
Cadre expérimental, caractérisations texturales et électrochimiques

Ce chapitre est consacré à la présentation des protocoles et des moyens expérimentaux mis en œuvre lors de la thèse. Dans un premier temps, nous verrons le protocole expérimental utilisé pour réaliser des Assemblages Membrane Electrodes (AME), depuis la synthèse des aérogels de carbone jusqu'à la fabrication des AME. Ce protocole a, pour l'essentiel, été mis au point par Julien Marie au cours de sa thèse [7]. Il a fait l'objet d'un dépôt de brevet commun à ARMINES et RENAULT [169]. Il s'agit du protocole d'élaboration de référence qui sera partiellement modifié dans les chapitres IV, V et VI. Dans un second temps, les techniques de caractérisation texturale et électrochimique seront présentées. Ce chapitre servira de référence pour les questions expérimentales.

II.1. Protocoles expérimentaux

Nous allons décrire les protocoles expérimentaux permettant d'obtenir des Assemblages Membrane Electrodes (AME) à partir d'aérogels de carbone : la synthèse du support de catalyseur (aérogel de carbone), la synthèse des électrocatalyseurs (dépôt de platine sur les aérogels de carbone) et enfin la préparation des AME.

II.1.1. Synthèse du support de catalyseur

Dans ce chapitre, nous présentons les conditions opératoires de synthèse des aérogels de carbone. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont présentés de manière détaillée dans le chapitre I (I.3.1). La synthèse des aérogels de carbone se déroule donc en trois grandes étapes : la synthèse du gel, le séchage et enfin la pyrolyse.

II.1.1.1. Synthèse du gel

Les aérogels de carbone utilisés dans l'étude sont élaborés à partir de résorcinol et formaldéhyde selon le procédé décrit par Pekala [77].

La synthèse du gel consiste à mélanger en milieu aqueux du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) avec du formaldéhyde (méthanal) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3) qui catalyse la réaction. Pour ce travail, nous avons fait varier le pourcentage de solide en

solution (%sol) défini comme le ratio massique (matière/solvant) et le ratio molaire résorcinol/catalyseur (R/C) (cf. chapitre I et chapitre III). Le mélange est ensuite placé à l'étuve à 85°C. Le temps nécessaire à la gélification varie en fonction du ratio molaire résorcinol/catalyseur (R/C) et du rapport résorcinol/formaldéhyde (R/F). Dans notre cas, le rapport R/F est fixé à 1/2. La gélification s'obtient en quelques heures. Cependant, les échantillons sont laissés une semaine dans l'étuve afin de leur permettre d'avoir une tenue mécanique suffisante pour les manipuler. Ceci est particulièrement vrai pour les aérogels les moins denses, c'est à dire ceux qui contiennent le moins de solide (%sol les plus bas). Les gels obtenus sont translucides et de couleur rouge. Ils sont plus ou moins foncés en fonction de leur composition (Figure 22).

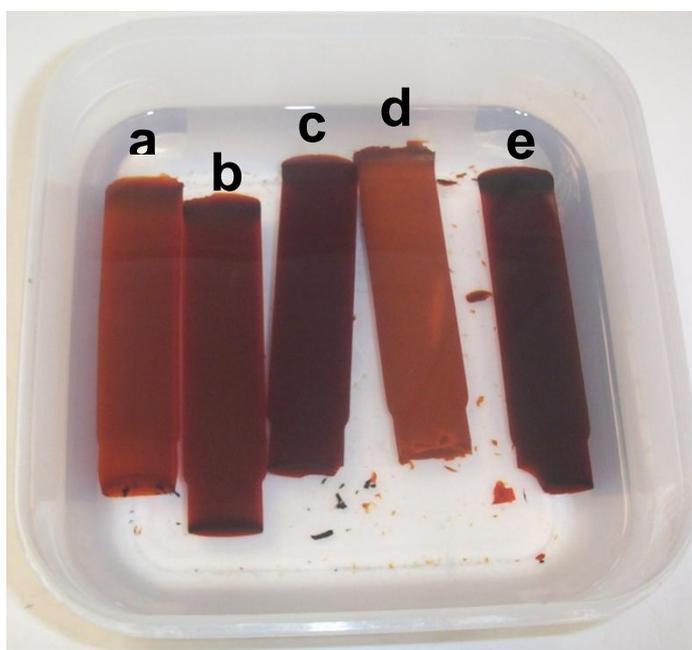


Figure 22: Gels Résorcinol-Formaldéhyde de différentes compositions plongés dans l'acétone après une semaine à l'étuve. (a) %sol=5, R/C=200, (b) %sol=10, R/C=200, (c) %sol=20, R/C=200, (d) %sol=10, R/C=300, (e) %sol=10, R/C=50.

II.1.1.2. Séchage supercritique

Afin de conserver au mieux l'architecture du squelette du gel synthétisé et d'avoir la possibilité d'atteindre une large gamme de textures (telle que celle étudiée dans le chapitre III), un séchage supercritique est nécessaire. Nous avons décidé de travailler avec du CO₂ supercritique dont les conditions supercritiques sont beaucoup plus faciles à atteindre (P=73.8 bar, T=31 °C) en laboratoire que celles de l'eau (T=357 °C, P=218 bar).

De ce fait, avant de procéder au séchage supercritique, il est nécessaire de remplacer le solvant contenu dans le gel (eau, non soluble dans le CO₂ supercritique) par de l'acétone qui est complètement miscible dans le CO₂ supercritique. Par plusieurs bains successifs dans des solutions d'acétone (une fois par jour), l'eau est échangée par diffusion et remplacée par l'acétone. Cette étape est réalisée sur environ une semaine pour s'assurer de l'échange de solvant dans les petits pores du gel.

Le séchage supercritique se déroule ensuite sur un banc développé au CEP et utilisé depuis plusieurs années (Figure 23).

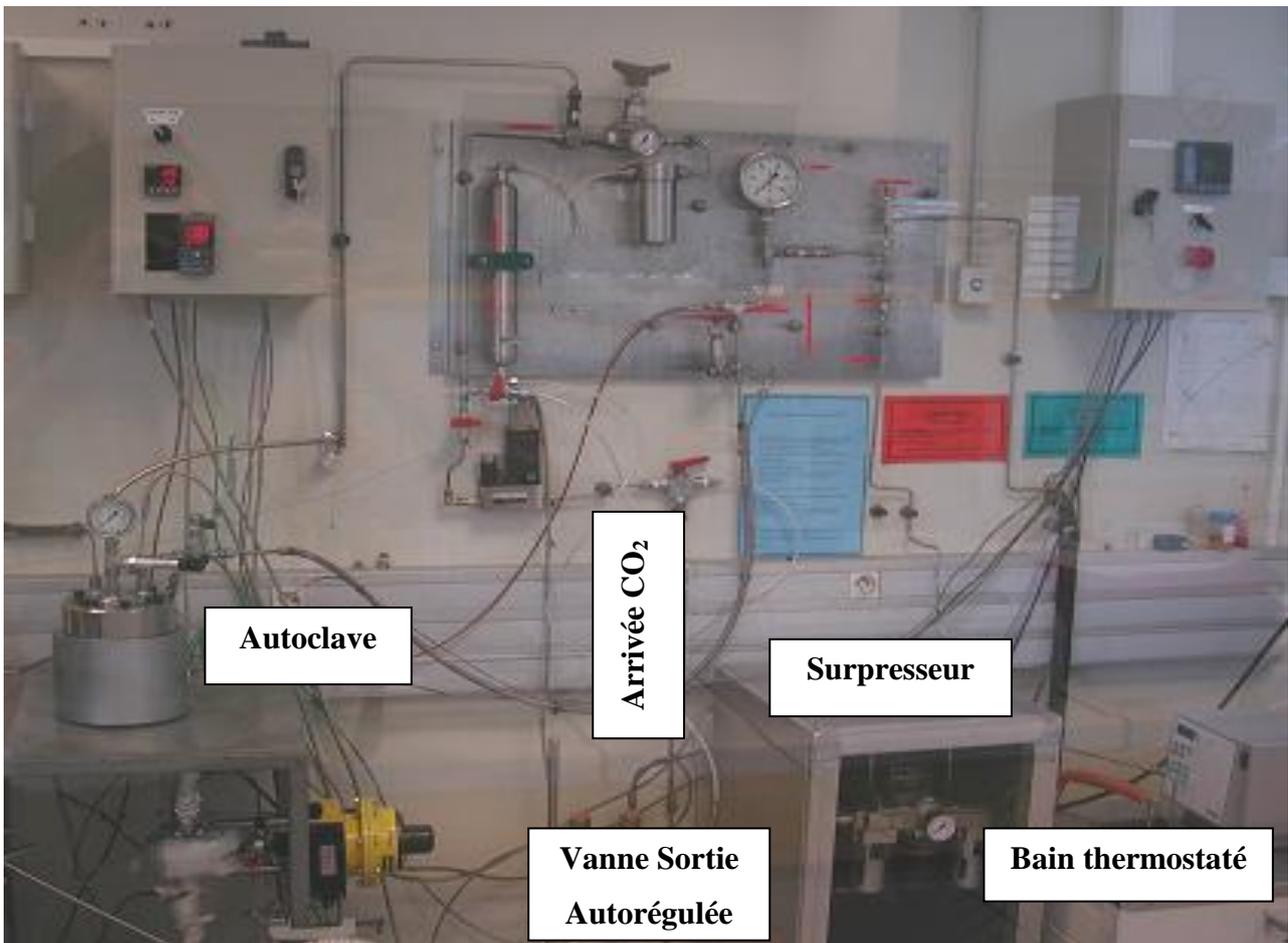


Figure 23: Banc de séchage supercritique [170]

Les gels sont placés dans un panier placé dans l'autoclave. Au cours de la phase de lavage effectuée à 35 °C et 80 bar, l'acétone contenu dans le gel diffuse dans l'autoclave et le CO₂ supercritique diffuse dans le gel. L'absence d'un milieu diphasique permet d'éviter l'apparition de contraintes sur le squelette du gel. Le matériau est ainsi lavé pendant 6 heures

au cours desquelles le CO₂ supercritique circule en continu afin de maintenir une concentration d'acétone basse dans l'autoclave. Pour la même raison, l'acétone extrait du gel est évacué en continu par une vanne de purge. Ainsi, à la fin de la phase de lavage, l'acétone est totalement remplacé par du CO₂ supercritique. Une lente dépressurisation isotherme permet de ramener le CO₂ supercritique en phase gazeuse et ensuite de l'évacuer sans créer de contraintes supplémentaires. L'étape de séchage conduit à un matériau sec monolithique appelé aérogel organique (Figure 24) avec un retrait variable (par rapport au gel) en fonction de la composition de l'aérogel (de l'ordre de 25 % à 50 %).

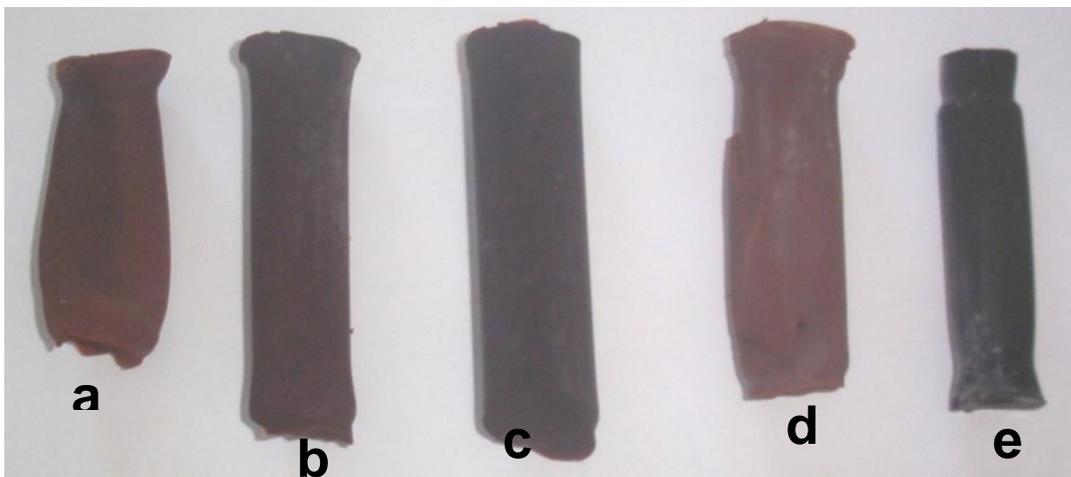


Figure 24: Aérogels organiques Résorcinol-Formaldéhyde obtenus après séchage supercritique de gels de différentes compositions. (a) %sol=5, R/C=200, (b) %sol=10, R/C=200, (c) %sol=20, R/C=200, (d) %sol=10, R/C=300, (e) %sol=10, R/C=50.

II.1.1.3. Pyrolyse

Les aérogels organiques sont ensuite pyrolysés à 1050°C sous azote (avec un débit de 5 L/min), ce qui conduit à des aérogels de carbone (Figure 26). Le protocole de pyrolyse est le suivant (Figure 25):

1. Rampe de 2°C/min jusqu'à 250°C
2. Palier de 2 heures à 250°C
3. Rampe de 4°C/min jusqu'à 1050°C
4. Palier de 30 minutes à 1050°C
5. Refroidissement par inertie thermique sous azote

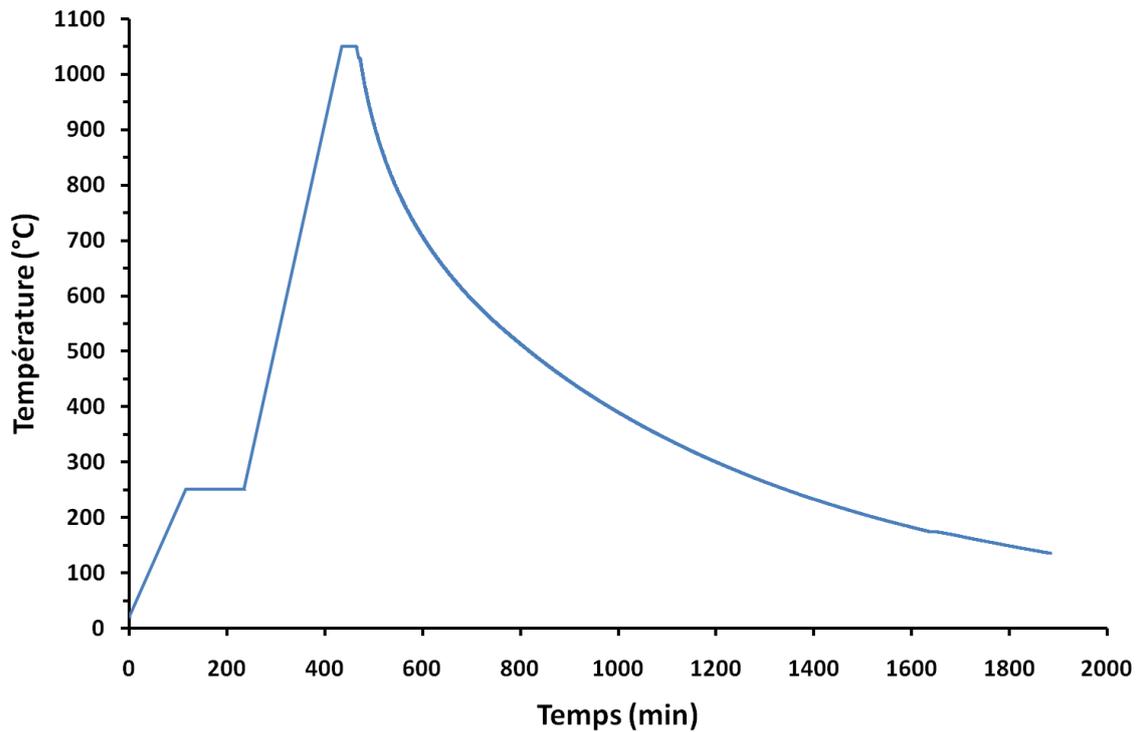


Figure 25: Schéma du programme de pyrolyse des aérogels organiques

Le palier de température est effectué à 250 °C car il s'agit de la température pour laquelle la plus grande perte de masse a lieu. Ainsi, les réactions ont le temps de se produire et les fractures du carbone sont évitées.



Figure 26: Aérogel de carbone obtenu après pyrolyse

II.1.2. Synthèse des électrocatalyseurs

Pour obtenir des électrocatalyseurs à base d'aérogels de carbone, trois grandes étapes que nous allons détailler sont nécessaires : le broyage de l'aérogel de carbone, l'imprégnation du carbone par un sel de platine et enfin la réduction du sel en platine.

II.1.2.1. Broyage de l'aérogel de carbone

Le broyage de l'aérogel de carbone s'effectue en deux temps. Tout d'abord, les monolithes d'aérogel de carbone sont broyés dans un mortier en agate pendant 15 minutes.

Ensuite, pour affiner les grains, une dispersion est effectuée par ultrasons grâce à une sonotrode SONOPULS HD2200 de la marque Bandeli à 10 % de sa pleine puissance, soit 20 W, pendant 15 minutes. Pour cela, la poudre d'aérogel de carbone est mise en suspension avec de l'eau déionisée (200 mg de carbone pour 50 mL d'eau). Les grains obtenus ont un diamètre de l'ordre de 10 microns au maximum.

La poudre d'aérogel de carbone est ensuite récupérée par filtration puis placée à l'étuve à 100 °C pendant une nuit pour éliminer au maximum l'humidité. Le lendemain, elle est placée dans un four tubulaire à 350 °C sous azote pendant 30 minutes pour éliminer d'éventuelles pollutions (organiques par exemple). Après refroidissement, la poudre est prête à être imprégnée de sel de platine.

II.1.2.2. Imprégnation de sel de platine

Le point de charge nulle ou « point of zero charge » (PZC) correspond au pH d'une solution aqueuse où la charge de la surface d'un solide en suspension s'annule. Ce concept est très utile lorsqu'on veut faire interagir des espèces chargées (solutions ioniques) avec la surface de carbone, ce qui est le cas lorsqu'on veut imprégner du carbone avec des sels de platine. La connaissance de la valeur du PZC permet de fixer le pH de la solution d'imprégnation pour favoriser les interactions électrostatiques et donc l'adsorption de l'ion sur la surface du carbone. La valeur du PZC pour un aérogel de carbone brut a été évaluée à 9.6 [7] : à pH inférieur, la surface de l'aérogel de carbone brut est chargée positivement et attire les anions. Pour cette raison l'imprégnation est réalisée avec un précurseur de platine anionique : H_2PtCl_6 .

L'imprégnation de sel de platine s'effectue à l'aide d'une solution mère de sel de platine ayant une concentration (pour des raisons pratiques) de 1.9 $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{L}$. La poudre d'aérogel

de carbone est mise en solution avec la quantité d'eau déionisée adéquate pour respecter les concentrations choisies et dispersée grâce à la sonotrode pendant deux minutes (puissance de 20 W). La solution mère est ensuite ajoutée de manière à avoir une concentration de 0.6 g_{Pt}/L (pH ≈ 2). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures. Le pourcentage de platine visé sur le carbone est de 30 %m (c'est à dire $\frac{m_{Pt}}{m_c+m_{Pt}} = 0.3$). Pour palier à une perte inévitable de sel de platine dans la solution, l'imprégnation est réalisée avec un léger excès de platine (35 %m au lieu de 30 %m).

Pour vérifier que l'imprégnation de sel de platine a bien lieu, un suivi de l'imprégnation est effectué par spectrométrie UV sur des prélèvements de la suspension, l'intensité de la bande d'adsorption à 260 nm étant proportionnelle à la concentration en PtCl₆²⁻ [171]. Dans les premiers instants d'imprégnation, la concentration en PtCl₆²⁻ diminue rapidement probablement en raison d'interactions électrostatiques avec la surface de l'aérogel de carbone. Puis cette concentration diminue plus lentement sans doute en raison de la chimisorption du platine sur le carbone par réduction de son état Pt^{IV} à Pt^{II} [172-174]. Après 24 heures d'imprégnation la concentration n'évolue quasiment plus.

II.1.2.3. Réduction des sels de platine

Afin d'assurer une réduction maximale du sel de platine, deux types de réduction sont effectués : une réduction chimique par NaBH₄ puis thermique sous hydrogène.

Après 24 heures d'imprégnation, une solution de NaBH₄ (diluée dans l'eau à 0.6 M) est ajoutée en très large excès (55 fois le nombre de moles de platine) à la suspension d'aérogel de carbone imprégnée. L'ajout se fait progressivement à l'aide d'un pompage de la solution et de la suspension vers un troisième bécher pour effectuer le mélange (Figure 27). La vitesse de pompage est déterminée d'une part en fonction du volume respectif de la solution et de la suspension et d'autre part de manière à ce que la durée de pompage n'excède pas 15 minutes afin d'éviter des réactions parasites. Le mélange est finalement laissé sous agitation pendant 24 heures.

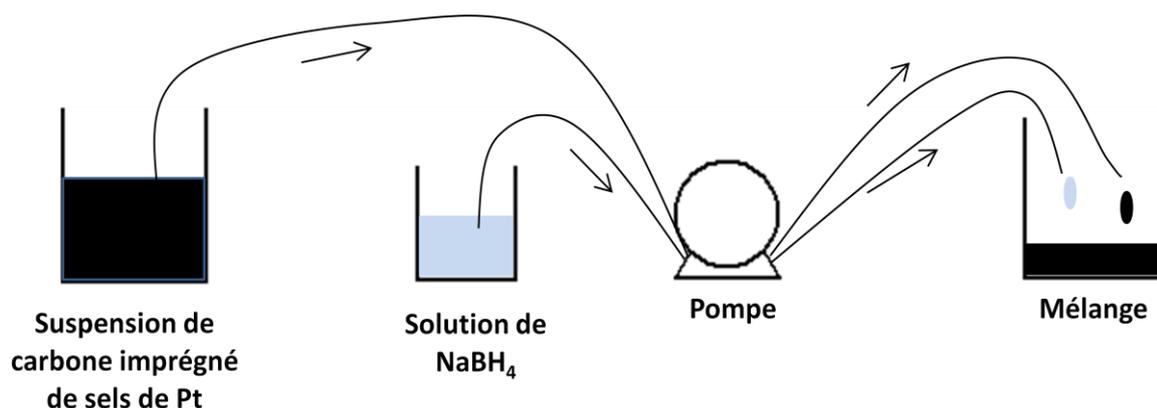
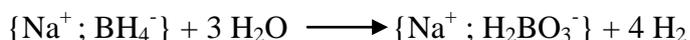


Figure 27: Réduction des sels de platine par NaBH_4

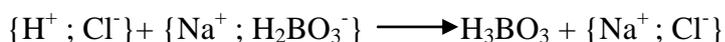
La réaction de réduction du précurseur PtCl_6^{2-} est la suivante (**réaction 1**) :



Cette réaction est accompagnée de la réduction (par NaBH_4) de l'eau, catalysée par le platine déjà formé, ce qui explique pourquoi NaBH_4 est introduit en large excès (**réaction 2**):



La réaction 1 produit une grande quantité d'acide chlorhydrique (acide fort) qui va réagir avec l'ion borate H_2BO_3^- (base faible) produit par les réactions 1 et 2 pour donner de l'acide borique qui va précipiter car il est très peu soluble dans l'eau froide (**réaction 3**):



Après 24 heures de réduction la solution est filtrée pour récupérer la poudre d'aérogel de carbone platiné et l'acide borique. Cette poudre est ensuite lavée avec plusieurs litres d'eau déionisée bouillante pour solubiliser et éliminer l'acide borique. La poudre d'aérogel de carbone platiné est finalement récupérée par filtration puis séchée pendant une nuit dans l'étuve à 100°C .

Ce type de réduction dans un environnement liquide est un bon moyen de réduire une quantité importante de sels de platine, mais il peut provoquer une dissolution et une réduction simultanée du précurseur de platine, ce qui affecte la dispersion du catalyseur [175].

En conséquence, la poudre d'aérogel de carbone platiné est ensuite traitée thermiquement en deux temps, d'abord à 350 °C sous azote (avec montée en température sous azote) pendant 30 minutes pour dégrader les traces de sel puis pendant 30 minutes sous hydrogène (en changeant le gaz d'alimentation) à 350 °C pour réduire les espèces restantes. Ce traitement a pour but de s'assurer de la réduction totale des sels de platine même dans les zones les plus tortueuses du carbone. Le refroidissement a lieu par inertie thermique sous azote. On obtient ainsi un électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone prêt à être utilisé pour préparer une couche catalytique.

II.1.3. Préparation des Assemblages Membrane Electrodes (AME)

Dans ce travail de thèse, nous réalisons et étudions des couches catalytiques cathodiques à base d'aérogels de carbone qui sont ensuite utilisées dans des AME. Ces couches catalytiques cathodiques (surface de 50 cm²) sont préparées à partir d'une encre catalytique déposée par spray sur un support (kapton[®]). Les différents éléments constitutifs d'un AME sont ensuite assemblés avec notre couche catalytique cathodique pour former un AME.

II.1.3.1. Elaboration de l'encre catalytique

L'élaboration de l'encre catalytique consiste en l'imprégnation de notre électrocatalyseur par une solution de nafion[®] diluée dans de l'eau déionisée. Le choix d'une solution de nafion[®] commerciale contenant de l'eau comme solvant (DE1020, Ion Power) est fait pour éviter d'amener des espèces polluantes pouvant affecter les performances. Ces espèces polluantes pourraient provenir du solvant lui-même (cas des alcools) ou d'éventuels produits de décomposition du solvant sous l'action catalytique du platine.

La concentration de nafion[®] dans l'encre catalytique a été fixée à 0.3 %m à partir de la littérature: d'après Lee et al. [176], dans un domaine de concentration en nafion[®] intermédiaire (entre 0.1 %m et 0.5 %m) les chaînes de polymères sont les plus dispersées (i.e. les moins agglomérées), ce qui permet une meilleure pénétration du nafion[®] dans la

porosité. La quantité de nafion[®] est fixée en fonction de la quantité de carbone : l'encre catalytique contient un ratio massique Nafion[®]/Carbone (N/C) égal à 1. L'influence de ce ratio sera étudiée dans ce travail de thèse (cf. chapitre IV).

En pratique, l'électrocatalyseur est mélangé à la quantité adéquate d'eau déionisée. L'électrocatalyseur est ensuite dispersé dans l'eau par des ultrasons pendant deux minutes grâce à une sonotrode réglée à une puissance de 20 W. La solution de nafion[®] est ensuite ajoutée et le mélange est laissé 24 heures sous agitation magnétique. Finalement, l'encre catalytique est passée deux minutes à la sonotrode à une puissance de 20 W afin d'initier l'adhérence du nafion[®] sur le carbone. L'encre est alors prête à être utilisée.

II.1.3.2. Préparation du kapton[®] et de la membrane

La couche catalytique est réalisée grâce à la technique de la réplique, i.e. elle est déposée sur un support (feuille de kapton[®]) puis transférée sur la membrane par un pressage à chaud. Le kapton[®] est un film de polyimide développé par la société DuPont de Nemours qui est stable dans une plage étendue de température (-269°C à +400°C) et ne réagit pas avec les autres matériaux de l'AME.

Afin d'éviter toute pollution, la membrane et le kapton[®] sont préalablement nettoyés dans différentes solutions puis stockés dans de l'eau déionisée. Ce type de nettoyage est préconisé afin de ne pas affecter les performances de l'AME [177].

Pour la membrane, le protocole de nettoyage est le suivant avec un rinçage à l'eau déionisée entre chaque étape :

1. Deux bains successifs d'une heure dans de l'acide nitrique 0.5 M bouillant pour éliminer toute trace de métaux
2. Un bain d'une heure dans de l'eau oxygénée à 5 % bouillante pour éliminer tout produit organique
3. Un bain d'une heure dans de l'acide sulfurique 0.5 M bouillant pour protoner la membrane

Pour le kapton[®], le protocole suivant a été adopté avec un rinçage avec de l'eau déionisée entre chaque étape :

1. Un bain d'une heure dans de l'acide nitrique 0.5 M bouillant
2. Un bain d'une heure dans de l'acide sulfurique 0.5 M bouillant
3. Un bain d'une heure dans de l'eau déionisée bouillante

II.1.3.3. Préparation de la couche catalytique cathodique

La couche catalytique cathodique est réalisée par spray de l'encre catalytique sur une feuille de kapton[®] préalablement nettoyée. Pour cela, un aérographe (Figure 28) alimenté par un flux d'azote à environ 1 bar est utilisé. La feuille de kapton[®] est posée sur une plaque chauffante recouverte d'un masque (Figure 29) définissant la surface de la couche catalytique (l'électrode a une surface de 50 cm²). Cette technique ne permet pas nécessairement d'obtenir une couche d'épaisseur uniforme mais l'étape de pressage ultérieure permet d'y remédier en partie.



Figure 28: Aérographe

La couche catalytique est transférée sur la membrane par décalcomanie (technique de la réplique) car cette technique permet d'améliorer les performances par rapport aux méthodes donnant des couches catalytiques de type « PTFE bound » (cf. chapitre I, I.2.1.1.3). Toutefois, la technique de la réplique présente l'inconvénient d'entraîner des pertes de matière variables lors du décollage du kapton[®] en fonction de la composition de l'encre catalytique. Cela rend difficile l'obtention d'AME ayant la même charge en platine.

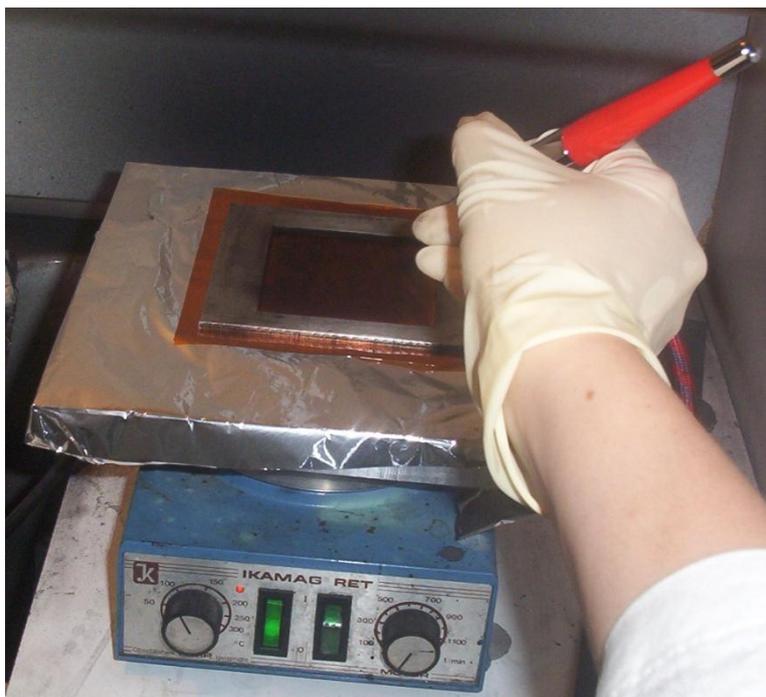


Figure 29: Dépôt par spray de la couche catalytique sur le kapton®

Le dépôt par spray s'effectue lorsque la plaque chauffante atteint 101°C. Il ne faut pas dépasser 110°C afin d'éviter de dégrader le nafion® contenu dans l'encre. L'intérêt de cette technique est de former des micro-gouttes d'encre dont l'eau va s'évaporer au contact de la plaque chauffante. La quantité d'encre préparée est déterminée en fonction de la quantité cible de platine souhaitée dans la couche catalytique cathodique tout en prenant en compte les pertes lors du spray ou lors du décollage du kapton®.

La quantité de platine réellement présente dans la couche catalytique est estimée par pesée avec une précision de 0.1 mg: la feuille de kapton® est pesée avec la couche catalytique puis après transfert de la couche catalytique. La masse de la couche catalytique cathodique de l'AME et donc la charge en platine peuvent ainsi être déduites.

II.1.3.4. Pressage des différents éléments de la cellule

Dans ce travail de thèse, seules les couches catalytiques cathodiques sont préparées au laboratoire. Les autres éléments (membrane, anode, couche de diffusion cathodique, joints) sont des produits commerciaux.

Les anodes sont fournies par la société Paxitech : elles sont basées sur un feutre de carbone chargé à 10 % en PTFE et leur couche active est composée de carbone platiné (Pt/C=40 %m soit un ratio $\frac{m_{Pt}}{m_c+m_{Pt}}$ de 29 %m), de nafion® (0.6 mg/cm²) et d'une charge en platine d'environ 1 mg/cm². La couche de diffusion cathodique (GDL) est constituée d'un feutre de carbone chargé à 10 % en PTFE. Les joints assurant l'étanchéité de l'AME sont constitués de silicone tramé.

La membrane échangeuse de protons utilisée dans les AME est une membrane nafion® de type N112 de la société DuPont. La masse équivalente de cette membrane vaut 1100 g/eq H⁺ (correspondant à une capacité d'échange ionique de 0.9 meq/g), c'est à dire qu'il faut 1100 g de nafion® pour obtenir une mole de site protonique dans la membrane. La membrane a une épaisseur de 2 millièmes de pouce soit 51 µm.

Le pressage des différents éléments de la cellule s'effectue en deux temps. Après avoir déposé l'encre catalytique sur le kapton®, le transfert de la couche catalytique sur la membrane est réalisé. Pour cela, l'ensemble couche catalytique cathodique/kapton® avec la membrane et l'anode protégée elle même des plaques de la presse par une feuille de kapton® est pressé à chaud (Figure 30): l'adhérence de la couche catalytique étant meilleure sur la membrane que sur le kapton®, le transfert se produit. Lors de cette première étape, la couche catalytique cathodique, la membrane et l'anode sont pressées à 100°C avec une force de compression de 2 tonnes (soit une pression de 40 kg/cm²) pendant 15 minutes pour éliminer l'eau tout en évitant les craquelures. Ensuite, la force de compression est augmentée à 10 tonnes (soit une pression de 200 kg/cm²) et la température à 120°C. Lorsque cette température est atteinte, le chauffage est arrêté et l'ensemble est laissé sous pression jusqu'à refroidissement complet.



Figure 30: Assemblage pour la première étape de pressage

Après refroidissement, le kapton[®] est décollé et la couche de diffusion cathodique (GDL) est positionnée sur la couche catalytique cathodique ainsi que les joints d'étanchéité (anodique et cathodique). Lors de cette deuxième étape, l'ensemble est pressé à 70°C avec une force de compression de 2 tonnes (40 kg/cm²) pendant 25 minutes puis laissé sous pression jusqu'à refroidissement complet. L'AME est ainsi prêt à être installé et testé sur le banc monocellule (Figure 31).



Figure 31: AME prêt à être testé

La Figure 32 résume l'ensemble du protocole de préparation des Assemblages Membrane Electrodes depuis la synthèse des aérogels de carbone jusqu'à la mise en œuvre en AME.

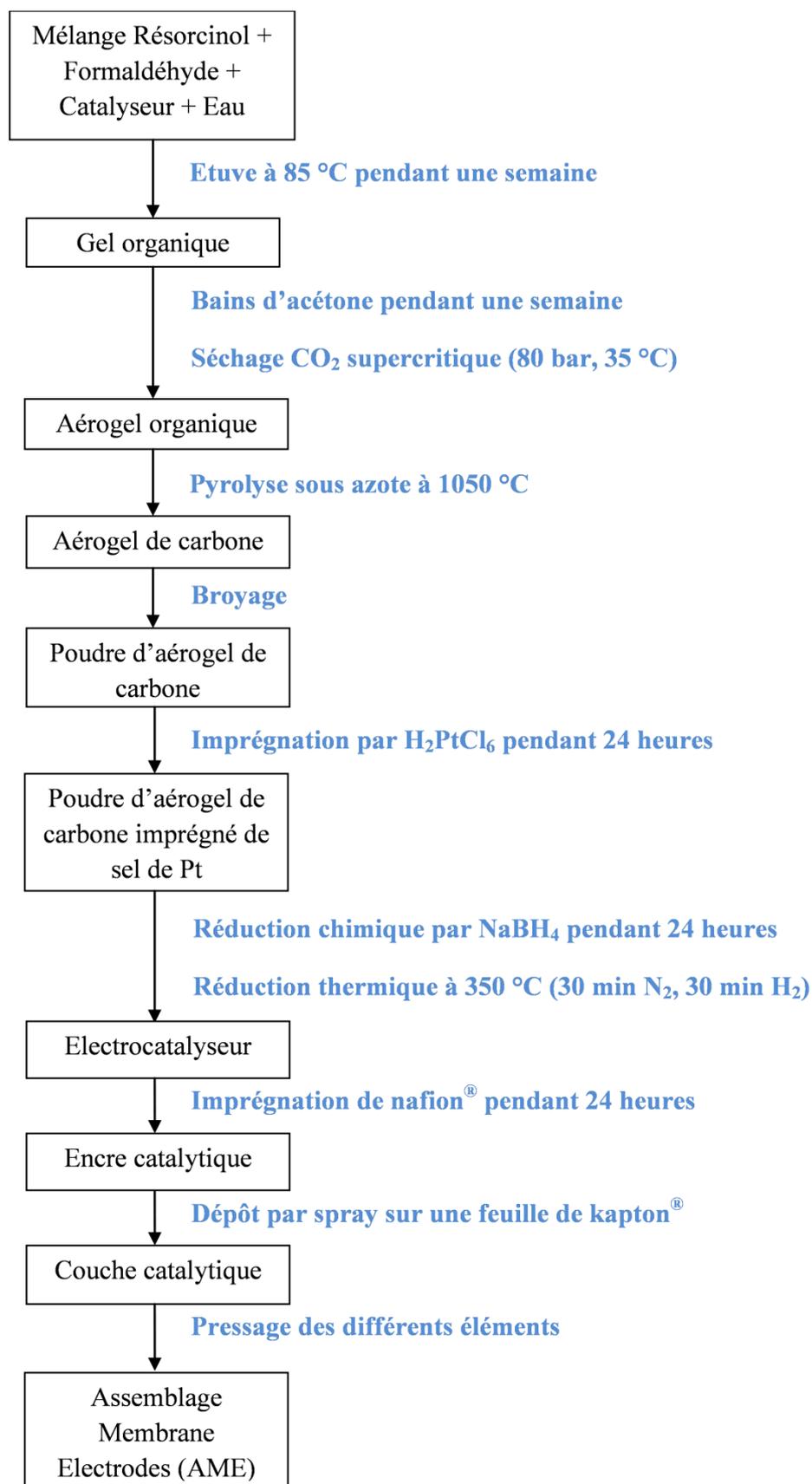


Figure 32: Schéma du protocole de préparation des Assemblages Membrane Electrodes depuis la synthèse de l'aérogel de carbone jusqu'à la mise en œuvre en AME