

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
MARIE-ANDRÉE LEDUC

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE POUDRES DE CARBONE À
BASE DE NANOSTRUCTURES POUR LA COUCHE CATALYTIQUE
DES PILES À MEMBRANE À ÉLECTROLYTE POLYMÈRE.

MARS 2006

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

Depuis quelques années, le réchauffement de la planète lié à nos émissions de gaz à effet de serre est devenu un enjeu capital. Des solutions viables pour réduire ces émissions doivent être trouvées. Les piles à combustible représentent une alternative intéressante pour la production d'énergie électrique. Elles utilisent généralement l'hydrogène et l'oxygène qu'elles convertissent en électricité, chaleur et eau; aucun gaz à effet de serre ne résulte de la réaction chimique. La pile à combustible de type membrane polymère retient particulièrement l'attention pour les applications telle l'automobile à cause de sa densité de puissance élevée et de son efficacité supérieure à celle des moteurs à combustion interne. Par contre, son coût de production est substantiel et doit être réduit pour devenir compétitif; entre autres, le platine utilisé comme catalyseur coûte plus cher que l'or!

Une approche pour atteindre un coût raisonnable consiste à augmenter les performances des piles pour compenser le prix élevé des matériaux. L'utilisation d'un support catalytique alternatif pourrait permettre d'augmenter le coefficient d'utilisation du catalyseur et de repousser l'apparition de pertes liées au transport des espèces. Les nanotubes de carbone ont déjà démontré qu'ils étaient des supports catalytiques prometteurs; ils sont, par contre, coûteux à produire.

L'IRH a développé une procédure innovatrice pour produire des carbones nanostructurés; elle consiste à chauffer et broyer mécaniquement du charbon activé selon des paramètres prédéterminés. Des analyses préliminaires sur ces carbones suggéraient des caractéristiques permettant leur utilisation comme support catalytique. Pour le démontrer, des analyses caractéristiques, le dépôt de platine ainsi que des tests en pile ont dus être effectués. Les imageries TEM montrent des structures similaires aux nanospirales de Han *et al.* [1] et les analyses thermogravimétriques (TGA) indiquent un degré de graphitisation important. Avant de déposer le platine à la surface des carbones, ces derniers ont été traités pour ajouter des groupes fonctionnels surfaciques. Pour ce faire, une méthode alternative de broyage mécanique sous air (1/2-1 h) a été testée et

l'analyse XPS a indiquée une augmentation de 315-325 % des groupes contenant de l'oxygène, et ce, en modifiant légèrement le degré de graphitisation, la surface spécifique BET et la distribution des pores de l'échantillon. Le dépôt de platine a été effectué par réduction de Pt en solution (H_2PtCl_6); les particules de Pt déposées ont un diamètre de 4-10 nm en moyenne et une répartition suffisamment uniforme (TEM). Les échantillons avec platine avaient une teneur en platine de 5-30 %pds (absorption atomique) et une proportion d'oxydes de platine de 20-30 %pds (XPS). Finalement, les assemblages membrane-électrodes incorporant les carbones nanostructurés, ont été testés sous des conditions d'opération typiques. Les courbes préliminaires obtenues ne démontrent aucun signe de pertes liées au transport des espèces avant 375 mV comparativement à 450 mV, pour le support catalytique conventionnel Vulcan XC-72 (valeur retrouvée dans la littérature).

Les résultats obtenus indiquent que les carbones nanostructurés peuvent être utilisés comme support catalytique dans les piles à combustible à membrane polymère et laisse présager une amélioration des performances par rapport au support catalytique conventionnel.

Étudiante

Directeur de recherche

Remerciements

Je voudrais adresser ma gratitude au Professeur Jean Hamelin d’avoir accepté de superviser mon travail tout au long de ce projet et d’avoir partagé avec moi connaissances techniques et anecdotes.

Je tiens également à remercier Daniel Cossement pour sa disponibilité, ses conseils et explications. Je me dois de souligner le travail technique extrêmement apprécié de Marie-Hélène Bégin, Agnès Lejeune et Michel Paquin de même que Robert Drolet au service de l’atelier mécanique.

Je n’oublie pas l’aide précieuse de Jérôme Demers pour le montage du banc d’essai, de Sadesh Kumar Natarajan pour les tests finaux et de Frédéric Fouda-Onana qui m’a précédée sur ce projet.

Je remercie la société Hydro-Québec pour le financement qu’elle m’a accordé au cours des deux dernières années.

Je désire souligner le support de l’ensemble du personnel et étudiants de l’Institut de recherche sur l’hydrogène qui ont contribué à rendre cette expérience enrichissante au plan personnel.

Finalement, je dois une reconnaissance profonde à mes parents pour leur appui inconditionnel dans cette démarche ainsi qu’à Patrick, pour sa présence et ses inlassables encouragements.

Table des matières

<i>Résumé</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>iii</i>
<i>Table des matières</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>vi</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>vii</i>
<i>Liste des appendices</i>	<i>vii</i>
<i>Liste des symboles et abréviations</i>	<i>viii</i>
1 INTRODUCTION	1
1.1 Instabilité énergétique mondiale et piles à combustible	1
1.2 La pile à combustible à membrane polymère (PEMFC)	2
1.3 Problématique : réduire les coûts	5
1.4 Les nanostructures de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH)	7
1.5 Objectifs du sujet de recherche	8
2 FABRICATION DES ÉCHANTILLONS DE CARBONE (NSC)	10
2.1 Fabrication des NSC	10
2.1.1 Méthode de fabrication	10
2.1.2 Mécanisme de formation des nanostructures	10
2.1.3 Travaux de caractérisation	12
2.2 Méthodologie expérimentale	12
2.2.1 TEM	12
2.2.2 TGA	13
2.3 Présentation et analyse des résultats	14
2.3.1 TEM	14
2.3.2 TGA sous O ₂	15
2.4 Conclusion	18
3 PROCÉDÉ D'INTRODUCTION DE GROUPES FONCTIONNELS À LA SURFACE DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE	19
3.1 Ancrage du platine sur le carbone	19
3.1.1 Revue des approches pour favoriser le dépôt de Pt	19
3.1.2 Notre approche	21
3.2 Méthode expérimentale	22
3.2.1 Spectroscopie photo-électronique X - XPS	22
3.2.2 Analyse XRD	22
3.2.3 Adsorption d'N ₂ et porosimètre Hg	23
3.3 Présentation et analyse des résultats	23
3.3.1 Présence de groupes fonctionnels	23
3.3.2 Dommages engendrés par le broyage mécanique	27
3.4 Conclusion	31
4 DÉPÔT DE CATALYSEUR SUR LES ÉCHANTILLONS DE CARBONE	32
4.1 Dépôt du catalyseur – rôle, caractéristiques et procédure	32
4.1.1 Réactions catalytiques	32
4.1.2 Caractéristiques recherchées	33

4.1.3	Méthodes de dépôt de platine	35
4.2	Méthodologie.....	38
4.2.1	Dépôt de platine inspiré de Li <i>et al.</i> [16, 50, 26]	38
4.2.2	Autre méthodes testées	39
4.2.3	Analyses des échantillons	40
4.3	Présentation et analyse des résultats	41
4.3.1	XRD	42
4.3.2	TEM.....	44
4.3.3	AA.....	46
4.3.4	XPS	47
4.4	Conclusion	49
5	FABRICATION DES ASSEMBLAGES MEMBRANE ÉLECTRODE	50
5.1	Méthodes de fabrication des MEA	50
5.1.1	Composition de l'encre	50
5.1.2	Méthode 1 : Application sur la membrane électrolyte.....	52
5.1.3	Méthode 2 : Application sur la couche de diffusion (CD).....	54
5.2	Méthodologie.....	55
5.2.1	Pré-traitement des membranes électrolytes.....	55
5.2.2	Fabrication de l'encre	55
5.2.3	Déposition de l'encre sur les CD	56
5.2.4	Pressage à chaud	57
5.3	Présentation et discussion des résultats	58
6	CARACTÉRISATION DES PERFORMANCES DES MEA EN PILE À COMBUSTIBLE	59
6.1	Théorie de fonctionnement des PEMFC.....	59
6.1.1	Modélisation des mécanismes.....	59
6.1.2	PEMFC idéale [71-72].....	59
6.1.3	Transport des espèces [71, 73].....	61
6.1.4	Humidification [72]	62
6.1.5	Courbe de polarisation [72, 78]	64
6.2	Méthodologie.....	67
6.2.1	Banc d'essai	67
6.2.2	Plaques bipolaires	69
6.3	Mesures expérimentales	69
6.3.1	Test d'étanchéité	70
6.3.2	Démarrage.....	70
6.3.3	Prise des mesures	70
6.4	Présentation et analyse des résultats	71
6.4.1	MEA 11 (encre 8, Vulcan XC-72).....	71
6.4.2	MEA 13 (encre 9, BM161104).....	75
6.4.3	MEA 8 (encre 7, BM170904)	78
6.5	Conclusion	79
7	CONCLUSION	81
8	LISTE DE RÉFÉRENCES	83

Liste des figures

Figure 1-1: Piles à combustible PEMFC	2
Figure 1-2: Région trois phases [5].....	4
Figure 1-3: Structure du Nafion®	4
Figure 2-1: Patron XRD de l'échantillon BM040303-purif#1.....	11
Figure 2-2: TEM BM271003-chauffage700°C.....	15
Figure 2-3: TEM des nanospirales de Park et al.	15
Figure 2-4: Résultats des TGA sous O ₂ des échantillons non-pyrolysés.....	16
Figure 2-5: Résultats TGA sous O ₂ des échantillons pyrolysés	17
Figure 2-6: Comparaison entre les résultats TGA sous O ₂ de Chen <i>et al.</i> [20] et BM271003-1000°C.....	17
Figure 3-1: Mécanisme réactionnel de depot de Pt selon Yu <i>et al.</i> [30].....	20
Figure 3-2: Spectre général XPS de BM170304-BM½h	24
Figure 3-3: Spectre O _{1s} XPS de BM030604-BM1h.....	24
Figure 3-4: Pic O _{1s} de BM170304-1000°C.....	26
Figure 3-5: Pic O _{1s} de BM170304-BM½h.....	26
Figure 3-6 : Pic O _{1s} du point A de BM030604-BM1h.....	27
Figure 3-7 : XRD de BM161104-BM½h.....	28
Figure 3-8: XRD de l'échantillon BM240804 –BM1h.....	28
Figure 3-9: Isotherme d'adsorption d'N ₂ de BM060704-purif#1	29
Figure 3-10: Isotherme d'adsorption d'N ₂ de BM060704-purif#2	30
Figure 3-11: Porosimètre au mercure de BM040303-purif#1	30
Figure 3-12: Porosimètre au mercure de BM161104-purif#2	31
Figure 4-1 : Mécanisme d'adsorption d'O ₂ sur le Pt	34
Figure 4-2: Performances en DMFC de MEA contenant des nanostructure de carbone (Li <i>et al.</i> [26]).....	37
Figure 4-3: XRD de l'échantillon BM060704-Pt (Source Co).....	42
Figure 4-4: XRD de l'échantillon BM240804-Pt	43
Figure 4-5: XRD de l'échantillon BM170904-Pt	43
Figure 4-6: XRD de l'échantillon BM161104-Pt	44
Figure 4-7 : Vue d'ensemble BM161104-Pt.....	45
Figure 4-8: Échelle 50 nm BM161104-Pt.....	45
Figure 4-9: Vue sur les nanostructures BM161104-Pt	45
Figure 4-10: Particule de Pt BM161104-Pt.....	45
Figure 4-11: Spectre général XPS pour les points A et B de BM240804-Pt.....	47
Figure 4-12 : Pic Pt _{4f} et Pt _{4f} des points A et B de BM240804-Pt	48
Figure 4-13 : Pic Pt _{4f} du point A de BM240804-Pt	49
Figure 5-1: Influence de la quantité de Nafion® dans la CC.....	51
Figure 5-2 : Relation entre la quantité optimale de Nafion® et la quantité de Pt (mg _{Pt} cm ⁻²) tiré des résultats de Sasikumar <i>et al.</i> [63].....	52
Figure 6-1 : Mouvement de l'eau.....	63
Figure 6-2 : Humidité relative des gaz à la sortie de cathode	63
Figure 6-3: Courbe de polarisation typique	64
Figure 6-4 : Pile commerciale de 5 cm ²	69

Figure 6-5 : Courbe de polarisation 11.1	72
Figure 6-6 : Courbe de polarisation 11.2	73
Figure 6-7 : Courbe de polarisation 13.1	76
Figure 6-8 : Courbe de polarisation 13.2	77
Figure 6-9 : Courbes de polarisation 8.1 et 8.2.....	78

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Méthodes de caractérisation utilisées pour chacun des objectifs du projet	9
Tableau 2-1: Liste des échantillons produits.....	12
Tableau 2-2: Liste des températures d'oxydation de différents types de carbone	14
Tableau 2-3: Liste des échantillons analysés au TGA	14
Tableau 3-1: Concentration des groupes O _{1s} et C _{1s} avant et après le second broyage mécanique	25
Tableau 4-1: Liste des échantillons sur lesquels du platine a été déposé	41
Tableau 5-1: Composition des encres	58
Tableau 5-2: Composition des MEA	58
Tableau 6-1: Résumé des propriétés des MEA testées en pile à combustible	71
Tableau 6-2 : Paramètres d'opération de l'essai 11.1	71
Tableau 6-3 : Paramètres d'opération de l'essai 11.2	72
Tableau 6-4: Paramètres d'opération de l'essai 13.1	75
Tableau 6-5: Paramètres d'opération de l'essai 13.2	76
Tableau 6-6: Paramètres d'opération des essais 8.1 et 8.2.....	78

Liste des appendices

APPENDICE A: XPS [34].....	91
APPENDICE B: Spectre général des échantillons BM170304-1000°C et BM030604-BM1h	92
APPENDICE C: Résultats détaillés des analyses XPS des échantillons BM170307-1000°C, BM170304-BM½h et BM030604-BM1h.....	93
APPENDICE D: Pics C _{1s} des échantillons BM170304-1000°C et BM170304-BM½h...	94
APPENDICE E: Pic O _{1s} des échantillons BM030604-BM1h	95
APPENDICE F: Pic C _{1s} et O _{1s} de l'échantillon BM240804-Pt	96
APPENDICE G: Concentration des espèces aux points A et B de BM240804-Pt.....	97
APPENDICE H: Techniques courantes de fabrication de MEA	98
APPENDICE I: Schéma du banc d'essai.....	99
APPENDICE J: Écran de contrôle du programme sur LabView 6.0.....	100
APPENDICE K: Dessin des plaques de 4 cm ²	101

Liste des symboles et abbréviations

SYMBOLES

A	aire de l'électrode (cm^2)
A_{Pt}	surface active de platine (cm^2)
a_x	activité de l'espèce x
c_x	concentration de l'espèce x (mol m^{-3})
cst	constante
D_x	coefficient de diffusion de l'espèce x ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
$d_{cristallite}$	diamètre de cristallite (nm)
I	courant (A)
i	densité de courant (A cm^{-2})
i_0	densité de courant d'échange (A cm^{-2})
i_L	densité de courant limite (A cm^{-2})
i_n	densité de courant interne (A cm^{-2})
i_t	densité de courant totale (A cm^{-2})
e_0	charge élémentaire (C)
E	tension (V)
F	constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$)
G	énergie libre de Gibbs (J)
G_f	énergie libre de Gibbs de formation (J)
H	humidification
$J(y,t)$	densité de flux en fonction de la direction y et du temps (mol s^{-1})
m	masse (mg)
MHW	largeur de pic XRD à mi-hauteur (radians) , anglais – <i>middle height width</i>
n	nombre d'électrons impliqués dans la réaction
P	pression (kPa, psi, bar)
p	pression partielle
$[\text{Pt}_{sol}]$	concentration de Pt en solution ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
Q	débit (ml min^{-1} , sccm)
R	constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
r_c	rayon de nucléation critique (nm)
r_{ohm}	résistance ohmique spécifique ($\Omega \text{ cm}^2$)
T	température ($^{\circ}\text{C}$)
t	temps (s)
TN_{Pt}	teneur en platine (%)
V_m	volume atomique dans le cristal (nm)
W	travail (W)
y	désigne une direction arbitraire à définir
z	nombre de charges élémentaire e_0

SYMBOLES GRECS

α	fraction de la pression totale correspondant à l'hydrogène
α_{TC}	coefficient de transfert de charge
β	fraction de la pression totale correspondant à l'oxygène
γ	coefficient d'utilisation
γ_s	énergie spécifique de surface (J m^{-2})
δ	fraction de la pression totale correspondant à l'eau
Δ	opérateur de différence entre deux valeurs
η	perte, surtension (V)
θ	angle du pic XRD (degrés)
λ	longueur d'onde d'une source de rayon X (\AA)
σ	ratio stœchiométrique
ω	coefficient de transfert

INDICES

0	conditions standard ($P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
act	activation
ads	espèce adsorbée
air	air
b	total (anglais - <i>bulk</i>)
BM	broyage mécanique
conc	lié au transport des espèces
CV	voltamétrie cyclique (anglais – <i>cyclic voltametry</i>)
e	échantillon
H ₂	hydrogène
H ₂ O	eau
L	limite
max	maximum
métal	espèce métallique
N ₂	azote
O ₂	oxygène
OCV	circuit ouvert
ohm	ohmique
oxyde	espèce sous forme oxydée
pile	pile
Pt	platine
r	réversible
réel	réel
reflux	condition lors de l'étape du reflux
s	surface
théorique	théorique
v	vapeur
x	désigne une espèce

ABBREVIATIONS

AA	absorption atomique
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BH	bain d'huile
CC	couche catalytique
CD	couche de diffusion
DMFC	pile au méthanol (anglais - <i>direct methanol fuel cell</i>)
DI	déionisé
EG	éthylène glycol
IRH	Institut de recherche sur l'hydrogène
CB	chauffe-ballon
MEA	assemblage membrane-électrode (anglais – <i>Membrane-Electrode Assembly</i>)
MO	micro-onde
NSC	nouveau support catalytique, soit les poudres de nanostructures de carbone fabriquées à l'IRH
PEMFC	pile à combustible à membrane polymère (anglais – <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>)
SAB	Shawinigan Black
SEM	microscope à balayage (anglais - <i>scanning electron microscopy</i>)
TEM	imagerie au microscope électronique (anglais - <i>Transmission electron microscopy</i>)
TGA	analyse thermogravimétrique (anglais - <i>thermogravimetric analysis</i>)
XPS	spectroscopie photoélectronique X (anglais – <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	diffraction de rayons X (anglais – <i>X-ray diffraction</i>)

1 INTRODUCTION

1.1 Instabilité énergétique mondiale et piles à combustible

Depuis quelques années, les populations mondiales se questionnent quant à l'utilisation que nous faisons des réserves de pétrole mondiales. En effet, dans un contexte de réduction des gaz à effet de serre ainsi que de notre dépendance envers le pétrole étranger, cette ressource fossile est en partie responsable des incertitudes environnementales et politiques qui secouent notre monde. Des solutions de rechange doivent lui suppléer. Dans ce contexte, l'intérêt envers les piles à combustible ne cesse de croître. Ces systèmes de conversion d'énergie utilisant l'hydrogène (H_2) sont sujets à d'intensives recherches. Les piles à combustible effectuent une conversion directe de l'énergie chimique des réactifs en énergie électrique et thermique. Leur principal avantage : ils ne produisent que de l'électricité, de la chaleur et de l'eau.

La pile à combustible de type pile à combustible à membrane polymère (PEMFC, anglais – *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) est particulièrement intéressante. Elle possède la densité de puissance la plus élevée de tous les types de piles à combustible et son efficacité se situe entre 40-60 % [2], soit au-dessus de celle des moteurs à combustion interne conventionnels (30 % pour les meilleurs modèles [3]). Elle opère à basse température, ce qui peut représenter un avantage pour son utilisation à bord d'un véhicule. Par contre, son électrolyte solide, son catalyseur en métal précieux ainsi que ses plaques de graphite en augmente significativement le coût (figure 1-1). De plus, sa durée de vie reste encore réduite à cause, entre autre, de l'empoisonnement du catalyseur par le CO contenu généralement dans l' H_2 provenant du reformage.

Afin d'accélérer l'intégration des PEMFC sur le marché, il est primordial de réduire leur coût de fabrication. Plusieurs avenues sont explorées; recherche d'un nouveau catalyseur pour la réaction, augmentation de la surface active du catalyseur pour réduire la quantité nécessaire et le développement de nouveau matériaux pour les plaques bipolaires ne sont que quelques exemples.

1.2 La pile à combustible à membrane polymère (PEMFC)

Les PEMFC ont été développées dans les années 1960 par Thomas Grubb and Leonard Niedrach chez *General Electric*. La technologie a été mise en veille suite à des problèmes de contamination du catalyseur et de perméabilité de l'électrolyte à l'oxygène (O₂). Les travaux sont repris au cours des années 1980 par *Ballard Power Systems* qui, grâce à l'utilisation d'un polymère sulfoné comme électrolyte (le Nafion® de *Dupont*), augmente de façon significative la densité de puissance du système. Depuis, le système suscite un vif intérêt dans la communauté scientifique.

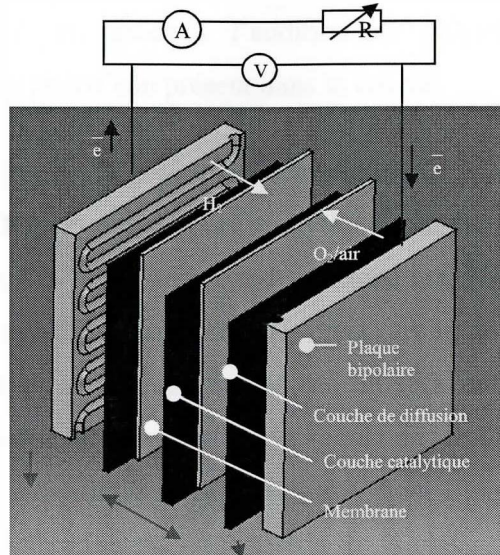


Figure 1-1: Piles à combustible PEMFC

Le cœur de la PEMFC possède quatre composantes : les plaques bipolaires, la couche de diffusion (CD), la couche catalytique (CC) et la membrane polymère, tel qu'illustré à la figure 1-1. L'anode est ici considérée comme étant le site d'oxydation de l'H₂ et la cathode, de la réduction d'O₂ (équation 1-1).



Les deux électrodes, anode et cathode, sont chacune constituées d'une plaque bipolaire, d'une CD et d'une CC. Elles sont ensuite assemblées de part et d'autre de la membrane polymère. Cet assemblage est connu sous le nom d'assemblage membrane-électrode (MEA, anglais – *Membrane-Electrode Assembly*).

Les plaques bipolaires permettent d'acheminer les gaz réactifs vers les sites de réaction ainsi qu'à conduire les électrons, produits à l'anode, vers la cathode. Elles sont généralement faites de graphite, métal ou, depuis peu, de polymère; bref, elles doivent avoir une bonne conductivité électrique. Des canaux sont usinés à l'intérieur selon une configuration choisie.

La CD est fabriquée à partir d'un matériau poreux et conducteur électrique tel le papier ou le tissu de carbone. Elle achemine les gaz uniformément des canaux de distribution vers la CC et, grâce à l'addition de polytétrafluoroéthylène (PTFE) hydrophobe, draine le surplus d'eau présent dans la couche.

La CC est le lieu de la réaction électrochimique. Elle comprend le catalyseur (ex. platine Pt et ses alliages), un support catalytique (poudre de carbone plus ou moins graphitique, ex. Vulcan XC-72) et un polymère sulfoné (ex. Nafion®). Un catalyseur est nécessaire pour la réaction d'oxydation de l' H_2 mais surtout pour celle de la réduction de l' O_2 à basse température; seul le platine et ces alliages ont démontré leur efficacité jusqu'à présent. L'énergie d'activation de la réduction de l' O_2 est élevée; elle est de l'ordre de 300-400mV comparativement à 10-50mV pour l'oxydation de l' H_2 [4]. Cette énergie nécessaire à l'activation est responsable de la chute initiale de tension dans la pile. Le support catalytique est essentiel pour éviter la perte du catalyseur par les mouvements de gaz et d'eau dans la CC. Il doit être poreux et conducteur électrique. L'ajout de polymère sulfoné permet la conduction protonique des H^+ vers la membrane. Il doit donc exister, à la surface du catalyseur, une région frontière à trois phases (anglais *three phase boundary*), pour que la réaction soit possible. Cette région permet aux électrons et aux protons de se rendre aux sites réactionnels ou de s'en échapper selon le cas. Les trois phases sont définies comme étant le catalyseur, le gaz réactif et le polymère sulfoné (conducteur protonique) [5], tel qu'illustré à la figure 1-2. Un contact électronique doit également être disponible.

L'absence de la région frontière à trois phases limite l'utilisation du catalyseur. Le coefficient d'utilisation du catalyseur est donné par l'équation 1-3. Le coefficient d'utilisation typique du platine dans une PEMFC est présentement d'environ 50-60 %

pour les prototypes de piles en laboratoire [6] et de 20-30 % pour ceux commerciaux [7]. Les piètres coefficients d'utilisation sont liés à la faible occurrence des régions frontières à trois phases dans les CC dont les composantes (Nafion®, Pt, support catalytique) sont distribuées de manière aléatoire. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des méthodes de fabrication plus avancées qui permettent d'optimiser la quantité de régions frontières à trois phases [5].

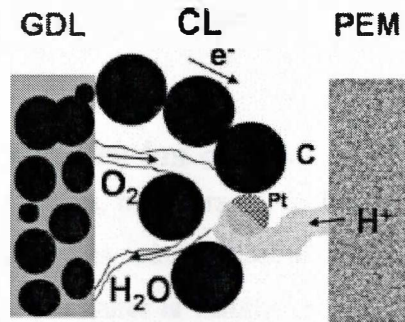


Figure 1-2: Région trois phases [5]

$$\gamma = \frac{A_{Pt,mesurée}}{A_{Pt,MEA}} \quad \begin{array}{l} \gamma = \text{coefficient d'utilisation} \\ A_{Pt,mesurée} = \text{surface active du Pt (mesurée par voltamétrie cyclique)} \\ A_{Pt,MEA} = \text{surface du Pt incorporé dans la MEA} \end{array} \quad \text{Equation 1-2}$$

La membrane polymère est l'électrolyte. Elle permet le passage, vers la cathode, des protons H^+ produits à l'anode par la réaction électrochimique. Le Nafion® est largement utilisé à cet effet. Cette molécule possède un corps principal de PTFE auquel des groupes $H^+(SO_3)^-$ ont été ajoutés aux extrémités (figure 1-3). Les molécules H_2O polaires sont attirées par les terminaisons $(SO_3)^-$. Les protons voyagent dans la membrane via ces terminaisons.

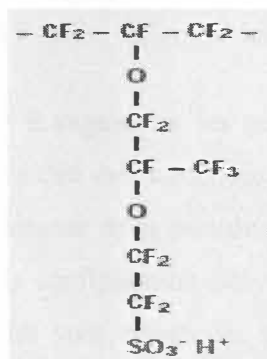


Figure 1-3: Structure du Nafion®

Deux phénomènes de transport sont critiques dans le fonctionnement de la PEMFC : le transport de l' H_2O et le transport des gaz. De par la constitution même de l'électrolyte, il est évident que l' H_2O est un élément critique du bon fonctionnement de la PEMFC. Sans H_2O , il n'y a pas de conduction protonique. À faible densité de courant (i), l'eau produite à la cathode sera principalement dirigée de la cathode vers l'anode par un processus de diffusion inverse dicté par la loi de Fick (c.f. chapitre 6). Les mécanismes régissant les mouvements de l' H_2O à l'intérieure de la MEA seront discutés plus longuement au chapitre 6.

1.3 Problématique : réduire les coûts

Tel que mentionné ci-dessus, plusieurs approches sont abordées afin de réduire le coût de fabrication des PEMFC. Les coûts de production des systèmes sont présentement estimés à 3 000 US\$ kW^{-1} ; pour assurer la viabilité commerciale du produit, ce coût doit être de l'ordre de 35 US\$ kW^{-1} [4]. La membrane sulfonée coûte entre 650-800 \$ m^{-2} . Le platine a une valeur marchande plus élevée que l'or (50-90 US\$ m^{-2}). Même avec les faibles quantités maintenant utilisées (0.6 mg cm^{-2}), cette dépense reste significative. Les plaques bipolaires sont coûteuses car elles doivent être usinées manuellement; il faut prévoir 40-50 \$ par plaque [8].

Une approche consiste à réduire le coût de fabrication des composantes de la pile. Ainsi, il est possible de trouver des matériaux de remplacement pour les plaques bipolaires [9-10], remplacer en partie le catalyseur de platine en incorporant un métal de transition moins coûteux tel le fer (Fe) [11] ou, à l'anode, moins sensible à la contamination tels le ruthénium (Ru) [12]. Les membranes polymères non fluorées ou partiellement fluorées sont aussi à l'étude. Elles seraient moins coûteuses à produire [6].

L'autre approche consiste à augmenter les performances des piles en espérant pouvoir ainsi compenser le prix élevé des matériaux. Plusieurs facteurs affectent les performances tels le type et l'épaisseur de la membrane, la cinétique des électrodes, la porosité et l'épaisseur de la CD, la configuration des canaux de distribution des gaz, etc. [8]. Par exemple, des recherches sont effectuées sur l'électrolyte pour trouver une membrane opérant à plus de 100 °C afin d'augmenter l'efficacité du système [4].

Dans cette optique, minimiser la quantité de catalyseur nécessaire pour une puissance donnée constitue une voie à suivre. Ceci devient possible si le coefficient d'utilisation du catalyseur augmente ou si la région problématique des transports de masse est repoussée, i.e. que la densité de courant limite i_L est plus élevée. La modification du matériau du support catalytique est une alternative plus que pertinente. Les travaux de Passalacqua *et al.* [13] révèlent que la porosité de la couche catalytique influe directement sur les performances de la pile. Suite à une série de tests utilisant divers supports catalytiques, il conclue que le Shawinigan Black (SAB) et le Vulcan XC-72 permettent d'obtenir les meilleurs résultats en pile comparativement à d'autres supports (Asbury850 et Mogul L). SAB et Vulcan XC-72 ont des distributions de pores similaires avec un rayon moyen plus petit que celui de l'Asbury850 et du Mogul L. Par contre, SAB présente un volume de pore plus élevé, ce qui pourrait expliquer des performances légèrement supérieures à celles du Vulcan XC-72 pour des i élevées.

La modification du support catalytique est également la voie suivie par Yoshitake *et al.* [14] et Liu *et al.* [15] dont les travaux ont tous été publiés en 2002. Au même moment, Li *et al.* [16], présentent leurs résultats en pile au méthanol (DMFC, anglais - *direct methanol fuel cell*), système similaire à la PEMFC mais utilisant le méthanol en remplacement de l' H_2 à l'anode. Leurs recherches explorent toutefois l'utilisation de nanostructures de carbone en remplacement du traditionnel Vulcan XC-72. Elles découlent clairement d'un engouement certain de la communauté scientifique pour les nanostructures de carbone suite à leur découverte accidentelle en 1991. En effet, lorsque Sumio Iijima [17], de la compagnie NEC, découvre accidentellement l'existence des nanotubes de carbone, la communauté s'active à trouver des applications possibles à ce nouveau matériau dit révolutionnaire. Le domaine des piles à combustible n'échappe pas à cette vague. Grâce à leur grande surface spécifique et leurs excellentes propriétés électroniques, ils pourraient permettre d'optimiser l'utilisation du catalyseur coûteux nécessaire aux réactions chimiques de la pile. Les recherches semblent prometteuses car de nombreux auteurs ont obtenu des performances supérieures pour les piles en remplaçant le Vulcan XC-72 par des nanotubes de carbone. Ainsi, Li *et al.* [16]

obtiennent une puissance maximale de 103 mW cm^{-2} comparativement à 70 mW cm^{-2} pour une pile conventionnelle DMFC. Yoshitake *et al.* et Liu *et al.* démontrent également une amélioration des performances en utilisant les nanotubes comme support catalytique dans la PEMFC. Carmo *et al.* [18] arrivent aux mêmes conclusions. Ils remarquent que la taille des particules de Pt déposées sur les nanotubes sont de l'ordre de 4 nm alors que celles déposées sur le Vulcan XC-72 seraient de 7 nm, et ce en utilisant le même procédé de dépôt de Pt. La morphologie des nanotubes favoriserait la dispersion du catalyseur sur le support en prévenant l'agglomération de nucléi de Pt en croissance. Les nanotubes de carbone possèdent également une structure unique et des propriétés électriques supérieures à celles du Vulcan XC-72. Ils contiennent également beaucoup moins d'impuretés (sulfuro-organique) que le support conventionnel [16]. Les nanotubes de carbone restent très coûteux à produire mais si leur bénéfice en terme de performance permet de réduire significativement la quantité de catalyseur nécessaire, cette solution pourrait s'avérer viable.

1.4 Les nanostructures de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH)

Depuis 2001, le professeur Jean Hamelin, en collaboration avec Daniel Cossement, travaille sur la fabrication de nanostructures de carbone par étapes successives de broyage mécanique de charbon activé et de chauffage à haute température. Les premières analyses réalisées par cette équipe [19] ont permis de démontrer que le matériau obtenu, qui sera à partir de maintenant désigné comme un nouveau support catalytique (NSC) présente les caractéristiques suivantes :

- ♦ un degré de graphitisation élevé. En effet, le patron de diffraction rayon-X a une amplitude élevée du patron associé au carbone graphitique;
- ♦ une conductivité électrique comparable à celle du Vulcan XC-72;
- ♦ une surface spécifique comparable à celle du Vulcan XC-72 et une surface externe plus étendue que celle du noir de charbon;
- ♦ une structure méso/macro poreuse.

Ces caractéristiques surfaciques et poreuses laissent présager que l'utilisation de cette NSC pourrait avoir un effet bénéfique sur les performances de la PEMFC. La

méthode de fabrication a également l'avantage d'être relativement simple et facilement applicable à plus grande échelle puisque les technologies utilisées, i.e. le broyage mécanique et le chauffage, sont présentement utilisées en industrie.

1.5 Objectifs du sujet de recherche

Suite à l'élaboration sommaire du procédé de fabrication des nanostructures de carbone de l'IRH [19], le sujet de la présente recherche a ainsi pour objectifs :

1. Poursuivre la caractérisation des poudres nanostructurées afin d'en définir la nature et les propriétés.
2. Élaborer une méthode d'ajout de groupes fonctionnels à la surface des poudres afin de permettre un dépôt durable du catalyseur et caractériser les effets de ce procédé sur les propriétés des poudres.
3. Déposer le catalyseur à la surface des poudres et caractériser les cristaux déposés.
4. Fabriquer des MEA.
5. Caractériser leur opération en pile à combustible en utilisant un banc d'essai qui sera monté préalablement.

La procédure de recherche sera effectuée dans cet ordre. Pour chacun des objectifs, une méthode alternative sera testée si possible afin de mesurer, quantitativement ou qualitativement, l'efficacité de la méthode choisie. Les analyses suivantes pourront être utilisées pour des fins de caractérisation si cela s'avère pertinent : l'analyse thermogravimétrique (TGA, anglais - *thermogravimetric analysis*), la spectroscopie photoélectronique X (XPS, anglais - *X-ray photoelectron spectroscopy*), la diffraction de rayons X (XRD, anglais - *X-ray diffraction*), l'imagerie au microscope électronique (TEM, anglais - *Transmission electron microscopy*) ainsi que l'absorption atomique (AA). Le tableau 1-1 résume les objectifs ainsi que les analyses qui seront réalisées à chacune des étapes afin de caractériser les échantillons.

Tableau 1-1: Méthodes de caractérisation utilisées pour chacun des objectifs du projet

OBJECTIF	TGA	XPS	XRD	TEM	AA	Information recherchée
1	X					température d'oxydation
2		X				quantifier la présence d'O à la surface
3		X				quantifier la présence de Pt
			X			identifier la présence de Pt, estimer la dimension des cristallites
				X		visualiser la répartition des cristallites confirmer la dimension des cristallites
					X	déterminer le % de Pt par mg de support catalytique
4						

Les MEA réalisées seront testées sous des conditions d'opération typiques à l'aide d'une station électrochimique. Des courbes de tension en circuit ouvert (E_{ocv}) en fonction du temps (t), densité de courant (i) en fonction de t pour un E donné ainsi que de E en fonction de i permettront de caractériser les performances des MEA.

Le présent document sera composée de cinq chapitres; le premier résumera les travaux déjà effectués sur le projet avant mon arrivée ainsi que la caractérisation des poudres; le second, l'ajout de groupes fonctionnels à la surface des carbones; le troisième, le dépôt de platine; le quatrième, la fabrication des MEA et finalement le dernier chapitre présentera les résultats de caractérisation en pile. Chacun des chapitres abordera le contexte des recherches ayant trait à cet aspect, décrira la méthode utilisée pour parvenir à l'atteinte de l'objectif, présentera les résultats de caractérisation obtenus et en fera l'analyse. Une conclusion terminera le document en résumant l'ensemble des travaux de recherche réalisés et proposera une piste pour la poursuite des recherches.

2 FABRICATION DES ÉCHANTILLONS DE CARBONE (NSC)

2.1 Fabrication des NSC

Tel que mentionné précédemment, l'IRH a développé une méthode simple permettant de produire de façon abondante et économique des NSC possédant des caractéristiques intéressantes comme support catalytique. À partir des premières données recueillies, il a été conclu par l'équipe précédente que des essais en pile à combustible devraient être faits en utilisant ce matériau.

2.1.1 Méthode de fabrication

La méthode de fabrication des NSC consiste principalement à mélanger du charbon activé provenant de nos laboratoires, du cobalt (Co) et du fer (Fe) dans un creuset sous atmosphère d' H_2 (1.4 MPa) et à effectuer un broyage mécanique à boulets à l'aide d'un broyeur SPEX®. Ce broyage s'effectue sur une période de 12 h avec trois boulets (ratio 35 :1 masse boulets : échantillon) pour obtenir la quantité d'énergie de broyage désirée avec un ratio de masse prédéterminé de charbon activé (50 %pds), Fe (44 %pds) et Co (6 %pds). Le fer est un précurseur à la formation de nanostructures et le cobalt prévient la formation de carbure (Fe_3C) en promouvant la synthèse de l'alliage Fe_3Co_7 . L'échantillon est ensuite chauffé dans un tube de quartz à 700 °C pendant 1.5 h sous atmosphère inerte.

2.1.2 Mécanisme de formation des nanostructures

Lors du broyage et du chauffage de l'échantillon, du méthane (CH_4) et d'autres hydrocarbures se forment; pendant le chauffage, le CH_4 se déposerait sur le catalyseur. Il y aurait alors croissance de nanostructures de carbone. L'échantillon est ensuite purifié dans l'acide chlorhydrique (HCl) pour éliminer les métaux.

Suite aux premiers essais (broyage et chauffage), les échantillons ont été analysés au XRD; un exemple d'échantillon est illustré à la figure 2-1. À partir des patrons obtenus, une quantité importante de carbone graphitique a été observée alors qu'après le

broyage, le carbone était devenu amorphe. À l'aide des patrons réalisés à chacune des étapes, il a été établi que cette graphitisation apparaissait après le chauffage de l'échantillon. L'analyse des gaz du creuset après le broyage a confirmé la formation de CH₄ lors de cette étape.

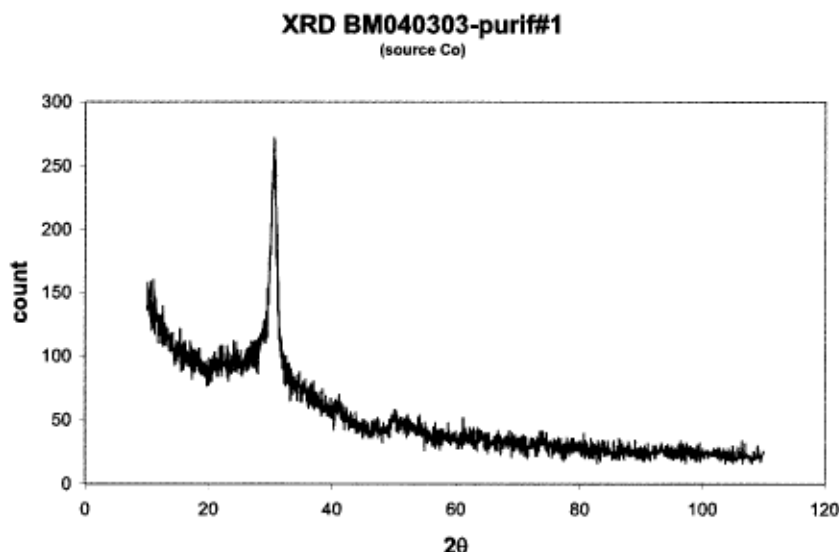
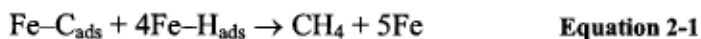


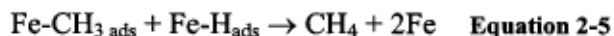
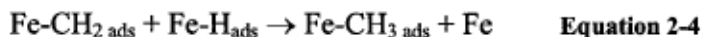
Figure 2-1: Patron XRD de l'échantillon BM040303-purif#1

L'hypothèse du procédé de formation des nanostructures est la suivante :

1. Durant le broyage mécanique et le chauffage, du CH₄ est produit selon la réaction globale de l'équation 2-1.



Le mécanisme de cette réaction est illustré par les équations 2-2 à 2-5.



Les espèces Fe-C_{ads} et Fe-H_{ads} de l'équation 2-1 proviennent de l'adsorption du carbone et de l'hydrogène sur la surface des nanoparticules de fer (équations 2-6 et 2-7).



2. Lors du chauffage à 500 °C, des cristaux métalliques se forment à partir des nanoparticules de Fe produites lors du broyage métallique.
3. À 600 °C, le CH₄ se décompose sur les cristaux et la diffusion du carbone au travers de ces cristaux entraîne la formation de nanostructures de carbone si les cristaux sont suffisamment petits.

2.1.3 Travaux de caractérisation

Le travail effectué pour le mémoire ici présenté débute par la réalisation d'images TEM et d'analyses TGA sur de nouveaux échantillons (tableau 2-1). De nouveaux résultats d'adsorption d'N₂ et d'intrusion au mercure sur ces nouveaux échantillons seront présentés au chapitre 3 pour corroborer les résultats obtenus par l'équipe précédente et mesurer les effets, sur la porosité et la surface spécifique, des nouveaux traitements utilisés.

Tableau 2-1: Liste des échantillons produits

Échantillons	Traitement						
	BM sous H ₂	Chauffage 700 °C	Purification #1	BM 1h sous air	BM 1/2h sous air	Purification #2	Ajout de platine
BM271003	x	x	x				
BM170303	x	x	x		x		raté
BM030604	x	x	x	x			x
BM060704	x	x	x	x			x
BM070704	x	x	x	x			raté
BM240804	x	x	x	x		x	x
BM170904	x	x	x	x		x	x
BM161104	x	x	x		x	x	x

Les divers échantillons testés seront identifiés selon la nomenclature suivante : par exemple, l'échantillon BM060407 ayant subi un broyage mécanique sous air (1h) sera désigné comme suit BM060704-BM1h.

2.2 Méthodologie expérimentale

2.2.1 TEM

L'échantillon BM271003-chauffage700°C a été utilisé pour faire les images TEM. Ces images ont été réalisées à l'École Polytechnique de Montréal au Centre de

caractérisation microscopique des matériaux (CM)². L'appareil utilisé est de marque *JEOL*, modèle JEM-2100f, 200kV.

2.2.2 TGA

L'analyse TGA permet de caractériser la décomposition d'un échantillon sous une atmosphère donnée en mesurant le % massique (%pds) de l'échantillon non-décomposé en fonction de la température (T). Il est possible d'obtenir la température de décomposition (T_D), sous une atmosphère choisie, d'un échantillon soit sa stabilité thermique $(dm/dT)_{\max}$. Le carbone amorphe se décompose à basse température, alors qu'avec une augmentation du degré de graphitisation, un T_D plus élevé est observé. Les plans d'atomes dans les nanotubes de carbone sont formés par des liens $sp^{2,6}$; ils ont ainsi une température d'oxydation supérieure à celle du carbone amorphe [20]. Plusieurs paramètres affectent la T_D . Les nanotubes ayant un faible diamètre auraient également un T_D inférieur dû à la déformation de courbure plus élevée. Tout défaut peut réduire la stabilité thermique du matériau. La contamination par un métal d'un échantillon peut également modifier sa température d'oxydation en agissant comme catalyseur à la réaction d'oxydation [21]. La composition de l'atmosphère peut faire varier la vitesse d'oxydation de l'échantillon et ainsi produire un ou plusieurs pics à la courbe dm/dT [22]. Il est théoriquement possible de comparer la valeur de T_D sous une même atmosphère avec les valeurs rencontrées dans la littérature (tableau 2-2) pour le carbone amorphe, le graphite, les nanotubes de carbone à paroi simple et les nanotubes de carbone à parois multiples mesurées mais il faut garder en tête tous les facteurs pouvant affecter cette valeur.

L'analyse TGA a été réalisée avec un appareil *TGA 7 Perkin Elmer*. La nature de tous les échantillons analysés sous O_2 est présentée au tableau 2-3; le dernier traitement que chacun a subi est indiqué. Le second broyage mécanique sous air sera discuté au chapitre 3. Les échantillons pesaient entre 1-2 mg et ont été déposés sur une balance en Pt. Un minimum de 2-4 mg est souhaitable [22] mais peu de masse de chaque échantillon était à notre disposition. La vitesse de chauffage était de $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et le chauffage s'est fait de la température de la pièce à $940\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une vitesse de chauffage maximale de

5 °C min⁻¹ est recommandée pour réduire les risques de combustion [22]. Les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'O₂ contenant un pourcentage d'N₂ donné.

Tableau 2-2: Liste des températures d'oxydation de différents types de carbone

Type de carbone	T_D (°C)	Références
amorphe	650-700 (noir de charbon)	90
	380 (amorphe)	25
	>450	91
graphite	760	25
nanotube paroi simple	450-600	91
	450-635	25
	400-600	20
nanotube parois multiples	600-700	91
	600	20

Tableau 2-3: Liste des échantillons analyses au TGA

Échantillon	après purif#1	après chauffage 1000 °C	après 2° broyage mécanique	après HCl (suite au 2° broyage mécanique)
BM271003-purif#1	X			
BM170304-1000°C		X		
BM030604-BM1h			X	
BM060704-BM1h			X	
BM161104-purif#2				X

2.3 Présentation et analyse des résultats

2.3.1 TEM

Une image TEM a été réalisée pour visualiser les structures (figure 2-2). Des structures de plans ordonnés sont présentes dans une matrice de carbone amorphe. Ces structures ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres.

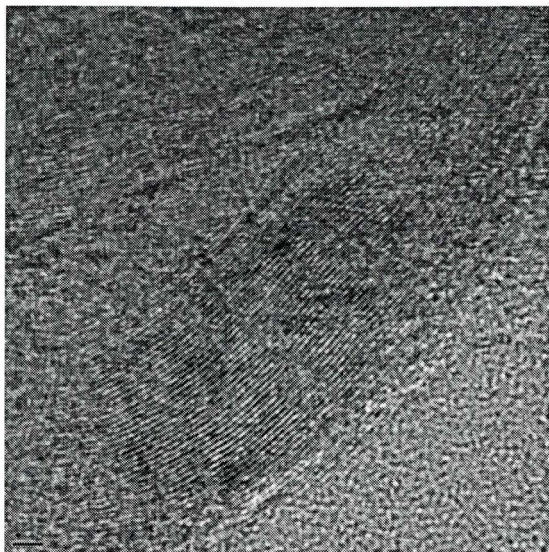


Figure 2-2: TEM BM271003-chauffage 700°C

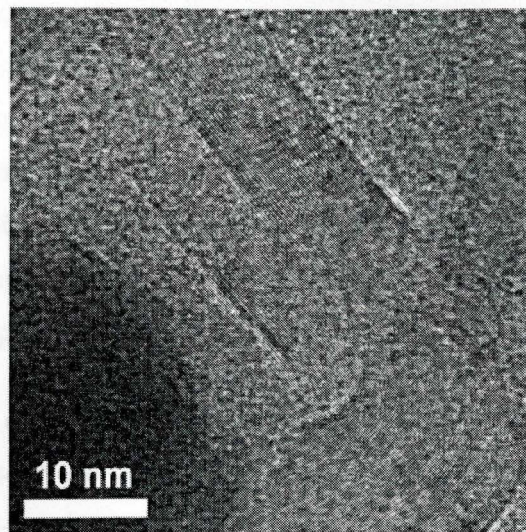


Figure 2-3: TEM des nanospirales de Park *et al.*

La figure 2-3 est tirée des recherches de Park *et al.* [23]. Si les deux images sont comparées, des structures similaires sont observables. Les auteurs prétendent que leurs structures sont des nanospirales (anglais - *nanocoils*). Les résultats de Han *et al.* [1] sont également similaires.

2.3.2 TGA sous O₂

La figure 2-4 illustre les analyses TGA réalisées sur l'échantillon BM271003-purif#1 ayant été purifiés au HCl. La pente de la chute à partir de 550 °C n'est pas constante. En effet, ceci indique la décomposition de produits de natures différentes.

Un point suspect est observé à une valeur de $T = 640$ °C. Ce point présente les signes d'une combustion : l'échantillon commence à brûler et relâche une quantité importante de chaleur très rapidement, la température augmente drastiquement puis la chaleur se dissipe et la température chute. La combustion est un procédé incontrôlable qui dépend fortement de la morphologie et de la taille de l'échantillon. Ce phénomène serait plus souvent observable dans les échantillons floconneux et possédant une quantité importante de catalyseurs métalliques [22]. Si le chauffage est trop rapide (°C min⁻¹), il peut y avoir également combustion d'une partie de l'échantillon [21]. Cette combustion est discuté par Ajayan *et al.* [24]. Selon les auteurs, les nanotubes à paroi simple brûlent

lorsqu'ils sont exposés à un flash photographique; ils expliquent que le phénomène de combustion des nanotubes à parois multiples survient lorsque la température locale est suffisamment élevée pour engendrer l'ignition du carbone et qu'elle se propage au fur et à mesure que la chaleur est générée par la réaction exothermique. Le confinement de la chaleur dans les nanostructures peut entraîner des changements structuraux et, sous atmosphère oxydante, peut provoquer l'ignition sous des conditions pour lesquelles aucune réaction particulière n'est escomptée pour le matériau.

Suite aux recommandations de Daniel Cossement, l'échantillon BM271003-purif#1 est chauffé à 1000°C sous atmosphère inerte puis est analysé de nouveau sous atmosphère d'O₂. La figure 2-5 présente ce résultat; la chute de masse ne possède qu'une seule pente, indiquant la présence d'un produit stable. Certains échantillons ont, par la suite, été chauffés à 1000 °C avant le TGA sous air dans l'espoir de stabiliser les structures et obtenir des profils de TGA sans combustion.

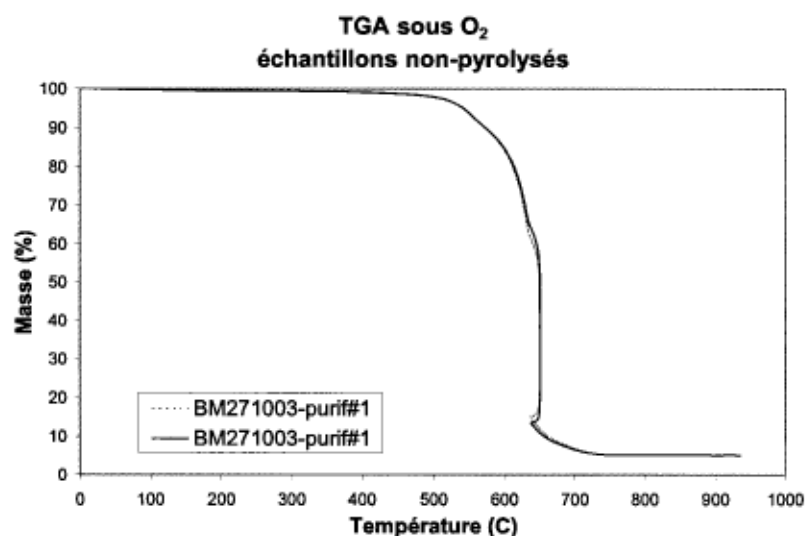


Figure 2-4: Résultats des TGA sous O₂ des échantillons non-pyrolysés

Les échantillons BM030604-BM1h et BM060704-BM1h présentent des pentes uniques mais ont des températures d'oxydation inférieures à celle du premier échantillon testé, soit le BM271003-1000°C. Ceci peut être expliqué par le fait que ces échantillons ont subi un second broyage mécanique, ce qui a réintroduit des particules de fer provenant du creuset dans l'échantillon. La présence de fer expliquerait les T_D de 530 °C

et 460 °C observées. Suite à ces observations, une purification au HCl après le second broyage mécanique a été ajoutée à la procédure.

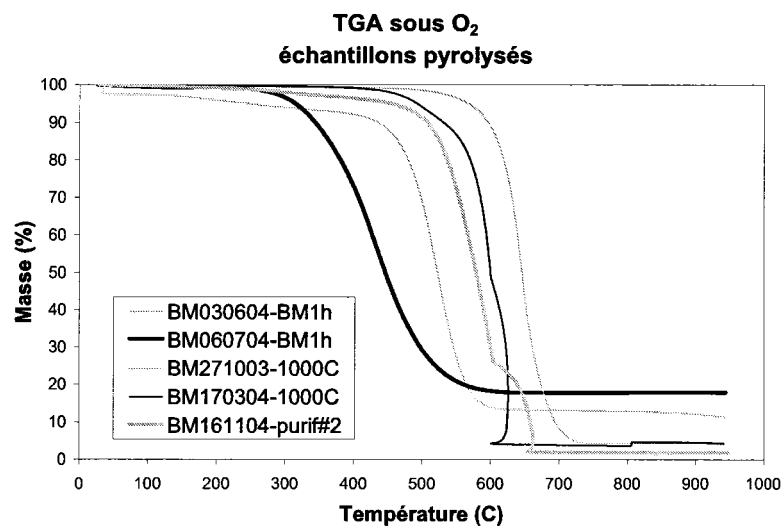


Figure 2-5: Résultats TGA sous O₂ des échantillons pyrolysés

Les échantillons BM170304-1000°C et BM161104-purif#2 présentent des signes de combustion. Ces échantillons ont été analysés à 4 °C min⁻¹ et ne devrait contenir aucun métal. L'échantillon BM161104-purif#2 n'a pas été stabilisé par un chauffage à 1000 °C ce qui pourrait expliquer la combustion de l'échantillon. La mesure sur l'échantillon BM170304-1000°C devrait être refaite.

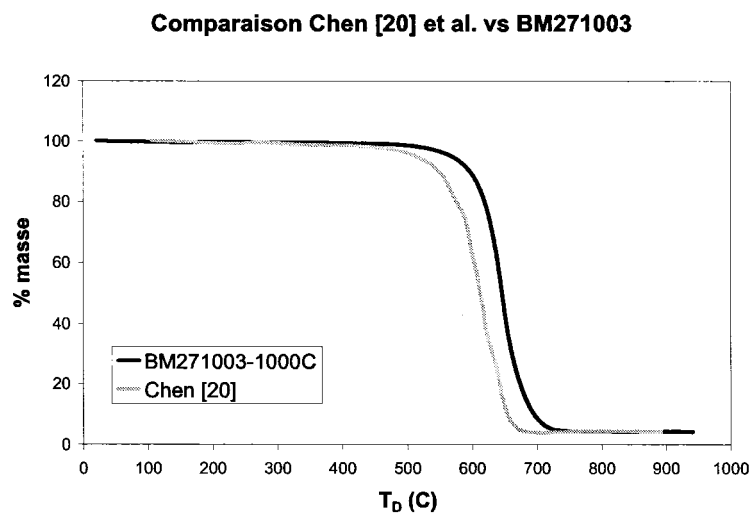


Figure 2-6: Comparaison entre les résultats TGA sous O₂ de Chen *et al.* [20] et BM271003-1000°C

Les résultats obtenus avec l'échantillon BM271003-1000°C ont été comparés avec ceux de Chen *et al.* [20] obtenus pour des nanotubes à parois multiples. Les T_D obtenus sont du même ordre de grandeur. En comparant nos échantillons à ceux d'un matériau connu, il est impossible d'affirmer qu'ils sont de même nature puisque T_D est influencé par la méthode de fabrication, la purification, les paramètres utilisés pour faire les mesures TGA, etc. Il est toutefois raisonnable d'affirmer qu'ils ont un degré de graphitisation similaire.

2.4 Conclusion

Il est important de noter que Pasha Nikolaev [25] mentionne que les nanotubes de carbone, le carbone amorphe et le graphite aurait des T_D s'entrecoupant, ce qui rend difficile la distinction entre chacune des formes de carbone à partir d'un simple TGA sous air. Il suggère plutôt d'utiliser un mélange d'hélium (He) et d'O₂ qui entraînerait un profil de décomposition plus prononcé.

De plus, la valeur T_D obtenue sur une partie d'échantillon de 1-2 mg pourrait ne pas être représentatif de tout l'échantillon et il serait préférable, à l'avenir, de faire trois analyses TGA sur un même échantillon et de prendre la moyenne des valeurs obtenues. Il faudrait alors réserver d'avantage de masse pour les analyses TGA, soit environ 6-12 mg pour toutes les analyses.

Suite aux nouveaux résultats obtenus par TEM et TGA, il est possible de conclure que les NSC sont visuellement similaires aux nanospirales obtenues par Han *et al.* [1] et possèdent une température d'oxydation T_D de ~600 °C donc un degré de graphitisation élevé.

Il serait très utile, à l'avenir, de faire également des images par microscope électronique à balayage (SEM, anglais - *scanning electron microscopy*). Les images SEM à haute résolution permettent de voir clairement les nanospires. Certaines de ces images ont été réalisées à l'UQTR mais la résolution du microscope n'est pas suffisante pour réaliser de bonnes images.

3 PROCÉDÉ D'INTRODUCTION DE GROUPES FONCTIONNELS À LA SURFACE DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE

3.1 Ancrage du platine sur le carbone

L'ancrage des particules de Pt à la surface du support catalytique est essentiel pour prévenir la perte du catalyseur. En effet, les particules pourraient être potentiellement entraînées par les mouvements de gaz ou de l'eau. Il est ardu d'ancrer le Pt directement sur la surface inerte du carbone et, par conséquent, une distribution uniforme du Pt sur la surface sera difficilement atteinte. Les particules de Pt déposées auront tendance à se joindre aux particules déjà ancrées à la surface et non à adhérer directement à la surface du carbone. Il y aura ainsi croissance de cristaux de Pt de taille relativement importante. Cette situation n'est pas souhaitable car seul le Pt en contact direct avec les gaz et le Nafion® peut participer à la réaction catalytique. Il est avantageux d'avoir des cristaux de 2-5 nm de diamètre [26,27]. L'ajout de groupes fonctionnels à la surface des nanostructures permet de multiplier les sites d'ancrage disponibles.

Jia *et al.* [28] croient que le caractère hydrophile des groupes carboxyles (-COOH) augmenterait la mouillabilité de la couche catalytique. La mouillabilité des particules catalytiques aurait un impact sur l'utilisation du catalyseur, même si une couche catalytique trop hydrophile pourrait devenir inondée, ce qui entraînerait des problèmes de transport de masse.

3.1.1 Revue des approches pour favoriser le dépôt de Pt

Deux approches sont reconnues pour améliorer le dépôt de Pt : la modification de la surface du carbone par l'introduction de groupes fonctionnels sur la surface inerte des nanostructures ou la sensibilisation-activation de la surface par la génération de petits nucléus qui faciliteraient la déposition de Pt sur les nanostructures [29].

Yu *et al.* [30] utilisent la première approche. Un prétraitement des nanostructures de carbone à l'aide d'agents oxydants tel l'acide nitrique (HNO_3) ou un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique (H_2SO_4) permet de modifier chimiquement la surface du carbone. Ils ont démontré que l'oxydation de la surface préalablement au dépôt de Pt permet d'obtenir une meilleure dispersion des cristaux de Pt à la surface de leurs nanotubes de carbone. Ils suggèrent le mécanisme réactionnel illustré à la figure 3-1 pour le dépôt de Pt. Selon leur hypothèse, les groupes actifs tels les phénols, carbonyle et carboxyles interagissent avec les ions métalliques et ces derniers s'y attachent par échange ionique ou par réaction de coordination. Lorsque l' H_2 est introduit dans le système, les ions Pt^{2+} sont réduits. Il y a ensuite croissance de nanocristaux.

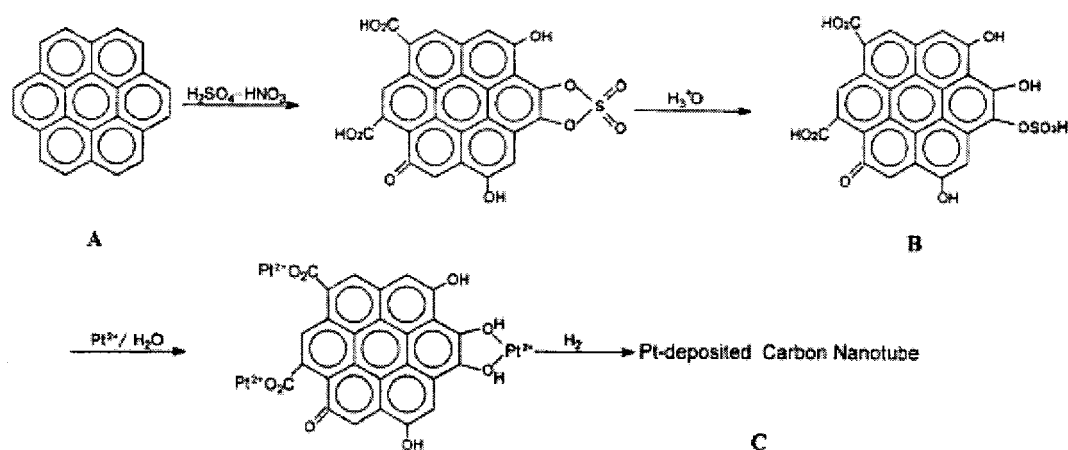


Figure 3-1: Mécanisme réactionnel de dépôt de Pt selon Yu *et al.* [30]

Liu *et al.* [15] utilisent une combinaison des deux approches. Ils proposent une série d'étapes permettant premièrement de modifier la surface des nanostructures à l'aide d'un acide puis de les sensibiliser à l'aide d'une solution de 0.1 M SnCl_2 : 0.1 M HCl pour finalement activer le mélange avec une solution 0.0014 M PdCl_2 : 0.25M HCl . Les nanostructures sont ensuite immergées dans une solution contenant du Pt pour effectuer un dépôt sans courant. Il obtient ainsi des nanoparticules de Pt de 1-5 nm de diamètre.

Paredes *et al.* [31] ont utilisé une méthode d'oxydation au plasma. Ils ont obtenu des concentrations atomiques relatives (O_{1s} : C_{1s}) de 0.049 et 0.119 pour les échantillons non traités et ceux traités au plasma respectivement.

Wang *et al.* [32] proposent une méthode utilisant les micro-ondes pour introduire les groupes fonctionnels à la surface des nanotubes. Les méthodes sous radiations micro-onde permettent généralement un haut rendement, une réaction rapide sous des conditions contrôlées et des produits de haute pureté.

3.1.2 Notre approche

Il a été démontré que l'usage d'oxydants, tels HNO_3 et KMnO_4 , pour ajouter les groupes fonctionnels à la surface des nanotubes de carbone pouvait ouvrir les bouts des tubes, causer des dommages à la structure tubulaire ou introduire des contaminants [30]. Certaines méthodes, tel le reflux dans l' HNO_3 , peuvent prendre un temps considérable [32].

Nous avons ainsi abordé le problème différemment. L'objectif premier étant d'introduire des groupes contenant -O, i.e. d'oxyder la surface, nos échantillons de nanostructures de carbone purifié au HCl ont été broyés mécaniquement sous atmosphère d'air pour une période prédéterminée de $\frac{1}{2}$ h ou 1 h. Les échantillons ont par la suite été purifiés à nouveau au HCl pour enlever toute contamination de Fe provenant du creuset. Le broyage mécanique devrait légèrement endommager la surface des nanostructures de carbone et ainsi laisser des liaisons pendantes, des liaisons C-C plus faibles ou des structures avec une déformation de courbure plus grande. Ces conditions engendrent des sites propices aux réactions [30]. Les atomes d'O contenus dans l'air pourraient venir se joindre à ces sites et former, par exemple, des groupes carboxyliques.

Kim *et al.* [33] ont utilisé un traitement par broyage mécanique, sous atmosphère ambiante, sur des nanotubes de carbone (type coupelles superposées, anglais - *cup stacked*) dans le but de maximiser l'utilisation des arêtes ouvertes sur la surface externe et des canaux creux (anglais - *hollow channels*). Ils ont trouvé que ce traitement augmentait par un facteur 2 la quantité de sites actifs accessibles sur la surface externe des nanotubes et dans les canaux internes. Ils expliquent que "le roulement interactif des billes sur les parois du creuset est la cause principale de contrainte et qu'il en résulte un clivage des nanotubes de carbone. En effet, lorsque la contrainte tangentielle sur la paroi des nanotubes devient plus grande que les forces de Van der Waals entre les coupelles superposées, il se produit une rupture du nanotube de carbone. Ainsi, il en résulte deux

nanotubes de carbone avec des morphologies différentes au bout de ces tubes". Ils ont trouvé qu'un broyage mécanique de 1 h démêle les structures et les raccourcit de façon significative. De plus, la surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) augmente avec le temps de broyage.

3.2 Méthode expérimentale

3.2.1 Spectroscopie photo-électronique X - XPS

Des analyses XPS ont été réalisées sur divers échantillons après avoir qu'ils aient subi le second broyage mécanique sous air. Elles permettent d'identifier la composition chimique d'un matériau en un point donné, et ce jusqu'à une profondeur allant de 1-10 nm [34]. Des détails sur la technique sont disponibles à l'appendice A. Même si l'analyse XPS est une analyse surfacique, elle est pertinente puisque, dans le cas du carbone nanostructuré conservé sous atmosphère sans humidité, la surface ne s'oxyde pas rapidement et est ainsi représentative de l'échantillon complet. Cependant, plus d'un point devrait être analysé afin de donner une vue d'ensemble des caractéristiques plus réaliste.

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre *KRATOS Axis Ultra spectrometer* et le programme informatique *Vision2* est utilisé pour l'analyse des données. Une source argent/aluminium est utilisée pour l'alimentation en rayons X. Les échantillons sont analysés sous forme de pastille et sous un vide de 2×10^{-9} torr. L'énergie de liaison du C_{1s} (C-C) est prise comme référence de calibration à 284.6 eV. Les autres énergies de liaisons trouvées sont ensuite ajustées en fonction de cette valeur. L'analyse a été réalisée sur les échantillons BM170304-1000°C et BM170304-BM $\frac{1}{2}$ h ainsi que sur l'échantillon BM030604-BM1h (point A, B et C).

3.2.2 Analyse XRD

Le XRD est utilisé afin de constater la différence entre le degré de graphitisation du carbone avant et après le second broyage mécanique; il permet une certaine quantification des dommages engendrés.

Les analyses XRD ont été réalisées avec un diffractomètre de *Rigaku Co.* (Japon) utilisant une source de cobalt ($\text{Co K}\alpha_1$; $\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$). Les données ont été prises entre les angles de $10-110^\circ$ à 40 kV-30 mA pour la source de Co.

Deux méthodes de fixation des échantillons ont été utilisées : (i) l'échantillon de masse indéterminé est déposé sur un substrat de verre et imbibés d'iso-propanol et, une fois l'alcool évaporé, la poudre de carbone adhère bien au substrat, (ii) l'échantillon de masse indéterminé est déposé sur un substrat de verre recouvert de Vaseline® ce qui fait adhérer la poudre de carbone au substrat.

3.2.3 Adsorption d' N_2 et porosimètre Hg

L'adsorption d' N_2 et le porosimètre Hg ont été faits dans le but de les comparer avec les résultats obtenus par l'équipe précédente [19] et de comparer la structure poreuse et la surface spécifique des échantillons avant et après le broyage mécanique sous air.

Les mesures de surface spécifique ont été calculées selon la méthode BET (Brunauer, Emmett and Teller), à partir des isothermes d'adsorption d' N_2 mesurés à basse température. Les isothermes quantifient l'adsorption de gaz en fonction de la pression à température constante (77 K). Les isothermes ont été obtenues avec un appareil *Micromeritics Asap 2020*. La distribution des rayons de pores a été obtenue grâce à la technique d'intrusion de mercure. Un porosimètre *Quantachrome Autoscan* ayant une pression maximale de 60 000 psi a été utilisé.

3.3 Présentation et analyse des résultats

3.3.1 Présence de groupes fonctionnels

Trois échantillons ont été analysés, soit un avant le second broyage mécanique (BM170304-1000°C) et deux suite à un second broyage mécanique (BM170304-BM $\frac{1}{2}$ h et BM030604-BM1h). Les figures XPS présentées ont été digitalisées à partir des graphiques générés par *Vision2*, le logiciel utilisé pour le traitement des données XPS. Le logiciel ne permet pas pour l'instant de sauvegarder les données brutes pour les re-traitées ensuite avec *EXCEL*. Ceci explique la moindre qualité de ces images.

La figure 3-2 représente le spectre général de l'échantillon BM170304-BM $\frac{1}{2}$ h. Les spectres généraux des échantillons BM170304-1000°C et BM030604-BM1h sont disponibles en appendice B. Dans les trois figures, le carbone sous forme C_{1s} et l'oxygène sous les formes O_{1s} et O_{2s} sont présents. Le pic C_{1s} (~284 eV) est associé à l'état de carbone aux différentes formes de liaison C-R. Le pic O_{1s} (~531 eV) est associé

aux liaisons d'atomes d'oxygène dans les groupes carbonyle (-C=O), carboxyle (-COOH), alcool (-C-OH), éther (-C-O-C-) et ester (-COO-). Les pics KLL sont les pics Auger. Ils sont induits par les électrons Auger. De plus amples explications sur la nature de ces électrons sont disponibles à l'appendice A.

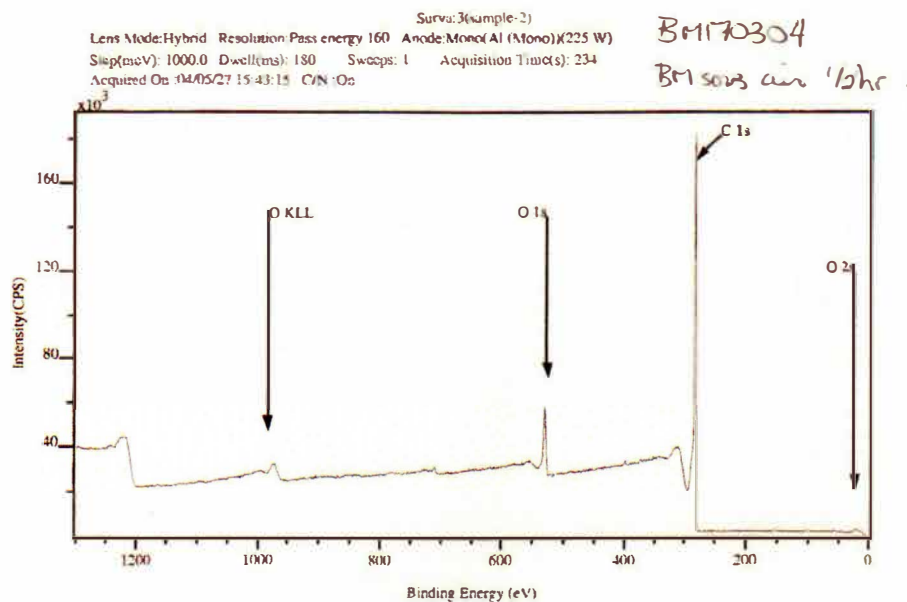


Figure 3-2: Spectre général XPS de BM170304-BM $\frac{1}{2}$ h

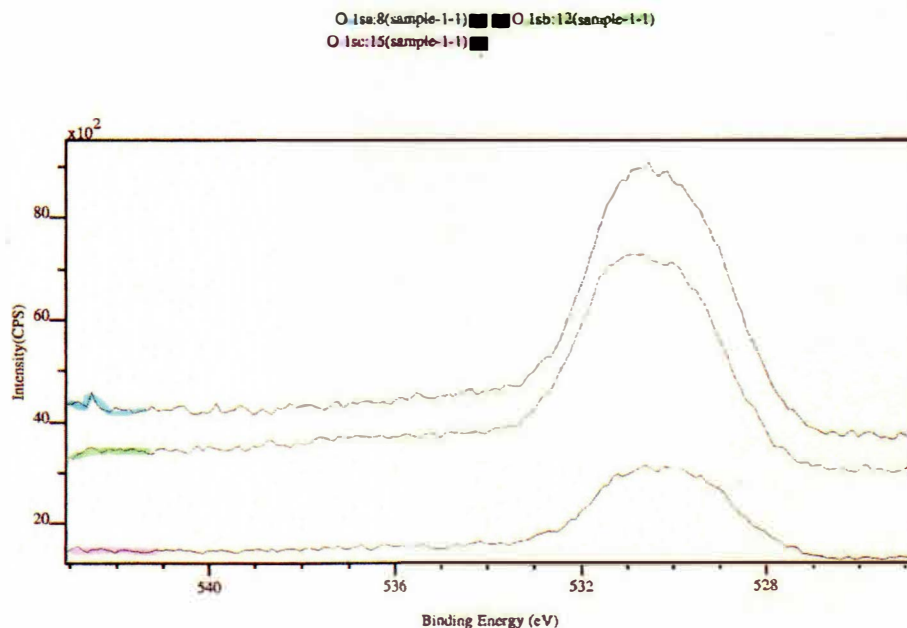


Figure 3-3: Spectre O_{1s} XPS de BM030604-BM1h

Sur la figure 3-3, trois points analysés sur l'échantillon BM030604-BM1h sont présentés (points A, B et C). Il est possible de remarquer que l'intensité des pics O_{1s} varient d'un point à l'autre. Il est possible ainsi de déduire que les échantillons ne sont pas totalement uniformes dans leur composition et que les résultats devront être considérés avec réserve. Un seul point a été analysé pour les échantillons BM170304-1000°C et BM170304-BM½h. Le nombre limité de points étudiés résulte de contraintes économiques mais il serait préférable, à l'avenir, d'analyser au moins trois points par échantillons afin de définir des moyennes et écarts types pour les valeurs de concentrations atomiques obtenues.

Le tableau 3-1 présente les concentrations totales d' O_{1s} et C_{1s} avant et après le second broyage mécanique sous air. Les valeurs des concentrations atomiques des échantillons BM170304-1000 °C et BM170304-BM½h sont les valeurs prises à un seul point. Les valeurs de BM030604-BM1h sont la valeur moyenne sur les trois points analysés sur cet échantillon. Les données individuelles et les incertitudes des différentes mesures sont disponibles à l'appendice C.

Tableau 3-1: Concentration des groupes O_{1s} et C_{1s} avant et après le second broyage mécanique

Pic	Concentrations atomiques (%)		
	BM170304-1000°C	BM170304-BM½h	BM030604-BM1h
O_{1s}^1	2.0	5.9	6.1
C_{1s}	98.0	93.7	93.9
$O_{1s} : C_{1s}$	0.02	0.063	0.065
$\Delta O_{1s} (BM - 1000^\circ C)$		315%	325%

À partir de ces données, les ratios $O_{1s} : C_{1s}$ pour chacun des échantillons peuvent être extraits. Ces valeurs sont présentées dans le tableau ci-dessus. Une augmentation du ratio $O_{1s} : C_{1s}$ de 315 % pour ½ h et 325 % pour 1 h de broyage mécanique est remarquée. Il apparaît que le broyage mécanique de ½ h ajoute un nombre significatif d'espèces O_{1s} à l'échantillon. L'ajout d'une ½ h supplémentaire augmente davantage le contenu en O_{1s} mais de façon moins importante. Il est à noter qu'une certaine partie des groupes O_{1s} (jusqu'à ~20 %atm) sont liés au fer présent dans les échantillons en petites quantités.

¹ Exclut la portion O_{1s} provenant de l'eau adsorbé à la surface.

Malgré ces sources d'erreurs sur les mesures, il est certainement possible de constater que le broyage mécanique, de ½ h ou 1h, ajoute des groupes O_{1s} à la surface des nanostructures de carbone.

Il sera important d'évaluer correctement les dommages causés par le second broyage mécanique pour justifier l'ajout de la seconde ½ h de broyage mécanique. Prudence est de mise avec la comparaison entre les échantillons BM030604-BM1h et BM170304-1000°C. Il aurait été préférable de comparer cet échantillon avec sa version juste avant le second broyage mécanique (BM030604-1000°C), ce qui n'a pas été fait pour des raisons économiques.

Les figures 3-4 et 3-5 présentent la déconvolution des groupements fonctionnels associés au pic O_{1s} des échantillons BM170304-1000°C et BM170304-BM½h. Une hausse évidente des groupes O_{1s} est remarquée. Les pics C_{1s} des échantillons BM170304-1000°C et BM170304-BM½h sont disponibles à l'appendice D.

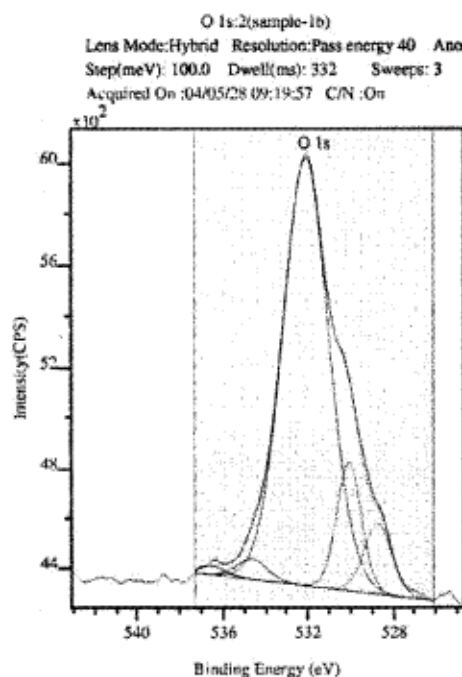


Figure 3-4: Pic O_{1s} de BM170304-1000°C

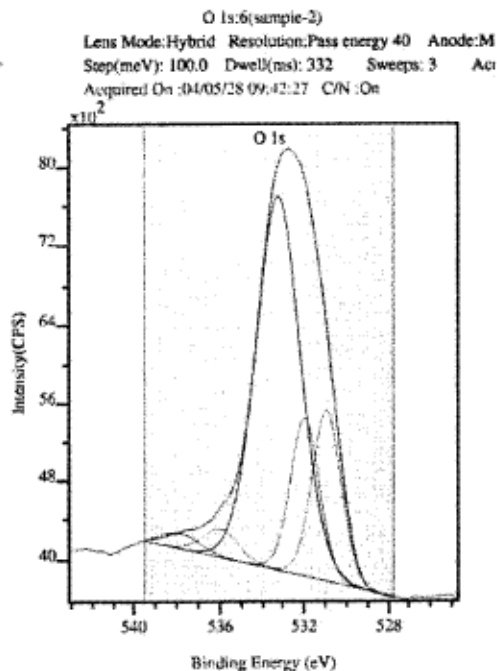


Figure 3-5: Pic O_{1s} de BM170304-BM½h

La figure 3-6 représente la déconvolution du pic O_{1s} au point A de BM030604-BM1h. Les figures correspondant aux points B et C sont disponibles à l'appendice E.

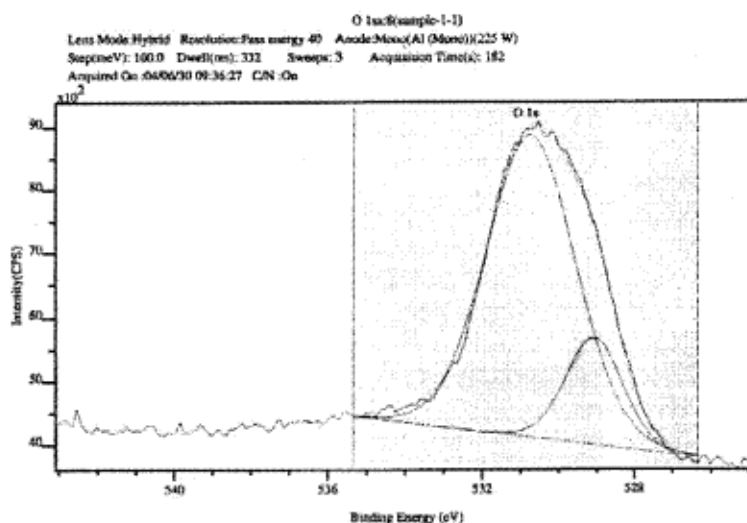


Figure 3-6 : Pic O_{1s} du point A de BM030604-BM1h

Le tableau C-1, disponible à l'appendice C, dresse la liste détaillée des espèces identifiées à la surface de chacun des échantillons suite à la déconvolution des pics C_{1s} et O_{1s} . À partir de ces données, il est possible d'identifier les différentes liaisons -C et -O. Par exemple, un pic O_{1s} à 532.6 eV correspond possiblement à une liaison C-O. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles disponibles dans la littérature [30, 31, 35-38]. Il est à noter que les valeurs obtenues par l'analyse XPS peuvent différer légèrement des valeurs disponibles dans la littérature. L'interprétation faite peut être discutable.

3.3.2 Dommages engendrés par le broyage mécanique

Il a été démontré précédemment que l'emploi d'un broyage mécanique sous air permet d'introduire des groupes fonctionnels à la surface des nanostructures de carbone. Il est essentiel de s'assurer que cette procédure ne modifie pas de façon significative certaines des propriétés des échantillons, i.e. la porosité, la surface spécifique et la présence même des nanostructures.

XRD

Les figures 3-7 et 3-8 présente les résultats XRD des échantillons BM161104-BM $\frac{1}{2}$ h et BM240804-BM1h. L'échantillon traité $\frac{1}{2}$ h présente, après le traitement, un pic graphitique étroit mais de moindre intensité, indiquant la présence définitive des structures à leur état initial mais en moindre quantité. Des échantillons de masse semblables ont été utilisés pour réaliser ces analyses.

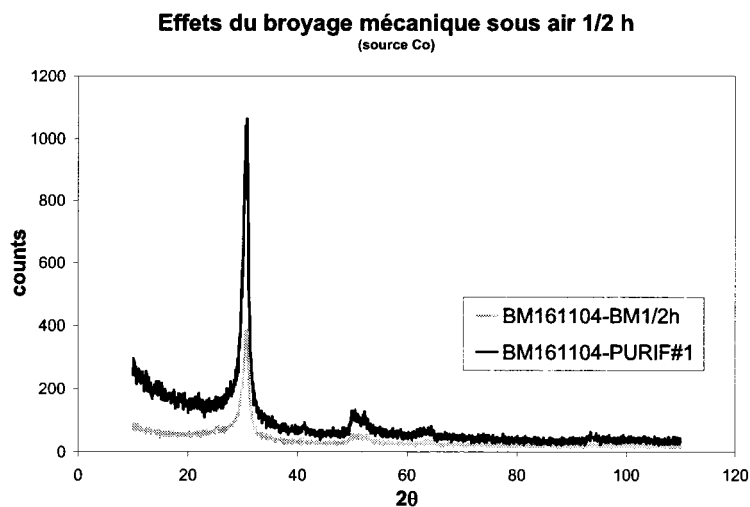


Figure 3-7 : XRD de BM161104-BM $\frac{1}{2}$ h

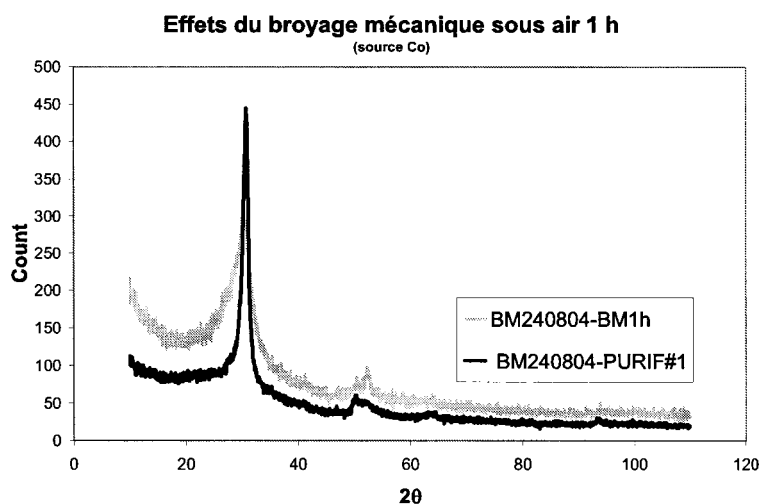


Figure 3-8: XRD de l'échantillon BM240804 -BM1h

L'échantillon traité 1 h présente un pic graphitique après le traitement mais ce dernier est visiblement plus évasé que le pic avant le broyage mécanique. Ceci indique des paramètres de réseau cristallin différents et laisse croire qu'un changement dans la morphologie (i.e. destruction partielle de la structure, génération de défauts) pourrait être survenu lors de la deuxième ½ h de broyage.

Adsorption d' N_2 et porosimètre Hg

Les figures 3-9 et 3-10 présentent l'isotherme d'adsorption d' N_2 pour les échantillons BM060704-purif#1 et BM060704-purif#2, soit après un second broyage mécanique de 1 h. L'isotherme de l'échantillon BM060704-purif#1 est de type II-IV [39] avec une surface spécifique BET de $241 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, consistant principalement de mésopores et macropores. Après le second broyage mécanique, l'échantillon BM060704-purif#2 possède une surface spécifique BET de $311.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et la forme de l'isotherme a été modifiée. L'isotherme est davantage de type I-IV, ce qui implique la présence de micropores et mésopores. La forme de l'isotherme à haute pression suggère l'absence de macropores. L'augmentation de la surface spécifique est en accord avec les observations de Kim *et al.* [33]. L'ajout d'une heure de broyage semble avoir modifié la structure poreuse en réduisant la taille de ces pores.

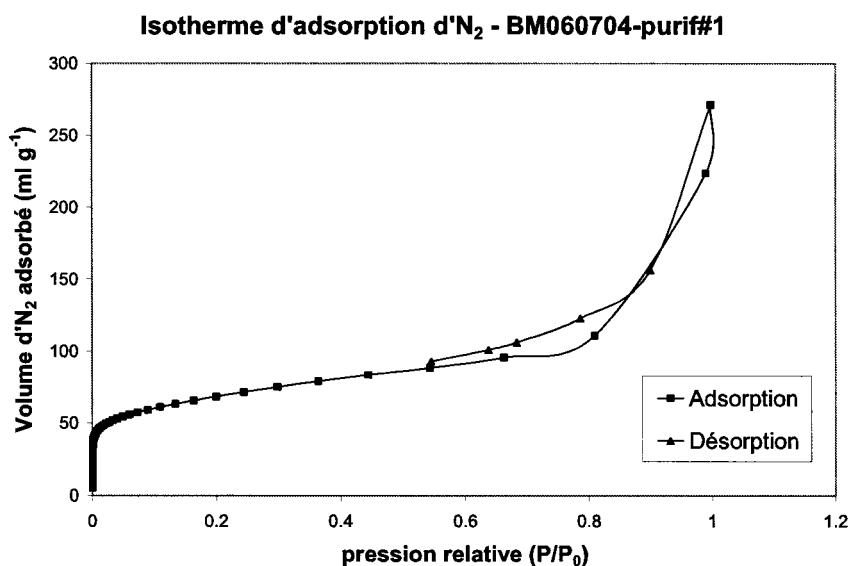


Figure 3-9: Isotherme d'adsorption d' N_2 de BM060704-purif#1

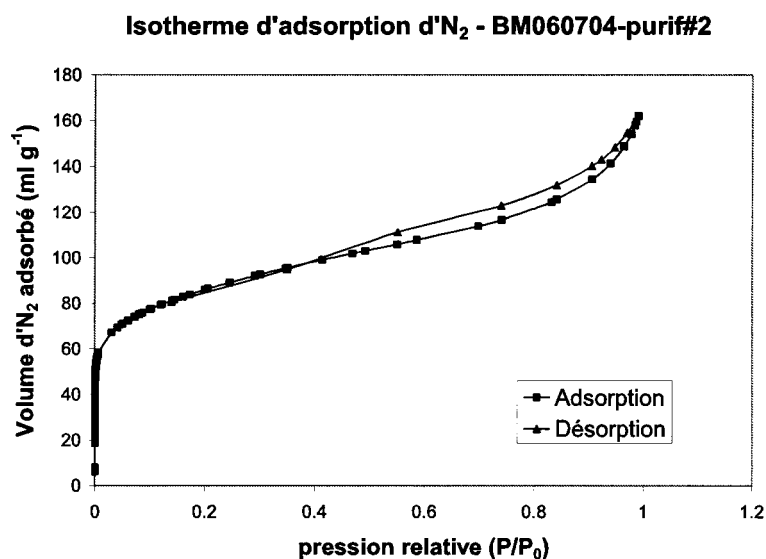


Figure 3-10: Isotherme d'adsorption d' N_2 de BM060704-purif#2

Les figures 3-11 et 3-12 présente les distributions de pores des échantillons BM040303-purif#1 et BM161104-purif#2.

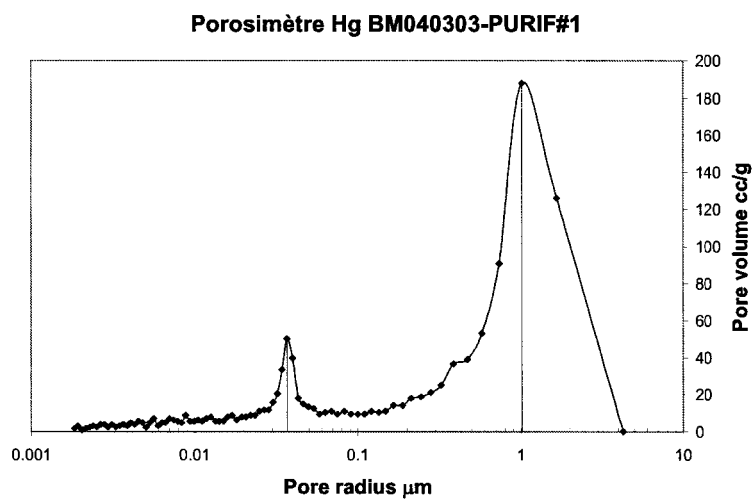


Figure 3-11: Porosimètre au mercure de BM040303-purif#1

La distribution des pores semble avoir été légèrement modifiée, le rayon de pore moyen étant situé à $\sim 0.6 \mu m$ comparativement à $1 \mu m$ avant le second broyage mécanique. Ceci est consistant avec l'analyse des résultats d'adsorption

d' N_2 . Il est important de noter qu'une comparaison entre les échantillons BM161104-purif#1 et BM161104-purif#2 serait plus valable.

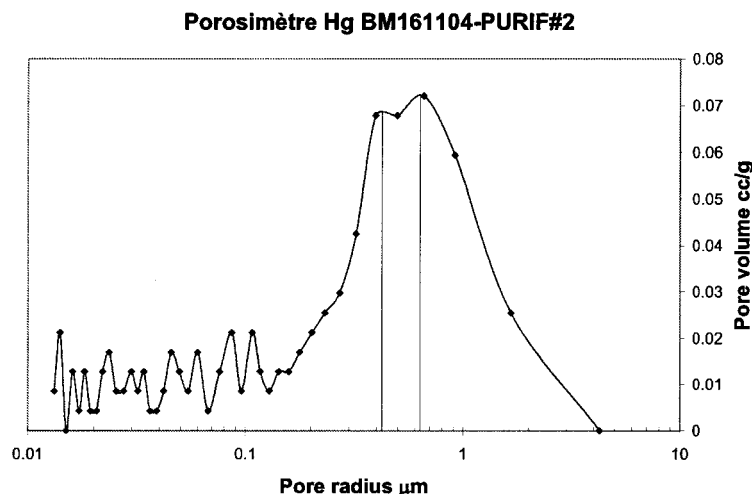


Figure 3-12: Porosimètre au mercure de BM161104-purif#2

3.4 Conclusion

Des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène ont été introduits à la surface des nanostructures de carbone en faisant subir un second broyage mécanique, cette fois sous air, à nos échantillons de nanostructures de carbone. L'augmentation des groupes O_{1s} était de l'ordre de 315 % et 325 % pour $\frac{1}{2}$ h et 1 h de broyage respectivement. Cet ajout devrait permettre de faciliter la répartition des particules de Pt déposées et favoriser la croissance de cristaux de taille réduite. Les analyses XRD ont détectées que le broyage mécanique de 1 h a engendré de faibles changements dans les paramètres du réseau cristallin des structures et, potentiellement, des défauts dans la structure. La surface spécifique BET ainsi que la distribution de pores de BM060704-BM1h ont été altérés.

Il a été convenu que les deux temps de broyage seraient testés pour le dépôt de Pt. Le broyage de $\frac{1}{2}$ h engendre moins de changements dans la structure comparativement au broyage de 1 h. Par contre, certains de ces changements (ex. génération de défauts) pourraient avoir un effet bénéfique sur la déposition du Pt. À l'avenir, il serait également pertinent de mesurer à nouveau la conductivité électrique des échantillons pour s'assurer que celle-ci n'a pas changé de manière significative.

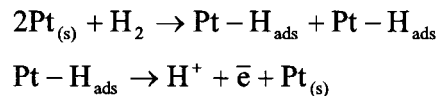
4 DÉPÔT DE CATALYSEUR SUR LES ÉCHANTILLONS DE CARBONE

4.1 Dépôt du catalyseur – rôle, caractéristiques et procédure

Le présent chapitre a pour objet la déposition du catalyseur, dans notre cas du platine (Pt), sur notre support catalytique. Il a déjà été mentionné dans l'introduction que l'utilisation d'un catalyseur est essentielle aux réactions d'oxydation de l'H₂ et de réduction de l'O₂.

4.1.1 Réactions catalytiques

L'oxydation de l'H₂ requiert relativement peu d'énergie, soit quelques 10-50 mV. L'équation 4-1 présente le mécanisme réactionnel reconnu pour cette réaction [40].



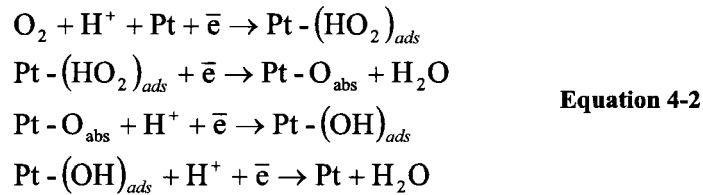
Equation 4-1

Les pertes dues à l'activation de la réaction à l'anode sont généralement considérées comme étant négligeables si l'équilibre de l'eau est atteinte et que l'H₂ utilisé est pur. Si le gaz est de source fossile, du CO sera présent en quantité suffisante (> 5 ppm [41]) pour empoisonner le Pt en s'y liant de façon permanente. Il est possible d'utiliser des alliages de Pt, moins susceptibles à cet empoisonnement, pour diminuer ces effets. Buatier de Mongeot *et al.* [42] ont trouvé que la tolérance au CO des alliages PtRu pourrait être explicable par une réduction significative de l'énergie d'adsorption du CO sur cet alliage comparativement au Pt. Une modification électronique de la surface du Pt par l'interaction des atomes de Ru serait responsable de cette réduction. Puisque l'énergie d'adsorption est réduite, le taux de désorption est, par conséquent, augmenté. Pour les conditions d'opération des PEMFC ($T_{pile} = 330\text{-}350\text{ K}$), l'équilibre dynamique obtenu fait en sorte que la quantité de CO présent à la surface du catalyseur est insuffisante pour gêner les mécanismes d'adsorption et de dissociation de l'H₂.

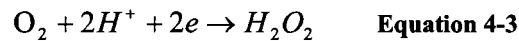
La réduction de l'O₂ à basse température est véritablement plus énergivore, soit 300-400 mV [4]. Pour l'instant, seul le Pt a démontré son efficacité pour cette réaction. La réduction de l'O₂ est complexe car :

- ♦ il existe un lien fort O-O et les espèces Pt-O et Pt-OH sont très stables;
- ♦ la réaction implique le transfert de quatre électrons;
- ♦ il peut y avoir formation d'H₂O₂.

Les produits ne s'obtiennent qu'à la suite d'une succession de réactions complexes dont la nature n'est pas encore unanime auprès de la communauté scientifique. L'équation 4-2 [6] présente une des hypothèses de réactions en chaîne proposée par Costamagna *et al.* [6].



Si la molécule O₂ est adsorbée de manière à ce que son axe soit parallèle à la surface du catalyseur, elle se divise en deux atomes O_{ads}. Les espèces O_{ads} peuvent ensuite être réduites et se joindre à deux H⁺ pour former de l'eau (équation 4-2; figure 4-1, gauche). Si la molécule est adsorbée de manière perpendiculaire, les molécules O₂ ne peuvent se briser. Une espèce adsorbée intermédiaire, un anion HO₂⁻, est formé par réduction partielle. Cette espèce peut ensuite être réduite davantage pour former de l'eau ou elle peut se joindre à un H⁺ et former du peroxyde d'hydrogène, H₂O₂ (équation 4-3 [43]; figure 4-1, droite) [44].



Il est possible de consulter Kinoshita [45] pour des détails exhaustifs sur les mécanismes de réduction de l'O₂.

4.1.2 Caractéristiques recherchées

L'étape de la réalisation de la couche catalytique est critique. Il a déjà été mentionné que l'ajout de groupes fonctionnels à la surface du support catalytique permet

de réduire la taille des particules de Pt et d'en favoriser une meilleure distribution. La méthode de dépôt de platine utilisée influencera, entre autre, l'état dans lequel se trouve le catalyseur, oxyde ou métal, la croissance des cristaux de Pt, la pureté de l'échantillon.

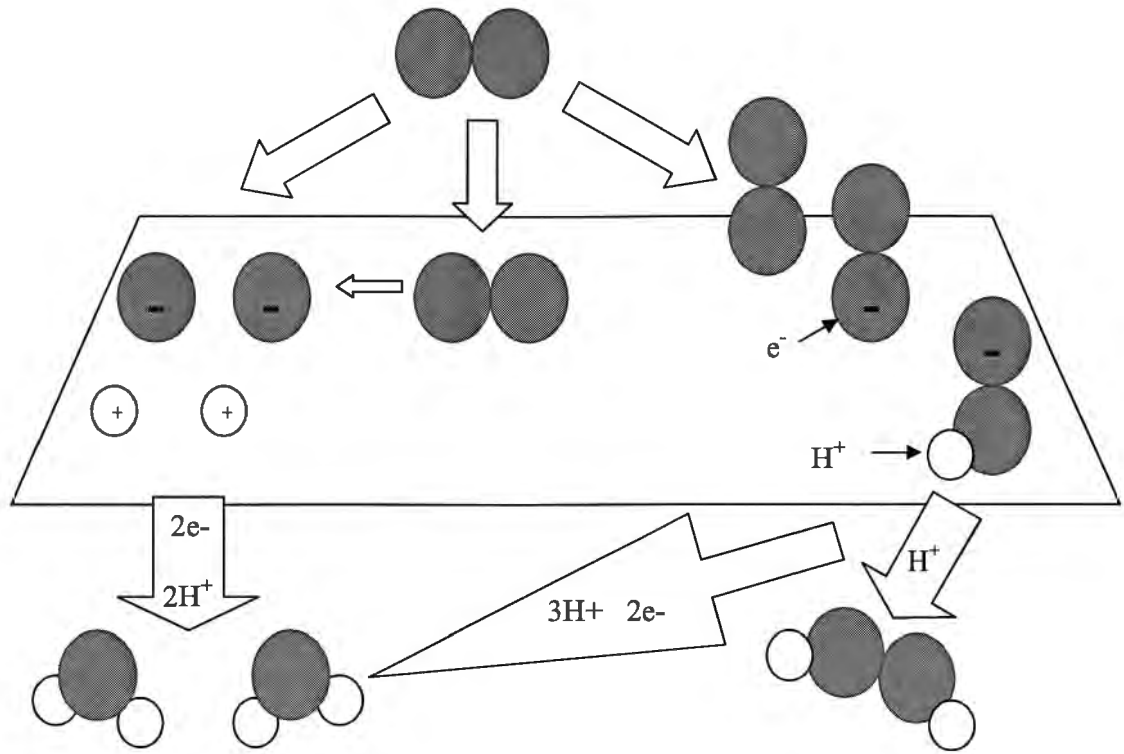


Figure 4-1 : Mécanisme d'adsorption d'O₂ sur le Pt

Des particules de $d_{\text{cristallite}}$ entre 2.0-5.0 nm sont recherchées car, pour ces valeurs, une activité maximale pour la réduction de l'O₂ est observée [26-27]. Dans le cas des piles à combustible à acide phosphorique, il existe ce qu'on appelle "l'effet de taille des particules". Cet effet explique l'observation suivante: l'activité spécifique (en $\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Pt}}$) du Pt diminue d'un facteur 3 lorsque la taille moyenne des particules décroît de 12 à 2.5 nm, alors que l'activité massique (en $\text{A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) atteint un maximum à ~ 3 nm. Il serait causé par le degré d'adsorption variant des espèces OH_{ads} selon la face du cristal de Pt; la distribution de ces plans change selon la taille des particules. Selon Gasteiger *et al.* [45], il n'a pas encore été démontré formellement mais les évidences tendent à indiquer qu'un effet similaire existe dans l'environnement à électrolyte non adsorbants tel les PEMFC.

Ainsi, la taille des particules de Pt influencerait l'absorption des OH^-_{ads} ce qui réduiraient l'activité de réduction de l' O_2 .

Aussi, en augmentant $d_{\text{cristallite}}$, l'aire de contact entre le catalyseur, les gaz réactifs et l'électrolyte solide, soit la région de trois phases, est moindre pour une même masse de Pt utilisée.

La teneur en Pt (TN_{Pt} , $m_{\text{Pt}} : m_{\text{es}}$, équation 4-6) est également un paramètre important à contrôler. Il est souhaitable d'obtenir un ratio le plus élevé possible. Le Vulcan XC-72 couramment utilisé possède une TN_{Pt} de 20 %pds. Plus la quantité de catalyseur sur le support est grande, plus la couche catalytique d'une quantité $x \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ est mince. Une CC mince limite les problèmes de transport de masse à i élevée. Pour ce qui a trait à la fabrication des MEA, plus la couche est mince, moins elle aura tendance à craquer lors du séchage et du pressage à chaud. Cette condition est donc fortement recherchée.

Il est également impératif de réduire au minimum la quantité d'oxydes formés lors du dépôt de Pt. En effet, lors du dépôt, les espèces chimiques de Pt (II) et Pt (IV) sont susceptibles de se joindre à l' O_2 présent dans l'atmosphère de la réaction, si ce dernier est de l'air. La présence d'air, donc d' O_2 , dans le montage de la réaction pourrait favoriser la formation d'oxydes. Dans la littérature, les pourcentages de 15-30 %pds d'oxydes de Pt [15, 30, 46] sont communs.

4.1.3 Méthodes de dépôt de platine

Plusieurs méthodes sont employées pour déposer le Pt sur le support catalytique. L'électrodéposition consiste à appliquer une tension à un mélange contenant le support catalytique et une solution aqueuse contenant du Pt [47-48]. La méthode est basée sur l'équation de Kelvin (équation 4-4 [48]). Elle est simple et permet d'obtenir des échantillons de grande pureté.

$$r_c = \frac{2\gamma_s V_m}{ze_0 |\eta|}$$

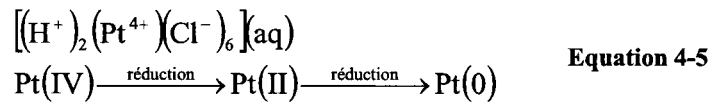
r_c = rayon de nucléation critique
 γ_s = énergie spécifique de surface
 e_0 = charge élémentaire
 V_m = volume atomique dans le cristal
 z = nombre de charges élémentaires e_0
 η = surtension

Equation 4-4

La déposition chimique conventionnelle utilisant un reflux est la plus couramment utilisée. Elle consiste à mettre en contact le support catalytique et un produit contenant du platine (ex. PtCl_2 , H_2PtCl_6 , K_2PtCl_6) en solution d'éthylène glycol (EG) ou aqueuse selon le cas. Le platine peut ensuite être réduit en présence d'un agent réducteur (ex. H_2 , N_2H_4). Cette méthode a l'avantage d'être relativement simple et connue des chimiste mais elle est malheureusement souvent longue et propice aux diverses contaminations.

L'utilisation de micro-onde comme source de puissance est également répandue dans la littérature [38, 49]. La méthode est simple et permet d'obtenir des particules de moins de 5 nm avec des $TN_{Pt} \geq 20$ %pds.

Il a été choisi de faire appel à la méthode de dépôt conventionnelle décrite par Li *et al.* [16, 50, 26]. Grâce à cette façon de faire, les auteurs ont obtenus des particules de Pt de 2-4 nm de diamètre réparties uniformément [16], en utilisant un pré-traitement à l' $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$. La méthode consiste sommairement à faire réagir les réactifs (solution d'EG, support catalytique, H_2PtCl_6 , solution NaOH dans l'EG) sous reflux pour une période de 4 h. Le Pt (IV) présent dans la solution est réduit selon l'équation 4-5.



La solution est ensuite filtrée; le produit recueilli est séché. Dans ses articles subséquents, l'équipe utilise une atmosphère d'argon tout au long du processus de préparation [50].

La solution d'EG contient 5 % v/v d'eau déionisée (DI). En effet, Li *et al.* [26] ont démontré que la croissance de cristaux de Pt peut être contrôlée en ajustant la quantité

d'eau dans l'EG utilisé dans la méthode de dépôt de platine. L'EG a pour rôle de réduire les hydroxydes de Pt ($\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$) en $\text{Pt}_{\text{métal}}$ et de stabiliser les colloïdes de $\text{Pt}_{\text{métal}}$. L'absence d'eau favorise la formation de $\text{Pt}_{\text{métal}}$ alors que sa présence entraîne la formation d'oxydes ou d'hydroxyacétates. Ainsi, en faible quantité, la présence d'eau pourrait servir de tampon en réduisant le taux de formation des particules métalliques. Les performances, en pile DMFC, des MEA réalisées sont présentées à la figure 4-2. Les MEA sont identifiées de **a-d** et contiennent respectivement 0, 5, 40, 70 % d'eau DI dans leur solution d'EG.

Il est impératif de reconnaître qu'aucune méthode ne permet de déposer 100 % du platine disponible dans la solution H_2PtCl_6 . Il est difficile d'évaluer l'efficacité d'une méthode.

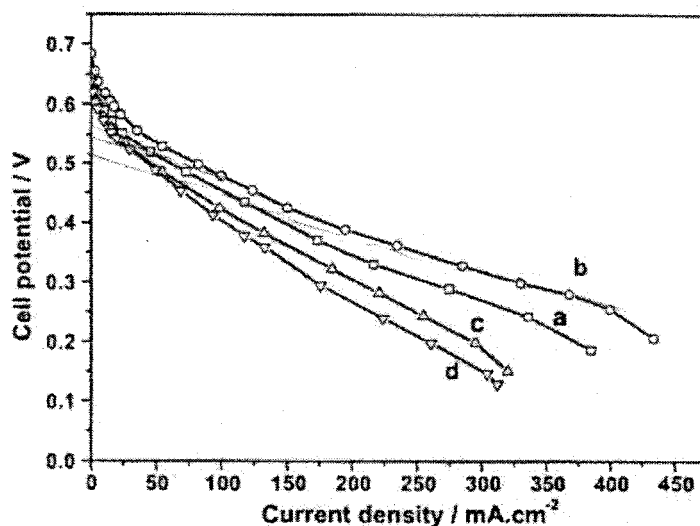


Figure 4-2: Performances en DMFC de MEA contenant des nanostructure de carbone (Li *et al.* [26])

Des analyses XRD, XPS et AA ainsi que des images TEM seront réalisées afin de caractériser respectivement la taille, la nature, la quantité ainsi que la distribution des particules de Pt déposées.

4.2 Méthodologie

4.2.1 Dépôt de platine inspiré de Li *et al.* [16, 50, 26]

Tel que mentionné, la méthode de dépôt de Pt que nous avons utilisée est fortement inspirée de celle décrite par Li *et al.* Les modifications suivantes ont cependant été apportées :

- ♦ l'atmosphère n'a pas été contrôlée, en effet, les premiers essais de Li *et al.* [16] ont été fait de cette façon et ont donné des résultats plus que suffisants;
- ♦ une solution de NaOH dans l'EG de $12 < \text{pH} < 13$ a été utilisée afin d'ajuster le pH du mélange NSC, H_2PtCl_6 , solution EG. Li *et al.* [50] utilisent plutôt une solution NaOH dans l'EG à 2.5 M mais il est très difficile de faire cette solution puisque la solubilité du NaOH dans l'EG est faible. Si le mélange a un $\text{pH} \sim 12$, la formation d'un précipité sera favorisée lors du chauffage;
- ♦ le temps de reflux des auteurs varie d'un article à l'autre. Nous avons opté pour un temps minimal de 4 h. Le temps de reflux de chacun des échantillons sera indiqué.

Voici le protocole suivi pour déposer le Pt sur les NSC :

1. Un mélange contenant 500 mg de NSC et 50 ml de solution d'EG est préparée. La solution d'EG contient 5 % v/v d'eau DI.
2. Une sonde ultrasonique est utilisée pour permettre une certaine uniformité. Une séquence de dix pulsations de 1 min 30 s chacune est utilisée.
3. Le mélange est ensuite agité mécaniquement à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 4 h. Une certaine quantité de H_2PtCl_6 (30 %pds) est ajoutée goutte à goutte au mélange sur la période totale de l'agitation, soit environ une goutte au 15 min. Un ratio de $7.4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ ml}^{-1}$ solution EG est recherché. Nous avons trouvé de bons résultats en utilisant un ratio de 2.1-2.3 H_2PtCl_6 30 %pds : NSC.
4. Une fois l'agitation mécanique terminée, une solution de NaOH dans une solution EG 5 % v/v eau DI (un $\text{pH} > 12.5$ de solution est recherché) est ajoutée en quantité suffisante pour obtenir un mélange de $\text{pH} > 12$.
5. Le mélange est ensuite soumis à un reflux d'au moins 4 h à 140°C .

6. Une fois le reflux terminé, le mélange est refroidi puis filtré à l'aide de papier filtre Fisherbrand® *Filter Paper* – P5. La poudre recueillie est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau DI.
7. Le papier filtre est séché au four à ~ 50 °C pendant au moins 12 h sous air.

4.2.2 Autre méthodes testées

D'autres méthodes ont également été expérimentées. La méthode de Yu *et al.* [30] utilisant du PtCl_2 , un sel de Pt moins dispendieux que l'acide H_2PtCl_6 , a été testée. Elle consiste à incorporer un support catalytique, dont la surface a été préalablement modifiée par l'ajout de groupes fonctionnels, à une solution aqueuse de PtCl_2 . Le mélange est ensuite agité mécaniquement pour ½ h sous atmosphère d'argon. De l' H_2 est ensuite bullé dans le mélange pour 15 min. S'en suit une filtration et un séchage sous vide de 5 h.

Nous avons éprouvé de la difficulté à dissoudre le PtCl_2 dans une solution aqueuse. Nous avons d'abord utilisé une solution 70 % v/v HNO_3 : H_2O puis finalement une solution d'eau régale (1 HNO_3 : 3 HCl). Cette dernière a permis une dissolution complète du sel. Le reste de la procédure a été suivi selon les indications de Yu *et al.* [30]. Cette procédure ne requiert aucun chauffage mais est réalisée sous atmosphère d'argon puis sous atmosphère d' H_2 pour faciliter la réduction des ions Pt^{2+} en $\text{Pt}_{\text{métal}}$. L'analyse XRD a montré qu'aucun dépôt de Pt n'avait résulté de la procédure. Nous n'avons pas poursuivi dans cette voie puisque les auteurs n'avaient pas rapporté d'excellents résultats; ils avaient obtenus des diamètres de particules de 10-20 nm.

Également, la méthode simple proposée par Liu *et al.* [50], utilisant un four micro-onde comme source de puissance, a été essayée. Les auteurs ont obtenu des particules de Pt de l'ordre de 3.6 ± 0.3 nm et une TN_{Pt} de 19.4 %pds. Leur démarche consiste à :

1. Ajouter 1 ml de solution aqueuse de 0.05 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mélangé avec 25 ml d'EG dans un bécher de 100 ml.
2. 0.4 M KOH est ajouté une goutte à la fois pour un total de 0.25 ml.
3. 0.04 g de support catalytique sont ajoutés et dispersés uniformément à l'aide de la sonde ultrasonique.

4. Le bécher est chauffé au four micro-onde (2450 MHz, 700 W) pour 50 s.
5. La solution est filtrée, le résidu est lavé et séché durant la nuit à 373 K dans un four à vide.

Un four micro-onde 900W, 2450MHz a été utilisé en laboratoire. La procédure a été suivie telle quelle. Malheureusement, l'analyse XRD de la poudre résultant de cette procédure n'a démontré aucune trace de Pt déposé.

4.2.3 Analyses des échantillons

XRD et XPS

Les analyses XRD et XPS ont été réalisées à l'aide des mêmes appareils et spécifications que celles mentionnées précédemment (c.f. chapitre 3). Tous les échantillons du tableau 4-1 ont été analysés au XRD et l'échantillon BM240804-Pt a été soumis au XPS (deux points : **A** et **B**).

TEM

Les images TEM de l'échantillon BM161104-Pt ont été également réalisées à l'École Polytechnique de Montréal au Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)2 (c.f. chapitre 2).

AA

Les mesures d'absorption atomique ont été prises à l'aide d'un appareil *Varian SpectrAA 55*. Le principe de fonctionnement de l'absorption atomique est le suivant : une solution, dont la concentration est à déterminer, est vaporisée dans une flamme (dans notre cas, du N_2O_2 est brûlé) et atomisée; les atomes résultants absorbent les rayons de lumière d'une certaine longueur d'onde. La quantité d'énergie absorbée permet de déduire la concentration des atomes dans la solution testée [51].

Dans notre cas, le Pt, contenu dans une masse m_e d'échantillons de NSC sur lequel du Pt a été déposé, est dissous dans de l'eau régale (1 HNO_3 : 3 HCl). Des solutions à concentrations connues de Pt sont ensuite préparées avec une solution standard. Une courbe d'absorption en fonction des concentrations connues est dressée pour fins de calibration. L'absorption de la solution de concentration inconnue $[Pt_{sol}]$ est ensuite mesurée et la concentration est trouvée

grâce à la courbe de calibration. Avec la concentration maintenant connue $[Pt_{sol}]$, il est possible de trouver la TN_{Pt} de l'échantillon initial de masse m_e avec l'équation 4-6.

$$TN_{Pt} (\%) = \frac{(m_{Pt})_{sol}}{m_e} \times 100$$

Equation 4-6

$(m_{Pt})_{sol}$ = masse de Pt dans solution d'eau régale (mg)
 $= [Pt]_{sol} (mg\ ml^{-1}) \times V_{sol} (ml)$
 m_e = masse de l'échantillon initial (mg)

4.3 Présentation et analyse des résultats

Le tableau 4-1 présente un résumé des échantillons préparés. Les échantillons ratés ont également été inclus. Les diamètres de cristallites ($d_{cristallite}$) ainsi que la TN_{Pt} ont été indiqués et seront discutés plus tard.

Quatre échantillons ont été réalisés avec la méthode conventionnelle décrite précédemment. Ces échantillons sont mis en évidence dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1: Liste des échantillons sur lesquels du platine a été déposé

Échantillon	t_{BM}	Méthode de dépôt	Source puissance	Ratio CNT:H ₂ PtCl ₆	T_{reflux}	t_{reflux}	pH	Atm	$d_{cristallite}$	TN_{Pt}
	h				°C	h			nm	%pds
BM030604	1	A	BH	(PtCl ₂) 3.34	110	6		H ₂	* pas de Pt *	
BM070704	1	A	BH	30 ml HNO ₃ : 30 ml HCl : 47.6 mg PtCl ₂ : 156 mg CNT	80	6		30min H ₂	* pas de Pt *	
BM060704	1	B	BH	0.47	130-145	4	12.3		4.0	29.3
BM240804	1	B	CB	0.43	138-142	5	12.1		6.3	7.3
BM170904	1	B	CB	0.40	135-145	5	12.1		5.6	5.8
BM170905	1	C	MO	40.8 mg NSC : 0.5 ml H ₂ PtCl ₆					* pas de Pt *	
BM161104	½	B	CB	0.43	140-150 (20 min) puis 143-146	4	12.7		10.4	20.2

LÉGENDE

Méthodes

A : PtCl₂ (cf. section X)

B : *Li et al.* (cf. section Y)

C : micro-onde (cf. section Z)

Sources de puissance

BH : bain d'huile

CB : chauffe-ballon

MO : micro-onde

4.3.1 XRD

Les figures 4-3 à 4-6 présentent les analyses XRD des quatre échantillons réalisés avec la méthode C. La formule de Scherrer (équation 4-7) est utilisée pour estimer $d_{\text{cristallite}}$. Trois de ces échantillons ont des $d_{\text{cristallite}} \leq 6.5$ nm, ce qui est légèrement plus élevé que ce qu'avaient obtenu les auteurs Li *et al.* [16, 50, 26] soit 2-4 nm. L'échantillon BM161104-Pt possède un $d_{\text{cristallite}} \sim 10$ nm ce qui est élevé mais comparable aux valeurs obtenues pour le dépôt de Pt sur le Vulcan XC-72 [52]. Les valeurs tirées des analyses XRD sont résumées au tableau 4-1.

pour source Co...

$$d_{\text{cristallite}} = \frac{0.9\lambda}{MHW \cos \theta} \quad \lambda = \text{longueur d'onde de la source} \left(1.788965 \text{ \AA} \right) \quad \text{Equation 4-7}$$

MHW = largeur à mi - hauteur du pic (radians)
 θ = angle du pic (degrés)

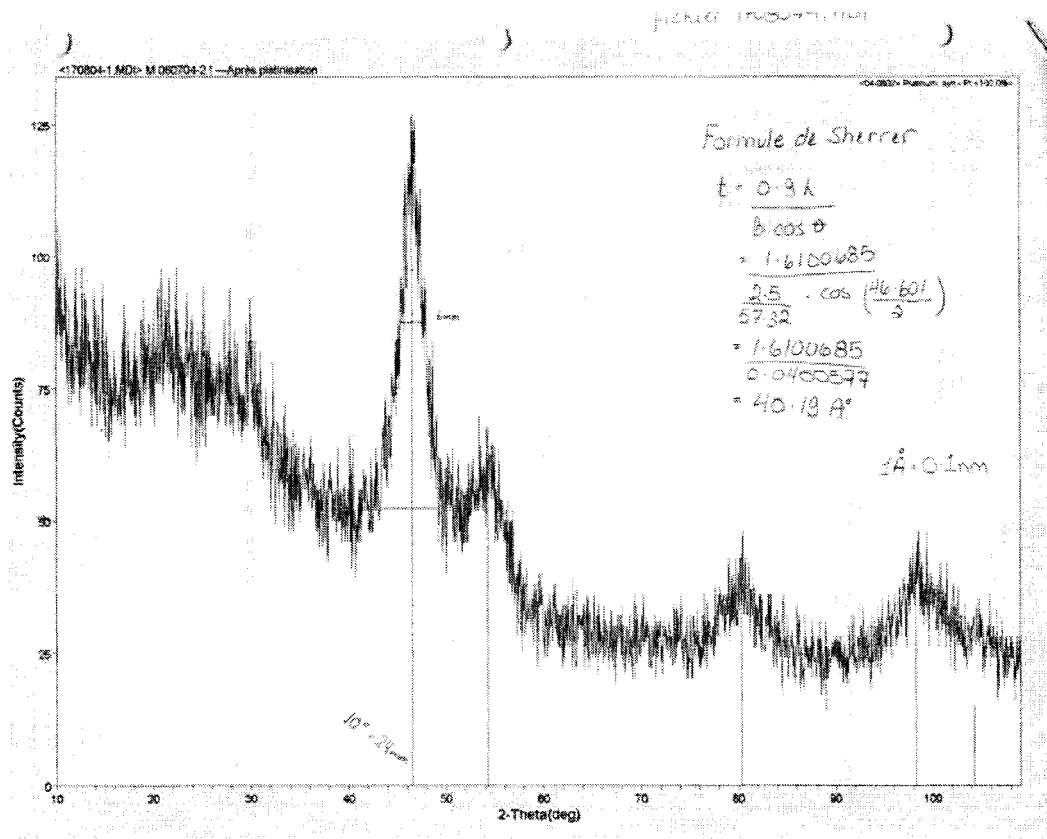


Figure 4-3: XRD de l'échantillon BM060704-Pt (Source Co)

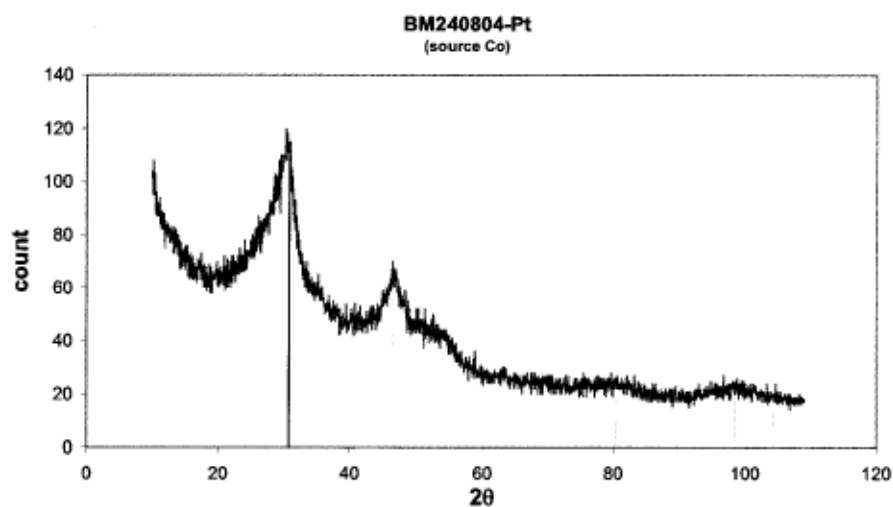


Figure 4-4: XRD de l'échantillon BM240804-Pt

Il est possible de remarquer que les échantillons BM161104-Pt (figure 4-6) et BM060704-Pt (figure 4-3), qui ont une TN_{Pt} supérieur à 20 %pds, possèdent un pic à $2\theta = 46^\circ$ plus prononcé par rapport au pic graphitique à $2\theta = 30^\circ$ comparativement aux échantillons BM170904-Pt et BM240804-Pt, qui ont une TN_{Pt} inférieure à 10 %pds.

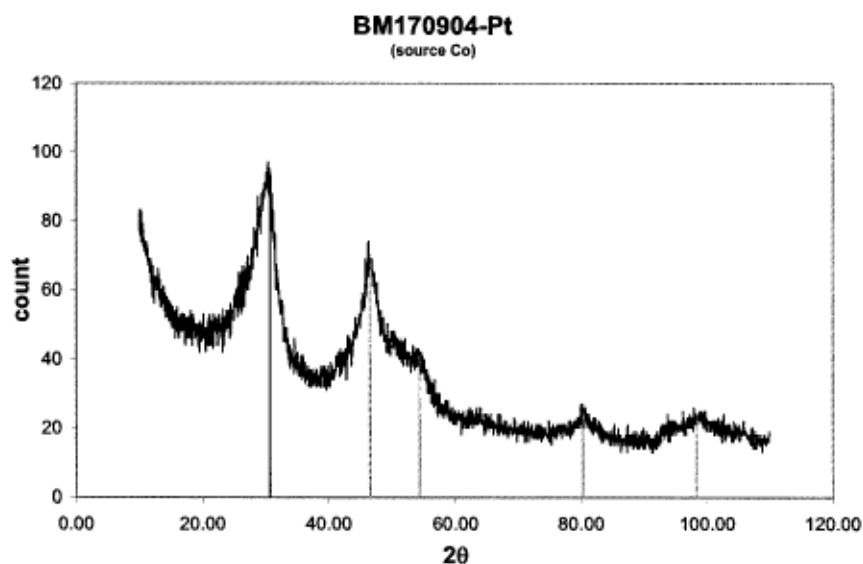


Figure 4-5: XRD de l'échantillon BM170904-Pt

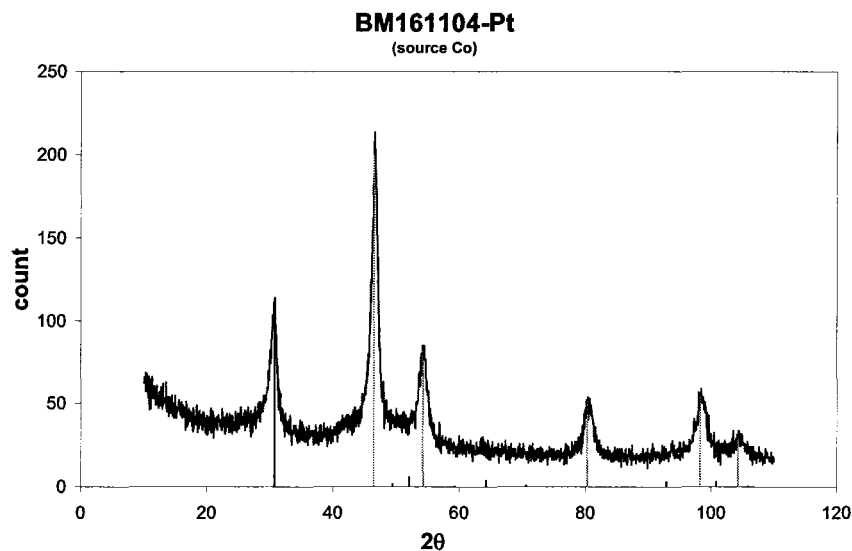


Figure 4-6: XRD de l'échantillon BM161104-Pt

À première vue, il est possible d'établir un lien direct entre le diamètre des particules et le temps du second broyage mécanique (sites d'ancrage) puisque les échantillons ayant des $d_{\text{cristallite}} < 10$ nm ont subi un broyage de 1 h. Le BM161104-Pt n'a été broyé que $\frac{1}{2}$ h pour avoir un $d_{\text{cristallite}} = 10.4$ nm. Ceci n'est qu'une première hypothèse, il faudrait refaire un dépôt avec deux échantillons avec des temps de broyage différents mais des pH et T_{reflux} similaires.

4.3.2 TEM

Une série d'images TEM a été réalisée sur l'échantillon BM161104-Pt. Ces images permettent de confirmer que $d_{\text{cristallite}}$ est de l'ordre de 10 nm, estimation faite à partir des analyses XRD.

La figure 4-7 montre une vue d'ensemble (échelle à 100 nm) d'un amas de nanostructures de carbone dans une matrice de carbone amorphe. Il est possible d'observer que certains cristaux de Pt sont de taille plus élevés, de l'ordre de 20 nm. Donc, il est possible d'affirmer que cet échantillon a une large distribution de $d_{\text{cristallite}}$. La figure 4-8 est un agrandissement d'une région de l'échantillon (échelle à 50 nm). Elle nous permet de visualiser la distribution relativement uniforme sur une partie de l'échantillon.

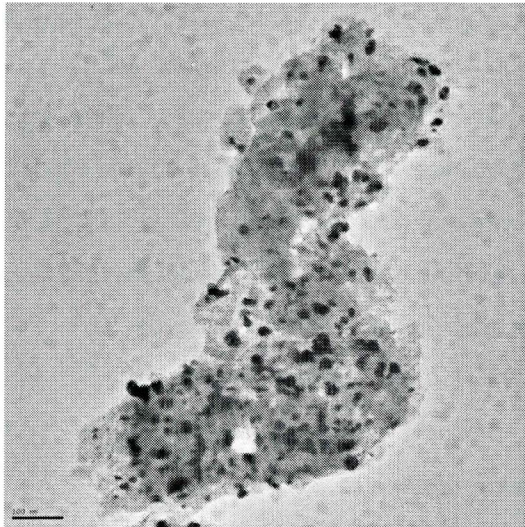


Figure 4-7 : Vue d'ensemble BM161104-Pt

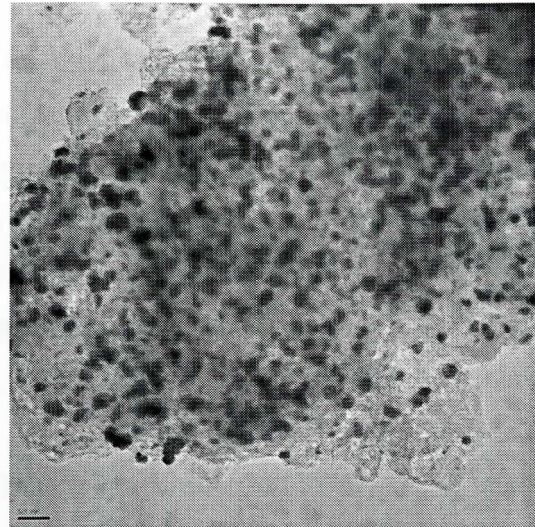


Figure 4-8: Échelle 50 nm BM161104-Pt

Sur la figure 4-9, les nanostructures de carbone sont facilement identifiables. D'après cette figure, les particules de Pt auraient tendance à se fixer au bout des structures, où les liaisons pendantes favorisent leur ancrage. Des cristaux de Pt se sont également formés sur le carbone amorphe présent dans l'échantillon. Finalement, la figure 4-10 est à très petite échelle soit 2 nm. Elle illustre un cristal de Pt (~12 nm) ancré à la surface d'une nanostructure de carbone.

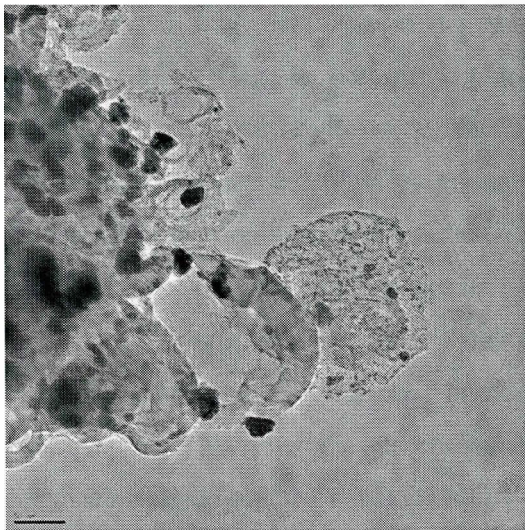


Figure 4-9: Vue sur les nanostructures BM161104-Pt

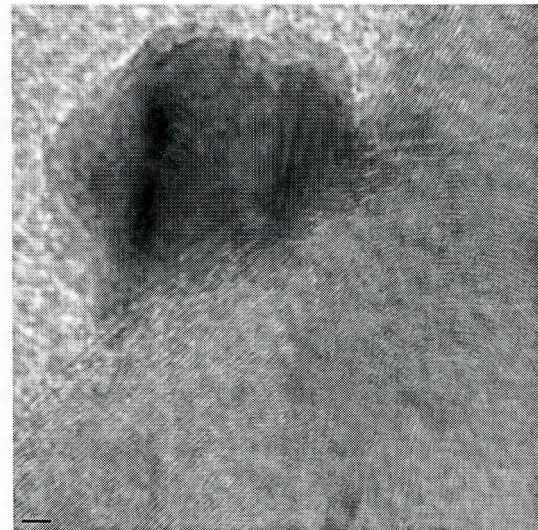


Figure 4-10: Particule de Pt BM161104-Pt

4.3.3 AA

Des mesures AA ont été réalisées sur tous les échantillons préparés avec la méthode B. Les données sont disponibles dans le tableau 4-1. Les échantillons BM161104-Pt et BM060704-Pt sont ceux ayant obtenus les TN_{Pt} les plus élevés avec 20.2 %pds et 29.3 %pds respectivement. Li *et al.* [16] disaient avoir obtenus 10 %pds avec leur méthode. Ces deux échantillons ont en commun trois éléments :

- t_{reflux} est moindre que les deux autres échantillons, soit 4 h;
- le pH du mélange NSC, H_2PtCl_6 , EG et NaOH en solution, était ≥ 12.3 soit plus élevé que pour les autres;
- T_{reflux} a fluctué davantage pour l'échantillon BM060704-Pt (± 7.5 °C) tandis que l'échantillon BM161104-Pt a été contrôlé à ± 5 °C tout comme les deux autres échantillons.

Par contre, le temps du second broyage mécanique de BM161104-Pt est de $\frac{1}{2}$ h comparativement à 1 h pour BM060704-Pt.

Il est possible de formuler quelques hypothèses quant aux causes de la TN_{Pt} plus élevées sur les échantillons ici discutés. Le pH plus élevé des mélanges BM060704-Pt et BM161104-Pt pourrait avoir réduit la formation de précipité lors du chauffage. Par contre, cette seule explication ne permet pas d'expliquer la TN_{Pt} obtenue car $pH_{BM161104-Pt} > pH_{BM060704-Pt}$ et que la $(TN_{Pt})_{BM060704-Pt} > (TN_{Pt})_{BM161104-Pt}$. La température devrait influencer sur la vitesse de réaction principalement. Plus la vitesse de formation des cristaux est élevée, plus les cristaux formés seront petits; une vitesse très lente favorise la formation d'un monocristal de grande taille. Comme les températures utilisées dans les quatre cas sont comparables (~ 135 - 145 °C), cette variation n'a probablement pas eu d'impact significatif sur la taille des cristaux formés. Reste l'impact du second broyage mécanique. Le plus grand nombre de site d'ancrage dans BM060704-Pt pourrait expliquer sa TN_{Pt} plus élevée comparativement à BM161104-Pt. Dans le cas des échantillons BM240804-Pt et BM170904-Pt, même si le nombre de sites d'ancrage serait suffisant, le pH trop bas pourrait avoir eu pour effet de réduire la quantité de Pt disponible, la majorité ayant été précipitée.

Il faut également considérer que l'utilisation d'un bain d'huile permet a permis d'obtenir les meilleurs résultats (TN_{Pt} de 29.3 % avec 4 nm), probablement parce que ce mode de chauffage réparti de façon uniforme la chaleur dans le ballon.

Pour vérifier les hypothèses formulées, il faudrait refaire le dépôt de Pt pour les échantillons BM060704-purif#2 et BM161104-purif#2 mais avec les deux modes de chauffages (BH, CB) et un pH égal pour tous les mélanges NSC, H_2PtCl_6 , EG et NaOH en solution.

4.3.4 XPS

L'analyse XPS a permis de quantifier les espèces de Pt présents dans l'échantillon BM240804-Pt (points A et B). Cet échantillon contenait 7.3 %pds de Pt et avait un $d_{cristallite} = 6.3$ nm. La figure 4-11 présente les spectres totaux des deux points de la surface analysés. Les pics C_{1s} , O_{1s} et O_{KLL} y sont présents et il est possible de se référer à la section 3.3.1 pour une explication détaillée de leur nature. Les déconvolutions des pics C_{1s} et O_{1s} du point A sont présentés en appendice F. Les pics Pt_{4s} , Pt_{4p-} , Pt_{4p} , Pt_{4d-} , Pt_{4d} , Pt_{4f} et $Pt_{4f'}$ sont également présents. Les lettres s, d et f sont les orbitaux d'origine des électrons et le signe négatif, le sens du spin des électrons.

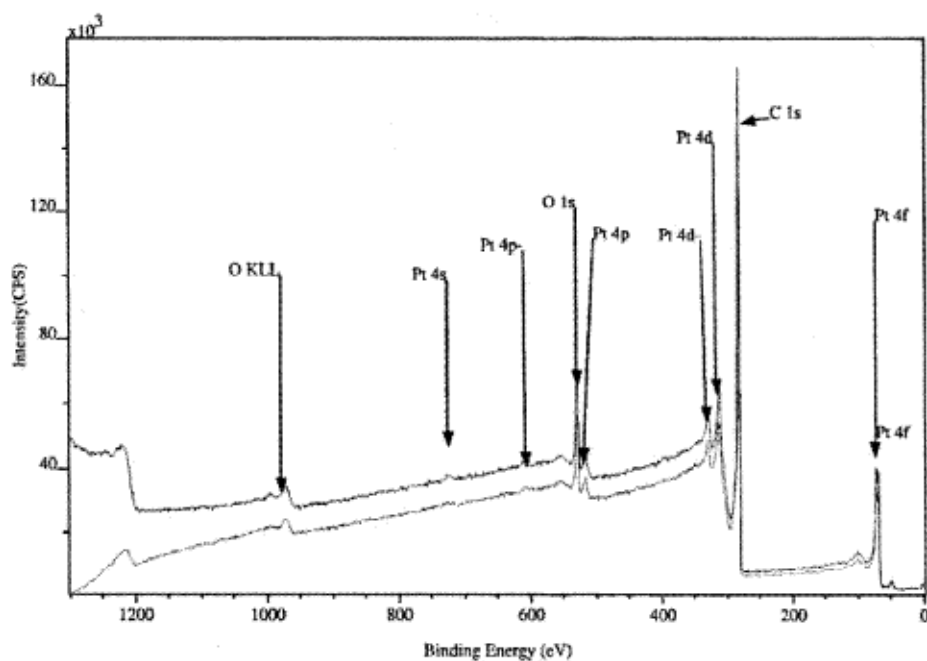


Figure 4-11: Spectre général XPS pour les points A et B de BM240804-Pt

La figure 4-12 présente les pics Pt_{4f} et Pt_{4f} des deux points analysés. Les deux pics sont originaires d'électrons de spin orbitaux différents ($4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$); leurs énergies de liaison sont différentes [53] de 3.33 eV. Le pic de plus basse énergie de la figure 4-12 représente le spin $Pt_{4f7/2}$, l'autre, $Pt_{4f5/2}$ [30]. Seul le pic $Pt_{4f7/2}$ sera ici étudié, mais des concentrations atomiques relatives similaires pour les différents états de Pt pourraient être trouvés à partir du second pic.

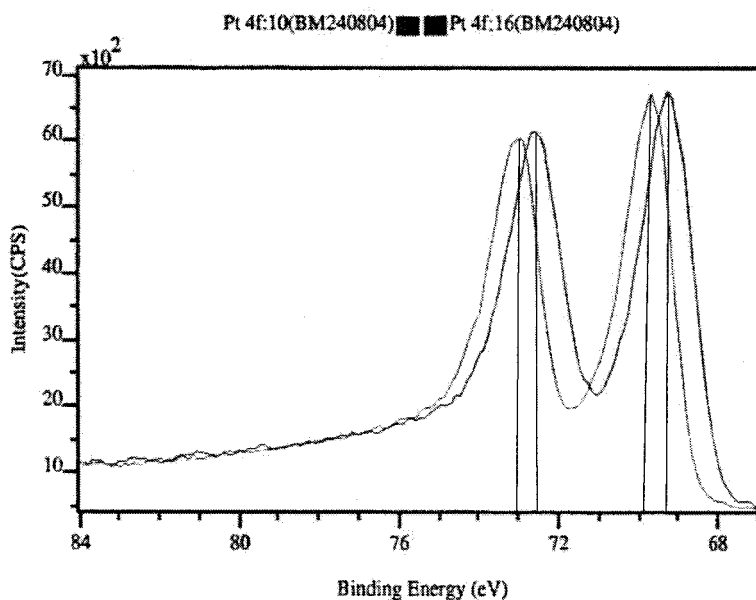


Figure 4-12 : Pic Pt_{4f} et Pt_{4f} des points A et B de BM240804-Pt

À partir de la figure 4-13, et une fois les valeurs d'énergie de liaison corrigées par rapport au pic du carbone graphitique à 284.6 eV, trois pics peuvent être identifiés pour le point A : Pt_{4fa} (71.5 eV), Pt_{4fb} (72.2 eV) et Pt_{4fc} (73.0 eV), correspondant au $Pt_{\text{métal}}$, $Pt-O$ et $Pt-O_2$ respectivement.

Les concentrations de chaque espèce aux points A et B sont disponibles sous forme de tableau à l'appendice G. À partir de ces données, il est possible d'affirmer que l'échantillon contient entre 20-30 %pds d'oxydes ($Pt-O$ et $Pt-O_2$). Cette valeur est légèrement plus élevée que les valeurs rencontrées dans la littérature, soit 15-20 %pds [30, 46]. La quantité d'oxydes pourrait probablement être réduite en effectuant le reflux sous atmosphère d'argon.

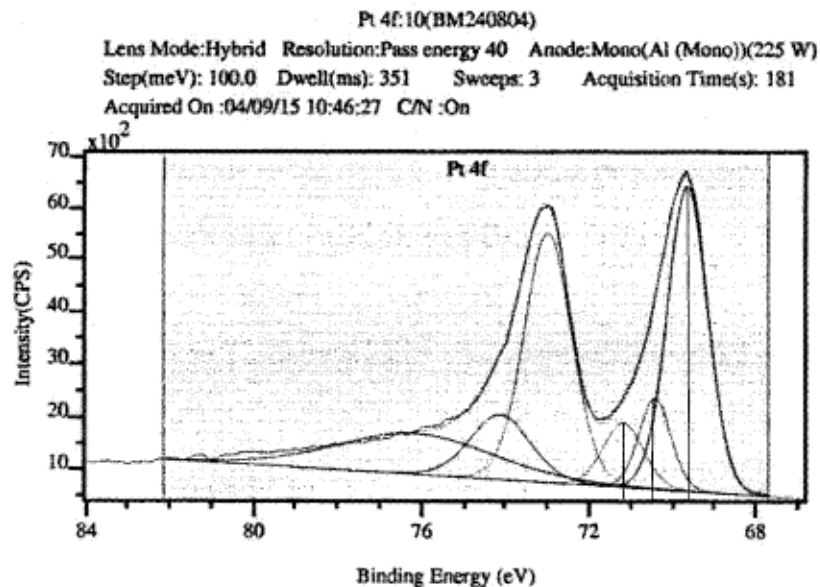


Figure 4-13 : Pic Pt_{4f} du point A de BM240804-Pt

4.4 Conclusion

Suite à ces analyses, il est possible de conclure que l'emploi de notre méthode inspirée de Li *et al.* [16, 50, 26], décrite en détails ci-dessus, permet d'obtenir des particules de $Pt_{\text{métal}}$ avec des TN_{Pt} de 5-30 %pds, proportion de 20-30 %pds $Pt_{\text{métal}}$: Pt_{oxydes} et de $d_{\text{cristallite}}$ de 4-10 nm en moyenne. La répartition des particules est satisfaisante.

La voltamétrie cyclique (CV, anglais - *cyclic voltametry*), une technique permettant de trouver A_{Pt} du catalyseur une fois les nanostructures platinisées incorporées dans une encre, pourrait être utilisée. Cette mesure permettrait de quantifier le Pt déposé qui pourra réellement participer aux réactions électrochimique; il est à noter que la quantité de Nafion® incorporée aux échantillons avec Pt influencera cette mesure (c.f. chapitre 5).

En terminant, il serait pertinent de mesurer la conductivité électrique des échantillons pour s'assurer que celle-ci n'a pas changé significativement.

5 FABRICATION DES ASSEMBLAGES MEMBRANE ÉLECTRODE

5.1 Méthodes de fabrication des MEA

L'assemblage membrane-électrode (MEA- *membrane electrode assembly*) constitue le cœur de la pile PEMFC. Il est composé de deux CD, deux CC et d'une membrane électrolyte. Diverses méthodes peuvent être utilisées pour assembler ces composantes. Généralement, une encre est préparée; elle contient le support de carbone avec Pt, de polymère électrolyte en solution (ex. Nafion®) et un solvant organique (ex. eau, glycérol, iso-propanol). Elle est ensuite appliquée sur la membrane électrolyte (méthode 1, anglais - *direct coating*), la CD (méthode 2, anglais - *Gas diffusion layer coating*) ou sur un papier décalque. Une fois séchée, l'encre constitue la CC. Il existe diverses façons d'appliquer l'encre, selon que la méthode de fabrication 1 ou 2 est choisie. Le tableau H-1, disponible à l'appendice H, définit des techniques courantes et les associe à la méthode de fabrication appropriée [54].

5.1.1 Composition de l'encre

L'utilisation de solvants organiques tels le glycérol peuvent limiter les performances à haute densité de courant i en réduisant la surface de contact entre le catalyseur et le Nafion® [55]. Il y a quelques années, du PTFE était ajouté comme liant dans la CC mais cette façon de faire n'est presque plus employée dans la fabrication des MEA car, malgré son net avantage comme agent liant de la couche catalytique (résilience [56]) et son caractère hydrophobique permettant l'évacuation du surplus d'eau, elle restreignait significativement le facteur d'utilisation du catalyseur. Des agents promoteur de pore (anglais - *pore former*) peuvent être ajoutés à l'encre afin d'augmenter la porosité de la CC. Il a été démontré que même une faible augmentation de la porosité permettait d'obtenir de meilleures performances lorsque l'air est utilisé comme oxydant [57].

L'ajout d'isopropanol et d'eau permet d'ajuster la viscosité du mélange pour faciliter son application sur la CD. Une solution avec trop d'eau mettra plus de temps à sécher. Shin *et al.* [58] ont fait des essais en utilisant différents solvants dans la

préparation de l'encre. Selon leur étude, le Nafion® en solution en contact avec les solvants dont la constante diélectrique (ϵ) > 10 forment une solution, avec $3 < \epsilon < 10$ forment une solution colloïdale et $\epsilon < 3$ forment un précipité. Les colloïdes de Nafion® adsorberaient les carbone avec Pt et la dimension de ces agglomérats serait supérieure. La porosité de l'électrode (CC) est augmentée ce qui permet de réduire les problèmes de transport de masse à i élevé. Les auteurs ont testé l'isopropanol ($\epsilon = 18.3$) et l'acétate de butyle ($\epsilon = 5.01$) et ont obtenu une augmentation des performances de 20 % lorsque l'acétate de butyle est utilisé (méthode colloïdale).

Le Nafion® en solution permet d'établir la zone de trois phases nécessaire à la réaction. La quantité de Nafion® présente dans la couche catalytique influe sur les performances de la PEMFC. S'il est présent en trop grande abondance, il agit comme isolant électronique et peut bloquer les pores ce qui entraîne des problèmes de transport de masse à i élevé [59]; dans le cas contraire, les ions H^+ ne peuvent se rendre ou s'échapper des sites réactionnels. La figure 5-1 [60] illustre les trois situations possibles.

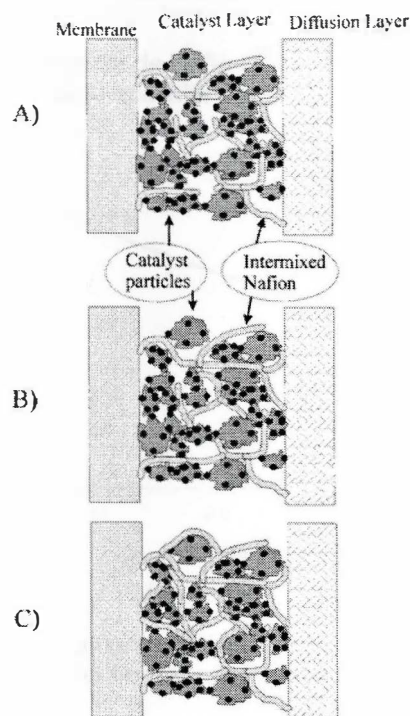


Figure 5-1: Influence de la quantité de Nafion® dans la CC. A) trop peu de Nafion®, toutes les particules ne sont pas connectées à la membrane électrolyte; C) trop de Nafion®, certaines particules sont isolées électroniquement; B) ratio optimal de Nafion®, bonnes conductions protonique et ionique.

Diverses études rapportent des quantités de Nafion® optimales variant entre 30-36 %pds [59, 60, 61] et ce peu importe la quantité de Pt (mg cm^{-2}). Watanabe *et al.* [62] ont constaté qu'au-delà d'une couche critique de $0.2 \mu\text{m}$ de Nafion® sur les particules catalytiques, la diffusion des gaz au travers de la couche devient l'étape cinétiquement limitante. Il est possible de déduire que la quantité optimale de Nafion® devrait alors dépendre de la quantité de Pt ($\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) dans l'échantillon. En ce sens, Sasikumar *et al.* [63] indiquent qu'il existe un lien entre la quantité de Nafion® optimale (%pds) et la quantité de Pt dans la couche catalytique (mg cm^{-2}). Le pourcentage de Nafion® est donné par l'équation 5-1.

$$\text{wt.\%} = \frac{\text{wt.Nafion}^{(\text{R})}}{(\text{wt. nanostructures de carbone}) + (\text{wt. platine}) + (\text{wt. Nafion}^{(\text{R})})} \quad \text{Equation 5-1}$$

Sasikumar *et al.* [63] établissent que la quantité optimale de Nafion® diminue au fur et à mesure que la quantité de Pt augmente. La figure 5-2 illustre la relation qu'ils obtiennent entre la quantité optimale de Nafion® en fonction de la quantité de Pt.

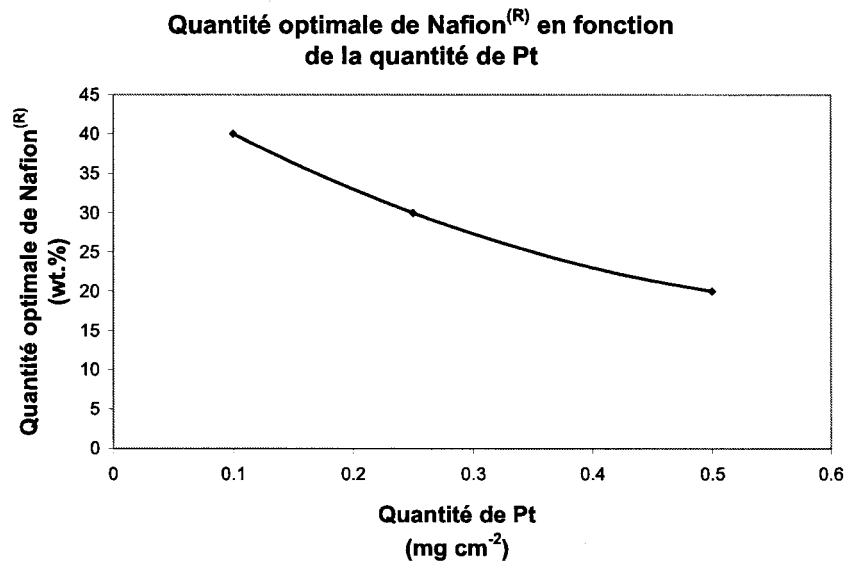


Figure 5-2 : Relation entre la quantité optimale de Nafion® et la quantité de Pt ($\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) tiré des résultats de Sasikumar *et al.* [63]

5.1.2 Méthode 1 : Application sur la membrane électrolyte

La méthode 1 consiste à appliquer une CC directement sur la membrane électrolyte. Un exemple de procédure, tirée du brevet de Wilson [64], et appliquant la CC

par peinture, consiste à peindre une encre (mélange de glycérol, support catalytique avec Pt et électrolyte en solution) sur la membrane électrolyte. L'électrolyte en solution a été converti au préalable sous une forme Na^+ ou TBA^+ par ajout de NaOH ou TBAOH. La membrane électrolyte est convertie sous la forme Na^+ par immersion dans une solution de NaOH. La membrane est ensuite séchée sous vide à 160 °C. Finalement, la membrane électrolyte avec la CC est traitée dans une solution d' H_2SO_4 pour la reconvertir sous la forme H^+ . Les CD peuvent ensuite être pressées à chaud pour former une MEA complète ou simplement insérées entre les deux plaques bipolaires. Cette méthode permet un contact intime entre les particules catalytiques et l'électrolyte, ce qui permet d'obtenir de meilleures performances [55].

La méthode 1 a été testée en laboratoire et s'est avérée difficile à réaliser pour les raisons suivantes :

- ♦ Aucun four à vide n'est disponible à l'IRH donc il est difficile de faire évaporer tout le glycérol de la CC. Une quantité importante peut alors rester dans la CC et entraîner des problèmes de transport de masse;
- ♦ Aucune table à vide (anglais - *vacuum table*) n'est disponible à l'IRH. Des problèmes de gondolement de la membrane électrolyte surviennent alors lorsque celle-ci vient en contact avec le mélange glycérol-électrolyte en solution (contenant des alcools). Un cadre en aluminium a été utilisé pour maintenir la membrane en place mais il y avait tout de même gondolement de la membrane. La CC résultante une fois le séchage terminé n'était pas uniforme. La méthode pré-gonflement proposée par Hsu *et al.* [65] devrait pouvoir réduire cet effet. Elle consiste à laisser tremper la membrane électrolyte dans un solvant choisi pendant une période de temps donnée afin que la membrane prenne son expansion. Une fois l'expansion terminée, l'encre est appliquée sur la membrane et peu de gondolement devrait être observé. Cette procédure a été essayée mais l'encre utilisée n'adhérait plus bien à la membrane imbibée de solvant. Cette voie a été abandonnée;
- ♦ Les proportions des composantes venant des articles de référence ont dues être ajustées car ces dernières étaient valides pour l'utilisation de Vulcan XC-72 et que nos échantillons ont des propriétés (porosité, densité) différentes qui

affectent la viscosité de l'encre produite et ainsi la facilité avec laquelle elle peut être étalée;

- ♦ L'ajout de TBAOH dans l'encre pour convertir l'électrolyte en solution sous la forme TBA^+ a été omise dans les essais puisque la méthode de référence par Lister *et al.* [56] n'en faisait pas mention. La conversion à l'état Na^+ ou TBA^+ réduit la dégradation du polymère sulfoné lors du chauffage à haute température utilisée pour le séchage [66]. Par contre, cette étape augmente l'effet de gonflement de la membrane au contact de l'eau. Pour cette raison, l'usage d'une table à vide est préférable.

5.1.3 Méthode 2 : Application sur la couche de diffusion (CD)

Selon la méthode 2, la CC est appliquée sur les CD. Ces dernières sont ensuite assemblées à la membrane électrolyte par pressage à chaud. Un exemple de procédure, tiré de Sasikumar *et al.* [63], consiste à appliquer une encre (isopropanol, eau, support catalytique avec Pt et électrolyte en solution), mélangé par ultrasons pendant 30 min, sur les CD. Les CD sont ensuite séchées à 80 °C pour 30 min. Les électrodes sont ensuite pressées à chaud pour former la MEA. Paganin *et al.* [27] utilisent également une méthode similaire. Cette méthode a l'avantage incontournable d'être simple et rapide. Par contre, des particules de Pt peuvent pénétrer dans la structure poreuse de la CD pendant l'application de l'encre. Ces particules ont peu de chances d'être dans une région de trois phases et sont ainsi isolées. Une réduction de la quantité de Pt pouvant participer à la réaction électrochimique doit donc être anticipée.

Frey *et al.* [67] ont testé deux MEA, une fabriquée à l'aide de la méthode 1 et l'autre, de la méthode 2. Ils ont utilisé du tissu de carbone et le pressage à chaud a été utilisé dans les deux cas et des quantités de Nafion® de 35 %pds et 50 %pds. La MEA fabriquée avec la méthode 2 et ayant 35 %pds de Nafion® présente de meilleures performances, de l'ordre de 24 %pds supérieures, comparativement à l'autre MEA réalisée avec la méthode 1. Ce résultat est surprenant puisque le contraire serait attendu. Les MEA avec 50 %pds de Nafion® se sont comportées comme prévu. Ce résultat est encourageant car un faible pourcentage de Nafion® est utilisé dans la fabrication des MEA (c.f. section 5.2.2).

5.2 Méthodologie

Une série de MEA de 4 cm² fabriquées avec la méthode 1 a été réalisée pour être utilisées dans la première cellule (4 cm²) du montage. Les données relatives à cette série ne seront pas présentées car une seule de ces MEA a été testée et que l'usage de cette cellule a été abandonné à cause de difficultés techniques qui seront discutées plus amplement au chapitre 6.

La méthode 2, considérablement plus simple, a alors été choisie pour la réalisation des MEA destinées à la nouvelles cellule de 5 cm². Les paragraphes suivants commentent en détails les différentes étapes de la fabrication des MEA. La méthodologie utilisée est inspirée de l'article de Sasikumar *et al.* [63].

5.2.1 Pré-traitement des membranes électrolytes

Des membranes électrolyte de Nafion® 112 sont utilisées. Ce type de membrane est largement disponible. Il est plus mince que, par exemple le Nafion® 117, ce qui minimise la résistance ohmique de la pile mais qui a l'inconvénient d'être moins résistant mécaniquement. Avant d'être utilisées dans la MEA, ces membranes doivent être pré-traitées pour éliminer les contaminants puis de convertir le polymère sous la forme H⁺. En effet, des contaminants dans l'air s'infiltreront dans la membrane et se lient aux groupes fonctionnels, ce qui en modifie les propriétés. La procédure de pré-traitement est la suivante :

1. Tremper la membrane de Nafion® 112 dans du H₂O₂ 10 %v/v bouillant pendant 60 min.
2. Rincer la membrane dans de l'eau déionisée bouillante (15 min, 3 fois).
3. Tremper la membrane de Nafion® 112 dans une solution 0.5M H₂SO₄ bouillante pendant 5 min.
4. Rincer la membrane dans de l'eau déionisée bouillante (15 min, 3 fois).

5.2.2 Fabrication de l'encre

L'encre qui sera appliquée sur les CD est en fait un mélange de NSC avec Pt ou de Vulcan XC-72 20 %pds Pt (utilisé à des fins de comparaison des performances), solution de Nafion® 5 %pds, d'isopropanol et d'eau. La procédure suivante a été suivie:

1. Mélanger dans un ratio approximatif de 1:7:6:4 la poudre de nanostructures platinisées ou Vulcan XC-72, la solution de Nafion® 5 %pds, l'eau et l'isopropanol respectivement en prenant soin de ne pas mélanger directement la poudre de carbone avec l'isopropanol car cela crée une réaction exothermique pouvant s'enflammer.
2. Mettre le mélange dans le bain ultrasons pendant 30-60 min pour uniformiser la solution.

La TN_{Pt} visée pour la fabrication des MEA au laboratoire est de $0.4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ ce qui correspond à une quantité approximative de 25 %pds de Nafion® dans l'encre. Puisqu'il est difficile de contrôler la quantité exacte de Pt déposée sur la CD, la quantité de Nafion® prédéterminée ne sera pas toujours optimale.

5.2.3 Dépôt de l'encre sur les CD

Voici les étapes à suivre pour déposer l'encre sur les CD :

1. Peser les électrodes de papier carbone pour connaître leur poids initial.
2. Peindre une seule surface de chaque électrode.
3. Évaporer le solvant et l'eau en séchant 1 h à 60°C et peser les électrodes à nouveau.
4. Répéter jusqu'à ce que la TN_{Pt} ($0.4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$) désirée soit obtenue.
5. Sécher les électrodes pour une période d'au moins 12 h et peser de nouveau.

Selon l'article de Frey *et al.* [67], lorsque la méthode 1 est utilisée pour fabriquer les MEA et que les CD sont pressées à chaud, l'emploi de tissu de carbone donne de meilleures performances que le papier de carbone. Le pressage à chaud ne semble pas affecter la conductivité et l'hydrophobicité du média ni son habilité à diffuser l'eau. Le pressage aurait pour effet, dans le cas du tissu de carbone, d'augmenter sa conductivité ou de réduire la résistance de contact de l'assemblage. Nous avons décidé d'utiliser du tissu de carbone téflonisé pour nos CD (*Electrochem* EC-CC1-060T, 15 mils, 1.75 g cc^{-1}). Le tissu de carbone est économique et robuste. La présence de PTFE dans la couche de diffusion permet une meilleure évacuation du surplus d'eau.

L'application de l'encre a été testée avec un pinceau et un aérographe (anglais - *airbrush*). Il s'est avéré que l'utilisation de l'aérographe ne permettait pas le contrôle désiré puisque la puissance du jet était difficilement contrôlable. De plus, elle entraînait des pertes considérables d'échantillon autour de la CD et dans le mécanisme de l'aérographe. L'encre avait également tendance à sécher dans la pointe.

5.2.4 Pressage à chaud

Le pressage à chaud permet d'assembler, de manière permanente, les composantes de la MEA. Cette étape consiste à :

1. Placer la membrane polymère de Nafion® humide entre les deux électrodes peintes à l'intérieur d'une feuille de papier d'aluminium plié en deux.
2. Mettre la feuille d'aluminium entre les deux plaques chauffantes de la presse et appliquer une pression pour un temps donné.

Les trois paramètres réglables lors du pressage à chaud sont la pression (P), la température (T) et le temps (t). Kocha *et al.* [68] indiquent que la température de transition vitreuse du Nafion® est 150 °C. Pour des températures plus faibles que celle-ci, le Nafion® ne formera pas de bon contact avec le catalyseur alors qu'une température plus élevée réduit la solubilité du Nafion® et le rend plus robuste. Également, une température supérieure à 150 °C peut entraîner une réduction des propriétés de rétention de l'eau du Nafion® et éventuellement une délamination partielle de la MEA. Cette même référence fait état d'une gamme de pressions utilisées dans une plage de 5000-15000 kPa ainsi que de températures entre 120-160 °C. Kocha *et al.* [68] font état de l'effet de rétrécissement de la membrane de Nafion® causé par le pressage à chaud; ils proposent le pressage à vapeur pour contrer entre autre le mauvais contact membrane/couche catalytique découlant de ce phénomène.

Pour nos MEA, les pressions et températures utilisées sont celles proposées par Jordan *et al.* [69], soit $P = 50 \text{ kg cm}^{-2}$ donc pour une MEA de 5 cm^2 , une force de 550 lbs à $T = 125 \text{ °C}$ est appliquée. Li *et al.* [50] proposent un pressage à la même pression mais à 135 °C pendant 3 min.

5.3 Présentation et discussion des résultats

Le tableau 5-1 présente l'inventaire des MEA réalisées. Les détails des encres utilisées pour fabriquer ces MEA sont disponibles au tableau 5-1.

Tableau 5-1: Composition des encres

Encre	Carbone	Pt/NSC	m _C	m _{Naf-5%}	m _{H2O}	m _{glycérol}	Pt/m _{tot}	Nafion®/m _{tot}
#		(%pds)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(%pds)	(%pds)
7	BM170904	0.058	88.8	539.5	481.1	733.8	4.45%	29.24%
8	Vulcan XC-72	0.198	158.8	1346.3	943.4	809	13.91%	20.30%
9	BM161104	0.202	99.7	948	605.6	398	13.69%	16.64%
10	Vulcan XC-72	0.200	111	953	906	481	13.99%	17.81%

Le tableau 5.2 présente les caractéristiques des MEA réalisées. L'objectif de $0.4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ a certainement été difficile à atteindre. En effet, puisque l'application au pinceau se fait par couches successives, il est quasi-impossible d'obtenir une quantité précise de Pt. Néanmoins, certaines MEA ont une quantité de Pt plus que désirable. Le ratio Nafion®/m_{totale} varie d'une MEA à l'autre. Les MEA réalisées n'ont pas tendance à se délaminer. Elles sont entreposées dans une pellicule plastique, à l'abri de la lumière.

Tableau 5-2: Composition des MEA

MEA	Encre	m _{Pt} (mg)	Pt/cm ² (mg cm ⁻²)	Électrode	Nafion®/m _{totale} (%pds)
8	7	1.53	0.31	cathode	23.3
		1.05	0.21	anode	
9	7	0.86	0.17	cathode	23.3
		0.78	0.16	anode	
11	8	4.99	1.00	cathode	29.8
		4.45	0.89	anode	
12	8	4.06	0.81	anode	29.8
		4.38	0.88	cathode	
13	9	2.82	0.56	cathode	32.2
		2.38	0.48	anode	
14	9	2.83	0.57	cathode	32.2
		2.53	0.51	anode	
15	9	2.23	0.45	cathode	32.2
		1.86	0.37	anode	
16	10	1.40	0.28	cathode	30.0
		1.13	0.23	anode	
17	10	1.36	0.27	anode	30.0
		1.43	0.29	cathode	

6 CARACTÉRISATION DES PERFORMANCES DES MEA EN PILE À COMBUSTIBLE

Les MEA fabriquées en utilisant les NSC avec Pt (c.f. chapitre 5) doivent être testées sur un banc d'essai afin de prouver que ces nanostructures conviennent pour l'usage en PEMFC et pour comparer les performances obtenues avec celles du Vulcan XC-72. Pour se faire, la théorie électrochimique doit être assimilée, un banc d'essai monté et une procédure de test établie. Les sections suivantes présentent ces éléments.

6.1 Théorie de fonctionnement des PEMFC

6.1.1 Modélisation des mécanismes

Il est possible de modéliser les mécanismes de la pile et une série d'hypothèses peuvent être énoncées pour faciliter la résolution des équations. Les équations gouvernant ces mécanismes sont celles de [70]:

- ♦ continuité et quantité de mouvement (Navier-Stokes);
- ♦ diffusion de plusieurs espèces (Stefan-Maxwell);
- ♦ transport des protons au travers de la membrane (Nernst-Planck);
- ♦ cinétique électrochimique des réactions (Butler-Volmer);
- ♦ transport de l'eau liquide au travers de la membrane (Schlögl).

Les notions de bases relatives aux polarisations (pertes) et au transport des diverses espèces (gaz et eau) seront discutées dans les sections suivantes.

6.1.2 PEMFC idéale [71-72]

La valeur de tension maximale (E_{\max}) atteignable correspond à l'énergie disponible pour la conversion en électricité, pour le système H_2/O_2 . La quantité de travail disponible dans les espèces chimiques est donnée par l'équation 6-1.

$$W = \Delta G_f \quad \begin{array}{l} W = \text{travail (W)} \\ G_f = \text{énergie libre de Gibbs de formation (J)} \end{array} \quad \text{Equation 6-1}$$

L'énergie libre de Gibbs (G) peut être définie comme 'l'énergie disponible pour accomplir un travail externe, en négligeant tout travail fait par des changements de pression et/ou de volume' [72]. L'énergie libre de Gibbs de formation (G_f) est définie comme l'énergie libre de Gibbs à température et pression standard ($T_0 = 25^\circ\text{C}$, $P_0 = 1 \text{ atm}$). Le terme ΔG_f désigne ainsi l'énergie libérée par une réaction chimique donnée. Sa valeur est donnée par la différence entre les G_f des produits moins celle des réactifs soit $\Delta G_f = (G_f)_{\text{produits}} - (G_f)_{\text{réactifs}}$. Le travail électrique fait par les électrons impliqués dans la réaction peut également être calculé, et ce avec l'équation 6-2.

$$W = -nF\Delta E \quad \begin{array}{l} n = \text{nombre d'électrons dans la réaction} \\ F = \text{constante de Faraday (96 485 C mol}^{-1}\text{)} \\ E = \text{tension (V)} \end{array} \quad \text{Equation 6-2}$$

Pour un système réversible, les équations 6-1 et 6-2 sont combinées pour trouver l'équation 6-3.

$$E_{\text{max}} = \Delta E = \frac{\Delta G_f}{nF} \quad \text{Equation 6-3}$$

En effet, pour la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $P = 1 \text{ atm}$ et $T_{\text{pile}} = 25^\circ\text{C}$, $\Delta G = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$ et donc, $E_{\text{max}} = 1.23 \text{ V}$ ($n = 2$ puisque deux électrons sont impliqués dans la réaction; l' H_2 et l' O_2 pure sont utilisés comme réactifs).

L'équation de Nernst permet de trouver la tension maximale en circuit ouvert E_r (réversible) pour les conditions d'opération utilisées. L'équation 6-4 présente l'équation de Nernst dans le cas de la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

$$E_r = E_{\text{max}} + \left(\frac{RT_{\text{pile}}}{nF} \right) \ln \left(\frac{[a_{\text{H}_2}] \cdot [a_{\text{O}_2}]^{1/2}}{[a_{\text{H}_2\text{O}}]} \right) \quad \begin{array}{l} R = \text{constante des gaz parfaits,} \\ 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ [a_x] = \text{activité de l'espèce } x \end{array} \quad \text{Equation 6-4}$$

Pour un gaz "idéal", l'activité de l'espèce x (a_x) peut être approximée par la pression partielle du gaz par rapport à un état standard à $P_0 = 1 \text{ atm}$ ($a_x = P/P_0$). Pour

une pression totale du système P et la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$, les concentrations des espèces peuvent ainsi être présentées comme les pressions partielles des espèces soit $P_{H_2} = \alpha P$, $P_{O_2} = \beta P$, $P_{H_2O} = \delta P$ (α , β et δ sont des fractions de la pression totale). Avec ces relations, il est possible d'exprimer l'équation de Nernst en fonction de P , sous diverses formes utiles énoncées par l'équation 6-5.

$$\begin{aligned}
 E_r &= E_{\max} + \left(\frac{RT_{\text{pile}}}{2F} \right) \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \cdot P^{\frac{1}{2}} \right) \\
 &= E_{\max} + \left(\frac{RT_{\text{pile}}}{2F} \right) \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \right) + \left(\frac{RT_{\text{pile}}}{4F} \right) \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \\
 &= E_{\max} + \left(\frac{RT_{\text{pile}}}{4F} \right) \ln \left(\beta^{\frac{1}{2}} \right) + \left(\frac{RT_{\text{pile}}}{2F} \right) \ln \left(\frac{\alpha}{\delta} \right) + \left(\frac{RT_{\text{pile}}}{4F} \right) \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Equation 6-5}$$

6.1.3 Transport des espèces [71, 73]

Il existe trois mécanismes de transport des espèces : la migration, la diffusion et la convection. La migration résulte d'un gradient de potentiel électrique; la diffusion, d'un gradient d'activité ou de concentration et la convection, d'un gradient de pression.

La diffusion des espèces, H_2 et O_2 , est ici le mécanisme d'intérêt. La migration des molécules d' H_2O polaires sera discutée à la section suivante. L'équation 6-6 présente la première loi de Fick qui établit que le flux est proportionnel au gradient de concentration de l'espèce [74].

$$-J(y,t) = D_x \frac{\partial c_x(y,t)}{\partial y}$$

$J(y,t)$ = densité de flux (mol s^{-1})
 D_x = coefficient de diffusion de x ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 c_x = concentration (mol m^{-3})

Equation 6-6

Pour $T_0 = 25^\circ \text{C}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$, le coefficient D_{O_2} de l' O_2 dans l'azote (air) est $0.227 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [75] alors que l' O_2 dans l'eau est de $2.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [76]. Le coefficient de diffusion varie en fonction de la température et de la pression [73].

6.1.4 Humidification [72]

Il a été mentionné précédemment que l'H₂O était essentielle à la conduction protonique de la membrane, de par la constitution de celle-ci. L'équilibre de l'eau dans la MEA est critique puisqu'un surplus d'eau risque de bloquer les pores des CC et CD, limitant ainsi la diffusion des gaz vers les sites catalytiques. Un assèchement de la membrane réduit sa conductivité protonique et augmente la résistance ohmique de la pile (c.f. section 6.1.5). L'équilibre peut être atteint dans certaines parties de la MEA mais pas nécessairement partout.

La figure 6-1 [72] illustre les mouvements de l'eau dans la MEA. À faible densité de courant i , la diffusion inverse est le mécanisme dominant; l'H₂O se déplace de la cathode vers l'anode selon la loi de Fick (équation 6-6). La diffusion inverse est influencée par l'épaisseur de la membrane et l'humidité relative de chaque électrode. À i élevé, l'entraînement électro-osmotique prend la relève; il résulte de l'attraction de 1-2.5 molécules d'H₂O polaire par les ions H⁺ au travers de la membrane ce qui a pour effet d'assécher l'anode. Le flux molaire de l'eau est donné par l'équation 6-7 [77].

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \left(-D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dy} + \frac{i}{F} \varpi_{\text{H}_2\text{O}} \right) \quad \begin{array}{l} \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{flux molaire d'eau (mol cm}^{-1}\text{s}^{-1}) \\ \varpi_{\text{H}_2\text{O}} = \text{coefficient de transfert de l'eau} \end{array} \quad \text{Equation 6-7}$$

Pour des températures de plus de 60 °C, le mouvement de l'air assèche la cathode même si l'H₂O y est produite. Le débit d'air utilisé pour fournir l'O₂ nécessaire à la réaction est bonifié pour permettre l'évacuation du surplus d'eau accumulé à la cathode, *i.e.* un ratio stœchiométrique (σ) supérieur à 1 est utilisé (équation 6-14). La capacité de l'air d'évacuer l'eau dépend de l'humidité relative de cet air, qui varie considérablement avec la température. Le taux d'évaporation de l'eau dans l'air est directement proportionnel à la différence entre la pression partielle de l'H₂O ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) et la pression de saturation de vapeur (p_v) à une température donnée. Pour les piles opérant à $T_{\text{pile}} \leq 60$ °C, il est possible de trouver des conditions d'opérations qui permettront d'obtenir un gaz à la sortie de la cathode avec pratiquement 100 % d'humidité relative, tel qu'illustré à la figure 6-2 [72]. Par contre, une humidification externe doit être utilisée si cette condition n'est pas respectée.

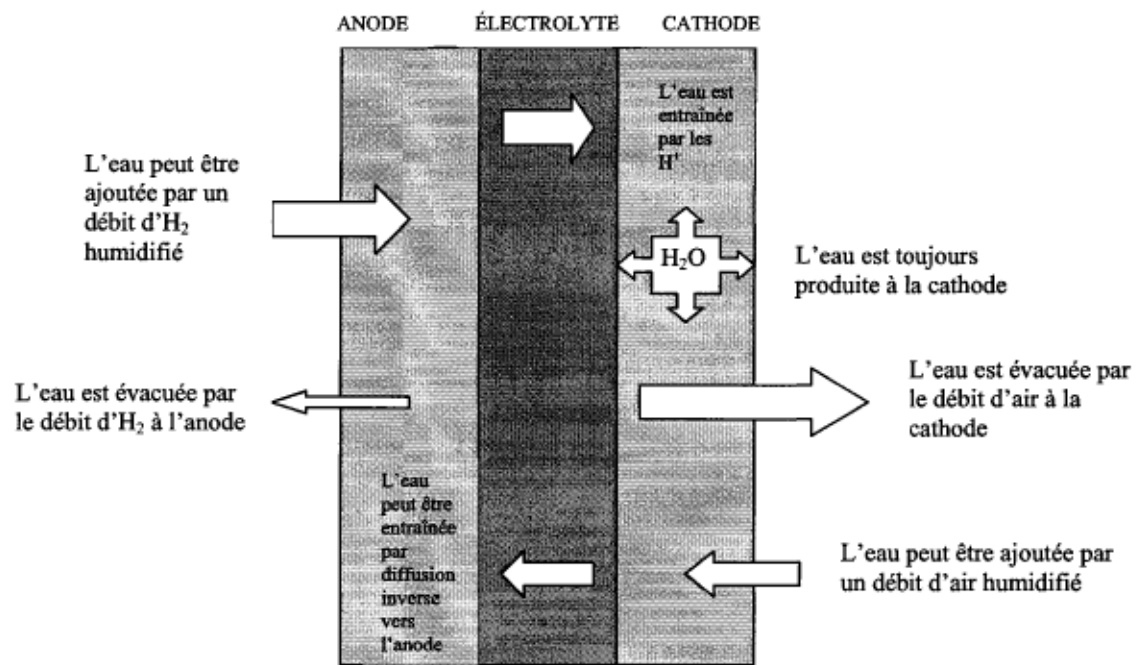


Figure 6-1 : Mouvement de l'eau

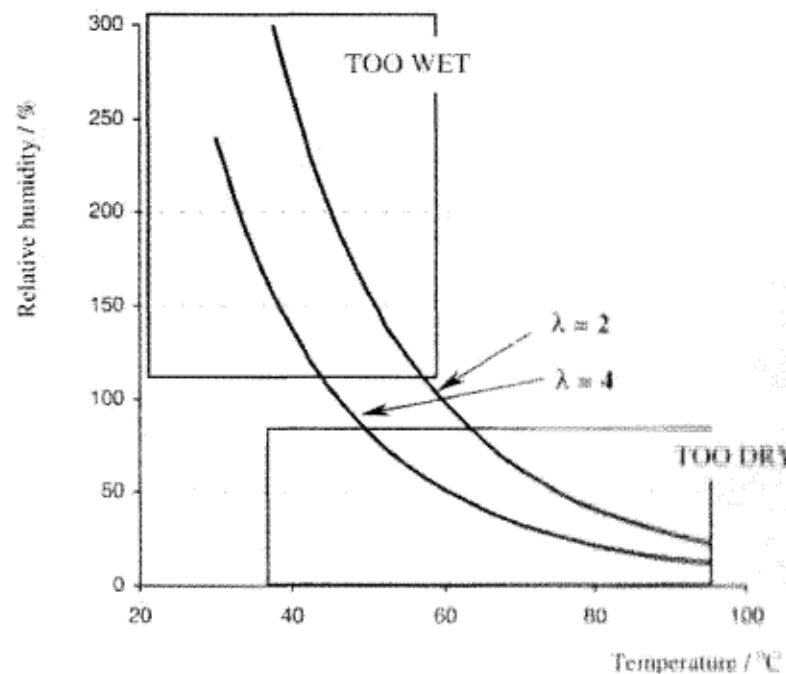


Figure 6-2 : Humidité relative des gaz à la sortie de cathode

6.1.5 Courbe de polarisation [72, 78]

La courbe de polarisation permet de caractériser les performances d'une pile lorsque le courant n'est pas nul.

En effet, E_r ne peut être maintenu lorsque la densité de courant augmente car le système sera sujet à des pertes, aussi appelées surtensions (η). La courbe dresse les valeurs de tension E en fonction de i . Trois zones distinctes sont visibles et représentées à la figure 6-3. Elle correspondent à trois types de pertes : activation, ohmique et pertes causée par le transport des espèces (anglais - *mass transport*).

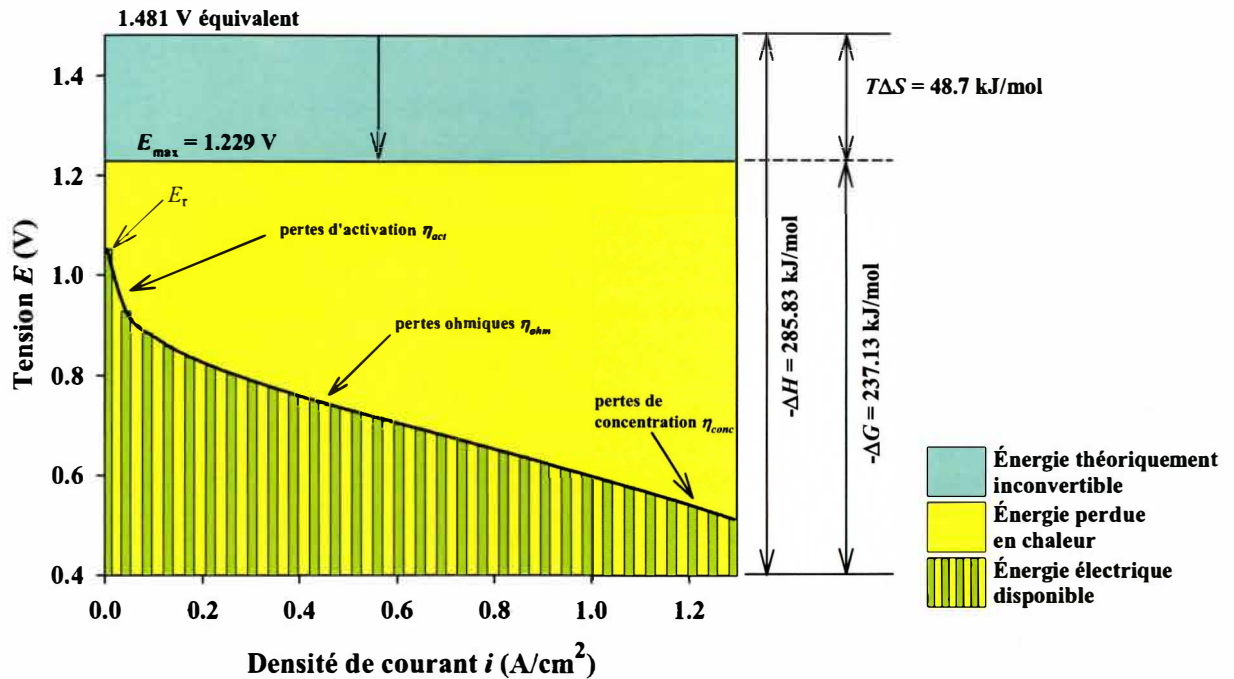


Figure 6-3: Courbe de polarisation typique (E_{\max} calculé pour $T_{\text{pile}} = 25^\circ \text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$)

Perte d'activation (η_{act})

Ce type de perte domine à faible i . La cinétique des réactions chimiques aux électrodes affecte la magnitude de η_{act} . L'équation 6-8, nommée équation de Tafel, démontre que la perte d'activation est une fonction logarithmique du courant d'échange i_0 .

$$\eta_{act} = \text{cst} \ln \left[\frac{i}{i_0} \right] \quad \begin{array}{l} \text{cst} = \text{constante} \\ i_0 = \text{densité de courant d'échange (A cm}^{-2}\text{)} \end{array} \quad \text{Equation 6-8}$$

La densité de courant d'échange i_0 est considéré comme étant la densité de courant lorsque la réaction électrochimique est à l'équilibre, c'est-à-dire au potentiel d'équilibre où la densité de courant anodique est égale à la densité de courant cathodique ($i_0 = i_a = -i_c$) résultant en une densité de courant 'nette' de valeur nulle. Plus i_0 est élevé, plus la réaction est rapide. À E_{ocv} , il y a équilibre de la réaction $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \longleftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, donc la réaction se produit dans les deux sens ce qui entraîne un échange d'électrons avec l'électrolyte. Plus i_0 est élevé, plus η_{act} est faible. Pour l' H_2 [79], $i_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ et pour l' O_2 [43], $i_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$. La constante cst dans l'équation 6-8 est donnée par l'équation 6-9. Le paramètre ayant le plus d'impact sur η_{act} est i_0 , qui peut varier grandement selon les conditions.

$$\text{cst} = \frac{R T_{pile}}{n F \alpha_{TC}} \quad \alpha_{TC} = \text{coefficient de transfert de charge} \quad \text{Equation 6-9}$$

Le coefficient de transfert de charge est une mesure de la symétrie de la barrière d'énergie à franchir [74]. Il représente la fraction de charge transférée aux réactifs à la position du complexe activé [78]. Sa valeur dépend de la réaction et du matériau dont est faite l'électrode et varie entre 0 et 1. Trasatti [78] peut être consulté pour une explication approfondie sur le coefficient de transfert de charge.

Un terme i_n peut également être intégré dans les équations de pertes pour tenir compte de la perte de combustible au travers de la membrane et des courants internes, i_n . Les deux phénomènes sont équivalents en ce sens qu'ils privent la réaction d'électrons qui seraient autrement disponible. La perte de combustible résulte d'une diffusion de l' H_2 au travers de la membrane ou par un défaut de la membrane. Ainsi, l' H_2 se retrouve du côté de la cathode et sera oxydé mais les deux électrons produits ne passeront pas par le circuit externe. Le courant interne est le résultat d'une conduction électronique non nulle de la membrane. Les effets

de ces pertes d'électrons se font principalement sentir à très faibles densités de courant, voire à circuit ouvert pour les piles à combustible opérant à faible température. Elles peuvent facilement entraîner des pertes de 200 mV à E_{ocv} [72]. La densité de courant i est remplacée par la densité de courant totale i_t qui est ainsi la somme des courants soit $i_t = i + i_n$.

Pertes ohmiques (η_{ohm})

Les pertes ohmiques sont provoquées par :

- ♦ la résistance au passage des électrons dans le circuit causée, par exemple, par la résistance de contact entre la MEA et les plaques;
- ♦ la résistance au passage des protons H^+ au travers de la membrane qui est affectée principalement par le degré d'humidification.

Ces pertes dominent pour des valeurs moyennes de i , sont une fonction linéaire de i et sont calculées avec l'équation 6-10.

$$\eta_{ohm} = i_t r_{ohm} \quad r_{ohm} = \text{résistance ohmique spécifique } (\Omega \text{ cm}^2) \quad \text{Equation 6-10}$$

Pertes causée par le transport des espèces (η_{conc})

À i élevé, la diffusion des gaz réactifs au travers des couches de diffusion et catalytiques étant limitée, E est moindre que celui d'une pile à combustible où les gaz ne seraient pas limités par la diffusion. Également, pour des systèmes dont l' O_2 provient de l'air, l'azote (N_2) limite également la diffusion de l' O_2 vers les sites réactionnels. En effet, au fur et à mesure que l' O_2 est consommé, la proportion d' N_2 (p_{N_2}) augmente et celle de l' O_2 (p_{O_2}) diminue si la circulation des gaz ne permet pas un changement d'air efficace. Contrairement aux pertes d'activation η_{act} qui sont intrinsèques à la réaction de l'électrode, les pertes liées au transport des espèces η_{conc} peuvent être minimisées. Elles varient en fonction de i et des caractéristiques physiques de la pile (CD, canaux de distribution des gaz, etc.) car ces paramètres affectent les concentrations des espèces. L'équation 6-11 permet de quantifier ces pertes liées au transport des espèces.

$$\eta_{conc} = \frac{RT_{pile}}{nF} \ln \left[\frac{c_{H_2}^b c_{O_2}^s}{c_{H_2}^s c_{O_2}^b} \right] \quad \begin{array}{l} c_{H_2}^s = [H_2]_{surface \text{ anode}} (\text{mol m}^{-3}) \\ c_{H_2}^b = [H_2]_{anode} (\text{mol m}^{-3}) \\ c_{O_2}^s = [O_2]_{surface \text{ cathode}} (\text{mol m}^{-3}) \\ c_{O_2}^b = [O_2]_{cathode} (\text{mol m}^{-3}) \end{array} \quad \text{Equation 6-11}$$

Si i_L est la densité de courant limite, *i.e.* celle à laquelle le taux de consommation du combustible est égal à celui auquel ce combustible peut être fourni au système, l'équation 6-12 donne η_{conc} causé par les pertes liées au transport des espèces.

$$\eta_{conc} = \frac{RT_{pile}}{nF} \ln \left[1 - \frac{i_t}{i_L} \right] \quad i_L = \text{densité de courant limite} (\text{A cm}^{-2}) \quad \text{Equation 6-12}$$

6.2 Méthodologie

6.2.1 Banc d'essai

Un premier banc d'essai conçu pour ce projet utilisait uniquement des tubes de PVC (1/8 po diamètre intérieur) limitant P_{max} et T_{max} d'opération. Les régulateurs de pression à la sortie du montage étaient limités à 30 psig et le montage ne possédait pas de contrôleurs de débit mais seulement des débitmètres. Pour améliorer le montage, les tubes de PVC ont été remplacés par des tubes 1/4 po diamètre extérieur en acier inoxydable afin de pouvoir atteindre les conditions d'opération désirée, soit $P_{max} = 50$ psig, $T_{pile \text{ max}} = 80^\circ\text{C}$. Les modifications et ajouts suivants ont été faits afin de contrôler les paramètres pertinents :

- les tubes de PVC sont tout de même utilisés pour le raccordement immédiat de la pile dans la four;
- Débit contrôlable $Q_{max H_2} = 100$ sccm, $Q_{max \text{ air}} = 500$ sccm;
- Purge de l'anode possible avec de l' N_2 ;
- Chauffage d'appoint à l'entrée de la pile (cordes chauffantes);
- Thermocouples sur la pile pour lecture sur la pile et à l'entrée de la pile dans les deux courants de gaz;
- Contrôleur PID permettant de maintenir une température constante pour le chauffage de la chambre isolante et des tubes de barbotage;

- ♦ Valves 3 voies pour contourner les tubes de barbotage (humidification);
- ♦ Sonde de différentiel de pression pour observer les ΔP à la cathode. Un ΔP positif est apparenté à un surplus d'eau à la cathode [80];
- ♦ Isolateur électrique aux entrées de la pile pour permettre l'utilisation de tuyauterie métallique et éviter un court circuit de la pile (résistance électrique de $10 \times 10^6 \Omega$ (20 °C à 10 V)).

Le montage est alimenté avec une bombonne d'H₂ (99.999%, *ultra high purity*) et l'air comprimée du réseau universitaire qui est filtré en amont du régulateur de pression. Le schéma du banc d'essai est disponible en appendice I.

Le programme de contrôle et lecture des instruments a été réalisé avec LabView 6.0. Une image de l'écran de contrôle est disponible à l'appendice J. Le programme permet de fonctionner en mode MANUEL ou AUTO, i.e. il est possible de contrôler manuellement les débits de chacun des contrôleurs ou de laisser le programme déterminer le débit à imposer, à l'aide des équations 6-13 et 6-14, en fonction de i lu et d'une stœchiométrie σ prédéterminée.

$$\text{Anode (H}_2\text{)} \quad \sigma_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théorique}}} = \frac{Q_{\text{réel}}}{\left[\frac{(iA)RT_{\text{pile}}}{2FP_{\text{H}_2}} \right]} \quad A = \text{aire de l'électrode (cm}^2\text{)} \quad \text{Equation 6-13}$$

$$\text{Cathode (air)} \quad \sigma_{\text{O}_2} = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théorique}}} = \frac{Q_{\text{réel}}}{\left[\frac{(iA)RT_{\text{pile}}}{(4 \cdot 0.2)FP_{\text{air}}} \right]} \quad \text{Equation 6-14}$$

La calibration des contrôleurs de débit a été faite avec un débitmètre à film de savon (anglais – *bubble meter*) [81]. La calibration des thermocouples s'est faite avec un bain de glace et un bain d'eau bouillante.

6.2.2 Plaques bipolaires

La première version du montage utilisait des plaques bipolaires (4 cm^2) fabriquées à l'IRH selon le design illustré à la figure K-1 (appendice K) étaient utilisées. Ces plaques de laiton étaient recouvertes d'un placage d'or pour permettre une bonne conductivité électrique et éviter l'oxydation. Le point faible majeur de ces plaques était les tuyaux $\frac{1}{8}$ po soudés aux plaques pour l'entrée des gaz. La contrainte sur la soudure liant les tuyaux et les plaques, lorsque la pile était placée dans le montage rigide (tubes d'acier), était telle qu'il y avait fréquemment rupture de la soudure. Le placage était également fragile. Il a été décidé (septembre 2004) d'acheter de nouvelles plaques bipolaires commerciales. La figure 6-4 [82] présente la nouvelle pile PEMFC commerciale de 5 cm^2 .

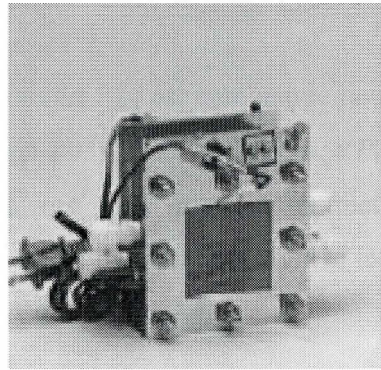


Figure 6-4 : Pile commerciale de 5 cm^2

6.3 Mesures expérimentales

La MEA est installée entre les plaques bipolaires de la manière suivante :

1. Les joints d'étanchéité sont lavés au bain ultrasonique.
2. Les joints de Teflon (ruban) sont changés sur les connecteurs *Swagelok*;
3. Les deux plaques bipolaires sont serrées à 20 lb.po.
4. La pile est chauffée à $T_{\text{pile}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une période de 30 min puis les plaques sont resserrées à 20 lb.po.

La procédure de test comprends trois étapes qui doivent être répétées pour chaque nouvelle MEA testée: test d'étanchéité, démarrage, prise des mesures.

6.3.1 Test d'étanchéité

Trois tests d'étanchéité sont faits sous des conditions différentes. Les fuites sont détectées à l'aide d'une solution savonneuse.

- Étanchéité du système à froid : La pression est maintenue à $P_{H_2} = P_{air} = 30$ psig et la température à $T_{pile} = \text{ambient}$;
- Étanchéité de la membrane de Nafion® : Un différentiel de pression de $\Delta P = 10$ psi est maintenue entre les deux côtés, la cathode ayant la plus forte pression à $P = 30$ psig. La température est maintenue à $T_{pile} = \text{ambient}$. Ceci permet de vérifier si la membrane est déchirée;
- Étanchéité du système à chaud : La pression est maintenue à $P_{H_2} = P_{air} = 30$ psig et la température à $T_{pile} = 65$ °C.

6.3.2 Démarrage

La tension en circuit ouvert E_{ocv} est enregistrée pour une période de 2 h, pendant que T_{pile} est élevé de 20 °C à 65-80 °C selon les essais, à $P_{H_2} = P_{air} = 30$ psig (un ΔP a été utilisé pour certains essais car ceci pourrait permettre d'obtenir de meilleures performances [83]), avec ou sans humidification selon la température utilisée et les débits (l'humidification est nécessaire pour les débits élevés).

Ensuite, la pile est maintenue à $E = 0.6$ V pour une période d'au moins 12 h, à $T_{pile} = 65-80$ °C selon les essais. Durant ce temps, l'anode est humidifiée et les gaz à l'entrée de la pile sont maintenus 10 °C au-dessus de T_{pile} . Les débits sont maintenus fixes à $Q_{H_2} = 5-15$ sccm, $Q_{air} = 15-35$ sccm, selon les essais.

6.3.3 Prise des mesures

Les courbes de polarisation seront mesurées en mode potentiostatique avec la fonction *Zahner – I/E curve*. Les paramètres sont maintenus aux valeurs suivantes :

- $P_{H_2} = P_{air} = 30$ psig, un $\Delta P = 10$ psi avec la cathode plus élevée ont été utilisés pour certains essais;
- $T_{pile} = 65-80$ °C (selon le cas) avec le côté anode humidifié;
- des débits minimums ont été fixés ($Q_{H_2, min} \sim 10-15$ sccm, $Q_{air, min} \sim 35-75$ sccm);
- les stoechiométries sont généralement de $\sigma_{H_2} = 1.5$ et $\sigma_{air} = 2.0$;
- le mode potentiostatique a été privilégié.

6.4 Présentation et analyse des résultats

Cette section présente les résultats obtenus, en ordre chronologique, avec trois des MEA fabriquées avec la méthode 2 (tableau 6-1). Les paramètres de chacun des essais seront présentés sous forme de tableau. Le symbole **H** signifie humidification et sera marqué d'un **x** si le gaz a bel et bien été humidifié.

À l'été 2004, des résultats ont été obtenus avec les MEA de 4 cm² fabriquée selon la méthode 1 (chapitre 5). Les difficultés importantes, liées à l'utilisation des plaques bipolaires alors disponibles (section 6.2.2) ainsi qu'à la méthode de fabrication, n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Les résultats de ces essais ne seront pas présentés dans ce mémoire.

Tableau 6-1: Résumé des propriétés des MEA testées en pile à combustible

MEA	Encre	m_{Pt}	mg_{Pt}/cm^2	Électrode	Nafion®/ m_{totale}	Nafion®/ m_{totale}
		(mg)	(mg cm ⁻²)		(%pds)	(%pds) optimal
8	7	1.53	0.31	cathode	23.3	27
		1.05	0.21	anode		32
11	8	4.99	1.00	cathode	29.8	25
		4.45	0.89	anode		21
13	9	2.82	0.56	cathode	32.2	19
		2.38	0.48	anode		21

6.4.1 MEA 11 (encre 8, Vulcan XC-72)

Les tableaux 6-2 et 6-3 présentent les paramètres d'opération des essais 11.1 et 11.2. Les figures 6-5 et 6-6 illustrent les courbes de polarisation pour chacun des essais.

Tableau 6-2 : Paramètres d'opération de l'essai 11.1

Date	Q_{H_2}			Q_{air}			T_{pile}	P_{H_2}	P_{air}
	min (sccm)	σ	H	min (sccm)	σ	H	(°C)	(psig)	(psig)
24-05-05	10	3		50	4		79	21	36
Mode potentiostatique $\Delta E = 20 \text{ mV h}^{-1}$ de 680-500 mV. La moyenne des valeurs apparaissant constante est utilisée pour chaque valeur de E . Permet d'obtenir de bonnes performances pour $E < 640 \text{ mV}$ mais pour $E > 660 \text{ mV}$, la MEA s'assèche.									

Tableau 6-3 : Paramètres d'opération de l'essai 11.2

Date	Q_{H_2}			Q_{air}			T_{pile}	P_{H_2}	P_{air}
	min (sccm)	σ	H	min (sccm)	σ	H	(°C)	(psig)	(psig)
3-06-05	15	3		35	3		78	30	40
Mode potentiostatique $\Delta E = 5 \text{ mV h}^{-1}$ de 350-775 mV et la dernière valeur de courant I est enregistrée comme étant la valeur du courant pour la tension E donnée.									

Les figures 6-6 et 6-7 présentent la forme attendue pour une courbe de polarisation avec les trois zones : activation η_{act} , résistance ohmique η_{ohm} et pertes dues au transport des espèces η_{conc} . Les deux essais ont une tension $E_{ocv} \sim 700 \text{ mV}$. Ce qui est bien inférieur au maximum réversible E_r ($\sim 1.25 \text{ V}$, système utilisant l'air, $P = 30 \text{ psig}$ et $T_{pile} = 80 \text{ °C}$) et moindre que les valeurs observées dans la littérature, soit $\sim 1 \text{ V}$ [13, 63, 44]. L'apparition de la zone 3 se fait plus rapidement dans l'essai 11.1 ($\sim 600 \text{ mV}$) que pour l'essai 11.2 ($\sim 450 \text{ mV}$).

MEA 11 - COURBE DE POLARISATION

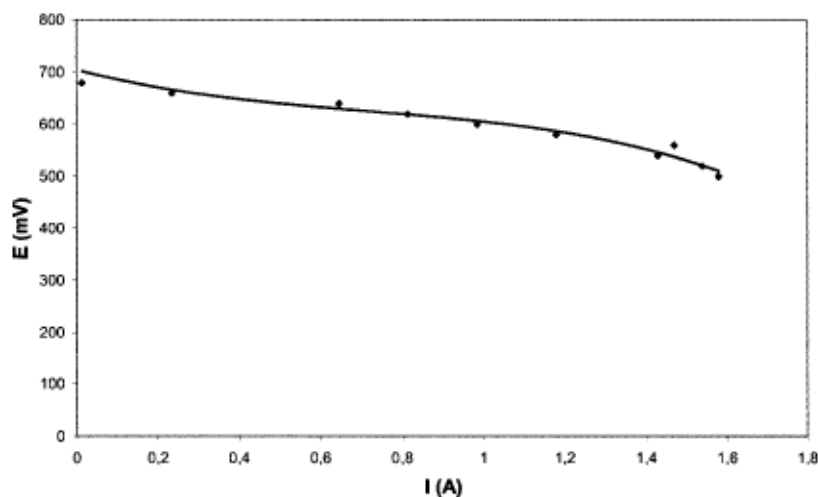


Figure 6-5 : Courbe de polarisation 11.1

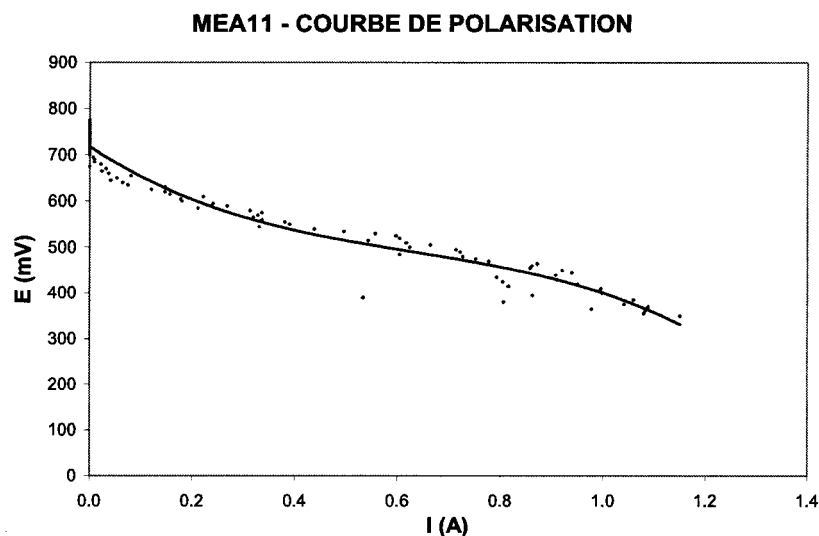


Figure 6-6 : Courbe de polarisation 11.2

Comme le Vulcan XC-72 a été utilisé pour fabriquer cette MEA, il est peu probable que le faible E_{ocv} soit lié directement à la nature du catalyseur Pt, mais serait plutôt attribuable à la méthode de fabrication de la MEA et plus particulièrement à la présence de piqûres. Des piqûres (anglais – *pinholes*) peuvent être créés dans la membrane de Nafion® lors du pressage à chaud. En effet, elles sont susceptibles d'apparaître dans la membrane si celle-ci est soumise à des conditions agressives; par exemple, si des dommages mécaniques sont engendrés ou s'il y a génération de chaleur locale très importante [84]. Lorsque la pile fonctionne à courant non nul, des densités de courant ou températures locales élevées ainsi que l'assèchement de la membrane et la présence de peroxyde d'hydrogène peuvent également entraîner la formation de piqûres [85]. Le taux de fuite au travers de la membrane est alors très petit et n'est pas détectable avec notre test d'étanchéité à $i = 0$ (section 6.3.1). Ce taux ne peut être détecté qu'à très faibles densités de courant i mais non nulles. Une partie de l' H_2 passe directement du côté de la cathode et ne participe pas à la réaction. Ces piqûres sont plus fréquentes sous certaines conditions de pressage; par exemple, si les plaques de la presse ne sont pas parfaitement parallèles et que la pression appliquée n'est ainsi pas répartie de façon uniforme sur la MEA, si la membrane de Nafion® est trop mince, ou bien, si l'évaporation de l'eau présente dans l'assemblage est trop violente. Ces conditions pourraient avoir été présentes lors du pressage de nos MEA. En effet, après vérification

des plaques de la presse, il a été remarqué que la plaque inférieure n'est pas totalement fixe. Les plaques sont guidées par deux piliers et la plaque inférieure a un degré de liberté en rotation horizontale. Le parallélisme des plaques pourrait être remis en cause et les plaques devraient être dorénavant ajustées de façon adéquate. De plus, la procédure de pressage engendre une formation rapide et importante de vapeur. Ces deux effets peuvent engendrer une contrainte mécanique sur la membrane mince (Nafion® 112) et favoriser la formation de piqûres.

Plusieurs modifications au procédé de fabrication des MEA peuvent être faites pour réduire les risques de formation de piqûres lors du pressage à chaud. Du Nafion® 117, d'épaisseur supérieure, peut être utilisé. La procédure de pressage peut être modifiée pour faire un chauffage et pressage plus progressif et éviter les changements brusques des conditions de la membrane. *Passo et al.* [86] suggère d'insérer la MEA entre les plaques à 105 °C puis d'augmenter la température graduellement à 125 °C pour finalement appliquer une pression de 50 bar pour une période de 2 min.

La pente de la région linéaire des pertes ohmiques donne également des informations concernant les performances de la MEA. Pour la courbe 11.2, la valeur de la pente est de $\sim 1000 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, comparativement à $\sim 240\text{-}500 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ observé dans la littérature [13, 60, 44] pour les courbes de polarisation présentant des résultats intéressants. La résistance électronique du circuit externe a été minimisée (fils, appareils de mesure) et il est improbable qu'elle compose la majeure partie de cette résistance. La résistance de contact entre la MEA et les plaques bipolaires pourrait être en cause mais le couple recommandé par le fabricant a été utilisé pour le serrage de la pile. Par contre, si la presse n'a pas exercé une pression parfaitement parallèle lors de la fabrication de la MEA, l'apparition de piqûres et de délamination de la MEA pourrait entraîner une résistance de contact plus élevée. Une partie de cette résistance est liée à la résistance protonique de la membrane, qui est elle-même liée, entre autre, à l'hydratation de la membrane.

Il est important de noter que le volume d'eau des humidificateurs était presque rempli à pleine capacité et qu'une quantité significative d'eau avait tendance à

s'accumuler à la sortie des deux électrodes. Il est possible que la vapeur d'eau trop près de la sortie de l'humidificateur ait eu tendance à s'échapper en trop grande quantité. Cette situation a été corrigée pour les MEA suivantes mais une accumulation d'eau, devant être évacuée à tout les 3-5 h, se formait tout de même. Ainsi, la zone 3 aperçue sur les courbes de polarisation de la MEA 11 aurait pu être accentuée par le surplus d'eau. Il faut tout de même se rappeler que dans la littérature, les MEA de fabrication similaire commence à présenter des signes de pertes liées au transport des espèces à des tensions $E \sim 450$ mV [13, 60], tout comme notre MEA 11 ($MEA_{11.1} \sim 550$ mV, $MEA_{11.2} \sim 450$ mV).

6.4.2 MEA 13 (encre 9, BM161104)

Les tableaux 6-4 et 6-5 présentent les paramètres d'opération des essais 13.1 et 13.2. Les figures 6-7 et 6-8 illustrent les courbes de polarisation résultantes.

Tableau 6-4: Paramètres d'opération de l'essai 13.1

Date	Q_{H_2}			Q_{air}			T_{pile}	P_{H_2}	P_{air}
	min (sccm)	σ	H	min (sccm)	σ	H	(°C)	(psig)	(psig)
21-06-05	15	1.5	x	25	2		80	30	30
À partir des données LabView enregistrée lors de l'exécution du mode <i>I/E sampling</i> de ZAHNER. Mode potentiostatique $\Delta E = 5$ mV h ⁻¹ de 350 à 480 mV. Les données <i>I</i> pour chaque <i>E</i> sont la moyenne des valeurs de <i>I</i> des dernières 5 min d'enregistrement à <i>E</i> donnée. L'échantillonnage a été arrêté à 440 mV parce que la dernière valeur de <i>I</i> pour cette valeur de <i>E</i> enregistrée par ZAHNER était de 0.082 A et que l'appareil était réglé pour s'arrêter si $I < 0.1$ A.									

Les conditions d'opérations sont les mêmes pour les deux essais, mis à part l'humidification de l'anode qui a été utilisé pour l'essai 13.1. La tension E_{ocv} n'a pas été enregistrée pour l'essai 13.1; elle est de 550 mV pour l'essai 13.2.

Tableau 6-5: Paramètres d'opération de l'essai 13.2

Date	Q_{H_2}			Q_{air}			T_{pile}	P_{H_2}	P_{air}
	min (sccm)	λ	H	min (sccm)	λ	H	(°C)	(psig)	(psig)
23-06-05	15	1.5		25	2		80	30	30

À partir des données LabView enregistrée lors de l'exécution du mode *I/E sampling* de ZAHNER. Mode potentiostatique $\Delta E = 5$ mV en 20 min de $E = 350$ mV à E_{ocv} enregistrée avant le lancement du mode *I/E sampling* (soit 515 mV). Les données I pour chaque E sont la moyenne des valeurs de I des dernières 5 min d'enregistrement à E donnée. Le point $E = 550$ mV correspond à E_{ocv} suite à l'arrêt de l'essai.

Il est difficile d'interpréter la courbe 13.1. En effet, comme la tension E_{ocv} est manquante et que la courbe n'est tracée que sur une très faible plage de tension, soit entre 350-450 mV. Si la courbe est extrapolée vers $I = 0$, il est possible de trouver un $E_{ocv} = 0.752$ mV et il serait possible de dire que seul les zones 1 (η_{act}) et 2 (η_{ohm}) sont visibles. La zone 3 ne serait pas visible. Ceci reste une extrapolation.

MEA 13 - COURBE DE POLARISATION

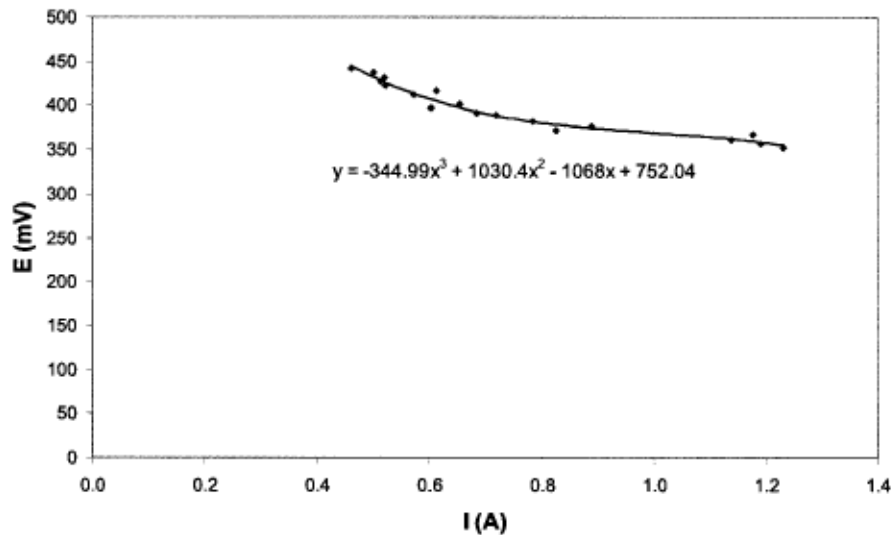


Figure 6-7 : Courbe de polarisation 13.1

MEA 13 - COURBE DE POLARISATION

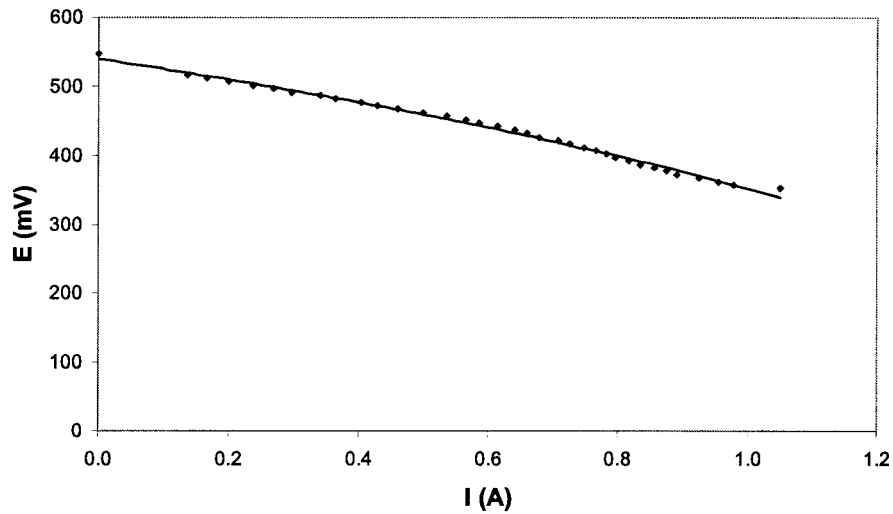


Figure 6-8 : Courbe de polarisation 13.2

La courbe 13.2 possède un $E_{ocv} = 547$ mV. La courbe ne semble présenter que la zone 2 (η_{ohm}). Dans les deux essais, la MEA 13 présente un E_{ocv} très bas. Contrairement au cas de la MEA 11, il n'est pas possible d'exclure la possibilité que la perte d'activation (η_{act}) ici observée soit liée à l'activité du catalyseur Pt. En effet, il faudrait effectuer des analyses par voltamétrie cyclique pour déterminer l'activité de notre encre à base de nanostructures de carbone avant d'éliminer complètement cette hypothèse. Par contre, il aurait été observé expérimentalement que la formation de piqûres lors du pressage à chaud de MEA à base de nanotubes de carbone serait plus fréquente. Il est possible de formuler l'hypothèse suivante : la morphologie des nanotubes de carbone présente davantage de pointes aiguës (bout des tubes) qui peuvent exercer des pressions concentrées sur la membrane contrairement au Vulcan XC-72 qui consiste en des amas sphériques de carbone.

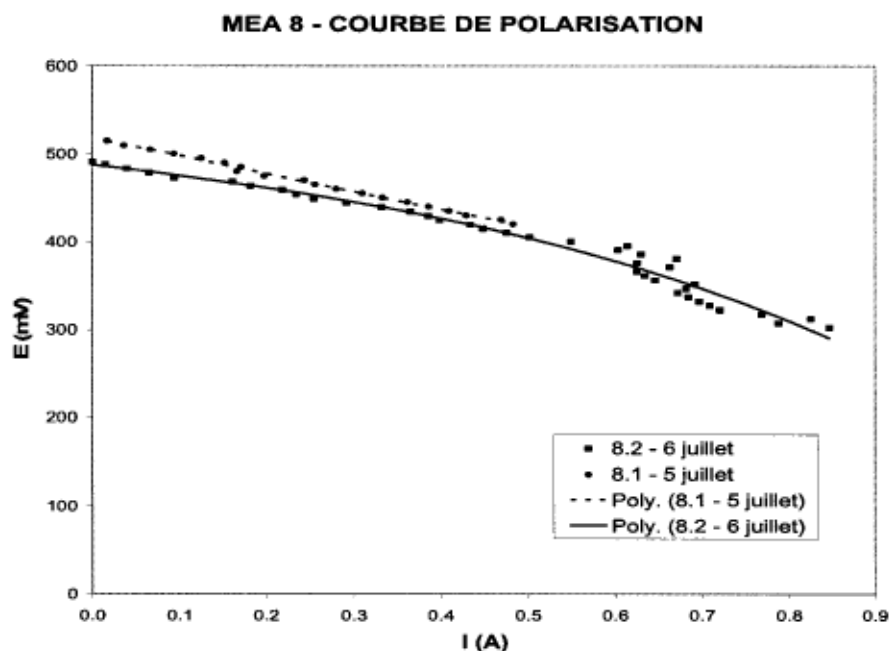
Par contre, un aspect très encourageant est que la zone 3 (η_{conc}) n'apparaît pas, même à $E = 300$ mV, contrairement à ce qui est observé pour la MEA 11 et autres essais utilisant du Vulcan XC-72 et des conditions similaires dans la littérature [13,60, 44].

6.4.3 MEA 8 (encre 7, BM170904)

Les tableaux 6-6 et 6-7 présentent les paramètres d'opération des essais 8.1 et 8.2. La figure 6-9 illustre les courbes de polarisation résultantes. Ces courbes sont faites à partir des données LabView enregistrée lors de l'exécution du mode *I/E sampling* de ZAHNER.

Tableau 6-6: Paramètres d'opération des essais 8.1 et 8.2

Date	Q_{H_2}			Q_{air}			T_{pile}	P_{H_2}	P_{air}
	min (sccm)	σ	H	min (sccm)	σ	H	(°C)	(psig)	(psig)
5/6-07-05	15	1.5	x	75	2	x	69	30	30
<p><u>5 juillet 2005</u> : Mode potentiostatique $\Delta E = 5$ mV en 20 min de E_{ocv} enregistrée avant le lancement du mode <i>I/E sampling</i> à 415 mV. Les données I pour chaque E sont la moyenne des valeurs de I des dernières 5 min d'enregistrement à une E donnée.</p> <p><u>6 juillet 2005</u> : Mode potentiostatique $\Delta E = 2$ mV par 5 min de 500 mV à 300 mV. Les données I pour chaque valeur de E sont la moyenne sur les 5 min d'enregistrement.</p>									



La cathode a été humidifiée pour les essais 8.1 et 8.2 à cause du débit d'air élevé, pour éviter qu'elle ne sèche. Ceci s'avère ne pas être nécessaire et pourrait même être problématique puisqu'il est possible de voir le début d'une zone 3 (η_{conc}) pour l'essai 8.2 à $E \leq 375$ mV. Cette valeur de tension pour le début de la zone 3 est tout de même inférieure à celle observée pour la MEA 11 à base de Vulcan XC-72; les deux MEA étant sous des conditions favorables à la noyade de la pile, il pourrait être conclu que la MEA 8 faite à partir de nanostructures de carbone, se noie moins rapidement que la MEA 11 faite à partir de Vulcan XC-72.

6.5 Conclusion

Les premiers tests effectués sur les MEA réalisées dans notre laboratoire tendent à indiquer que les MEA fabriquées à partir de nanostructures de carbone présenteraient des pertes liées au transport des espèces (η_{conc}) à des tensions E plus basses ($E \leq 375$ mV) comparativement aux MEA fabriquées à partir de Vulcan XC-72 dans notre laboratoire ($E \leq 550-450$ mV) ou aux valeurs trouvées dans la littérature ($E \leq 450$ mV). Ces résultats ne restent que préliminaires et des améliorations devraient être apportées pour permettre une meilleure comparaison entre les différentes MEA. En voici quelques-unes :

- ♦ les conditions de mesure identiques devraient être utilisées pour chacun des essais qui devraient tous être réalisés de i élevé vers $i = 0$ tel que suggéré par Rajalakshmi *et al.* [87] pour obtenir de meilleures performances;
- ♦ l'utilisation de Nafion® 117 permettrait de réduire l'occurrence de piqûre et ainsi améliorer la valeur de E_{ocv} ;
- ♦ puisque les pertes η_{conc} apparaissent à la cathode, l'anode pourrait être fabriquée à base de Vulcan XC-72 pour ainsi réellement quantifier l'effet de l'utilisation des nanostructures sur ces pertes;
- ♦ une sonde d'humidité relative devrait être ajoutée à la sortie des tubes de barbotage ou à l'entrée de la pile pour mieux contrôler l'humidification.

Finalement, Gasteiger *et al.* [88] propose une méthode pour quantifier la quantité de combustible fuyant au travers de la membrane qui pourrait être utilisée si ces problèmes persistent même après avoir appliqué les modifications pour réduire les

piqûres lors de la fabrication des MEA. Cette méthode (anglais – *driven-cell mode*) consiste à polariser à $> (+0.4)$ V le côté cathode purgé à l' N_2 par rapport à un côté anode purgé à l' H_2 . À cette tension ($> +0.4$ V), l'oxydation de l' H_2 est entièrement limité par le taux de perméabilité de l' H_2 au travers de la membrane électrolyte.

7 CONCLUSION

Les travaux effectués, et décrits dans ce mémoire, ont permis de confirmer, tel que proposé par une équipe de l'IRH, qu'il est possible d'utiliser comme support catalytique, dans une pile PEMFC, les nanostructures de carbone fabriquées à l'Institut (NSC) par chauffage et broyage mécanique de charbon activé.

Des études de caractérisation ont été effectuées sur les poudres nanostructurées. Les imageries TEM ont permis de visualiser les nanostructures qui seraient, à première vue, similaires aux nanospirales de Han *et al.* [27]. Les analyses thermogravimétriques (TGA) établissent leur température d'oxydation à ~ 600 °C, ce qui indique un degré de graphitisation important.

Une méthode innovatrice a été testée pour ajouter des groupes fonctionnels aux surfaces des NCS, et ce afin de faciliter l'ancrage des particules de Pt sur celles-ci. Cette méthode, consistant à soumettre l'échantillon à un broyage mécanique sous air, a permis d'augmenter de 315 % et 325 % les groupes surfaciques O_{1s} pour des broyages de ½ h et 1 h respectivement. Il a été démontré, par XRD, adsorption d' N_2 et intrusion au mercure, que ce broyage sous air engendre toutefois des modifications aux paramètres du réseau cristallin de l'échantillon, de la surface spécifique BET et de la distribution des pores.

Une méthode conventionnelle de réduction du Pt en solution (H_2PtCl_6), impliquant un reflux de quelques heures, a été utilisée pour déposer le Pt sur les NSC. Les particules de Pt déposées avaient une taille variant de 4-10 nm en moyenne et les échantillons avaient une teneur en Pt de 5-30 %pds selon les échantillons. Des analyses XPS ont estimées la proportion d'oxydes de Pt à 20-30 %pds. Un échantillon a été visualisé par imagerie TEM et une répartition suffisamment uniforme a été observée.

Des MEA ont été préparées par la méthode d'application de la CC directement sur les CD. Des MEA ont été fabriquées avec les NSC avec Pt et avec du Vulcan XC-72, pour des fins de comparaison. Ces MEA ont ensuite été testées sur un banc d'essai monté afin de pouvoir contrôler et enregistrer les paramètres pertinents. Des courbes de

polarisation (E en fonction de i) ont été tracées. Ces courbes préliminaires suggèrent que l'utilisation des NSC permettrait de repousser les pertes liées au transport des espèces en deçà de 375 mV comparativement à 450-550 mV pour les MEA réalisées au laboratoire utilisant le Vulcan XC-72. Cette valeur est également sous les 450 mV, valeur couramment retrouvée dans littérature pour les MEA utilisant du Vulcan XC-72. Cette amélioration pourrait être attribuée aux propriétés poreuses des NSC.

Les résultats obtenus lors de ces travaux sont encourageants. L'utilisation en pile PEMFC des NSC de l'IRH devrait être poursuivie afin de quantifier les gains réalisés au niveau des pertes liées au transport des espèces, ce qui, ultimement, réduit la quantité de Pt nécessaire dans la couche catalytique. Des améliorations à la méthode de dépôt de Pt ainsi qu'à la procédure de test en pile ont été proposées dans le but d'augmenter les performances de la pile et d'obtenir plus de reproductibilité dans les résultats.

8 LISTE DE RÉFÉRENCES

1. HAN, S., Y. Yun, K.W. Park, Y.E. Sung, T. Hyeon. 2003. «Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes». Advanced Materials (15), p.1922-1925
2. US DEPARTMENT OF ENERGY-OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, «Freedom CAR & vehicle technologies program ». http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/basics/jtb_fuel_cell.pdf. (consultation le 30 août 2005)
3. US DEPARTMENT OF ENERGY-OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, « Advanced combustion engines ». <http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/technologies/engines/index.shtml>. (consultation le 30 août 2005)
4. US DEPARTMENT OF ENERGY. «Basic research needs for the hydrogen economy». présenté au Basic Energy Sciences Workshop on hydrogen, production, storage and use May 13-15 2003. www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/beshydrogen.pdf. (consultation le 30 août 2005)
5. FARHAT, Z.N. 2004. «Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell». Journal of Power Sources (138), p.68-78
6. COSTAMAGNA, P., S. Srinivasan. 2001. «Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects». Journal of Power Sources (102), p. 242-252
7. WANG, C., M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon, Y. Yan. 2004. «Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotubes based electrodes». Nano Letters (4), p.345-348
8. BARBIR, F. «Technical challenges in PEM Fuel Cell development». <http://www.powerpulse.net/features/techpaper.php?paperID=28>. (consultation le 30 août 2005)
9. HODGSON, D.R., B. May, P.L. Adcock, D.P. Davies. «New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells». Journal of Power Sources (96), p.233-285
10. WANG, H., M.A. Sweikart, J.A. Turner. «Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells». Journal of Power Sources (115), p.243-251

11. WANG, H., R. Côté, G. Faubert, D. Guay, J.P. Dodelet. 1999. «Effect of the pre-treatment of carbon black supports on the activity of Fe-based electrocatalysts for the reduction of oxygen». Journal of Physical Chemistry B (103), p.2042-2049
12. DAVIES, J.C., B.E. Hayden, D.J. Pegg. 2000. «The modification of Pt (110) by ruthenium: CO adsorption and electro-oxidation». Surface Science (467), p.118-130
13. PASSALACQUA, E., G. Squadrito, F. Lufrano, A. Patti, L. Giorgi. 2001. «Effects of the diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cell electrodes». Journal of Applied Electrochemistry (31), p.449-454
14. YOSHITAKE, T., Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima. (2002). «Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application». Physica B (323), p.124-126
15. LIU, Z., X. Lin, J.Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L.M. Gan. 2002. «Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells». Langmuir (18), p.4054-4060
16. LI, W., C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun, Q. Xin. 2002. «Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell». Carbon (40), p.787-803
17. IJIMA, S. 1991. «Helical microtubules of graphitic carbon». Nature (354), p.56-58
18. CARMO, M., V.A. Paganin, J.M. Rosolen, E.R. Gonzalez. 2005. «Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes». Journal of Power Sources (142), p.169-176
19. FOUDA-ONANA, F. 2004. «Caractérisation de poudres de carbone possédant des nanostructures entrant dans la fabrication des piles à combustible à membrane échangeuse de protons». Mémoire de maîtrise, Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 85 p.
20. CHEN, X.H., C.S. Chen, Q. Chen, F.Q. Cheng, G. Zhang, Z.Z. Chen. 2002. «Non- destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD». Materials Letters (57), p.734-738
21. AREPALLI, S., P. Nikolaev, O. Gorelik, V.G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell. 2004. «Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotubes material quality». Carbon (42), p.1783-1791

22. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING LABORATORY NIST,
«Thermogravimétrie Analysis (TGA)».
http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf.
(consultation le 24 août 2005)
23. PARK, K.W., Y.E. Sung, S. Han, Y. Yun, T. Hyeon. «Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported Pt-Ru alloy electrocatalysts». Journal of Physical Chemistry B (108), p.939-944
24. AJAYAN, P.M., M. Terrones, A. de la Guardia, V. Huc, N. Grobert, B.Q. Wei, H. Lezec, G. Ramanath, T.W. Ebbesen. 2002. «Nanotubes in a flash – Ignition and reconstruction». Science (296), p.705
25. NIKOLAEV, P., S.Arepalli, ERC Inc./ NASA Johnson space center. «Purity measurements and purity standard of single-wall carbon nanotubes».
http://www.fy.chalmers.se/conferences/nt05/talks/NT05_Nikolaev-Pasha.pdf.
(consultation le 24 août 2005)
26. LI, W., C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, H. Li, G. Sun, Q. Xin. 2004. «Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cell». Carbon (42), p.423-460
27. PAGANIN, V.A., E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, 1996. «Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells». Journal of Applied Electrochemistry (26), p.297-304
28. JIA, N., R.B. Martin, Z. Qi, M.C. Lefebvre, P.G. Pickup. 2001. «Modification of carbon supported catalysts to improve performance in gas diffusion electrodes». Electrochimica Acta (46), p.2863-2869
29. SUN, X., R. Li, D. Villers, J.P. Dodelet, S. Désilets. 2003. «Composite electrodes made of Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes grown on fuel cell backings». Chemical Physics Letters (379), p.99-104
30. YU, R., L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, T.S.A. Hor. 1998. «Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification». Chemistry of Materials. (10), p.718-722
31. PARADES, J.I., M. Gracia, A. Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon. 2005.
«Nanoscale investigation of the structural and chemical changes induced by oxidation on carbon black surfaces: A scanning probe microscopy approach». Journal of Colloid and Interface Science (288), p.190-199
32. WANG, Y., Z. Iqbal, S. Mitra. 2005. «Microwave-induced rapid chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes». Carbon (43), p.1015-1020

33. KIM, Y.A., T. Hayashi, Y. Fukai, M.Endo, T.Yanagisawa, M.S.Dresselhaus. 2002. «Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes». Chemical Physics Letters (355), p.279-284
34. THERMO ELECTRON CORPORATION. www.lasurface.com. (consultation le 6 septembre 2005)
35. ZIELKE, U., U., K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman. 1996. «Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry». Carbon (34), p.983-998
36. BINIAK, S., G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski. 1997. «The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups». Carbon (35), p.1799-1810
37. LASZLO, K., K. Josepovits, E. Tombacz. 2001. «Analysis of active sites on synthetic carbon surfaces by various methods». Analytical Sciences (17), p.1741-1744
38. LIU, Z., L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee. 2005. «Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells». Journal of Power Sources (139), p.73-78
39. ROUQUEROL, F., J. Rouquerol, K. Sing. 1999. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. Londres: Academic Press, p.467
40. CARETTE, L., K.A. Friedrich, U. Stimming. 2001. «Fuel cells – Fundamentals and applications». Fuel Cells (1), p.5-39
41. ALKIRE, R.C (éd). 1997. Advances in Electrochemical Science and Engineering, vol. 5, New York: Wiley, p. -
42. BUATIER DE MONGEOT, F., M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, R.J. Behm. 1998. «CO adsorption and oxidation on bimetallic Pt/Ru (0001) surfaces – a combined STM and TPD/TPR study». Surface Science (411), p.249-262
43. KINOSHITA, K. 1992. Electrochemical oxygen technology. Chichester: Wiley, 1992, 448 p.
44. ACRES, G.J.K., J.C. Frost, G.A. Hards, R.J. Potter, T.R. Ralph, D. Thompsett, G.T.Burstein, G.J. Hutchings. 1997. «Electrocatalysts for fuel cells». Catalysis Today (38), p.393-400
45. GASTEIGER, H.A., S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner. 2005. «Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs». Applied Catalysis B: Environmental (56), p.9–35

46. RAJALAKSHMI, N., H. Ryu, M.M. Shaijumon, S. Ramaprabhu. 2005. «Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material». Journal of Power Sources (140), p.250-257
47. GUO, D.J., H.L. Li. 2004. «High dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on SWNT bundles». Journal of Electroanalytical Chemistry (573), p.197-202
48. LOFFLER, M.S., B. Groß, H. Natter, R. Hempelmann, T. Krajewski, J. Divisek. 2001. «Synthesis and characterization of catalyst layers for direct methanol fuel cell applications». Physical Chemistry Chemical Physics (3), p.333-336
49. SHEN, P.K., Z. Tian. 2004. «Performance of highly dispersed Pt/C catalysts for low temperature fuel cells». Electrochimica Acta (49), p.3107-3111
50. LI, W., C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin. 2003. «Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells». Journal of Physical Chemistry B (107), p.6292-6299
51. BRITISH MUSEUM, « Atomic absorption spectrophotometry». www.thebritishmuseum.ac.uk/science/text/techniques/sr-tech-aas-t.html. (consultation le 19 septembre 2005)
52. E-TEK, « C-1: HP Platinum on Vulcan XC-72». http://www.etek-inc.com/custom/product_C.php?prodid=21#. (consultation le 19 septembre 2005)
53. WEIMER, J.J. (UAH), «Lecture Notes – Electron Spectroscopies for surface characterization». <http://matsci.uah.edu/courseware/mts723/lectures/05atopic/05a2/05a2factorsHO.pdf>. (consultation le 6 septembre 2005)
54. MEHTA, V., J. Smith Cooper. 2003. «Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing». Journal of Power Sources (114), p.32-53
55. CHUN, Y.G., C.S. Kim, D.H. Peck, D.R. Shin. 1998. «Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes». Journal of Power Sources (71), p.174-178
56. LISTER, S., G. McLean. 2004. «PEM fuel cell electrodes». Journal of Power Sources (130), p.61-76
57. FISCHER, A., J. Jindra, H. Wendt. 1998. «Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells». Journal of Applied Electrochemistry (28), p.277-282

58. SHIN, S.J., J.K. Lee, H.Y. Ha, S.A. Hong, H.S. Chun, I.H. Oh. 2002. «Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells». Journal of Power Sources (106), p.146-152
59. ANTOLINI, E., L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua. 1999. «Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrode for PEFC». Journal of Power Sources (77), p.136-142
60. PASSALACQUA, E., F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi. 2001. «Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance». Electrochimica Acta (46), p.799-805
61. QI, Z., A. Kaufman, 2003. «Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells». Journal of Power Sources (114), p.21-31
62. WATANABE, M., H. Igarashi, K. Yosioka. 1995. «An experimental prediction of the preparation condition of Nafion-coated catalyst layers for PEFCs». Electrochimica Acta (40), p.329-334
63. SASIKUMAR, G., J.W. Ihm, H. Ryu. 2004. «Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading». Journal of Power Sources (132), p.11-17
64. WILSON, M.S. 1993. «Membrane catalyst layer for fuel cells». US Patent no 5,234,777
65. HSU, C.H., C. Cwan. 2003. «An innovative process for PEMFC electrodes using the expansion of Nafion film». Journal of Power Sources (115), p.268-273
66. WILSON, M.S., S. Gottesfeld. 1992. «Thin film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes». Journal of Applied Electrochemistry (22), p.1-7
67. FREY, T., M. Linardi. 2004. «Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance». Electrochimica Acta (50), p.99-105
68. KOCHA, S.S. 2003. «Principles of MEA preparation for PEM fuel cells», In Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, vol. 3. Chichester: Wiley, 677 p.
69. JORDAN, L.R., A.K. Shukla, T. Behsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, M. Forsyth. 2000. «Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure». Journal of Applied Electrochemistry (30), p.641-646

70. BERNING, T., N.Djilali. «Transport phenomena in a PEM fuel cell: A parametric study using a three-dimensional computational model». In Proceedings from 11th CHA Conference (2001), Victoria, BC, p.699-707
71. OLDHAM, H.B., J.C.Myland. 1994. Fundamentals of Electrochemical Science. USA: Academic Press, 474 p.
72. LARMINIE, J., A.Dicks. 2000. Fuel Cell Systems Explained. Chichester: Wiley, 308 p.
73. BYRD, R.B., E.N. Lightfoot, W.E.Stewart. 2002. Transport Phenomena. New York: Wiley, 895 p.
74. BARD, A.J., L.R.Faulkner. 2001. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2^e éd. New York: Wiley, 833 p.
75. NAVESSIN, T., S. Holdcroft, Q. Wang, D. Song, Z. Liu, M. Eikerling, J. Horsfall, K.V. Lovell. 2004. «The role of membrane ion exchange capacity on membrane/gas diffusion electrode interfaces: a half-fuel cell electrochemical study». Journal of Electroanalytical Chemistry (567), p.111-122
76. WEAST, R.C. Handbook of Chemistry and Physics, vol.70. Cleveland: Chemical Rubber, éd. 2001.
77. YAN, W.M., F.Chen, H.Y.Wu, C.Y.Soong, H.S.Chu. 2004. «Analysis of thermal and water management with temperature-dependent diffusion effects in membrane of proton exchange membrane fuel cells». Journal of Power Sources (129), p.127-137
78. TRASATTI, S. 2003. «Reaction mechanism and rate determining steps», In Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, vol. 2. Chichester: Wiley, 783 p.
79. BLOOM, H., Cutman F. 1981. Electrochemistry. USA: Plenum Press, 121 p.
80. BARBIR, F., H. Gorgun, X. Wang. 2005. «Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cell ». Journal of Power Sources (141), p.96-101
81. LEVY, A., 1964. «The accuracy of the bubble meter method for gas flow measurements». Journal of Scientific Instruments (41), p.449-453
82. ELECTROCHEM INC. «PEM single cell fuel cell». http://www.fuelcell.com/p_fuelcell.asp. (consultation le 10 octobre 2005)

83. TICIANELLI, E.A., C.R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan. 1988. «Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells». Journal of the Electrochemical Society (135), p.2209-2213
84. DE BRUIJN, F. «The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications».
http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/ArticleLinking.cfm?JournalCode=G&Year=2005&ManuscriptID=b415317k&Iss=3.
(consultation le 10 octobre 2005)
85. GURAU, V. « Failure investigation of catalyst coated membranes for PEM fuel cells ». www.wrightfuelcellgroup.org/documents/research_catalog.pdf.
(consultation le 10 octobre 2005)
86. PASSOS, R.R, E.A. Ticianelli, 2002. «Effects of the operational conditions on the membrane and electrode properties of a polymer electrolyte fuel cell». Journal of Brazilian Chemical Society (13), p.483-489
87. RAJALAKSHMI, N., T.T. Jayanth, R. Thangamuthu, G. Sasikumar, P. Sridhar, K.S. Dhathathreyan. 2004. «Water transport characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cell». International Journal of Hydrogen Energy (29), p.1009-1014
88. GASTEIGER, H.A., J.E. Panels, S.G. Yan. 2004. «Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading». Journal of Power Sources (127), p.162-171
89. SHUKLA, A.K., M.Neergat, P.Bera, V.Jayaram, M.S.Hegde. 2001. «An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells». Journal of Electroanalytical Chemistry (504), p.111-119
90. METTLER-TOLEDO. « Comparative measurements of different types of carbon black with TGA ». In *Elastomers Volume 2*. www.mt.com.
(consultation le 24 août 2005)
91. LI, F., Y. Wang, D. Wang, F. Wei. 2004. «Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption». Carbon (42), p.2375-2383

APPENDICE A: XPS [34]

La technique XPS permet d'identifier la plupart des éléments sauf l'hydrogène et elle est quantitative, i.e. elle permet de déterminer le pourcentage massique de chaque élément à la surface. Elle consiste à bombarder le matériau sous vide avec un faisceau rayon X qui fournit une quantité d'énergie suffisante pour libérer les électrons de l'attraction de leur noyau respectif (figure A-1). L'équation A-1 présente le bilan de conservation d'énergie.

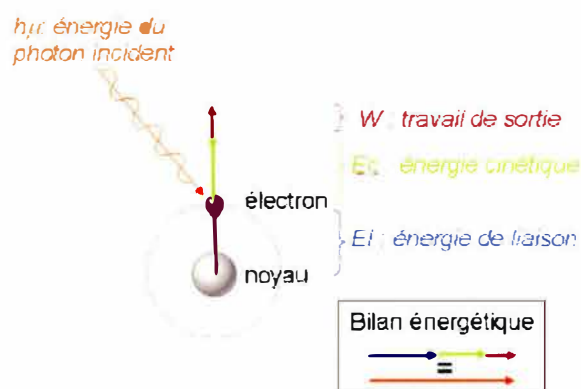


Figure A-1: Principe de base de la technique XPS

$$h\nu = E_{cinétique} + E_{liaison} + \phi_{work\ function}$$

$h\nu$ = énergie du photon incident
 $E_{cinétique}$ = énergie cinétique de l'électron expulsé
 $E_{liaison}$ = énergie de liaison
 $\phi_{workfunction}$ = travail d'extraction

Equation A-1

Les électrons libérés ayant atteint la surface du matériau sont ensuite recueillis par un analyseur électronique qui permet de compter les électrons et de mesurer leur énergie de liaison initiale à l'intérieur de l'atome. Des électrons Auger sont également générés par la désexcitation des atomes internes, lorsque les électrons retombent d'un niveau d'énergie supérieur suite à la perte d'un photoélectron. L'énergie des électrons Auger ne dépend pas de la source utilisée et il peut facilement être différencié des photoélectrons.

Les données (énergie de liaison) sont ensuite utilisées pour quantifier les différentes espèces chimiques présentes et également pour identifier leurs différents liens chimiques par déconvolution des pics.

APPENDICE B: Spectre général des échantillons BM170304-1000°C et BM030604-BM1h

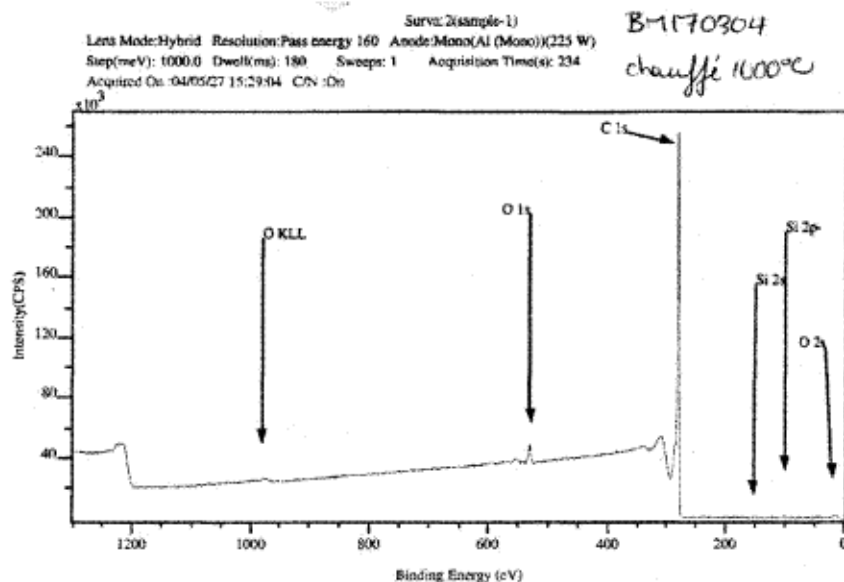


Figure B-1: Spectre général XPS BM170304-1000°C

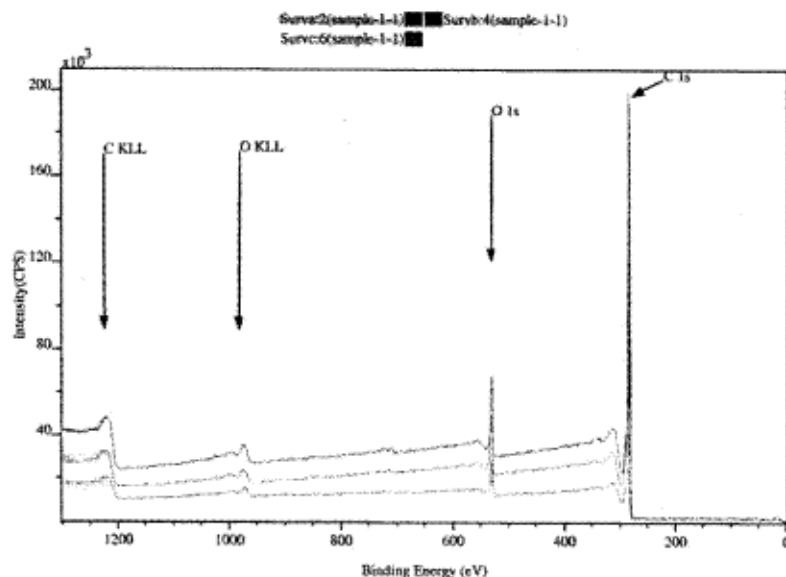


Figure B-2: Spectre général XPS BM030604-BM1h

APPENDICE C: Résultats détaillés des analyses XPS des échantillons BM170307-1000°C, BM170304-BM1/2h et BM030604-BM1h

Tableau C-1: Résultats des analyses XPS

Échantillon		Position corrigée	Conc. _{atm.}	Erreur absolue	Espèce	
		(eV)	(%)			
BM170304-1000C	O1s	531.9-533.9	1.8	0.016	C-OH, C-O-C, C=O, COOH	
		530.5	0.15	0.002	Fe ₂ O ₃	
		534.7-536.6	0.07	0.001	H ₂ O adsordé	
	C1s	284.6-285.9	76.73	0.628	C-C, C-H	
		288.0-291.0	19.69	0.147	C-OH, C-O-C, C=O, COOH	
		294.5	1.57	0.016	pi-pi* shake-up	
BM170304-BM1/2h	O1s	531.8-533.0	4.8	0.039	C-OH, C-O-C, C=O, COOH	
		530.7	1.12	0.011	Fe ₂ O ₃	
		536.0-537.8	0.34	0.003	H ₂ O adsordé	
	C1s	284.6-285.8	73.24	0.588	C-C, C-H	
		287.6-289.9	16.86	0.122	C-OH, C-O-C, C=O, COOH	
		292.3	3.64	0.036	pi-pi* shake-up	
BM030604-BM1h	point A	O1s	531.0-532.7	6.13	0.051	C-OH, C-O-C, C=O, COOH
			284.6-285.6	71.87	0.537	C-C, C-H
		C1s	288.0-290.2	15.06	0.108	C-OH, C-O-C, C=O, COOH
			292.6	6.88	0.069	pi-pi* shake-up
	point B	O1s	531.1-532.8	6.09	0.046	C-OH, C-O-C, C=O, COOH
			284.6-285.6	69.96	0.527	C-C, C-H
		C1s	288.0-290.4	18.48	0.135	C-OH, C-O-C, C=O, COOH
			292.7	5.47	0.055	pi-pi* shake-up
	point C	O1s	532.2-532.9	5.93	0.044	C-OH, C-O-C, C=O, COOH
			284.6-285.5	68.88	0.518	C-C, C-H
		C1s	288.0-291.2	23.03	0.169	C-OH, C-O-C, C=O, COOH
			293.8	2.15	0.022	pi-pi* shake-up

L'incertitude sur les mesures est d'au plus 1%. Pour l'échantillon BM030604-BM1h, la valeur moyenne des concentrations atomiques des groupes O1s et C1s est de 6.1 ± 0.13 %atm et 93.9 ± 0.96 %atm respectivement.

APPENDICE D: Pics C_{1s} des échantillons BM170304-1000°C et BM170304-BM $\frac{1}{2}$ h

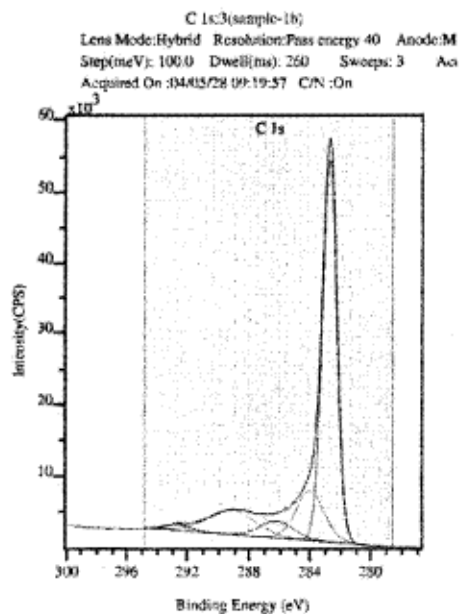


Figure D-1: Pic C_{1s} de BM170304-1000°C

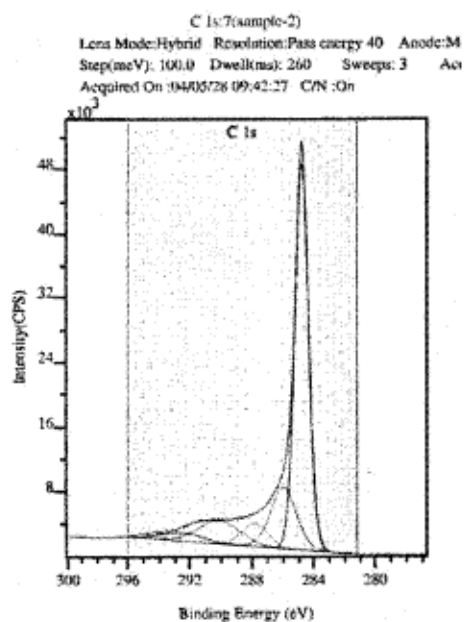


Figure D-2: Pic C_{1s} de BM170304-BM $\frac{1}{2}$ h

APPENDICE E: Pic O_{1s} des échantillons BM030604-BM1h

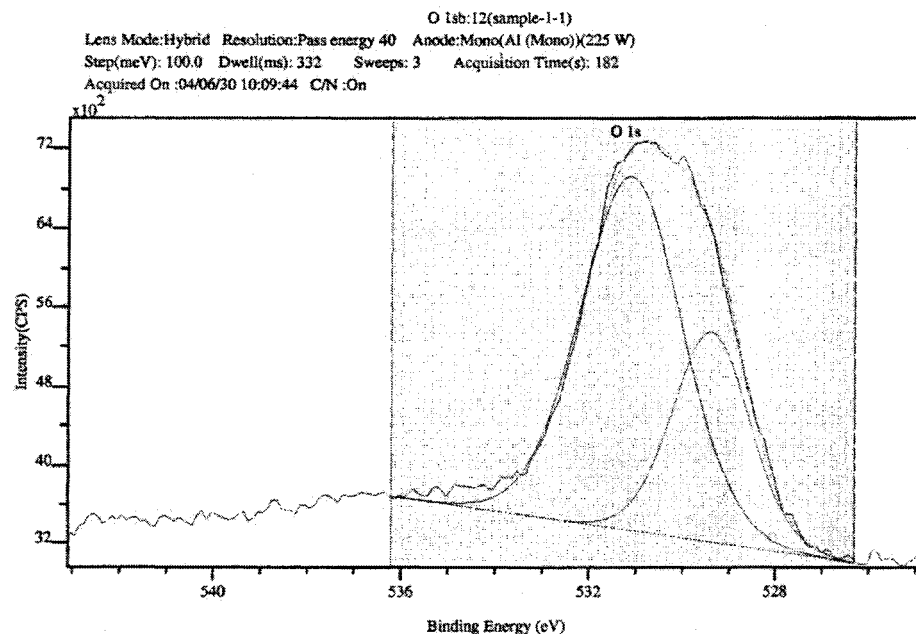


Figure E-1: Pic O_{1s} du point B de BM030604-BM1h

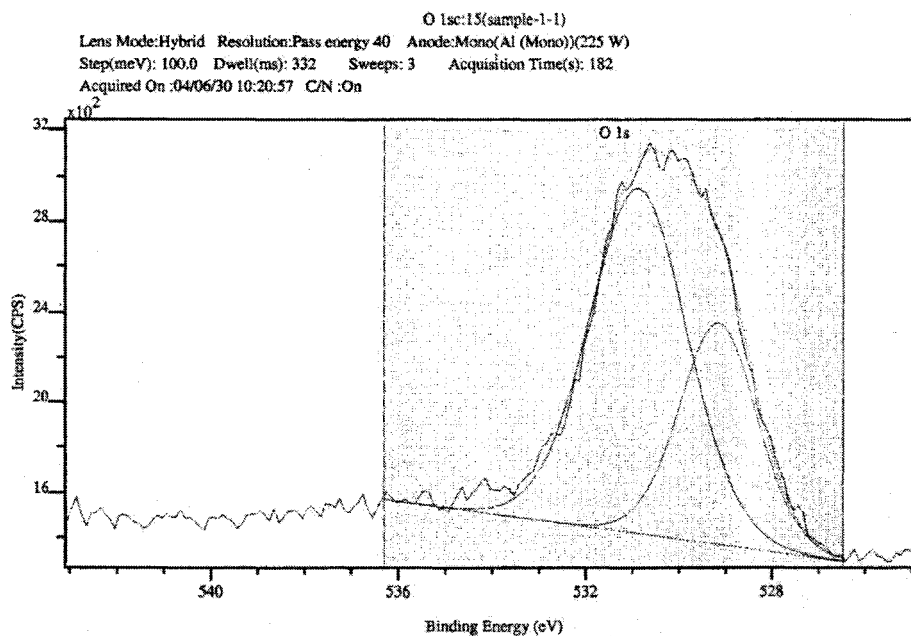


Figure E-2: Pic O_{1s} du point C de BM030604-BM1h

APPENDICE F: Pic C_{1s} et O_{1s} de l'échantillon BM240804-Pt

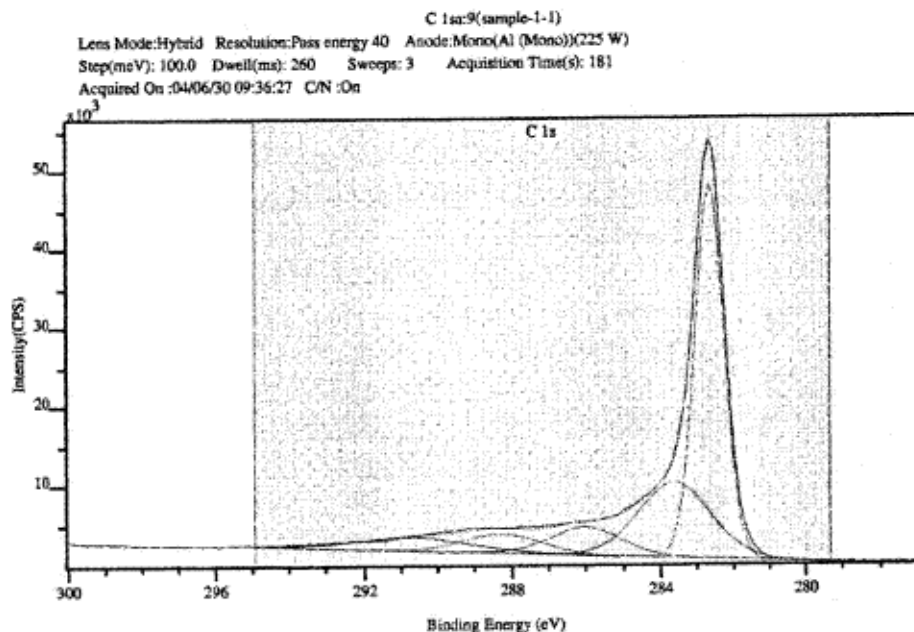


Figure F-1: Pic C_{1s} , point A de BM240804-Pt

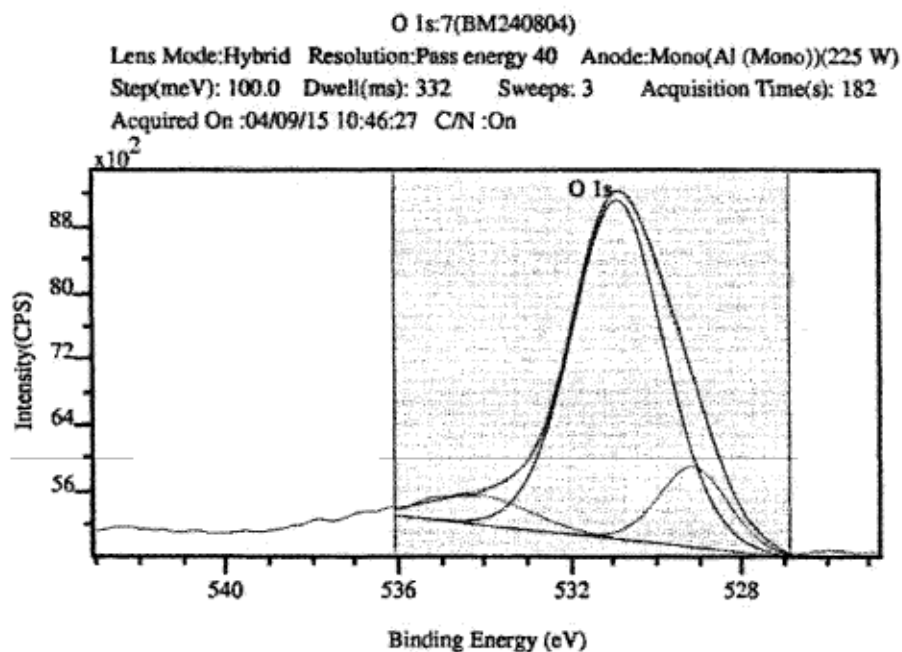


Figure F-2: Pic O_{1s} , point A de BM240804-Pt

APPENDICE G: Concentration des espèces aux points A et B de BM240804-Pt

Tableau G-1: Concentration des espèces aux points A et B et BM240804-Pt

Point A - PA				
	Position	Position corrigée	conc. w.t%	Lien [30, 14, 89]
O1sa	530.906	532.702	5.28	oxyde Pt, C-OH, C-O-C O=C eau (ads)
O1sb	529.157	530.953	0.93	
O1sc	534.116	535.912	0.49	
C1sa	282.804	284.6	41.51	C-C C-OH, C-O-C COOH, C=O π - π
C1sb	283.916	285.712	14.84	
C1sc	286.136	287.932	8.88	
C1sd	288.876	290.672	5.87	
Pt4fa	69.683	71.479	6.80	Pt métal
Pt4fb	70.432	72.228	1.63	Pt-O
Pt4fc	71.194	72.990	1.44	Pt-O ₂
Point B - PB				
	Position	Position corrigée	conc. w.t%	Lien [30, 14, 89]
O1sa	530.452	532.752	5.31	oxyde Pt, C-OH, C-O-C O=C eau (ads)
O1sb	528.698	530.998	0.77	
O1sc	533.633	535.933	0.31	
C1sa	282.3	284.6	44.75	C-C C-OH, C-O-C COOH π - π
C1sb	283.779	286.079	12.77	
C1sc	286.376	288.676	8.6	
C1sd	288.9	291.200	3.62	
Pt4fa	69.256	71.556	8.40	Pt métal
Pt4fb	70.226	72.526	1.32	Pt-O
Pt4fc	70.836	73.136	0.67	Pt-O ₂

L'incertitude sur les mesures est d'au plus 1%.

APPENDICE H: Techniques courantes de fabrication de MEA

Tableau H-1: Techniques de fabrication de MEA

Application de l'encre	Ref.	Définition	Méthode	
			1	2
Décalque	1	Pt-supporté + Nafion TM en solution + TBAOH + glycérol est appliqué sur un papier décalque en PTFE puis la couche est transférée sur la membrane électrolyte par pressage à chaud. La membrane électrolyte est ensuite convertie à la forme H ⁺ par immersion dans l'H ₂ SO ₄ .	x	
Déposition	58	Pt-supporté + PTFE sont mélangés dans un broyeur à couteaux à haute vitesse. Le mélange est ensuite appliqué sur le tissu de carbone. Il est à noter que cette méthode à sec n'utilise pas de Nafion TM en solution dans la CC.		x
Étalement	19	Pâte de Pt-supporté + PTFE mélangée mécaniquement et étalée sur un tissu de carbone avec un rouleau en acier inoxydable.		x
Imprégnation	57	un mélange de Pt-supporté + Nafion TM en solution + eau est peint sur la CD		x
Peinturage	57	Pt-supporté + Nafion TM en solution + TBAOH + glycérol est peinturé sur une membrane électrolyte sous forme Na ⁺ puis séché. La membrane électrolyte est ensuite immergée dans l'H ₂ SO ₄ .	x	
Pulvérisation	19	Nafion TM en suspension dans un mélange d'eau, d'alcool et de PTFE colloïdal. Le mélange est pulvérisé sur du tissu de carbone et l'électrode est frittée entre chaque pulvérisation. L'ajout de 'normal butyl acétate' à l'encre permet former les agglomérats qui ont moins tendance à pénétrer profondément dans la CD.		x
Pulvérisation-sèche	59	Pt-supporté + PTFE+ Nafion TM en poudre mélangés avec un broyeur à couteaux. Le mélange est atomisé et pulvérisé dans un jet d'N ₂ sur la membrane électrolyte au travers d'une buse à fente. La couche est ensuite pressée à chaud.	x	

APPENDICE I: Schéma du banc d'essai

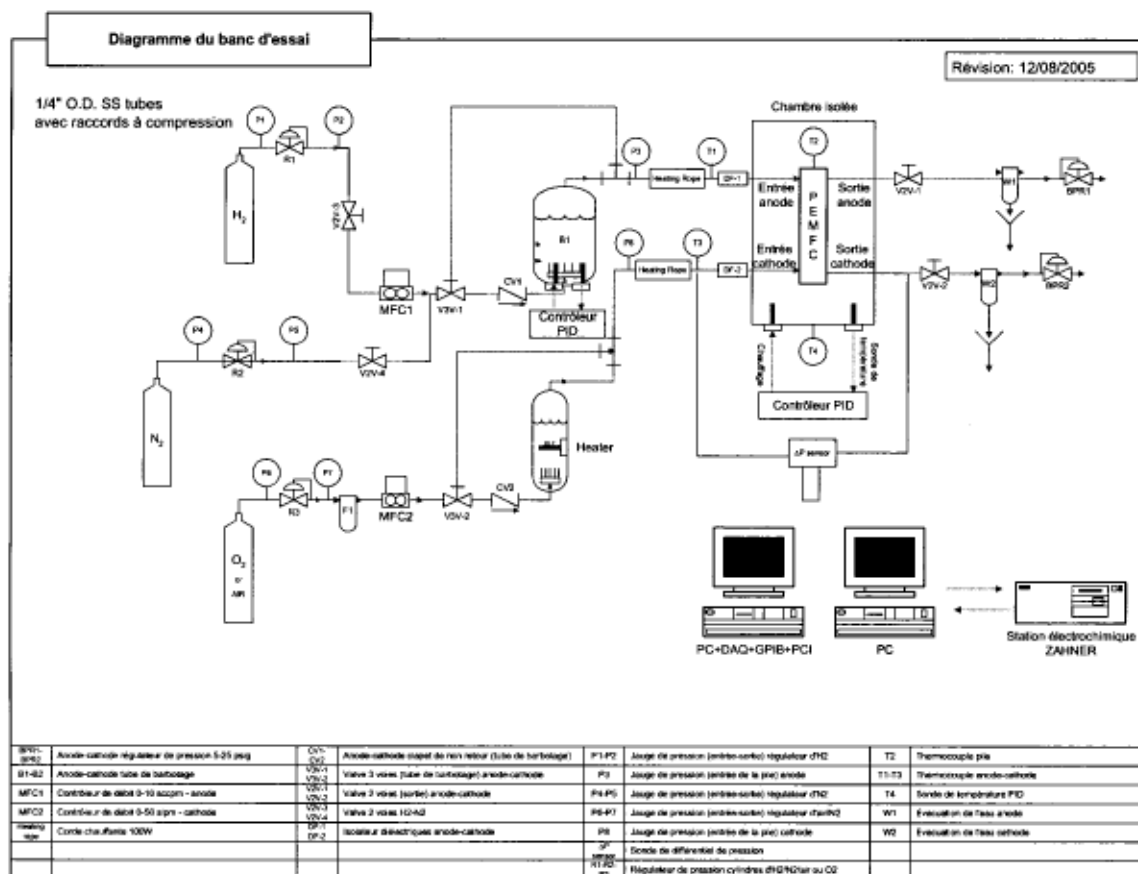


Figure I-1: Banc d'essai

APPENDICE J: Écran de contrôle du programme sur LabView 6.0

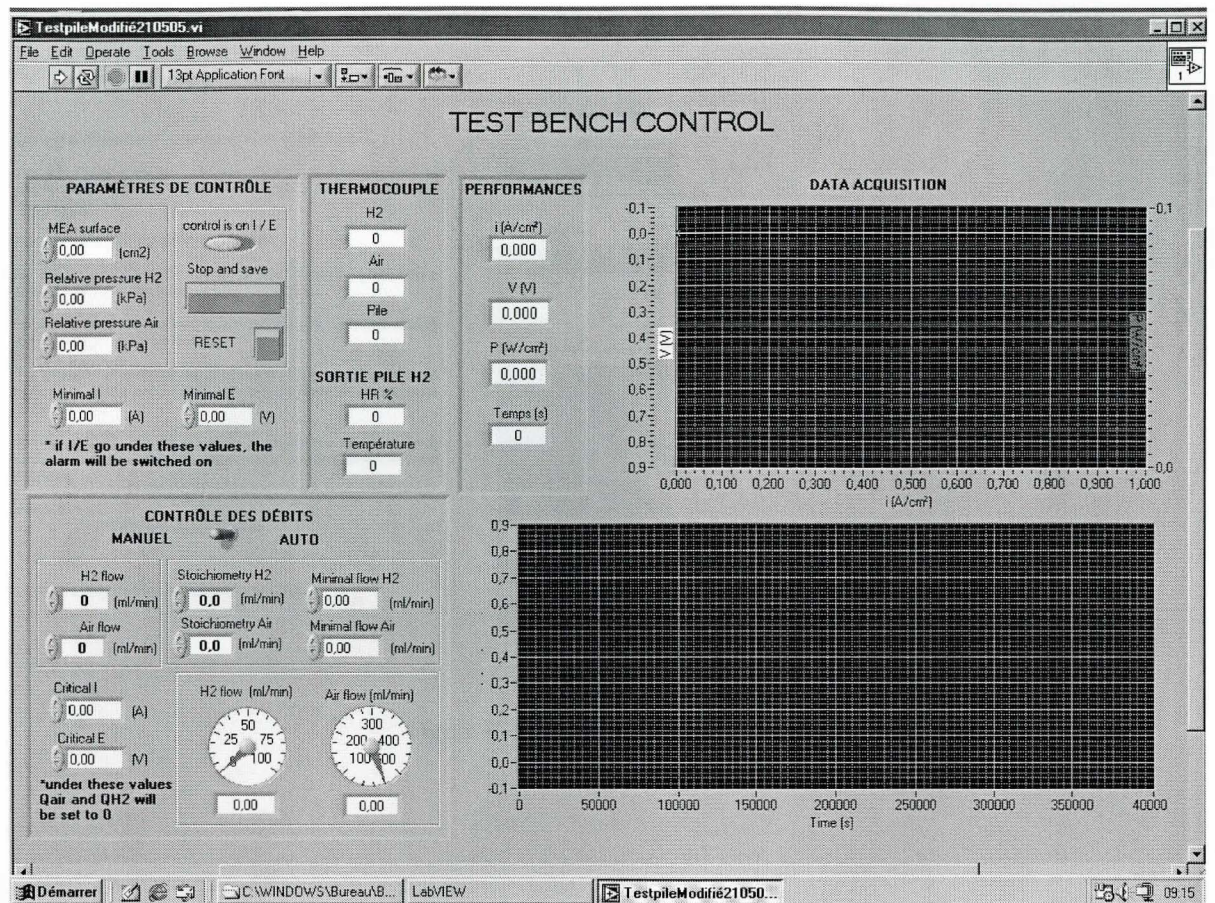


Figure J-1: Écran de contrôle LabView 6.0

APPENDICE K: Dessin des plaques de 4 cm²

Dessin technique des cellules d'une pile a combustible

Les dimensions sur le schema sont en millimètres.

Les dimensions ne sont qu'approximatives et le machiniste peut modifier les dimensions selon les outils et matériaux disponibles.

Le matériel des 2 plaques est du laiton.

Le fond des canaux n'a pas à être parfaitement carré puisque se sont des gaz qui vont y circuler.

Un adaptateur "Swagelok-butt weld-1/8 pcs OD" sera soudé sur l'entrée et la sortie des gaz.

Vis (à tête hexagonale de préférence) et écrous serviront à serrer les 2 plaques ensemble (pas de filets dans les trous des plaques).

Un adaptateur fait de matériel isolant sera nécessaire à chaque trou pour ne pas court-circuité électriquement les plaques.

Jean Hamelin
Institut de recherche sur l'hydrogène
poste 3598
0707, IRH

La GOL fait 2cmx2cm et la membrane fait 5cmx5cm

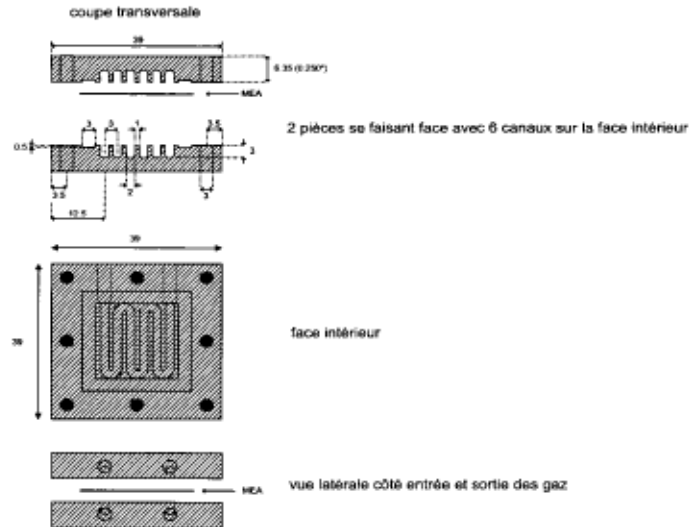


Figure K-1: Plaques de 4 cm²