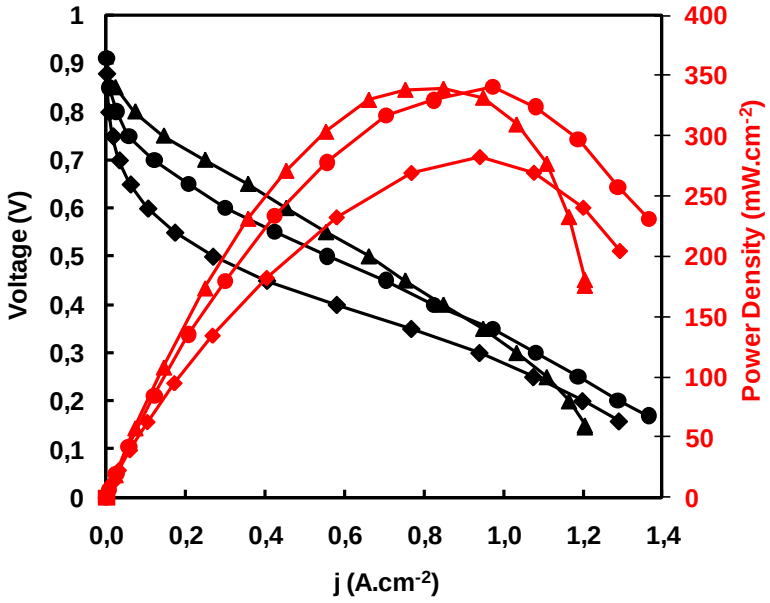


Figure 86 : Courbes de polarisation E-j et P-j des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testés pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm ; T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN07 (◆), PtCN15 (●), PtCN30 (▲).

En augmentant la charge et l'épaisseur de la cathode, la densité de puissance maximale augmente et atteint une valeur maximale de 350 mW.cm^{-2} à partir d'une charge de 15 µg.cm^{-2} (35 nm). Avec cette composition atomique, l'augmentation de la charge de platine de 7 à 15 µg.cm^{-2} améliore les performances de la CCM sur toute la plage de courant. Au-delà de 15 µg.cm^{-2}, la densité de puissance chute pour les densités de courant supérieures à 1 A.cm^{-2} et augmente pour les densités de courant inférieures. En augmentant l'épaisseur de la couche mince PtC (13%$_{at}$ Pt), la résistance électrique de l'AME augmente : 0,3 Ω.cm^{-2} (PtCN07), 0,4 Ω.cm^2 (PtCN15) et 0,5 Ω.cm^2 (PtCN30). Cependant, le nombre de sites actifs augmente avec la charge de platine, améliorant les performances dès les faibles densités de courant (zone où les performances sont limitées par la cinétique des réactions électrochimiques). Dans ces couches minces PtC (13%$_{at}$ Pt), des sites actifs sont présents sur plus de 31 nm d'épaisseur (épaisseur théorique de PtCN15), car la densité de puissance augmente encore dans la zone cinétique avec PtCN30 (Ep_{th} = 70 nm). Avec PtCN30, il n'est pas possible de savoir si toute l'épaisseur de la couche possède des sites actifs. Pour cela, il faudrait tester un autre dépôt PtC de même composition mais plus épais.

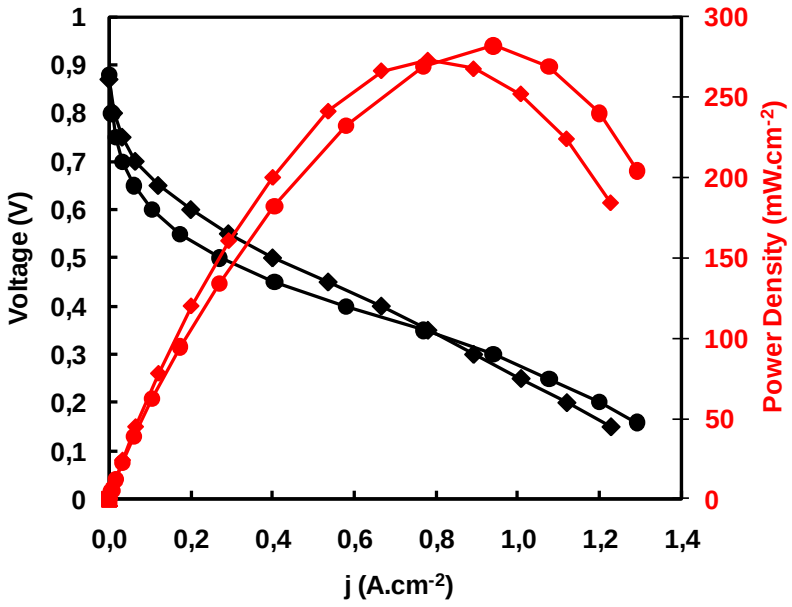


Figure 87 : Courbes de polarisation E(J)-J () et P-I () des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testées pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm ; T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN07-L (◆), PtCN07 (●).

Les cathodes PtCN07 (17 nm) et PtCN07-L (35 nm) possèdent la même charge totale de platine (7 µg.cm^{-2}). La densité de platine au voisinage de la membrane est cependant deux fois plus faible dans la cathode PtCN07-L (2,3 g.cm^{-3}) que dans PtCN07 (4,1 g.cm^{-3}). La courbe de polarisation de PtCN07-L (figure 87) montre que, comparée à PtCN07, la densité de puissance augmente pour les densités de courant inférieures à 0,9 A.cm^{-2} et diminue pour les densités de courant supérieures. La diminution de la densité de platine (de 4,1 à 2,3 g.cm^{-3}) améliore donc les propriétés catalytiques du dépôt, ce qui est certainement relié à une plus grande surface active. Cette amélioration est sous doute due à une taille d'agrégats de Pt plus faible dans la couche PtCN07 que dans la couche PtCN07-L. La cathode PtCN07-L, qui comporte davantage de carbone, présente cependant une résistance plus élevée que celle de PtCN07.

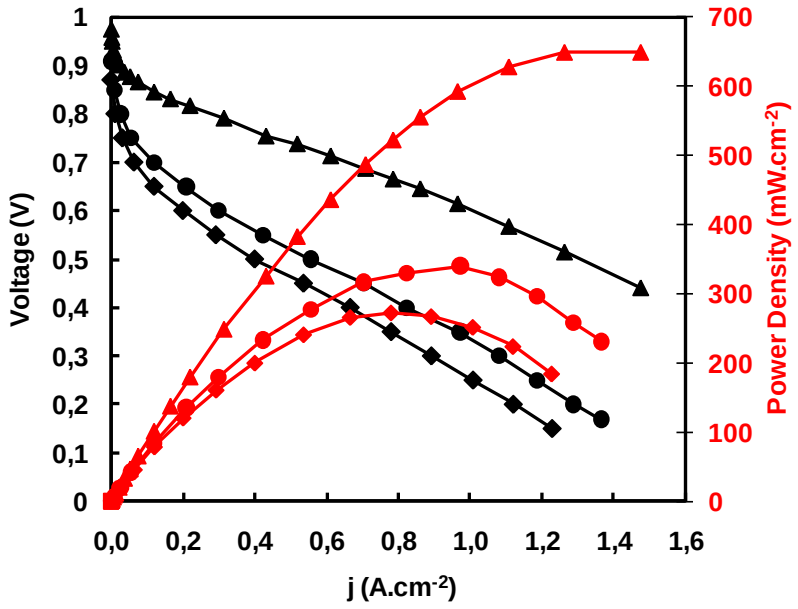


Figure 88 : Courbes de polarisation E-j et P-j des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testées pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm; T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN07-L (◆), PtCN15 (●). Les courbes de polarisation des CCM sont comparées à celle de la CCB (▲) comportant 76 µg.cm^{-2}, présentée précédemment dans le manuscrit. Le platine de cette CCB a été déposé seul sur GDL à 10 µbar(Ar).

Les cathodes PtCN07-L et PtCN15 possèdent une couche active de même épaisseur (35 nm). Les courbes de polarisation (Figure 88) révèlent l'influence d'une augmentation de la charge de platine dans une même épaisseur de carbone. En augmentant la charge de 7 µg.cm^{-2} à 15 µg.cm^{-2}, les performances s'améliorent pour toutes les densités de courant (de 0 à 1,4 A.cm^{-2}). Les courbes de polarisation de PtCN15 et PtCN07-L ne présentent pas de limitation par le transport de masse aux fortes densités de courant (3 bar, 80°C). Ces cathodes possèdent donc une bonne capacité à évacuer l'eau liquide. Les zones linéaires des deux courbes de polarisation sont parallèles. Malgré des charges de platine différentes, les deux CCM possèdent la même résistance de cellule (0,4 Ω.cm^2). En comparaison, la CCB chargée à 76 µg.cm^{-2} (Pt seul déposé à 10 µbar(Ar) sur GDL) présentée précédemment dans le manuscrit, possède une résistance de cellule de 0,3 Ω.cm^2. La résistance de cellule supérieure des CCM est donc provoquée par la résistance des dépôts PtC et non uniquement la membrane. En conclusion, dans les co-dépôts PtC, contrairement aux dépôts alternés, le courant électrique circule uniquement dans le carbone.

Le dépôt PtCN15-P40 présente théoriquement les mêmes caractéristiques que PtCN15 (même composition atomique et même charge totale de platine). Il a cependant été déposé avec une pression de gaz plasmagène (Ar) de 40 µbar au lieu de 20 µbar.

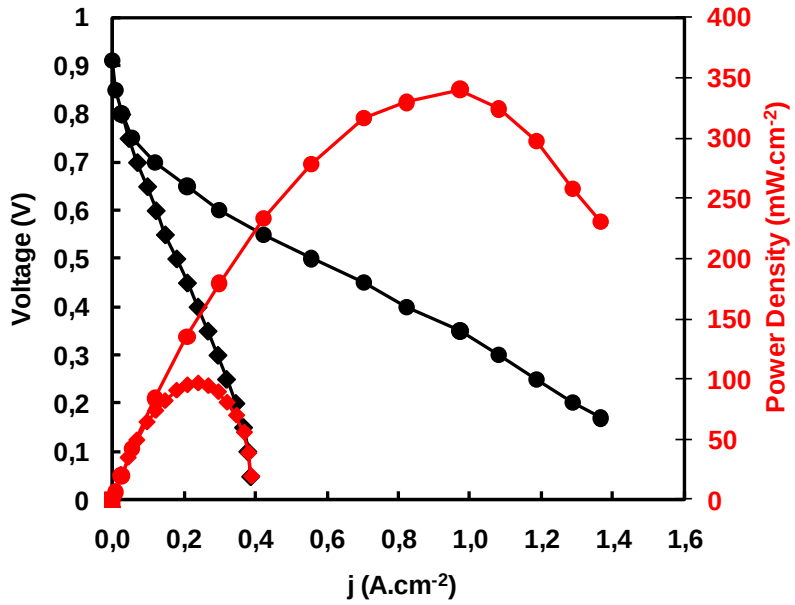


Figure 89 : Courbes de polarisation E(J)-J () et P-I () des CCM platine-carbone (S = 25 cm^2) testées pendant deux jours avec le banc GREMI dans les conditions suivantes : D_{O2} = 150-350 sccm ; D_{H2} = 200-350 sccm ; T_{O2} = T_{H2} = 80°C, $T_{Cellule}$ = 80°C. L'anode est réalisée par un dépôt de platine seul sur GDL (50 µg.cm^{-2}). La cathode est réalisée par le dépôt simultané de Pt et C directement sur la membrane, de référence : PtCN15-P40 (◆), PtCN15 (●).

La cathode PtCN15-P40 offre des performances 3,5 fois inférieures à celles de PtCN15 (100 mW.cm^{-2} au lieu de 350 mW.cm^{-2}). D'après la pente des courbes de polarisation dans la zone ohmique (linéaire), la raison est évidente : la cathode PtCN15-P40 possède une résistance électrique beaucoup plus élevée que celle de PtCN15. Les résistances de cellule valent respectivement 0,4 Ω.cm^2 et 1,9 Ω.cm^2 pour PtCN15 et PtCN15-P40 (Figure 89). Sachant que le courant électrique circule uniquement par le carbone dans ce type de dépôt, augmenter la pression d'argon lors du dépôt de carbone par pulvérisation cathodique magnétron diminue considérablement la conductivité du carbone déposé. La pression d'argon est le paramètre influençant le plus les performances des co-dépôts platine-carbone. En doublant la pression d'argon, les performances sont 3,5 fois plus faibles. Il apparaît donc très intéressant de déposer une couche PtC (13 $\%_{at}$ Pt ; 15, 20 ou 30 µg.cm^{-2})

avec une pression d'argon de 10 µbar (ou inférieure). Dans ce cas, on peut prédire une densité de puissance de l'ordre de 600 mW.cm^{-2} (3 bar, 80°C) à 0,6V avec une charge totale de platine de 15 µg.cm^{-2}.

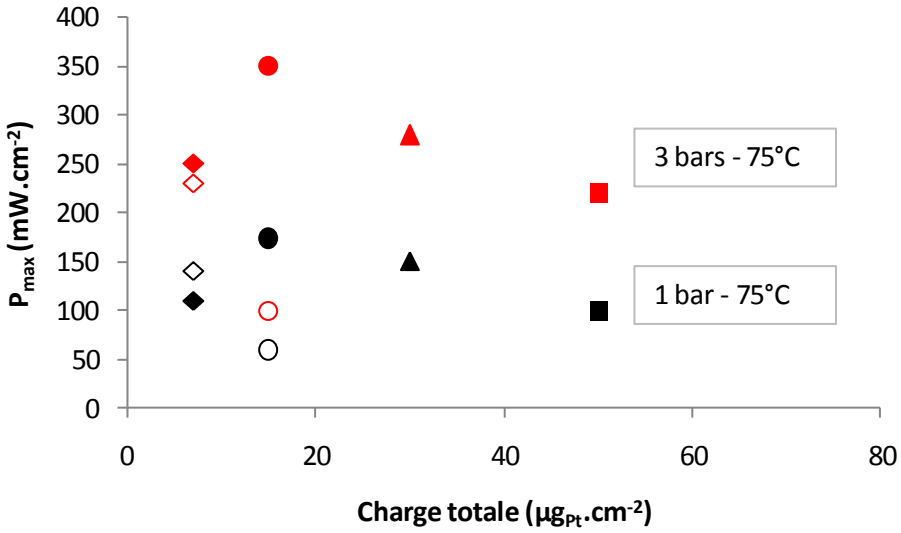


Figure 90 : Densités de puissance maximales délivrées par les CCM platine-carbone (co-pulvérisé) en fonction de la charge cathodique. Rouge : 3bar ; 75°C. Noir : 1 bar ; 75°C. (◆ : PtCN07) (◇ : PtCN07-L) (● : PtCN15) (○ : PtCN15-P40) (▲ : PtCN30) (■ : PtCN45)

L'évolution de la densité de puissance maximale mesurée à partir des différentes CCM platine-carbone, en fonction de la charge totale de platine à la cathode, met en évidence la charge cathodique optimale à 1 et 3 bar : 15 µg.cm^{-2} avec une composition de 13 %$_{at}$ Pt (Figure 90).

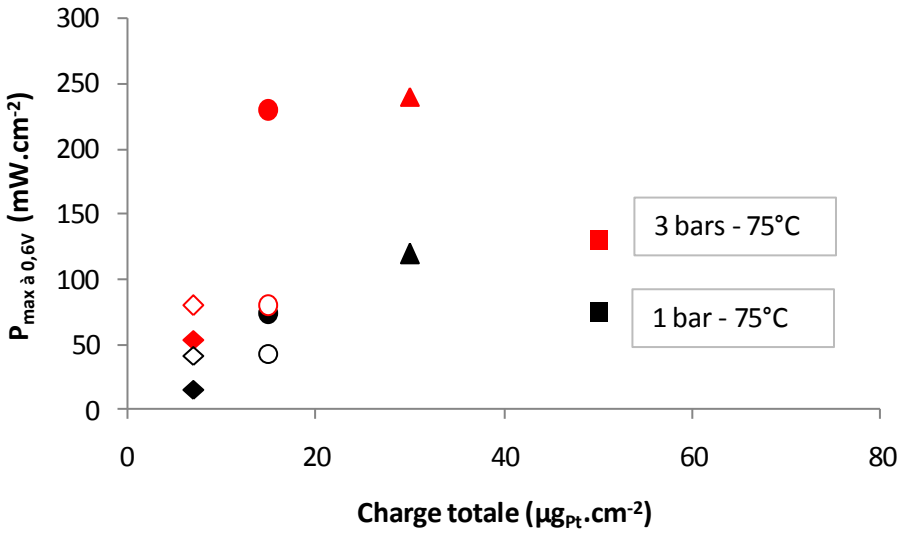


Figure 91 : Densités de puissance maximales délivrées à 0,6V par les CCM platine-carbone (co-pulvérisé) en fonction de la charge cathodique. Rouge : 3bar ; 75°C. Noir : 1 bar ; 75°C. (◆ : PtCN07) (◇ : PtCN07-L) (● : PtCN15) (○ : PtCN15-P40) (▲ : PtCN30) (■ : PtCN45)

L'évolution de la densité de puissance à 0,6 V en fonction de la charge cathodique diffère légèrement. Une charge de 30 $\mu g.cm^{-2}$ avec une composition de 13%$_{at}$ Pt apparaît plus adaptée pour une utilisation à pression atmosphérique. L'allure de la courbe montre que, dans le but de minimiser la charge de platine, une charge de 20 $\mu g.cm^{-2}$ pourrait être une valeur optimale (Figure 91).

Conclusion

Différents procédés de dépôt ont été utilisés pour déposer la couche active directement sur la membrane (Nafion® 212). Tous les dépôts ont été réalisés dans le réacteur PULP. Le dépôt pulsé (30 s ON / 30 s OFF) permet de déposer une charge de platine seul de 20 $\mu g.cm^{-2}$ sans dégradation de la membrane. Le carbone, déposé alternativement ou simultanément avec le platine, permet de protéger la membrane pendant le dépôt. Au-delà, il faut allonger la durée de la phase sans plasma (OFF). Les analyses RBS des dépôts directs sur Nafion® ont révélé une pénétration du platine dans la membrane. Deux zones de platine apparaissent : une zone en surface où le platine a diffusé et une zone plus en profondeur. L'évolution de la position ou de la charge du platine présent en profondeur en fonction du temps de dépôt permet de mettre en évidence une éventuelle dégradation de la membrane (augmentation subite de la profondeur et de la charge de platine incrusté dans la membrane). Aucun signe de dégradation de la membrane n'apparaît alors jusqu'à une charge de platine de 50 $\mu g.cm^{-2}$ et plus de 85% du platine reste en surface. Le dépôt de platine pur, à 20 µbar, ne permet pas d'atteindre des densités de puissance élevées : P = 100-160 $mW.cm^{-2}$ à 3-4 bar (gaz humides) et une température de cellule de 80°C. Le dépôt alterné de platine et de carbone ne permet pas d'améliorer les performances. Les performances diminuent lorsque le nombre d'alternances Pt/C augmente. Le dépôt simultané de platine et de carbone permet d'améliorer les performances en pile H_2/O_2 à 3 bar et à pression atmosphérique. Les charges de platine, la composition des couches et les conditions de dépôt ont été variées afin d'optimiser la couche active. Pour une utilisation à 3 bar (gaz humide, 80°C), le dépôt optimal est un dépôt

Pt-C simultané, avec une composition en platine de 13 $\%_{at}$ et une charge théorique totale de 15 $\mu g.cm^{-2}$ ou 30 $\mu g.cm^{-2}$ (à 0,6V). Pour une utilisation à pression atmosphérique (gaz humide, 80°C), le dépôt optimal est un dépôt Pt-C simultané, avec une composition en platine de 13 $\%_{at}$ et une charge totale de 20 $\mu g.cm^{-2}$. Les meilleures performances obtenues sont 350 $mW.cm^{-2}$ (cathode : 32 $kW.g_{Pt}^{-1}$) à 3 bar et 174 $mW.cm^{-2}$ (cathode : 15,8 $kW.g_{Pt}^{-1}$) à pression atmosphérique. La pression d'argon durant le dépôt est le paramètre influençant le plus les performances en pile des dépôts PtC. Dans ce type de structure, le courant électrique circule uniquement par le carbone. La conductivité du carbone déposé par pulvérisation cathodique magnétron diminue fortement lorsque la pression d'argon augmente. Une étude ultérieure spécifique par une mesure de conductivité 4 pointes serait déterminante. Les meilleures performances ont été obtenues en effectuant les dépôts à une pression de 20 µbar. Cependant, cette pression apparaît ne pas être complètement adaptée. Il conviendrait de reproduire les couches minces PtC optimales en déposant à une pression plus basse, de 10 µbar ou inférieure. L'intérêt d'abaisser la pression de dépôt a pu être vérifié récemment. Des couches minces de platine seul ont été déposées au GREMI directement sur membrane Nafion avec une pression d'argon de 10 µbar (dans le réacteur PULP). Avec une charge optimale de 13 $\mu g.cm^{-2}$ à l'anode et à la cathode, cette CCM délivre 150 $mW.cm^{-2}$ à pression atmosphérique (T_{cell} = 50°C, R_{cell} = 0,42 $\Omega.cm^2$) et 470 $mW.cm^{-2}$ à 3 bar (T_{cell} = 70°C, R_{cell} = 0,3 $\Omega.cm^2$). Ainsi, en diminuant la pression de dépôt d'un facteur 2, la densité de puissance à 3 bar a été multipliée par 4 par rapport aux dépôts de platine seul réalisés à 20 µbar. Cette influence de la pression est identique à celle mesurée avec les dépôts PtC simultanés en augmentant la pression de dépôt de 20 à 40 µbar. En conclusion, des dépôts directs simultanés platine-carbone réalisés sous 10 µbar(Ar) pourraient délivrer une densité de puissance d'environ 600 $mW.cm^{-2}$ (3 bar, 80°C) à 0,6V avec une charge totale de platine de 15 $\mu g.cm^{-2}$.

Conclusion Générale

L'objectif de ce projet était le développement d'électrodes de pile à combustible (PEMFC et SAMFC) performantes à bas coût. Le coût des électrodes étant essentiellement conditionné par l'utilisation abondante du platine comme catalyseur, la réduction du coût des électrodes implique de limiter le recours au platine. Le projet s'est alors organisé autour de trois axes de développement : 1) L'optimisation de la dispersion du platine dans les électrodes afin de réduire la quantité de platine nécessaire pour maintenir des performances acceptables. 2) Le remplacement du platine par un catalyseur moins onéreux. 3) Le dépôt des couches actives directement sur membrane par pulvérisation cathodique afin de simplifier et fiabiliser l'assemblage membrane-électrodes. Dans le cadre d'une production industrielle d'AME, ce procédé se traduirait donc par une réduction du coût de production des AME.

Les études précédentes réalisées au laboratoire ont montré que la pulvérisation simultanée de platine et de carbone forme une couche mince Pt-C où le platine semble être dispersé de manière homogène dans une structure colonnaire de carbone. La dispersion du platine permet d'augmenter la disponibilité du catalyseur. Ce type de morphologie présente donc un fort potentiel pour réaliser des électrodes de pile à combustible, à condition que le platine soit positionné uniquement en périphérie des colonnes de carbone, pour former des points triples. Une étude GISAXS a été réalisée en utilisant un faisceau synchrotron de rayons X pour caractériser l'organisation des agrégats de platine dans la structure colonnaire de carbone. La dispersion des agrégats de platine est, comme la structure colonnaire du carbone, anisotrope. Les agrégats de platine, de forme oblongue dans la direction de la croissance, sont répartis en colliers d'agrégats autour des colonnes de carbone. La variation du diamètre des colonnes de carbone au cours de la croissance affecte l'écartement moyen entre les agrégats de platine. Lorsque le diamètre des colonnes de carbone augmente, l'écartement moyen des agrégats augmente dans le plan parallèle à la surface de la couche mince et diminue dans la direction de croissance. En pulvérisant le platine dans des conditions constantes, les agrégats de platine possèdent une taille moyenne constante du début jusqu'à la fin du dépôt.

Deux types de dépôt ont été réalisés sur GDL par pulvérisation cathodique magnétron : le dépôt de platine pur et le dépôt simultané de platine et de carbone. Dans le premier cas, un AME contenant 76 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ sur chaque

électrode délivre 680 $mW.cm^{-2}$ (3-4 bars abs, 80°C, H_2/O_2), soit 4,5 $kW.g_{Pt}^{-2}$ et 8,9 $€.kW^{-1}$ (avec 40 $€.g_{Pt}^{-1}$). Dans le deuxième cas, un AME contenant 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ sur chaque électrode délivre 400 $mW.cm^{-2}$ (3-4 bars abs, 80°C, H_2/O_2), soit 20 $kW.g_{Pt}^{-2}$ et 2 $€.kW^{-1}$ (avec 40 $€.g_{Pt}^{-1}$). Les dépôts plasma de platine pur sur GDL permettent d'égaler les performances des GDL commerciales classiques (typiquement 700-800 $mW.cm^{-2}$ dans les mêmes conditions) avec cependant une charge de platine plus faible (76 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ au lieu des classiques 100, 350 ou 500 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$). Le co-dépôt platine-carbone sur GDL par PVD magnétron permet d'atteindre une utilisation du platine très élevée de 20 $kW.g_{Pt}^{-1}$ grâce à la nanostructure optimale qui se forme (cf. Etude GISAXS). L'utilisation de charge de platine ultra faible a permis de former un gradient de concentration de platine optimal au travers de la GDL où la majorité du platine est répartie sur une épaisseur de 100 nm proche de la membrane. Des tests en monocellule PEMFC H_2/O_2 ont permis d'observer le comportement des AME PtC à charge de platine ultra faible (2 x 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$). Les conditions de test peuvent améliorer les performances. En agissant sur le couple pression/débit, il est possible de modifier le temps de résidence des espèces (réactifs et eau). En augmentant le temps de résidence des espèces à l'anode, les performances s'améliorent pour les densités de courant inférieures à 1 ou 0,8 $A.cm^{-2}$ (où le rendement de la pile est le plus élevé). Il est donc possible de faire varier la densité de puissance à courant constant en agissant uniquement sur le couple pression/débit d'hydrogène. En raison de la très faible épaisseur de la couche active, ces électrodes sont très sensibles au « flooding » (noyage de la couche active par l'eau liquide). Chaque variation de pression, de température ou de débit des gaz réactifs entraine une perturbation de l'eau dans l'AME. L'évacuation de l'eau liquide et le « flooding » sont des phénomènes plus rapides que l'hydratation homogène de la membrane. Cette dernière requiert environ 20 min pour se stabiliser après une perturbation.

Le platine a été efficacement remplacé, à l'anode, par du palladium et à la cathode, par un alliage PdPt (5%at Pt). Le profil de densité du palladium au travers de la GDL a été optimisé en diminuant la charge de catalyseur jusqu'à des charges ultra faibles : 10 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$ à l'anode et 10 $\mu g_{Pd}.cm^{-2}$ + 1 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ à la cathode. Le support d'électrode a également été remplacé par un support de type papier de carbone offrant une porosité plus élevée (85%) que celle des tissus de carbone tressés (74%), permettant d'améliorer l'évacuation de l'eau

liquide et limiter le « flooding ». L'AME (Pd-N212-PdPt) délivre alors plus de 250 $mW.cm^{-2}$ (3 bar abs, 80°C, H_2/O_2). Cet AME « low cost » (0,95 €.kW^{-1}) valorise très efficacement les métaux précieux investis : 12,7 $kW.g_{Pd}^{-1}$ et 250 $kW.g_{Pt}^{-1}$. Cependant, en raison de sa puissance surfacique relativement faible (0,39 $m^2.kW^{-1}$) par rapport à celle des AME commerciaux actuels (0,125 $m^2.kW^{-2}$), l'utilisation des AME sans platine reste compromise par le prix élevé des membranes actuelles. L'utilisation de ces AME deviendra économiquement viable lorsqu'une membrane aux performances au moins identiques au Nafion212 sera disponible pour environ 150 €.m^{-2}.

Avant le dépôt des catalyseurs bimétalliques (PdAu), les différentes morphologies de croissance du palladium ont été explorées en fonction des conditions de dépôt. Quatre types de morphologie ont été obtenus : film mince continu, nano agrégats, colonnes & colonnes texturées. Des colonnes de palladium texturées de 600 nm de long et 85 nm de large, verticalement alignées, ont été obtenues. Une morphologie hybride colonne-film continu a été obtenue avec des conditions de dépôt situées entre la croissance de colonnes et la croissance d'agrégats. Le palladium déposé sur wafer de silicium forme initialement des colonnes puis change de mode de croissance. La croissance de la couche mince se poursuit alors en formant un film continu souple. Les analyses électrochimiques ont révélées que ces différentes morphologies sont composées de différentes orientations cristallines. Les colonnes et les couches minces hybrides possèdent néanmoins une orientation cristalline dominante. Le changement de structure entre colonne et film continu s'accompagne d'un changement d'orientation cristalline dominante. Le film continu des couches minces hybrides présente une orientation Pd(111) dominante accompagnée de nombreux défauts de surface qui favorisent l'absorption/désorption de l'hydrogène et la génération de dihydrogène à bas potentiel. La formation d'agrégats de palladium est la morphologie qui offre la surface active spécifique la plus élevée.

Pour les SAMFC, des dépôts PdAu ont été réalisés dans le but de remplacer le platine pour l'oxydation du glycérol à l'anode. La séquence de dépôt, Pd-Au-Pd, Au-Pd-Au ou Pd-Au, ne modifie pas la composition de l'alliage en surface. Il existe une synergie entre le palladium et l'or, cependant, la composition de l'alliage PdAu n'a pas d'influence significative sur l'activité du catalyseur. La présence de nanoparticules d'or seules à

proximité de l'alliage PdAu en surface améliore l'activité catalytique envers l'oxydation du glycérol (oxydation du glycérol à partir de 0,5 V vs ERH). L'activité catalytique est améliorée grâce à un mécanisme bifonctionnel : le glycérol est adsorbé à la surface du palladium tandis que les ions hydroxyle (OH^-) sont adsorbés à la surface des nanoparticules d'or. La surface catalytique idéale devrait être composée uniquement de nano particules d'or et de nano particules de palladium.

Le dépôt direct sur Nafion212 par PVD magnétron de platine puis de platine-carbone a été entrepris. Les analyses RBS ont révélé une pénétration du platine dans la membrane. La dégradation du Nafion après le dépôt de plus de 20 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ de platine seul se traduit par une soudaine pénétration profonde du platine dans la membrane. Le dépôt de carbone (alterné ou simultané) permet de limiter ce phénomène. Dans ce cas, plus de 85% du platine reste en surface. Les CCM (Catalyst Coated Membrane) par plasma sont très sensibles à la charge de catalyseur et les performances chutent rapidement au-delà d'une charge de 15 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ (Pt seul) ou 30 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ (Pt-C co-pulvérisés). En déposant sous une pression de gaz plasmagène (argon) de 20 µbar, une CCM Pt contenant 2 x 10 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ délivre 100-120 $mW.cm^{-2}$ (3 bar abs, 80°C). Après optimisation, les CCM Pt-C (co-pulvérisés) délivrent plus de 350 $mW.cm^{-2}$ (3 bar abs, 80°C) avec une cathode contenant moins de 15 $\mu g_{Pt}.cm^2$. La pression du gaz plasmagène est le paramètre d'optimisation le plus influent. Dans les dépôts Pt-C (co-déposés), le courant électrique circule uniquement par le carbone. Il a néanmoins été démontré que le dépôt de carbone à 20 µbar (Ar) ne permet pas de déposer un carbone ayant une conductivité satisfaisante. Les performances en PEMFC sont limitées par la résistance électrique introduite par la présence de carbone co-déposé. Avec un dépôt PtC identique, le dépôt à 40 µbar (Ar) diminue les performances d'un facteur 4. Les performances des CCM Pt-C (co-déposées) peuvent donc être largement améliorées en déposant sous une pression d'argon inférieure ou égale à 10 µbar. Des dépôts directs de platine seul sur Nafion212 ont récemment été réalisés au GREMI à 10 µbar (Ar). Une CCM Pt (10µbar) chargée avec 2 x 13 $\mu g.cm^{-2}$ délivre alors 470 $mW.cm^{-2}$ (3 bars abs, 70°C). Les performances ont été améliorées d'un facteur 4 par rapport aux mêmes dépôts réalisés à une pression de 20 µbar (Ar). Ce premier résultat démontre la faisabilité de réaliser

des CCM Pt-C (co-déposées sous 10 µbar (Ar)) délivrant probablement plus de 600 $mW.cm^{-2}$ (3 bar abs, 70-80°C, H_2/O_2, Nafion 212) avec une charge de 15 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$.

Références

[Adžić, 1986] R. Adžić, M. Avramoc-Ivić, Structural effects in electrocatalysis: Oxidation of ethylene glycol on single crystal gold electrodes in alkaline solutions, J. Catal. 101 (1986) 532.

[Alcaide, 2010] F. Alcaide, G. Alvarez, P. L. Cabot, O. Miguel, A. Querejeta, Performance of carbon-supported PtPd as catalyst for hydrogen oxidation in the anodes of proton exchange membrane fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 11634-11641.

[Alvarez, 2001] B. Alvarez, V. Climent, A. Rodes, J. M. Feliu, Anion adsorption on Pd–Pt(111) electrodes in sulphuric acid solution, J. Electroanal. Chem. 497 (2001) 125

[Andreazza, 2002] P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, J.P. Rozenbaum, L. Thomann, P. Brault, Nucleation and initial growth of platinum islands by plasma sputter deposition, Surf. Coatings Technol. 151 (2002) 122-127.

[Antoine, 1998] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, P. Ozil, Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects, Electrochimica Acta 43 (1998) 3681-3691

[Antoine, 2000] O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand, Catalyst gradient for cathode active layer of proton exchange membrane fuel cell, Electrochimica. Acta 45 (2000) 4493-4500

[Antoine, 2001] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®, J. of Electroanal. Chem. 499 (2001) 85–94

[Antolini, 2009] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, Appl. Catalysis B :Environmental 88 (2009) 1-24

[Avramov- Ivić, 1991] M. Avramov-Ivić, J.-M. Léger, C. Lamy, V. Jović, S. Petrović, The electro-oxidation of glycerol on the gold(100)-oriented single-crystal surface and poly crystalline surface in 0.1 M NaOH, J. Electroanal. Chem. 308 (1991) 309.

[Barbir, 2005] F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice (2005)

[Beden, 1987] B. Beden, A. Cetin, A. Kahyaoglu, D. Takky, C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of saturated oxygenated compounds on gold electrodes, J. Catal. 104 (1987) 37.

[Bianchini, 2009] C. Bianchini, P.K. Shen, Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells, Chem. Rev. 109 (2009) 4183.

[Billy, 2010] E. Billy, F. Maillard, A. Morin, L. Guetaz, F. Emieux, C. Thurier, P. Doppelt, S. Donet, S. Mailley, Impact of ultra-low Pt loadings on the performance of anode/cathode in a proton-exchange membrane fuel cell, J. Power Sources 195 (2010) 2737-2746.

[Boutonnet, 1996] M. Boutonnet Kizling, S. G. Järas, A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions, Appl. Catalysis A : General 147 (1996) 1-21

[Brankovic, 2002] S. R. Brankovic, N. S. Marinkovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, Carbon monoxide oxidation on bare and Pt-modified and Ru(0001) single crystal electrodes, J. Electroanal. Chem. 532 (2002) 57-66.

[Brault, 1998] P. Brault, A.-L. Thomann, C. Andreazza-Vignolle, Percolative growth of palladium ultrathin films deposited by plasma sputtering, Surf. Sci. 406 (1998) L597–L602

[Brault, 2004] P. Brault, A. Caillard, A. L. Thomann, J. Mathias, C. Charles, R. W. Boswell, S. Escribano, J. Durand, T. Sauvage, Plasma sputtering deposition of platinum into porous fuel cell electrodes, J. Phys. D. 37 (2004) 3419

[Brault, 2009] P. Brault, C. Josserand, J.-M. Bauchire, A. Caillard, C. Charles, R. W. Boswell, Anomalous Diffusion Mediated by Atom Deposition into a Porous Substrate, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 045901.

[Caillard, 2005] A. Caillard, P. Brault, J. Mathias, C. Charles, R. W. Boswell, T. Sauvage, Deposition and diffusion of platinum nanoparticles in porous carbon assisted by plasma sputtering, Surf. Coat. Tech. 200 (2005) 391-394.

[Caillard, 2006] A. Caillard C. Coutanceau, P. Brault, J. Mathias, J.-M. Léger, Structure of Pt/C and PtRu/C catalytic layers prepared by plasma sputtering and electric performance in direct methanol fuel cells (DMFC), J. Power Sources 162 (2006) 66-73.

[Caillard, 2007a] A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault, C. Coutanceau, Plasma based platinum nanoaggregates deposited on carbon nanofibers improve fuel cell efficiency, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 223119.

[Caillard, 2007b] A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault, Integrated plasma synthesis of efficient catalytic nanostructures for fuel cell electrodes, Nanotechnology 18. (2007) 305603.

[Caillard, 2008] A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault, Improvement of the sputtered platinum utilization in proton exchange membrane fuel cells using plasma-based carbon nanofibres, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 185307

[Cavarroc, 2009] M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougenot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdès, T. Sauvage, C. Coutanceau, Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings, Electrochem. Comm. 11 (2009) 859

[Charles, 2007] C. Charles, D. Ramdutt, P. Brault, A. Caillard, D. Bulla, R. Boswell, H. Rabat, A. Dicks, Low energy plasma treatment of a proton exchange membrane used for low temperature fuel cells, Plasma Phys. Control. Fusion 49 (2007) A73-A79

[Chen, 2010] A. Chen, P. Holt-Hindle, Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications, Chem. Rev. 110 (2010) 3767-3804.

[Cho, 2007] Y.-H. Cho, B. Choi, Y.-H. Cho, H.-S. Park, Y.-E. Sung, Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell, Electrochem. Comm. 9 (2007) 378-381.

[Clacens, 2002] J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts, J. Appl. Catal. A: Gen. 227 (2002) 181.

[Costamagna, 2001] P. Costamagna, S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part II. Engineering, technology development and application aspects, J. Power Sources 102 (1) (2001) 253-269

[Coutanceau, 2006] C. Coutanceau, L. Demarconnay, J.-M. Léger, C. Lamy, Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC), J. Power Sources 156 (2006) 14.

[Dasari, 2005] M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, Appl. Catal. A: Gen. 281 (2005) 225.

[Datsenko, 1998] S. Datsenko, N. Ignat'ev, P. Barthen, H.-J. Frohn, T. Scholten, T. Schroer, D.Welting, Electrochemical Reduction of Pentafluorophenylxenonium, -diazonium, -iodonium, -bromonium, and -phosphonium Salts, Z. anorg. allg. Chem., 624 (1998) 1669.

[Dawidziuk, 2009] M. B. Dawidziuk, F. Carrasco-Marin, C. Moreno, Influence of support porosity and Pt content of Pt/carbon aerogel catalysts on metal dispersion and formation of self-assembled Pt–carbon hybrid nanostructures, Carbon 47 (2009) 2679-2687

[Delamar, 1992] M. Delamar, R. Hitmi, J.Pinson, J.-M. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 5883

[Dubau, 2003] L. Dubau, C. Coutanceau, E. Garnier, J. -M. Léger, C. Lamy, Electrooxidation of methanol at platinum–ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: Atomic composition and temperature effects, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 419-429.

[Dubau, 2003] L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J. -M. Léger, C. Lamy, On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation, J. Electroanal. Chem. 554-555 (2003) 407-415.

[Eyler, 2006] D. Eyler, M. Junker, R. Sachs, Hydrogen and Fuel Cell Investments in France, WHEC 16/13-16 June 2006 – Lyon France

[Garcia, 2008] A. C. Garcia, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC, Electrochemica Acta 53 (2008) 4309-4315.

[Gasteiger, 2004] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, S. G. Yan, Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, J. Power Sources 127 (2004) 162-171.

[Gasteiger, 2005] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, Appl. Catal. B 56 (2005) 9-35.

[Gibaud, 1999] A. Gibaud, X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Springer, Paris, 1999.

[Grdén, 2008] M. Grdén, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodissolution and ionic adsorption, Electrochim. Acta 53 (2008) 7583.

[Grigoriev, 2007] S. A. Grigoriev, E. K. Lyutikova, S. Martemianov, V. N. Fateev, On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells, Int. J. Hyrdogen Energy 32 (2007) 4438-4442.

[Grove, 1845] W. R. Grove, Philosophical Transaction of the Royal Society in London 135 (1845) 351-361

[Grubb, 1959] Grubb, W. T: Fuel Cell. US Patent 2913511 (1959)

[Gruber, 2005] D. Gruber, N. Ponath, J. Müller, F. Lindstaedt, Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells, J. of Power Sources 150 (2005) 67-72

[Habrioux, 2007] A. Habrioux, E. Sibert, K. Servat, W. Voguel, K. B. Kokoh, N. Alonso-Vante, Activity of Platinum−Gold Alloys for Glucose Electrooxidation in Biofuel Cells, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 10329.

[Hayre, 2002] O'Hayre, S. J. Lee, S. W. Cha, F. B. Prinz, A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading, J. of Power Sources 109 (2002) 483

[He, 2003] W. He, G. Lin, and T. Van Nguyen, Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells, AIChE Journal 49 (2003) 3221-3228.

[Hirano, 1997] S. Hirano, J. Kim, S. Srinivasan, High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes, Electrochim. Acta 42 (1997) 1587-1593

[Hoshi, 2008] N. Hoshi, M. Nakamura, N. Maki, S. Yamaguchi, A. Kitajima, Structural effects on voltammograms of the low index planes of palladium and Pd(S)-[n(1 0 0) × (1 1 1)] surfaces in alkaline solution, J. of Electroanal. Chem. 624 (2008) 134-138

[Hsieh, 2010] C.-T. Hsieh, W.-M. Hung, W.-Y. Chen, Electrochemical activity and stability of Pt catalysts on carbon nanotube/carbon paper composite electrodes, Int. J. of Hydrogen Energy 35 (2010) 8425-8432

[Ineva, 2002] Ineva, Rapport de synthèse sur les piles à combustible, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard (2002) 4

[Jefferery, 2010] D. Z. Jefferery, G. A. Camara, The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences, Electrochem. Comm. 12 (2010) 1129.

[Kadjo, 2007] A. J.-J. Kadjo, P. Brault, A. Caillard, C. Coutanceau, J.-P. Garnier, S. Martemianov, Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation, J. Power Sources 172 (2007) 613-622.

[Kahyaoglu, 1981] A. N. Kahyaoglu, Ph.D. Thesis, University of Poitiers, Poitiers, France, 1981.

[Kariuki, 1999] J. K. Kariuki and M. T. McDermott, Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes, Langmuir, 15 (1999) 6534

[Kinoshita, 1990] K. Kinoshita, Electrochemical oxygen technology, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 845

[Lamy, 1994] C. Lamy, J.-M. Léger, Les piles à combustible : application au véhicule électrique, J. Phys. IV 4 (1994) 253-281.

[Litster, 2004] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, J. of Power Sources 130 (2004)61-76

[Litster, 2005] S. Litster, D. Sinton, N. Djilal, Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers, J. of Power Sources 154 (2005) 95-105

[Lowe, 1976] P. R. Lowe, An approximating polynomial for the computation of saturation vapor pressure, J. of Appl. Meteorology 16 (1976) 100-102

[Lyonnard, 2010] S. Lyonnard, Membranes pour piles à combustible : structure et transport. Apport de la diffusion neutronique, Collection SFN 11 (2010) 177-197

[Maaza, 1999] M. Maaza, A. Gibaud, C. Sella, B. Pardo, F. Dunsteter, J. Corno, F. Bridou, G. Vignaud, A. Desert and A. Menelle, X-ray scattering by nano-particles within granular thin films, investigation by grazing angle X-ray reflectometry, Eur. Phys. J. B 7, 339 (1999)

[Martin, 2010] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, J. L. Castillo, High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 10446-10451.

[Mayer, 1999] M. Mayer, SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA, J. L. Duggan and I.L. Morgan (eds.), American Institute of Physics Conference Proceedings 475 (1999) 541

[Mougenot, 2011] M. Mougenot, A. Caillard, P. Brault, S. Baranton, C. Coutanceau, High Performance plasma sputtered PdPt fuel cell electrodes with ultra low loading, Int. J. Hyd. En. 36 (2011) 8429 - 8434

[Mougenot, 2011] M. Mougenot, A. Caillard, M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, P. Brault, PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol, App. Catal. B : Env. (2011)

[Petrii, 1966] B.I. Podlovchenko, O.A. Petrii, A.N. Frumkin, H. Lal, The behaviour of a platinized-platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid, J. Electronal. Chem. 11 (1966) 12.

[Petrii, 1988] N.W. Smirnova, O.A. Petrii, A. Grzejdziak, Effect of ad-atoms on the electro-oxidation of ethylene glycol and oxalic acid on platinized platinum, J. Electroanal. Chem. 251 (1988) 73.

[Rabat, 2008] H. Rabat, P. Brault, Plasma Sputtering Deposition of PEMFC Porous Carbon Platinum Electrodes, Fuel Cells 8 (2008) 81

[Rabat, 2009] H. Rabat, C. Andreazza, P. Brault, A. Caillard, F. Béguin, C. Charles, R. Boswell, Carbon/platinum nanotextured films produced by plasma sputtering, Carbon 47 (2009) 209

[Ralph, 1997] T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, M. C. Johnson, Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3845-3857.

[Rand, 1972] A. J. Rand, R. J. Woods, Determination of the surface composition of smooth noble metal alloys by cyclic voltammetry, Electroanal. Chem. 36 (1972) 57.

[Renaud, 2009] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, Surf. Sci. Rep. 64 (2009) 255-380

[Roualdès, 2007] S. Roualdès, M. Schieda, L. Durivault, I. Guesmi, E. Gerardin, J. Durand, Ion-Exchange Plasma Membranes for Fuel Cells on a Micrometer Scale, Chemical Vapour Deposition 13 (2007) 361.

[Rousseau, 2006] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger, Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, J. Power Sources 158 (2006) 18.

[Schieda, 2006] M. Schieda, S. Roualdès, J. Durand, A. Martinent, D. Marsacq, Plasma-polymerized thin films as new membranes for miniature solid alkaline fuel cells, Desalination 199 (2006) 286.

[Séllin, 2010] R. Séllin, J. -M. Clacens, C. Coutanceau, A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system, Carbon 48 (2010) 2244.

[Simoes, 2009] Mário Simões, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, Electrooxidation of Sodium Borohydride at Pd, Au, and PdxAu1−x Carbon-Supported Nanocatalysts, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 13369.

[Simoes, 2010] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration, Appl. Cata. B : environmental 93 (2010) 354-362.

[Simoes, 2010] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, Influence of bismuth on the structure and activity of Pt and Pd nanocatalysts for the direct electrooxidation of NaBH4, Electrochim. Acta 56 (2010) 580.

[Thèse Caillard, 2006] A. Caillard, Elaboration d'électrodes de piles à combustible par plasma, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France (2006)

[Thèse Ennajdaoui, 2009] A. Ennajdaoui, Optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France (2009)

[Thi, 2008] T H Vo Thi, J-L Rouet, P Brault, J-M Bauchire, S Cordier, C Josserand, A continuous non-linear shadowing model of columnar growth, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 022003

[Thomann, 1997] A. L Thomann , P Brault , J P Rozenbaum , C Andreazza-Vignolle , P Andreazza , H Estrade-Szwarckopf , B Rousseau , D Babonneau and G Blondiaux, Chemical and morphological characterization of Pd aggregates grown by plasma sputter deposition, J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997) 3197-3202.

[Thomann, 2000] A. L. Thomann, J. P. Rozenbaum, P. Brault, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, Pd nanoclusters grown by plasma sputtering deposition on amorphous substrates, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) 172-183.

[Thomann, 2002] A.-L. Thomann, J. P. Rozenbaum, P. Brault, C. Andreazza, P. Andreazza, B. Rousseau, H. Estrade-Szwarckopf, A. Berthet, J. C. Bertolini, F. J. Cadete Santos Aires, F. Monnet, C. Mirodatos, C. Charles, R. Boswell, Plasma synthesis of catalytic thin films, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 471–474

[Thompson, 1968] M. W. Thompson, The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold, Philos. Mag. 18 (1968) 377-414

[Vigier, 2004] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 439.

[Wang, 2003] Y. Wang, L. Li, L. Hu, L. Zhuang, J. Lu, B. Xu, A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages, Electrochem. Commun. 5 (2003) 662.

[Watanabe, 1975] M. Watanabe and S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, J. Electroanal. Chem. 60 (1975) 2675.

[Watanabe, 1989] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen, J. Electroanal. Chem. 261 (1989) 375

[Wu, 2009] Y.-N. Wu, S.-J. Liao, Z.-X. Liang, L.-J. Yang, R.-F. Wang, High-performance core–shell PdPt@Pt/C catalysts via decorating PdPt alloy cores with Pt, J. Power Sources 194 (2009) 805-810.

[Yamamura, 1996] Y. Yamamura, H. Tawara, Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, Atomic data and nuclear data tables 62 (1996) 149-253

[Yang, 2003] C.-C. Yang, Preparation and characterization of electrochemical properties of air cathode electrode, Int. J. Hydrogen Energy, 29 (2003) 135

[Yazadani, 2007] S. S. Yazadani, R. Gonzalez, Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry, Curr. Opin. Biotechnol. 18 (2007) 213.

[Zhu, 2010] W. Zhu, J.P. Zheng, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, G. Au, E.J. Plichta, Ultra-low platinum loading high-performance PEMFCs using buckypaper-supported electrodes, Electrochem. Comm. (2010)

Annexe I

La situation énergétique mondiale au XXI^{ème} siècle

Après la révolution industrielle, deux idées dominantes supportaient l'expansion immodérée des grandes puissances : 1) L'activité de l'homme ne peut avoir d'impact significatif sur son environnement car le volume que représente son activité est négligeable par rapport au volume de la planète. 2) Le monde est si grand comparé à l'homme que les matières premières et les ressources en énergie peuvent être considérées comme inépuisables. L'accès à l'espace fut une étape marquante car elle sublima la beauté, la fragilité et le caractère unique de la planète Terre et son atmosphère protectrice. La mondialisation (raccourcissant les distances) et le développement des moyens de communications contribuèrent à changer les idées héritées de la révolution industrielle. L'étude des espèces marines et de l'atmosphère mit en évidence l'impact destructif de l'activité humaine sur son environnement. Ces rapports furent ignorés pendant plusieurs années probablement parce qu'ils bouleversaient une idée admise depuis la révolution industrielle. Il fallut attendre la fin des années 90 pour que, suite à l'accumulation de rapports de ce type, l'idée soit admise.

Plusieurs nouvelles données voient alors le jour : l'activité de l'homme a un impact sur son environnement dès lors qu'une activité est généralisée à l'échelle mondiale. Le climat local résulte d'un équilibre global. Les océans jouent un rôle majeur dans le maintien de cet équilibre. Les courants océaniques sont provoqués par des différences de température à l'échelle du globe. Les pôles glaciers sont la clef de voûte maintenant la circulation des courants océaniques. Les cycles de fonte et de glaciation des pôles sont corrélés à la température globale de la planète. La température moyenne de la planète est déterminée par l'effet de serre créé par la couche supérieure de l'atmosphère. La couche d'atmosphère protectrice est en réalité très fine comparée au volume de la terre. Les gaz émis par l'activité industrielle humaine (essentiellement le CO_2) forment un effet de serre additionnel susceptible de provoquer une augmentation de la température moyenne de la Terre.

En 1992, la communauté internationale organise un sommet à Rio pour faire un état de la situation et s'accorder sur une volonté de changement. Ce sommet aboutit au protocole de Kyoto en 1997 qui vise la réduction des émissions de gaz à effet de serre afin de limiter les changements climatiques. Depuis, le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) est chargé de faire le point périodiquement en analysant les nouvelles données scientifiques et en faisant la distinction entre ce qui est établi et ce qui est hypothétique. Le rapport de synthèse de 2007 [GIEC, 2007] apporte des précisions. L'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère due à l'activité industrielle du siècle dernier est responsable du réchauffement de la planète. Malgré l'imprécision des modèles climatiques, une augmentation de la température moyenne de la planète est certaine et se situera entre +1,1°C et +6,4°C durant ce $21^{ième}$ siècle. Pour donner un ordre de grandeur, l'augmentation de température moyenne maximale enregistrée durant le siècle dernier était seulement de +0,74°C et la dernière ère glacière avait été provoquée par une diminution de la température moyenne de 4°C. Les conséquences d'une augmentation de la température moyenne de la terre dépendent de son amplitude. La fonte des glaces (Arctique) entrainerait l'élévation du niveau des océans. De nombreuses villes côtières pourraient être affectées. La répartition des précipitations est susceptible de changer, provoquant des périodes de sècheresse et des inondations. Des régions tempérées pourraient devenir chaudes et arides. Ces bouleversements entraineraient des flux migratoires de grande ampleur. Un évènement unique est donc en train de se produire, en raison de l'activité industrielle humaine, et les conséquences pourraient être majeures.

C'est dans ce contexte particulier qu'intervient, en début du nouveau siècle, une deuxième problématique : les limites finies des ressources énergétiques et en eau potable.

La crise de l'Energie

Etat de la consommation des ressources

La consommation des ressources énergétiques en 2006 fait état d'une très grande disparité entre les pays (Tableau 1). Deux situations extrêmes apparaissent : la Chine et l'Inde représentent 35% de la population

mondiale et sont responsables de seulement 18% de la consommation mondiale d'énergie primaire. A l'opposé, le Canada et les Etats-Unis regroupent seulement 5% de la population mondiale mais sont responsables de 24% de la consommation mondiale d'énergie primaire. Ces disparités s'expliquent par le niveau de développement des pays.

Tableau 1. Emissions de CO_2 annuelles et consommation primaire d'énergie d'origine fossile et minérale (en 2006) d'un ensemble de pays développés [EIA, 2007-a] [EIA, 2007-b] [EIA, 2007-c]. L'Europe est ici une entité géographique comprenant: Albanie, Allemagne, Autriche, Belgique, Bosnie-Herzégovine, Bulgarie, Chypre, Croatie, Danemark, Espagne, Finlande, France, Gibraltar, Grèce, Hongrie, Îles Féroé, Islande, Irlande, Italie, Luxembourg, Macédoine, Malte, Monténégro, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République Tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Serbie, Slovaquie, Slovénie, Suède, Suisse, Turquie.

	Consommation Primaire non renouvelable	Population	Consommation par habitant Par an	Intensité Énergétique	Emission de CO_2	Emission de CO_2 par habitant et par an
	Mtep	Millions d'habitants	tep/hab./an	kep/US$(2000)	Millions de tonnes	tonnes/hab./an
France	279	63	4,4	0,18	418	6,6
Danemark	20	5,5	3,7	0,11	59	10,8
Allemagne	353	82	4,3	0,16	858	10,4
Europe	1999	591	3,4	0,18	4721	8
Russie	724	142	5,1	1,84	1704	12
Brésil	149	188	0,8	0,23	51	2
États-Unis	2343	298	8,6	0,19	5903	19,8
Canada	263	33	8	0,34	614	18,8
Chine	1753	1314	1,3	0,79	6018	4,6
Inde	415	1112	0,4	0,55	1293	1,2
Japon	546	128	4,3	0,1	1247	9,8
Éthiopie	1,8	75	0,024	0,22	5,1	0,07
Monde	10976	6519	1,7	0,28	29195	4,5

L'intensité énergétique permet de prendre en compte le niveau de développement des pays en intégrant le produit intérieur brut. Il s'agit alors de la consommation primaire d'énergie par dollar de richesse produite. Cet indicateur reflète l'efficacité du système énergétique du pays. Les pays développés se distinguent par des intensités énergétiques basses, comprises entre 0,1 et 0,19 kep/US$. En revanche, les pays en voie de développement affichent des intensités énergétiques élevées. Le développement industriel rapide de la Chine et de l'Inde est accompagné d'une consommation importante d'énergie qui n'est pas encore rationalisée. En 2006, les émissions de CO_2 des Etats-Unis ou de la Chine étaient supérieures à la totalité des émissions de CO_2

en Europe. Malgré des dispositifs énergétiques efficaces pour la production de richesse, les émissions de CO_2 de la plupart des pays développés révèlent une utilisation abondante de sources fossiles. Le Japon, avec une intensité énergétique de 0,1 kep/US$, dégage annuellement 9,8 $tonnes_{CO2}$/hab. Avec des intensités énergétiques inférieures à 0,2 kep/US$, l'Allemagne, les Etats-Unis et le Canada émettent annuellement 10,4 $tonnes_{CO2}$/hab, 19,8 $tonnes_{CO2}$/hab et 18,8 $tonnes_{CO2}$/hab respectivement. La France fait exception avec seulement 6,6 $tonnes_{CO2}$/hab. Cette différence s'explique par le type de ressource fossile ou minérale utilisée (Figure 1).

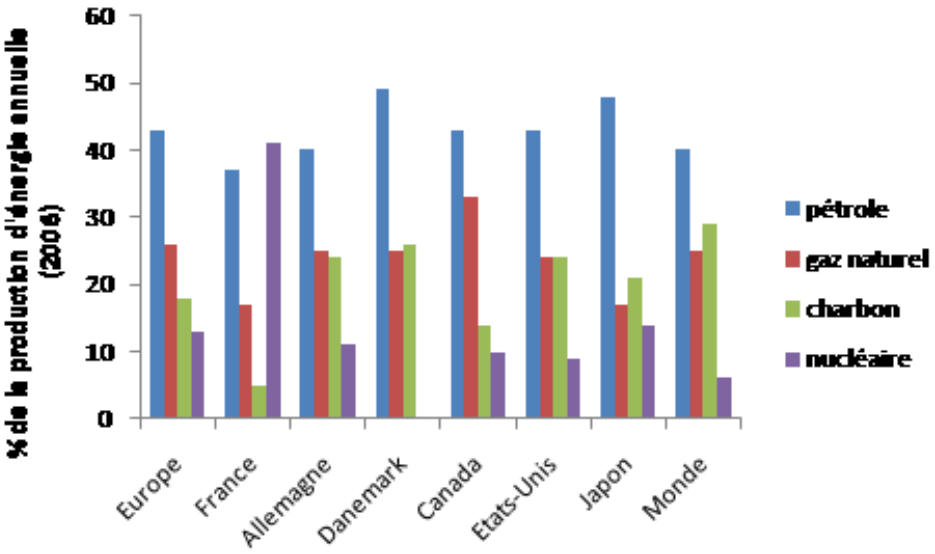


Figure 1. Consommation d'énergie primaire d'origine fossile et minérale de quelque pays développés (en 2006) : répartition des types d'énergie en % de la consommation annuelle totale [EIA, 2007-a] [EIA, 2007-b].

La France n'a quasiment plus recours au charbon et produit presque la moitié de son énergie à partir de centrales nucléaires. Dans tous les autres pays du monde, l'énergie nucléaire est minoritaire. L'Europe et le Canada ont généralement peu recours au charbon. La consommation de pétrole est relativement identique pour tous les pays développés et couvre environ 40% de la consommation annuelle d'énergie primaire. Cette tendance s'explique par la nécessité d'utiliser des carburants fossiles liquides dans le secteur des transports (voitures, bateaux, avions) avec la technologie actuelle (moteur thermique).

Comment la consommation mondiale d'énergie primaire évolue-t-elle ?

La tendance de l'évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire (Tableau 2) pendant plusieurs années permet d'anticiper la demande, en finançant de nouveaux projets d'exploitation, si nécessaire.

Tableau 2. Variation annuelle moyenne, entre 1980 et 2005, de la consommation primaire non renouvelable, de la population, du produit intérieur brut et de l'intensité énergétique. Données calculées à partir des données de l'EIA [EIA, 2007-a] [EIA, 2007-b].

	Variation (%)			
	de la Consommation Primaire	de la Population	du PIB	de l'intensité Énergétique
France	1,43	0,55	2,09	-0,66
Danemark	-0,15	0,23	1,49	-1,64
Allemagne	-0,02	0,2	1,11	-1,13
Europe	0,77	0,43	1,67	-0,9
États-Unis	1,14	1,15	2,73	-1,59
Canada	1,79	1,28	2,83	-1,04
Chine	11,33	1,26	13,84	-2,51
Japon	1,98	0,35	2,64	-0,66
Éthiopie	4,75	3,43	2,5	2,25
Monde	2,53	1,73	3,05	-0,52

Ces données révèlent l'effort de l'Allemagne, du Danemark et des Etats-Unis pour améliorer l'efficacité de leur consommation énergétique. La diminution des intensités énergétiques de quasiment tous les pays (à l'exception de l'Ethiopie) montre que tous tendent à améliorer l'efficacité de leurs dispositifs énergétiques. Entre 1980 et 2005, tous les pays connaissent un accroissement démographique (en moyenne +1,73%/an). Ceci se traduit inexorablement par une augmentation de la consommation mondiale d'énergie primaire non renouvelable de +2,53%/an, malgré l'amélioration des dispositifs énergétiques.

Etat des réserves prouvées

Différentes sources font état des réserves non renouvelables prouvées en 2006 :

-Pétrole conventionnel (exploitation rentable, intégrant le pétrole exploitable en milieu très profond « deep off-shore ») : 1120 Gbarils d'après World Oil [EIA, 2007] ou 1208 [British Petroleum, 2008].

-Gaz : 173 Tm3 d'après World Oil [EIA, 2007] ou 181 Tm3 [British Petroleum, 2008].

-Sables bitumineux : 163 Gbarils [British Petroleum, 2008].

-Huiles lourdes : 120 Gbarils selon Oil and Gas Journal [EIA, 2007].

-Schistes bitumineux : 2600 Gbarils selon le World Energy Council [EIA, 2007]

-Charbon : 692 Gtonnes [British Petroleum, 2008] ou 694 Gtonnes d'après le World Energy Council [EIA, 2007].

-Hydrates de méthane : 10000 Gtonnes selon l'USGS [USGS, 2001].

-Uranium : 5,5 Mtonnes avec un coût d'exploitation inférieur à 130 US$/kg [NEA, 2007]

Ces données, une fois converties en Gtep pour être comparables [Iacona, 2009] montrent que la réserve mondiale prouvée des ressources fossiles et minérales s'élève à 979 Gtep. En s'appuyant sur la consommation mondiale de 2006 (11 Gtep/an) et une évolution de la consommation mondiale avec la démographie de +2,5%/an, il est possible d'estimer le nombre d'années de consommation des réserves primaires restantes jusqu'à épuisement des réserves prouvées (Tableau 3).

Tableau 3. Réserves mondiales prouvées (en Gtep) et nombre d'années de consommation d'énergie primaire jusqu'à épuisement total des réserves prouvées. [(1)] Réserves prouvées de sables bitumineux (Canada). [(2)] Réserves prouvées d'huiles lourdes (Venezuela). [(3)] Utilisation dans un REP de génération II.

	Pétrole conventionnel	Gaz naturel (hors hydrates)	Charbon	Uranium	Total
Réserves Prouvées en Gtep	152 (+23[(1)] +16[(2)])	159	497	55	979
Années De consommation (11 Gtep/an)	35	60	160	96	
Années De consommation (+2,53% par an)	24	35	102	55	

Avec une consommation mondiale d'énergie primaire croissante de +2,53%/an, les réserves prouvées de pétrole conventionnel seront épuisées en 24 ans, celles de gaz naturel d'ici 35 ans, celles de charbon après une centaine d'année et il reste 55 ans d'exploitation rentable d'uranium. Au-delà de ces échéances, la fréquence des découvertes de nouveaux gisements, en diminution constante depuis 1980, ne permettra pas de répondre à la demande et le cours des matières premières va rapidement devenir inacceptable [ASPO, 2006]. Il faut noter que l'arrivée des centrales nucléaires de quatrième génération, qui prévoient d'utiliser l'isotope U^{238} (actuellement considéré comme un déchet) permettrait de multiplier par plusieurs dizaines le nombre d'années d'exploitation de l'uranium. La France possède en effet un stock de plus 240000 tonnes d'uranium appauvri issu des usines de retraitement [ANDRA, 2006].

Les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables offrent l'avantage de ne plus dépendre de ressources limitées. Elles font intervenir des ressources présentes dans tous les pays du monde (soleil, vent, biomasse, eau, géothermie), ce qui permet à un pays de limiter sa dépendance énergétique.

L'énergie hydraulique

La construction d'un barrage permet de stocker efficacement l'énergie via la pression de l'eau. A la demande, l'évacuation d'une quantité d'eau sous pression fait tourner des turbines, générant alors de l'électricité. Ce mode de production ne génère pas d'émission de gaz à effet de serre lors de son fonctionnement et peut fonctionner indéfiniment. La construction d'un barrage requiert la présence d'une source d'eau importante et dépend donc du patrimoine géologique du pays. Tous les pays ne peuvent donc pas s'orienter entièrement vers cette technologie.

La biomasse

La biomasse est la ressource regroupant tous les composés carbonés non fossiles, provenant d'organismes vivants. Cela comprend donc le bois et ses dérivés, les cultures agricoles mais aussi à l'avenir, les algues et

autres organismes aquatiques. La biomasse est soit consommée directement (combustion directe de la biomasse, cas classique du bois), soit transformée pour produire des biocarburants ou des biogaz. Cette ressource est considérée comme une source d'énergie renouvelable, dans la mesure où le carbone émis lors de sa combustion fut précédemment capté de l'environnement lors du processus de croissance de la plante (ou de l'algue). Cet aspect est actuellement discutable. La combustion directe du bois, qui s'approche le plus d'un système renouvelable, ne prend pas en compte la dimension temporelle du cycle du carbone. La captation du carbone lors de la croissance des arbres est un processus lent, alors que la réémission de ce carbone est immédiate lors de la combustion. Ce système n'est donc pas renouvelable dans le cadre d'une exploitation massive de cette ressource. La transformation de la biomasse pour former des biocarburants fait intervenir de nombreuses transformations et est actuellement plus consommatrice d'énergie qu'elle n'en produit. L'arrivée des biocarburants de deuxième génération, qui valorise la totalité de la biomasse initiale, pourrait permettre de produire davantage d'énergie. Dans les deux cas, la production des biocarburants est très consommatrice d'eau. Malgré ces imperfections, la biomasse est l'énergie renouvelable la plus facile à développer aujourd'hui, car son utilisation fait intervenir des systèmes déjà largement utilisés (chambres de combustion). A long terme, l'espoir se porte sur la production de masse de micro-algues, qui ont démontré en laboratoire une capacité à capter rapidement de grandes quantités de carbone. Cette solution permettrait de produire un biocarburant présentant un cycle rapide de renouvellement du carbone.

Le photovoltaïque

L'énergie solaire est actuellement exploitée par deux procédés : le solaire photovoltaïque et le solaire thermique. Le premier fait intervenir des cellules photovoltaïques qui convertissent directement le rayonnement solaire en électricité. C'est le système utilisé pour alimenter les satellites et les sondes spatiales en énergie. Ce système a l'avantage de pouvoir être adapté sur quasiment n'importe quelle surface, y compris sur des véhicules, murs et toits des bâtiments, fenêtres, ailes d'avions, toits de voiture. Les panneaux peuvent

être déployés sur plusieurs km² ou quelques cm² pour des applications portables. L'utilisation de panneaux photovoltaïques n'émet aucun polluant tandis que leur fabrication, basée sur des procédés de l'industrie de la microélectronique, fait intervenir une chimie très polluante. Les cellules photovoltaïques actuellement les plus commercialisées (cellule en silicium polycristallin) ont un rendement ne dépassant pas 20% dans les meilleurs conditions, encore trop faible. La production de panneaux photovoltaïques nécessite de l'énergie. En fonction de la technologie, un panneau solaire doit fonctionner en moyenne pendant 2 à 3 ans pour produire l'énergie qui a été nécessaire à sa fabrication. Leur durée de vie est actuellement d'environ 30 ans.

Le solaire thermique fait intervenir des miroirs pour concentrer les rayons du soleil et provoquer l'élévation de température d'un fluide caloporteur (500°C). Cette chaleur est ensuite transférée à un circuit d'eau dans la centrale. La vapeur créée alimente alors des turbines pour produire de l'électricité. Cette technologie est indiquée pour les installations stationnaires. Cette technique est actuellement la voie choisie pour produire massivement de l'énergie à partir de l'énergie solaire.

Le solaire thermique à également la capacité de produire de l'hydrogène plutôt que de l'électricité [EcoSource .Infos, 2008]. Le projet HydroSol mené par le consortium regroupant des acteurs Allemand, Grec, Espagnol, Danois et Britanniques, a abouti à la construction d'une telle centrale à Almeria (Espagne) le 31 mars 2008 : HydroSol II (100 kW théoriques). Cette centrale fait intervenir un cycle thermochimique très efficace (50% de rendement) en produisant de l'hydrogène en continu à basse température (<1400°C). Il s'agit d'un démonstrateur dont le but est de valider la faisabilité écologique et durable d'une économie de l'énergie basée sur le vecteur hydrogène.

L'éolienne

Le système éolien consiste à convertir l'énergie mécanique du vent en électricité via la rotation d'un système de pales. Il existe plusieurs configurations :

- l'éolienne à axe vertical de type Savonius : Elle est constituée au minimum de deux demi cylindres, légèrement désaxés, en position verticale. La position verticale rend le système indépendant de la direction du vent. C'est un système léger, facilement intégrable aux bâtiments, fonctionnant avec des vents de faible intensité mais de faibles rendements (comparé aux éoliennes tripales).

- l'éolienne à axe vertical de type Darrieus : C'est une éolienne à axe vertical (indépendant de la direction du vent) particulièrement indiquée pour les vents de forte intensité (au-delà de 220 km/h). Les rotors peuvent avoir des profils très différents. La position verticale permet de placer la génératrice au sol, facilitant la maintenance. Ces éoliennes ont un rendement faible comparé aux éoliennes tripale.

- L'éolienne tri-pale : C'est l'éolienne de référence. Son principe est identique à celui des moulins. Les éoliennes modernes sont silencieuses, s'oriente dans la direction du vent, et certaines offrent la possibilité de descendre la génératrice pour faciliter la maintenance. Pour des raisons de stabilité, la plupart des éoliennes sont de ce type. Cette configuration est aussi adoptée pour l'installation de parcs éoliens offshore. Ces parcs éoliens bénéficient de vents de fortes intensités et réguliers, d'une surface exploitable souvent plus élevée que sur les terres et ont peu/pas d'impact visuel. L'acheminement de l'énergie et la maintenance sont les principales difficultés que posent ce type de projets.

Contraintes des énergies renouvelables

Surfaces requises

Les énergies renouvelables ont toutes une production d'énergie faible par km² (à l'exception des barrages hydrauliques). Pour être compétitives face aux énergies non renouvelables, il est alors nécessaire de multiplier les surfaces d'exploitation. Le tableau 4 compare les surfaces d'exploitation requises par différentes sources d'énergie renouvelable pour égaler la production annuelle d'électricité d'un réacteur nucléaire.

Tableau 4. Surface nécessaire pour produire 10 TWh d'électricité par an (production annuelle d'un réacteur nucléaire moderne [Jancovici, 2001] [Jancovici, 2004] [Groupe Juwi, 2007]) à partir d'une énergie renouvelable. (1) Sur la base d'une puissance surfacique moyenne de 0,06 W/m² extraite avec un rendement de 30%. (2) Sans tenir compte des sous-produits comme les tourteaux pour l'alimentation animale qui, représentant une économie d'énergie annexe, pourraient être considérés comme une production d'énergie.

Source d'énergie	Surface requise
Eolien (vent)	500 km²
Solaire photovoltaïque (soleil)	100 km²
Géothermique renouvelable (chaleur) (1)	50000 km²
Biodiesel (tournesol ou colza) (2)	30000 km²

Les surfaces requises sont considérables et révèlent l'impossibilité actuelle de produire l'intégralité de l'énergie d'un pays comme la France uniquement à partir de ces énergies renouvelables. Néanmoins, l'amélioration du rendement des capteurs photovoltaïques pourrait réduire la surface des centrales photovoltaïques à des valeurs réalistes. Le développement de l'éolien offshore peut permettre de s'affranchir du problème de la surface d'exploitation. La production d'énergie renouvelable par géothermie ne peut pas permettre de fournir l'énergie d'un pays. Cette solution est donc réservée à l'amélioration de l'efficacité du réseau énergétique (chauffage des habitations). Une part importante des émissions de CO_2 dans le monde est attribuée au secteur des transports, qui évolue peu. L'utilisation de biocarburant est actuellement l'alternative la plus développée [IEA, 2006][Eurobserver, 2006].

Tableau 5. Estimation des surfaces requises pour la production de 50 Mtep (consommation énergétique finale française dans le secteur des transports en 2005) à partir d'agrocarburants produits en France [Jancovici, 2004]

Carburant	Bioéthanol		Biodiesel	
Source	Blé	Betterave	Tournesol	Colza
Energie brute produite par hectare	1,76	3,98	1,06	1,37
Superficie minimale pour 50 Mtep	284000	125500	472000	365000
% du territoire Français	52	23	86	66
% des superficies cultivées en France	183	80	300	232
% des superficies cultivées (corrigé du rendement)	9400	420	413	365

Le tableau 5 permet d'évaluer la viabilité d'une production française de biocarburants. Connaissant la consommation annuelle française (2005) du secteur des transports, la surface d'exploitation qui serait nécessaire est estimée dans le cas de plusieurs sources agricoles françaises. La dernière ligne du tableau 5 prend en compte l'énergie dépensée pour produire les biocarburants. On constate alors que les biocarburants de première génération ne sont absolument pas rentables énergétiquement. Il serait plus favorable énergétiquement de brûler directement la biomasse plutôt que de la transformer en biocarburant. A titre d'exemple, un automobiliste parcourant 15000km par an en utilisant du bioéthanol de première génération utilise des surfaces agricoles qui auraient pu nourrir 9 personnes la même année [Sadones, 2006].

L'intermittence

L'énergie générée par des éoliennes ou des panneaux solaires (ou centrales solaires) est issue d'une ressource fluctuante : le vent ou soleil. Par conséquent, ces systèmes peuvent générer une quantité d'énergie parfois

supérieure ou inférieure à la demande. En l'absence de l'association d'un système de stockage efficace de l'énergie, l'énergie générée est régulée pour délivrer avec fiabilité une énergie constante. L'intermittence des systèmes éoliens entrave fortement leur rendement (22% par rapport à la puissance nominale). Pour remplacer un réacteur nucléaire de 1200 MWe (électrique) il faut déployer 2500 éoliennes de 2 MW de puissance nominale. C'est pourquoi en 2005, l'Allemagne n'a produit par éolien que 4,3% de son électricité, malgré un fort investissement [Laby, 2006][Eurobserver, 2006]. Le problème est le même pour le photovoltaïque. Une centrale solaire de 40 MWc de puissance nominale (centrale près de Leipzig) a une puissance électrique moyenne de 4 MWc. Une centrale photovoltaïque d'une surface équivalente à 50000 terrains de football serait nécessaire pour égaler un seul réacteur nucléaire de 1000 MWe, qui coûte environ 10 fois moins cher. A titre de comparaison, une centrale comportant quatre réacteurs nucléaires occupe seulement 2,5 km².

Si l'énergie électrique produite par les éoliennes et les centrales solaires pendant les périodes favorables était massivement stockée, la situation pourrait être très différente. En effet, si la totalité de l'énergie électrique produite par les éoliennes était valorisée, seulement 500 éoliennes de 2MW seraient nécessaires pour remplacer un réacteur nucléaire de 1000 MWe.

Les vecteurs de l'énergie

Le développement massif des énergies renouvelables (intermittentes) dépend de la capacité à stocker efficacement l'énergie. Le stockage de l'énergie est directement dépendant du type de vecteur utilisé pour véhiculer l'énergie de la source vers l'utilisateur. Le tableau 6 présente les différents vecteurs envisagés ainsi que leurs modes de production.

Tableau 6. Les différents moyens de production des vecteurs de l'énergie à partir de différentes sources [Iacona, 2009].

	Electricité	Chaleur	Carburants liquides	Carburants gazeux	Hydrogène
Charbon	Centrale thermique	Centrale thermique	Fischer-Tropsch	Gazéification	Gazéification
Pétrole naturel	Centrale thermique	Centrale thermique	Raffinage	Reformage	Reformage
Gaz	Centrale thermique	Centrale thermique	Fischer-Tropsch	Reformage	Reformage
Nucléaire	Centrale nucléaire	Centrale nucléaire			Electrolyse haute température (via électricité) Cycles thermochimiques (via chaleur)
Hydraulique	Barrage				
Eolien	Eolienne				Electrolyse basse température
Solaire	Capteur photovoltaïque	Capteur thermique			Electrolyse basse température
Biomasse		Combustion	Fischer-Tropsch	Gazéification	

Le vecteur hydrogène est considéré comme le vecteur d'avenir [DOE, 2002]. Il peut être produit à partir de sources variées, accompagné ou non d'émission de gaz à effet de serre. Ce vecteur est également bien accueilli par les industriels du pétrole qui tendent à l'utiliser de plus en plus (hydrogénation massive de la biomasse, hydrogénation des schistes bitumineux et des hydrocarbures, amélioration du rendement d'extraction des puits de pétrole par l'injection d'hydrogène).

Tableau 7. Quantités relatives de CO_2 émises lors d'une combustion avec l'air de différents composés dégageant une énergie de référence (base 100 : combustion du gaz naturel). Calculées à partir des enthalpies de réactions [Poinsot, 2005]

	Charbon	Benzène	Gazole	Essence	Alcool éthylique	Butane	Propane	Gaz naturel	Hydrogène
Emission relative de CO_2	198	154	125	123	124	119	116	100	0

La cause principale de pollution dans le monde est liée à l'usage d'une combustion à partir d'énergie fossile (87% de la consommation finale d'énergie dans le monde). Le vecteur hydrogène est le seul vecteur ne

produisant pas d'émission de gaz à effet de serre (tableau 7) lors de sa combustion avec l'air (production d'eau uniquement). L'utilisation massive de ce vecteur pourrait avoir un impact majeur sur la quantité de CO_2 annuelle dégagée par l'activité humaine.

L'hydrogène

Comparaison des différents procédés de production

Le coût de production de l'hydrogène au moyen de trois procédés de fabrication différents est comparé au coût de production de l'essence (Tableau 8).

Tableau 8. Détail des coûts de production de l'hydrogène au moyen de différents procédés comparés au coût de production de l'essence (US$/GJ) [British Petroleum, 2008][IFP, 2006][Junker,2004][Lucchese, 2004]. (1) D'après le prix de l'électricité en France pour les industries en juillet 2004: 0,064 US$/kWh hors taxes.

Source	Pétrole	Gaz naturel	Charbon	Eau
Procédé	Raffinage (Essence)	Réformage (H_2)	Gazéification (H_2)	Electrolyse basse température (H_2)
Coût de matière première (2003)	3	5	1,2	18 (1)
Coût de matière première (2007)	10	9	2,2	
Coût de production	3	6	14	11
Coût de l'infrastructure	1	12 à 35	12 à 35	12 à 35

La production d'hydrogène par reformage du gaz naturel présente le coût de production le plus faible. Ce coût reste néanmoins environ 2 fois plus élevé que celui de l'essence. L'hydrogène produit par électrolyse de l'eau présente l'avantage d'être très pur et peut ne pas être accompagné d'émission de gaz à effet de serre, si l'électrolyse est réalisé avec l'électricité produite par une énergie renouvelable (éolien, solaire, hydraulique, géothermie).

L'hydrogène a une densité énergétique massique très élevée (120 MJ/kg), supérieur à l'essence (45 MJ/kg). En revanche, sa densité énergétique volumique est faible (0,08988 Kg/Nm^3 dans les conditions standards),

inférieure à celle du gaz naturel (0,6512 kg/Nm3 dans les conditions standards) [Ngo, 2008]. Il est donc nécessaire de stocker l'hydrogène de manière à réduire au maximum son encombrement.

Stockage (comparaison des différentes technologies)

Les différentes technologies de stockage de l'énergie sont comparées entre elles (Tableau 9) ainsi qu'aux objectifs du DOE pour l'utilisation de l'hydrogène [DOE, 2003].

Tableau 9. Comparaison de différentes technologies de stockage de l'énergie [DOA, 2003]

Technologie de stockage	Compacité massique	Compacité volumique	Puissance délivrable
Objectifs du DOE	2 kWh/kg (60 g_{H2}/kg)	1,1 kWh/L (33 g_{H2}/L)	
Super capacités	< 5 Wh/kg		1 à 10 kW/kg
Batteries au plomb spiralé	10 Wh/kg		3 kW/kg
Batteries au plomb	45 Wh/kg		400 W/kg
Batteries Lithium-ion	140 Wh/kg	300 Wh/L	200 W/kg
Alanates	1,8 kWh/kg		à maîtriser
Hydrogène à haute pression	<1,6 kWh/kg (<40 g_{H2}/kg)		Conforme

Le stockage de l'hydrogène sous haute pression (700 bars) est la seul technologie mature capable de répondre aux objectifs du DOE pour être utilisée dans diverses applications de puissance (stationnaire, transport). L'inconvénient majeur de cette méthode (en plus de l'énergie dépensée pour pressuriser le gaz) est le poids élevé du réservoir. Pour obtenir l'autonomie des véhicules actuels, il faut un réservoir d'hydrogène de 300 kg (300L).

Dans la catégorie des stockages par absorption dans des matériaux (classiquement des hydrures métalliques), le stockage dans les alanates est très prometteur. Cette technologie permet de stocker jusqu'à 1,8 kWh/kg (55

g/L) à température ambiante. Le défi majeur consiste ensuite à maîtriser le déstockage à volonté de l'hydrogène (processus mal connu).

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur de l'énergie passe par l'utilisation d'un système efficace de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. La pile à combustible permet de réaliser efficacement cette opération (rendement typique de 70%), sans émission de gaz à effet de serre, et en silence (aucune partie mobile). Le développement d'une économie de l'énergie basée sur le vecteur hydrogène, en plus de répondre aux enjeux climatiques, de fournir une solution d'avenir pour franchir les limites imposées par les ressources non renouvelables, est susceptible de développer plusieurs nouveaux secteurs d'activité : production, stockage, transport et utilisation de l'hydrogène dans des piles à combustible. Ces changements peuvent être créateurs d'emplois et moteurs de croissance économique.

Références

[ANDRA, 2006] ANDRA, Déchets radioactifs et matières valorisables en France, Résumé de l'inventaire national (2006)

[ASPO, 2006] ASPO, Bulletin d'information, 63 (2006)

[British Petroleum, 2008] British Petroleum, BP Statistical Review of World Energy, http://www.bp.com (2008)

[DOE, 2002] DOE, National hydrogen energy roadmap, Toward a More Secure and Cleaner Energy Futur for America (2002)

[DOE, 2003] DOE Oak Ridge National Laboratory, Basic Research To Assure a Secure Energy Future, Report DE-AC05-00OR22725, 02/2003 (2003)

[EcoSource.Infos, 2008] http://www.ecosources.info/actualites/10005_Hydrosol_2_reacteur_experimental_production_hydrogene_energie_solaire

[EIA, 2007] DOE, Energy Information Administration, World Crude Oil and Natural Gas Reserves, www.eia.doe.gov (2007)

[EIA, 2007-a] DOE, Energy Information Administration, International Population and Gross Domestic Product, www.eia.doe.gov (2007)

[EIA, 2007-b] DOE, Energy Information Administration, International Total Primary Energy Consumption and Energy Intensity data, www.eia.doe.gov (2007)

[EIA, 2007-c] DOE, Energy Information Administration, International Carbon Dioxide Emission and Carbon Intensity, www.eia.doe.gov (2007)

[Eurobserver, 2006] Eurobserver, Etat des énergies renouvelables en Europe, 6ièm bilan (2006)

[GIEC, 2007] GIEC, Bilan 2007 des changements climatiques: Rapport de synthèse, www.ipcc.ch (2007)

[Groupe Juwi, 2007] Groupe Juwi, Six mégawatts installés en quatre mois, www.juwi.fr (2007)

[Iacona, 2007] E. Iacona, J. Taine, B. Tamain, Les enjeux de l'énergie, De la politique au citoyen, DUNOD (2009)

[IEA, 2006] IEA, World Energy Outlook 2006, OECD (2006)

[IFP, 2006] IFP, TOTAL, CEA, AFH2, Etude technico-économique prospective sur le coût de l'hydrogène, Mémento de l'hydrogène, Fiche n°10 (2006)

[Jancovici, 2001] J.-M. Jancovici, Quelle surface faut-il couvrir d'éoliennes pour fournir à la France le courant dont elle a besoin ?, www.manicore.com (2001)

[Jancovici, 2004] J.-M. Jancovici, Que pouvons-nous espérer des biocarburants ?, www.manicore.com (2004)

[Junker, 2004] M. Junker, La production par électrolyse de l'eau, Les clefs CEA n°50-51, La filière hydrogène (2004)

[Laby, 2006] F. Laby, L'éolien allemand est au plus haut de sa forme, www.actu-environnement.com (2006)

[Lucchese, 2004] P. Lucchese, De l'hydrogène chimique à l'hydrogène énergétique, Les clefs CEA n°50-51, La filière hydrogène (2004)

[NEA, 2007] Nuclear Energy Agency, Uranium 2007: Resources, Production and Demand, OECD (2007)

[Ngo, 2008] C. Ngo, L'énergie, DUNOD (2008)

[Poinsot, 2005] T. Poinsot, D. Veynante, Theoritical and Numerical Combustion, Seconde Edition, R. T. Edwards (2005)

[Sadones, 2006] P. Sadones, Les Agrocarburants, Rapport EDEN (2006)

[USGS, 2001] US Geologic Survey, Natural Gas Hydrates, Vast Resource, Uncertain Future (2001)

Annexe II

L'analyse GISAXS

La figure de diffusion

L'intensité de la diffusion dans toutes les directions varie en raison de plusieurs phénomènes : la nature des objets diffusants (forme, taille, densité électronique), la position relative des objets diffusants, les lois de l'optique classique (réflexion, réfraction).

Le facteur de forme

La taille de l'objet diffusant provoque une diminution rapide de l'intensité diffusée aux angles d'émergence élevés. En effet, pour un objet étendu situé à l'origine (dans l'axe du faisceau incident), les électrons périphériques du cortège électronique de l'objet sont excentrés. Une translation dans l'espace réel se traduit par un déphasage dans l'espace réciproque. Ce déphasage entre les rayons diffusés par le centre et la périphérie de l'objet augmente avec l'angle de diffusion jusqu'à ne plus être négligeable par rapport à la longueur d'onde. La cohérence de phase entre les rayons issus d'un même objet n'est plus entièrement assurée. Ces rayons forment alors des interférences partiellement destructives à mesure que l'angle de diffusion augmente. Ce phénomène est d'autant plus sensible que la taille de l'objet diffusant est élevée. L'étalement de l'intensité diffusée dans un plan est inversement proportionnel à la dimension que présente l'objet dans ce plan. Dans un plan perpendiculaire au faisceau incident, la cartographie de l'intensité diffusée par un objet de forme quelconque situé à l'origine est une signature de la forme de l'objet diffusant. Ces signatures sont connues pour différentes formes de base : sphère, sphéroïde, sphère tronquée, colonne, pyramide, etc. On appelle facteur de forme, la fonction mathématique décrivant cette décroissance de l'intensité en fonction de l'angle de diffusion (ou du vecteur de diffusion).

Si un objet étendu diffusant n'est pas situé à l'origine, cet écart de position se traduit dans l'espace réciproque par un déphasage du facteur de forme supplémentaire par rapport au facteur de forme d'un objet identique situé à l'origine. La décroissance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion est alors plus rapide. Dans la situation où plusieurs objets étendus identiques sont positionnés aléatoirement à différentes distances de l'origine, le facteur de forme qui en résulte est affecté d'un déphasage égal à la somme des déphasages occasionnés par chacun des objets diffusants (addition des nombres complexes).

Dans le cas où les objets diffusants étendus n'ont pas tous la même taille, l'intensité de la figure de diffusion sera la somme des intensités des figures de diffusion générées par chaque ensemble d'objets de taille D. La figure de diffusion que nous observerons présentera essentiellement des maxima d'intensité correspondant à la figure de diffusion générée par les objets ayant la taille la plus répandue dans l'assemblée. Ainsi, dans l'expression de l'intensité diffusée par un ensemble d'objets de tailles différentes, on pondère les figures de diffusion provenant d'objets de taille D par un facteur de densité de probabilité N(D) associée à la présence d'objets de taille D.

Le facteur de structure

Dans le cas d'un arrangement périodique d'objets d'espacement constant, l'onde diffusée par chacun des objets excentrés est déphasée par rapport à une onde diffusée provenant de l'origine. De même, les ondes diffusées par chacun des objets sont aussi déphasées mutuellement. Le déphasage entre les ondes diffusées varie avec l'angle de diffusion. Pour chaque espacement d entre deux objets, on obtient une figure d'interférence présentant des maximas d'intensité (interférences constructives) lorsque la différence de chemin optique est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde.

$$2\, d \sin\theta = k\, \lambda \quad \text{(où k est un nombre entier)}$$

La distance d entre les deux objets diffusants est liée à la valeur de q qui correspond à la position du premier maxima d'interférence par la relation :

$$q = 2\pi/d$$

En raison du nombre élevé d'objets présents dans la structure périodique, il existe des valeurs croissantes d'espacement inter-objets correspondant au premier objet voisin, deuxième objet voisin, etc. Ces multiples entiers de la valeur de l'espacement de base représentent des harmoniques une fois traduit en déphasage dans l'espace réciproque. Les figures d'interférences correspondant à chacune des harmoniques s'additionnent. Cela a pour effet d'accroître l'intensité des maxima correspondant à l'espacement de base de la structure périodique. Ainsi, plus il y a d'objets organisés selon une même structure, plus il y aura d'harmoniques dans la fonction d'interférence et plus les maxima de la première harmonique seront marqués (intense et étroite). La fonction d'interférence est aussi appelée facteur de structure. Elle traduit l'espacement inter-objet et le degré d'organisation des objets.

Dans le cas d'un ensemble d'objets dispersés aléatoirement, on décide de considérer les objets comme des sphères dures (ne pouvant pas s'interpénétrer). On définit alors une fonction appelée fonction de corrélation radiale, qui permet de compter le nombre de centres d'objet présents à une distance r à partir d'un point d'origine (r varie entre 0 et l'infini). La fonction de corrélation radiale peut être considérée comme une densité de probabilité de présence d'un objet dont le centre se situe à une distance r. On introduire cette fonction dans l'intégrale du facteur de structure afin de pondérer les harmoniques de la figure d'interférence par leur densité de probabilité de présence. On observe alors des maxima d'intensité (pic de corrélation) correspondant à l'écartement des objets le plus probable ($r = \Lambda_p$).

Influence de la réfraction et de la réflexion aux interfaces.

A l'angle d'incidence critique (quelques dixièmes de degré), le faisceau transmis dans la couche mince et le faisceau réfléchi se propagent parallèlement le long de la surface. Ceci permet d'observer uniquement la diffusion provenant des objets situés à la surface. On appelle « faisceau sonde » ce faisceau se propageant parallèlement à la surface.

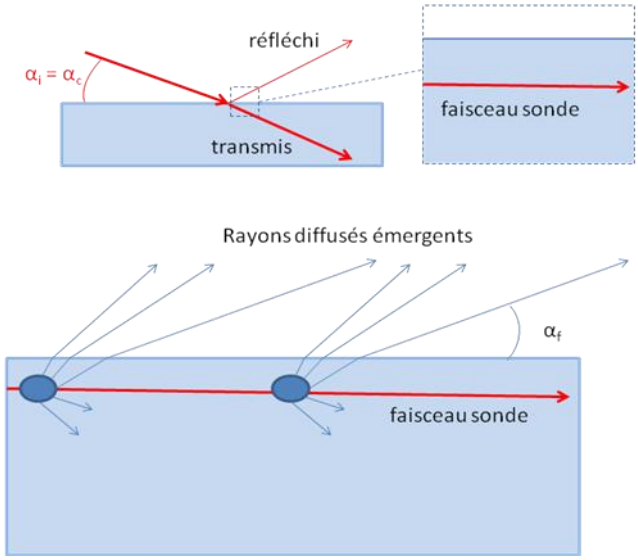


Figure 1 : Illustration du phénomène de sonde de surface sous incidence rasante.

Il a été démontré que le coefficient de transmission prend une valeur supérieure à 1 à l'angle critique de réflexion totale.

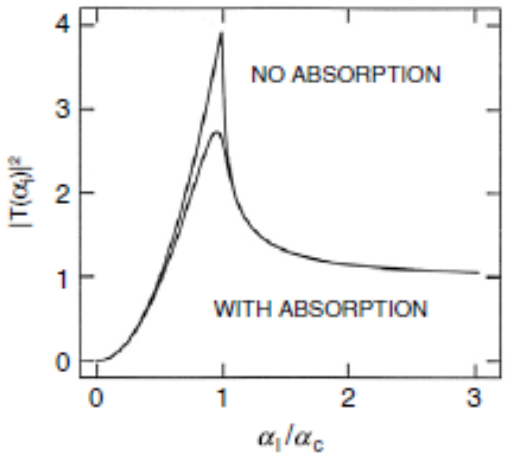


Figure 2 : Profil de la transmittance d'une couche de platine (λ=0,15 nm) en fonction de l'angle d'incidence, proche de l'angle critique de réflexion totale, calculé avec et sans absorption du matériau [Renaud, 2009].

L'absence de conservation de l'énergie n'est qu'apparente car nous ne prenons pas en compte le confinement de l'énergie. L'exaltation de l'intensité transmise provient d'interférences constructives à la surface entre le faisceau réfracté et le faisceau réfléchi (pic d'intensité de Yoneda).

Pour des angles d'incidence supérieurs à l'angle critique de réflexion totale, le faisceau réfracté pénétrera dans la couche mince sans être parallèle à la surface. Les objets enterrés plus profondément dans la couche mince vont diffuser des rayons en direction de la surface. L'angle critique est toujours présent parmi les faisceaux émergents diffusés. Par le principe du retour inverse de la lumière, les rayons émergents sous l'angle critique proviennent de rayons diffusés se propageant dans la couche mince parallèlement à la surface. Ainsi, en observant la diffusion émergente à l'angle critique, on caractérisera l'organisation moyenne que présentent tous les objets dans des plans parallèles à la surface.

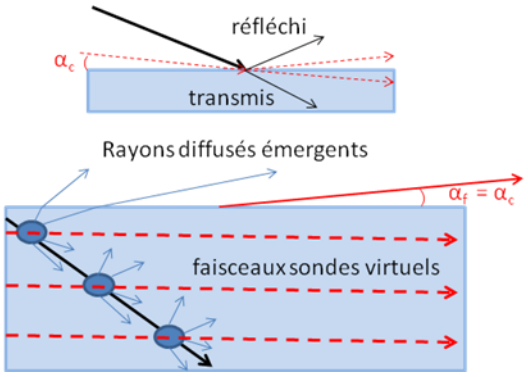


Figure 3 : Illustration de la présence de rayons sondes en profondeur lorsque les rayons émergent à l'angle critique de réflexion totale.

L'utilisation d'un faisceau synchrotron

La figure 4 décrit la situation lors de l'interaction du faisceau synchrotron de rayons-X avec l'ensemble des objets présents en surface.

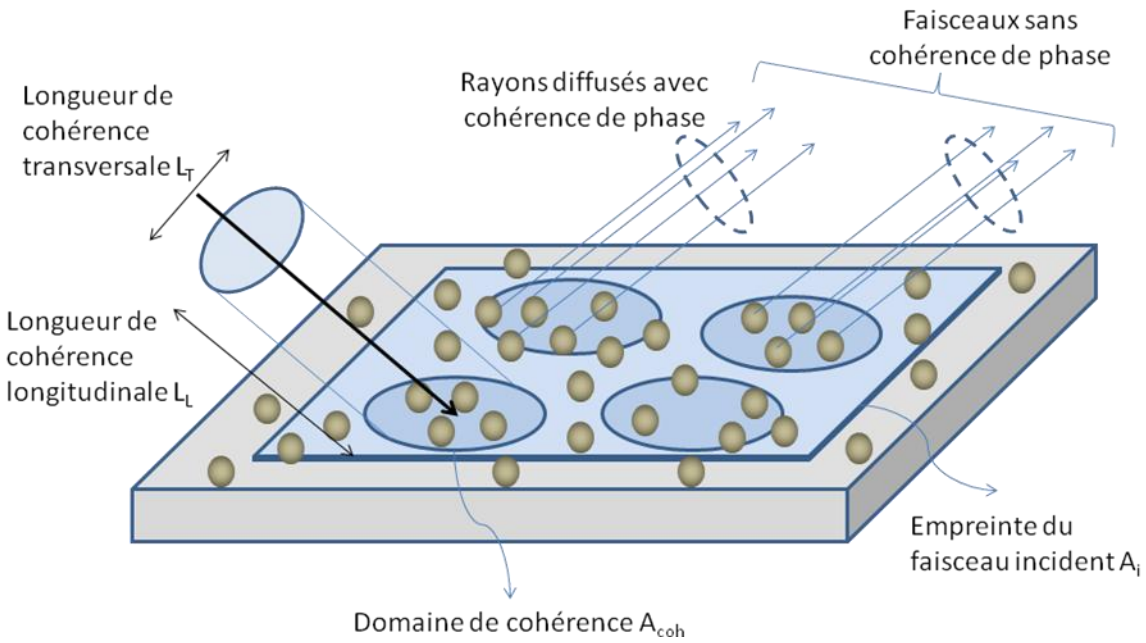


Figure 4 : Illustration de la situation à la surface d'une couche mince sondée par un faisceau synchrotron de rayons X. La matrice de la couche mince est représentée en gris. Les objets diffusants sont représentés par des sphères marron.

Chaque objet présente une largeur D dans le plan de la surface et une hauteur H perpendiculaire à la surface de la couche mince. Par simplification, on considère que l'ensemble des objets est caractérisé par une forme moyenne (sphère, pyramide, colonne, etc.) dont le rapport d'aspect H/D est constant. A l'intérieur des domaines de cohérence du faisceau incident se trouvent des objets dont la taille, la forme et l'espacement relatif peuvent être différents. Chaque ensemble d'objets se caractérise par une distribution des tailles et une distribution des distances inter-objets (désordre). Pour les systèmes à distribution anisotrope, on définit séparément une distribution des largeurs, une distribution des hauteurs, un écartement moyen dans le plan de la surface et un écartement moyen perpendiculairement à la surface. La figure de diffusion finale est la superposition incohérente de toutes les figures de diffusion générées par les objets présents dans des volumes correspondant au domaine de cohérence du faisceau incident.

En réalisant cette caractérisation au moyen d'un faisceau de rayons X du Synchrotron SOLEIL, nous pouvons utiliser un faisceau cohérent de large section. La taille du faisceau permet d'accroître le poids statistique de la

mesure en enregistrant une figure de diffusion provenant d'un très grand nombre d'objets. L'analyse fine de la figure de diffusion requiert de simuler les profils d'intensité diffusée le long de deux axes privilégiés de l'espace réciproque : un axe parallèle à q_y où $q_z = q_c$ (horizon de Yoneda) et un axe parallèle à q_z où $q_y = q_{I_{maxHY}}$ (position du pic de corrélation sur l'horizon de Yoneda). Le premier profil d'intensité permet de caractériser l'organisation des objets sondés dans des plans parallèles à la surface. Le deuxième profil permet de caractériser l'organisation des objets perpendiculairement à la surface. Plusieurs fonctions mathématiques sont connues pour décrire le facteur de forme et le facteur de structure. La simulation des profils d'intensité diffusée consiste à faire les bons choix concernant les types de fonction mathématique à utiliser dans l'expression de l'intensité diffusée. On utilise la macro FitGISAXS qui intègre différentes fonctions mathématiques et permet à l'utilisateur de se concentrer sur les choix du modèle. On choisit la forme des objets diffusants, le modèle à considérer pour la distribution des tailles, le modèle de structure et le type de fonction mathématique à utiliser pour les densités de probabilité. Le profil simulé est optimisé en ajustant les arguments de la fonction de densité de probabilité (espérance mathématique (D ou H), largeur à mi-hauteur (FWHM) et domaine de distribution), le rapport d'aspect des objets diffusants H/D, le coefficient de corrélation taille-distance C_{hs} (le cas échéant) et la fraction volumique d'objets ordonnés (traduisant le nombre d'harmoniques à considérer dans la fonction d'interférence d'une structure ordonnée).

Les différentes approximations

Lorsque les profils d'intensité simulés correspondent aux profils expérimentaux, on peut considérer que le modèle décrit la réalité. Les choix réalisés pour constituer le modèle permettent de décrire l'arrangement des objets diffusants et la valeur des paramètres d'ajustement permettent de quantifier cet arrangement. Il est donc important de comprendre ce que décrivent les différents modèles afin d'être en mesure de discuter les résultats GISAXS. Voici une description des différents modèles et approximations intégrés dans FitGISAXS.

Les modèles de structure

L'organisation aléatoire

On considère que l'espacement entre les objets est le résultat d'une expérience aléatoire. Les objets peuvent s'interpénétrer et il n'y a aucune corrélation taille-distance. Cette structure présente une désorganisation maximale.

Le modèle de Percus-Yevick 2D ou 3D

Dans le modèle de Percus-Yevick, on considère que les objets ont une position relative d'équilibre. La position relative des objets à l'équilibre est corrélée à leur taille et on modélise cette position d'équilibre avec un potentiel d'interaction de sphères dures. Ce modèle est normalement utilisé pour décrire la position relative d'objets en interaction et exerçant mutuellement une force d'attraction et de répulsion. La position d'équilibre correspond à la distance la plus faible avant répulsion (Figure 5).

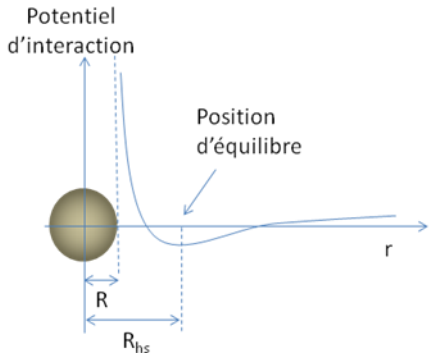


Figure 5 : Représentation du profil type d'un potentiel d'interaction de sphères dures. Une position d'équilibre existe lorsque le potentiel d'interaction est minimal.

On utilise se modèle pour décrire une structure compacte et ordonnée de sphères dures virtuelles (Figure 6).

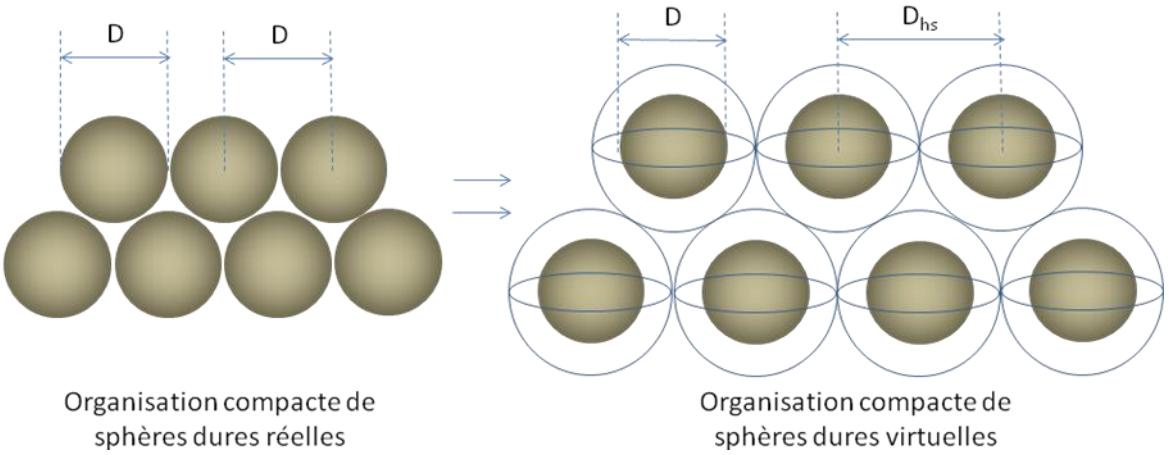


Figure 6 : Illustration de la structure décrite en utilisant le modèle de Percus-Yevick : une structure compacte de sphères dures virtuelles pour simuler un ensemble d'objets réels en position d'équilibre.

Le diamètre D_{hs} des sphères dures virtuelles est relié au diamètre réel de l'objet diffusant D par un coefficient de corrélation taille-distance C_{hs} tel que :

$$D_{hs}/D = C_{hs}$$

D_{hs} détermine la valeur de la distance la plus probable séparant deux objets immédiatement voisins Λ_p dans la fonction d'auto-corrélation g(r) du facteur de structure (Figure 7).

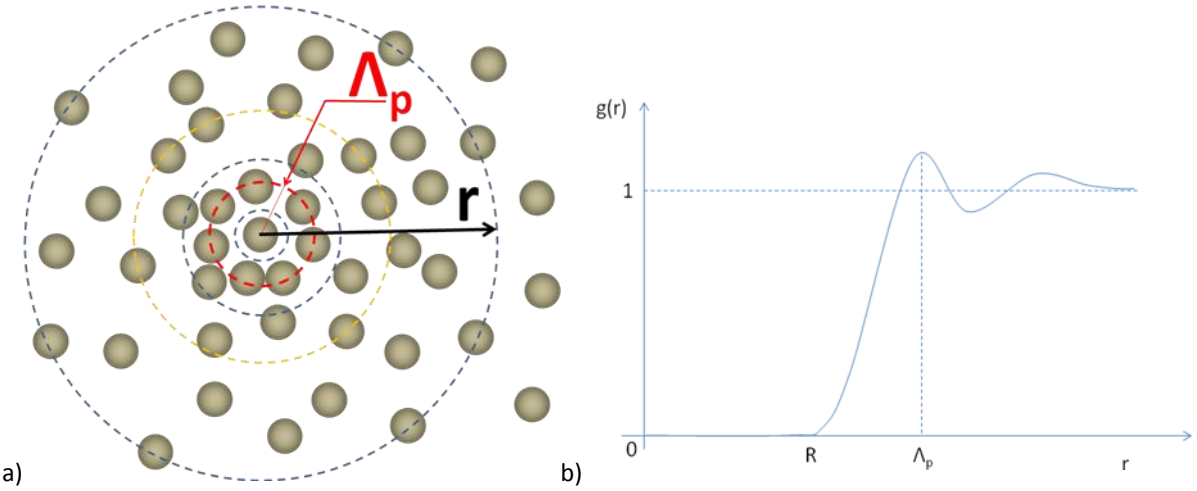


Figure 7 : Illustration de la fonction d'auto corrélation du facteur de structure. a) Illustration de la présence de maximums de probabilité de présence d'objets voisins à certaines distances d'un objet source. b) Profil type de la fonction d'auto corrélation g(r) tendant vers 1 lorsque le rayon augmente.

Il est possible de décrire une organisation anisotrope en définissant des coefficients de corrélation taille-distance différents pour décrire l'organisation parallèle à la surface et l'organisation perpendiculaire à la surface :

$$D_{hs}/D = C_{hsD} \text{ et } H_{hs}/H = C_{hsH}$$

FitGISAXS ne permet pas d'utiliser un modèle de Percus-Yevick 3D anisotrope. Il n'est donc pas possible de simuler une figure de diffusion 2D générée par une organisation anisotrope d'objets. Pour caractériser l'arrangement anisotrope, nous modélisons indépendamment les profils de diffusion sur l'horizon Yoneda et perpendiculairement à la surface de l'échantillon. On utilise dans les deux cas un modèle de Percus-Yevick isotrope mais avec des coefficients de corrélation taille-distance différents dans les deux directions (Figure 8).

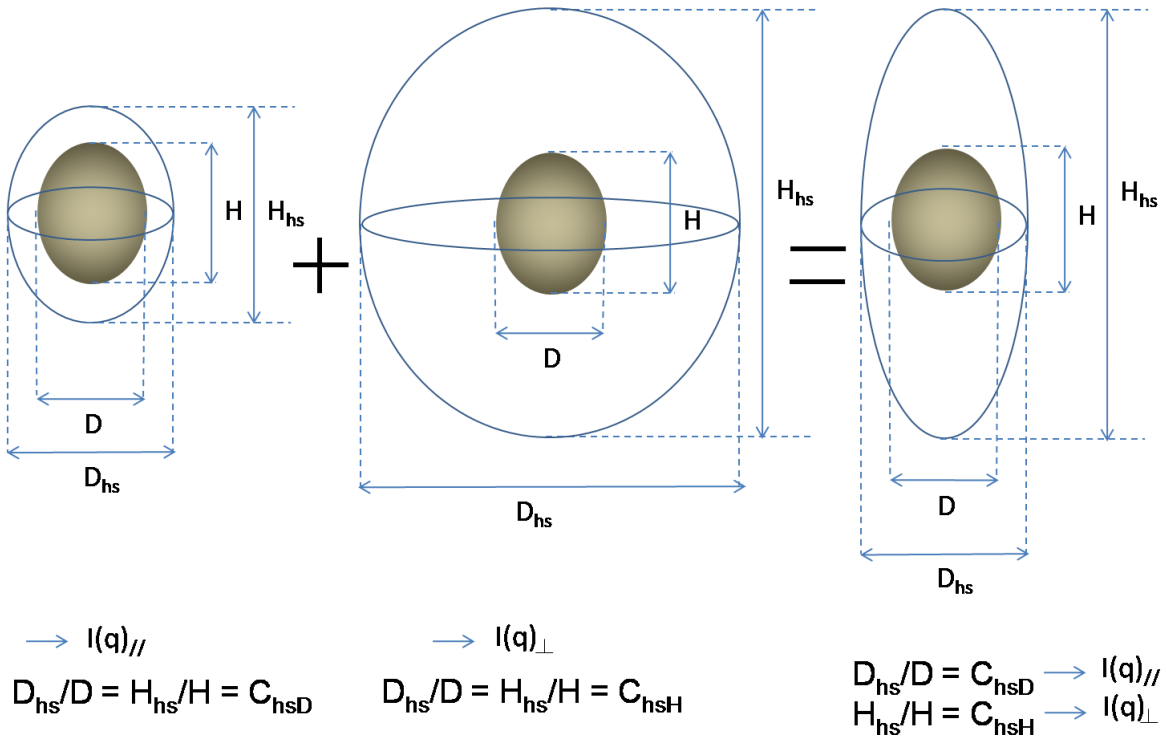


Figure 8 : Décomposition d'un modèle de Percus-Yevick 3D anisotrope en deux modèles de Percus-Yevick 3D isotropes.

Le modèle du paracristal 2D

Ce modèle considère que les objets sont positionnés sur les nœuds d'un réseau 2D isotrope de paramètre de maille a (Figure 9).

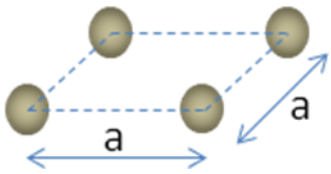


Figure 9 : Illustration du modèle du paracristal 2D. Les objets sont positionnés sur les nœuds d'un réseau de taille définie.

Modèles de distribution des tailles

L'approximation monodisperse (MA)

Cette approximation considère que tous les objets ont la même taille (Figure 10).

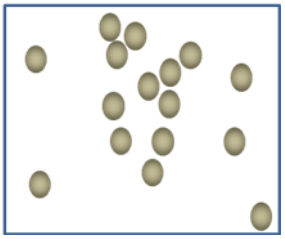


Figure 10 : Illustration d'un ensemble d'objets décrit par l'approximation monodisperse.

L'approximation de distribution locale monodisperse (LMD)

Cette approximation considère que les tailles sont corrélées localement et que les objets immédiatement voisins ont la même taille (Figure 11).

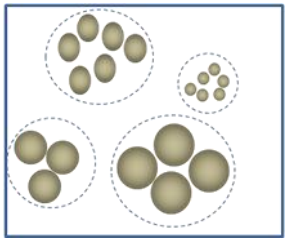


Figure 11 : Illustration d'un ensemble d'objets décrit par l'approximation locale monodisperse.

L'approximation des tailles découplées (DA)

Cette approximation considère que les tailles des objets immédiatement voisins ne sont pas corrélées. Il est donc possible que deux objets de tailles très différentes soient positionnés côte à côte (Figure 12).

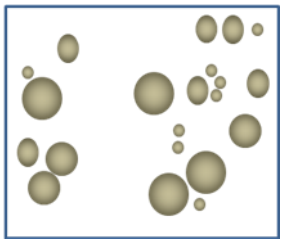


Figure 12 : Illustration de l'ensemble d'objets décrit en considérant des tailles d'objet découplées.

Références

[Renaud, 2009] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, Surf. Sci. Rep. 64 (2009) 255-380

Mathieu MOUGENOT

Elaboration et optimisation d'électrodes de piles PEMFC à très faible taux de platine par pulvérisation plasma

Résumé :
Cette thèse réalisée dans le cadre des projets PIE CNRS AMELI-0Pt et AMEPlas et ANR AMADEUS a regroupé plusieurs entités autour de la thématique des piles à combustible : Dreux Agglomération puis l'Agence Innovation Made In Dreux (MID), le GREMI, le LACCO et initialement l'industriel MHS Equipment. L'objectif de ce travail est l'élaboration par voie plasma et l'optimisation d'électrodes de piles à combustible de type PEMFC et SAMFC dans le but d'obtenir de bonnes performances avec des charges de platine ultra faibles ou sans platine. Le projet a été organisé en quatre étapes : l'étude de la croissance simultanée de platine et de carbone co-pulvérisés par plasma, la dispersion optimale de quantités ultra faibles de catalyseur, le remplacement du platine par un alliage bimétallique à base de palladium, et le dépôt direct du catalyseur sur la membrane par plasma. En utilisant un faisceau synchrotron de rayons X (Synchrotron SOLEIL), en collaboration avec le CRMD, l'étude GISAXS des couches minces Pt-C co-pulvérisés a révélé l'organisation particulière du platine dans ce type de nanostructure. Ces couches minces Pt-C offrent d'excellentes performances (20 $kW.g_{Pt}^{-1}$) avec des charges de platine ultra faibles. Des électrodes PdPt (5 %at Pt) faiblement chargées permettent d'atteindre de bonnes performances en PEMFC quasiment sans platine (12,5 $kW.g_{Pd}^{-1}$ et 250 $kW.g_{Pt}^{-1}$). L'étude de l'activité de catalyseurs PdAu vis-à-vis de l'oxydation du glycérol a révélé l'origine des effets synergiques du palladium et de l'or en milieu alcalin. Le dépôt plasma direct de platine associé ou non au dépôt de carbone sur membrane a été optimisé. Les performances obtenues avec des CCM (Catalyst Coated Membrane) plasma démontrent l'intérêt de ce type d'architecture.
Mots clés : plasma, pile à combustible, énergie, efficacité, électrode, catalyseur, agrégats, anode, cathode, hydrogène, oxygène, glycérol, platine, palladium, or, carbone, nanostructure, rayons X, GISAXS

Synthesis and optimization of ultra low platinum loaded PEM Fuel Cell electrodes by plasma sputtering

Summary:
This research work has been achieved in the context of the PIE CNRS AMELI-0Pt and AMEPlas and ANR AMADEUS projects and has gathered several entities around the Fuel Cell research: Dreux Agglomération and Agence Innovation Made In Dreux (MID), the French national research laboratories GREMI and LACCO and initially the company MHS Equipment. The project aims at developing and optimising fuel cell electrodes (anode and cathode) for PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) and SAMFC (Solide Alkaline Membrane Fuel Cell) entirely by plasma in order to reach effective performances with ultra low platinum loadings or none at all. The project was divided into four stages: the study of the simultaneous growth of platinum and carbon co-sputtered by plasma, the optimum dispersion of a very small amount of catalysts, the replacement of platinum by a palladium based bimetallic alloy, and the direct deposition of the catalyst on the polymer membrane by plasma sputtering. By using an X-ray synchrotron beam light source (SOLEIL Synchrotron), in collaboration with the CRMD, the GISAXS study of co-sputtered Pt-C thin films has revealed the particular organisation of platinum inside this type of nanostructure. These Pt-C thin films offer excellent performances (20 $kW.cm^{-2}$) with ultra low platinum amounts. Low loaded PdPt (5 %at Pt) electrodes offered good performances almost without platinum (12,5 $kW.g_{Pd}^{-1}$ et 250 $kW.g_{Pt}^{-1}$). The study of the activity of PdAu catalysts (plasma sputtered) on the glycerol electro-oxidation revealed the origin of the synergistic effects of palladium and gold in an alkaline medium. The direct plasma deposition of platinum associated or not with carbon deposition on membrane has been optimised. The performances of the plasma prepared CCM (Catalyst Coated Membrane) demonstrate the potential of this type of architecture.
Keywords: plasma, fuel cell, energy, efficiency, electrode, catalyst, cluster, anode, cathode, hydrogen, oxygen, glycerol, platinum, palladium, gold, carbon, nanostructure, X rays, GISAXS

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés
GREMI
14 rue d'Issoudun, B.P. 6744, 45067 ORLEANS Cedex 2