

Relation entre humidité relative et performances pour des Assemblages Membrane Electrodes de pile PEM à base d'aérogels de carbone - Impact de l'ajout de PTFE dans la couche catalytique

Mathilde Ouattara-Brigaudet, Sandrine Berthon-Fabry, Christian Beauger,
Patrick Achard

► **To cite this version:**

Mathilde Ouattara-Brigaudet, Sandrine Berthon-Fabry, Christian Beauger, Patrick Achard. Relation entre humidité relative et performances pour des Assemblages Membrane Electrodes de pile PEM à base d'aérogels de carbone - Impact de l'ajout de PTFE dans la couche catalytique. Matériaux 2010, Oct 2010, Nantes, France. 9 p. - ISBN 978-2-9528-1403-4. hal-00578469

HAL Id: hal-00578469

<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00578469>

Submitted on 21 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Relation entre humidité relative et performances pour des Assemblages Membrane Electrodes de pile PEM à base d'aérogels de carbone - Impact de l'ajout de PTFE dans la couche catalytique

Mathilde Ouattara-Brigaudet^a, Sandrine Berthon-Fabry^a, Christian Beauger^a, Patrick Achard^a

^a CEP, MINES ParisTech, B.P 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex, France,
mathilde.ouattara-brigaudet@mines-paristech.fr

RESUME:

Pour améliorer les performances des piles PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), il est nécessaire de mieux comprendre les phénomènes qui apparaissent lors de leur fonctionnement. L'objectif de cette étude est d'étudier différents paramètres jouant un rôle dans la gestion de l'eau en utilisant les matériaux modèles que sont les aérogels de carbone comme support de catalyseur. Pour cela, nous avons synthétisé trois aérogels de carbone d'architectures différentes que nous avons utilisés comme supports de catalyseur et mis en œuvre en Assemblage Membrane Electrodes (AME). Dans ce travail, nous avons également étudié l'impact du taux d'humidité relative cathodique et de l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique cathodique. Les tests des différents AME sur un banc monocellule montrent l'importance du contrôle de l'architecture du support carboné. Par ailleurs, les performances des AME peuvent être améliorées en utilisant du PTFE et en diminuant l'humidité relative à la cathode.

MOTS-CLES : PEMFC, humidité relative, aérogel de carbone, PTFE, couche catalytique cathodique

1. INTRODUCTION

Les préoccupations actuelles vis-à-vis des changements climatiques et de notre dépendance énergétique amènent au développement de nouveaux convertisseurs énergétiques. Parmi les différentes technologies disponibles, les piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) constituent une alternative intéressante. Toutefois, avant un développement à grande échelle, différents verrous technologiques et économiques doivent être levés. Cela concerne principalement leurs performances, leur coût et leur durée de vie.

Actuellement, les noirs de carbone sont généralement utilisés comme support de catalyseur dans des électrodes de pile PEM. L'inconvénient de ce type de matériaux est que l'architecture des couches catalytiques résultantes n'est pas contrôlée, ce qui rend difficile l'analyse des phénomènes diffusifs limitant les performances électrochimiques. Au contraire, les aérogels de carbone sont considérés comme des matériaux modèles grâce à leur architecture contrôlée via leurs paramètres de synthèse [1-3]. De plus, les aérogels de carbone sont adaptés à une utilisation en tant que support de catalyseur dans une électrode de pile PEM : ils conduisent les électrons, permettent la diffusion des gaz et leur grande surface spécifique favorise la dispersion du catalyseur. Ainsi, ce type de matériau permet d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes diffusifs.

Les problèmes liés à la diffusion des gaz concernent notamment la gestion de l'eau dans la pile qui est relativement complexe. Afin de maintenir la conductivité protonique de la membrane, des gaz humides sont utilisés pour maintenir l'humidification de la membrane notamment aux faibles densités de courant. Aux fortes densités de courant, l'eau risque d'être en excès ce qui affecte les performances en augmentant les pertes diffusives [4]. Ce phénomène est particulièrement sensible à la cathode puisque la réaction de réduction de l'oxygène produit de l'eau (en quantité d'autant plus importante que la densité de courant est élevée) qui vient s'ajouter à l'eau amenée par les gaz humidifiés. L'objectif de cette étude est d'étudier différents paramètres jouant un rôle dans la gestion de l'eau en utilisant les matériaux modèles que sont les aérogels de carbone comme support de catalyseur. Pour cela, nous avons synthétisé trois aérogels de carbone d'architectures différentes que nous avons utilisés comme supports de catalyseur. Ces aérogels de carbone ont ensuite été imprégnés de platine et mis en œuvre à la cathode d'Assemblages Membrane Electrodes (AME). Par ailleurs, nous avons étudié l'impact de l'ajout de PTFE (agent hydrophobe) dans la couche catalytique cathodique d'AME avec la meilleure morphologie d'aérogel de carbone préalablement déterminée. Pour ces deux études, nous avons testé les AME obtenus sur un banc monocellule en faisant varier le taux d'humidité à la cathode.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Synthèse des aérogels de carbone

Les aérogels de carbone ont été synthétisés en utilisant la méthode de Pekala [5]. La synthèse du gel consiste à mélanger en milieu aqueux du résorcinol (R) avec du formaldéhyde (F) et du carbonate de sodium (C) qui catalyse la réaction. Dans cette étude, nous avons fixé le ratio molaire F/R à 2 et nous avons fait varier le ratio molaire R/C et le pourcentage de solide en solution %sol défini par le ratio massique réactifs/solvant. R/C et %sol contrôlent respectivement la taille des particules et la densité des aérogels de carbone [1-3]. Le mélange est placé à l'étuve à 85°C pendant une semaine pour lui permettre de gélifier. Ensuite, les gels sont placés dans des bains successifs d'acétone afin de remplacer l'eau contenue dans les pores par de l'acétone. Après une semaine d'échange de solvant, les gels sont séchés par du CO₂ supercritique [6,7]. Enfin les aérogels organiques obtenus sont pyrolysés à 1050°C sous azote pendant 30 minutes pour obtenir des aérogels de carbone.

2.2 Préparation des électrocatalyseurs

Les aérogels de carbone sont d'abord broyés afin d'obtenir des grains de taille micrométrique. Ces poudres sont ensuite mises dans une solution de sel de platine (H₂PtCl₆) avec une concentration en platine de 0.6 g/L et un ratio massique Pt/(Pt+C) de 35 wt% (le ratio ciblé est de 30 wt%). Après 24 heures d'agitation, un agent réducteur (NaBH₄) est ajouté dans la solution avec une concentration de 0.6 M. NaBH₄ est ajouté en large excès molaire afin d'assurer la réduction complète des sels de platine. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures. La poudre d'aérogel de carbone imprégnée de platine est ensuite récupérée et lavée plusieurs fois à l'eau bouillante puis séchée une nuit à l'étuve à 100°C. La poudre sèche ainsi obtenue est finalement traitée thermiquement pendant 30 minutes à 350°C sous azote puis sous hydrogène à 350°C pendant 30 minutes. Le refroidissement s'opère sous azote. Cette opération permet de s'assurer de la réduction de tous les sels platiniques.

2.3 Caractérisation des aérogels de carbone

Les aérogels de carbone sont caractérisés par adsorption d'azote et par porosimétrie mercure. L'adsorption d'azote permet de mesurer la surface spécifique (S_{BET}), le volume de micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm, volume calculé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich) et de mésopores (pores de diamètre supérieur compris entre 2 nm et 50 nm). La porosimétrie mercure mesure le volume occupé par les pores de diamètre supérieur à 7.5 nm (en utilisant la méthode développée par Broekhoff-de-Boer). Les données de porosimétrie mercure sont analysées en utilisant un modèle spécifique développé par Pirard et al. [8]. En combinant ces informations, il est possible d'accéder au volume de macropores (pores de diamètre supérieur à 50 nm).

2.4 Préparation des Assemblages Membrane/Electrodes (AME)

Les AME sont préparés en utilisant la méthode de la réplique. L'encre catalytique est réalisée en mélangeant, pendant 24 heures, un électrocatalyseur, de l'eau et une solution de nafion® (DE 1020, Ion Power Inc) avec une concentration en nafion® de 0.3 wt%. Le ratio massique Nafion®/Carbone (N/C) est fixé à 1 pour la première partie de l'étude. L'encre catalytique obtenue est ensuite pulvérisée sur une feuille de kapton® de manière à avoir une charge en platine de 0.5 mg/cm² (la cathode a une surface de 50 cm²). La couche catalytique cathodique est finalement transférée sur la membrane grâce à un pressage à chaud avec une membrane nafion® N112 et une anode commerciale fournie par la société PAXITECH. Dans un second temps, on ajoute par pressage à chaud la couche de diffusion cathodique et deux joints assurant l'étanchéité pour obtenir un AME.

2.5. Tests sur banc monocellule

Les AME sont testés sur un banc monocellule développé au laboratoire. Les performances des AME sont évaluées à une température de 73°C et à une pression de 1.3 bar. Les gaz réactifs sont l'hydrogène et l'air utilisés à une stœchiométrie respective de 2 et 2.5. L'humidité relative est fixée à 100 % à l'anode et est modulée entre 75 % et 100 % à la cathode suivant les expériences. Un débit minimum de gaz est appliqué quand l'intensité de la cellule est inférieure à 12 A : 10 nL/h pour l'hydrogène et 30 nL/h pour l'air. La cellule est contrôlée grâce à un potentiostat (Bio-Logic, HCP-803).

Chaque AME est soumis à une procédure de conditionnement, de manière à améliorer progressivement les performances jusqu'à stabilisation. La courbe de polarisation est établie en fixant différentes valeurs de tensions (décroissantes puis croissantes) et en mesurant l'intensité correspondante pendant 5 minutes. Pour chaque valeur de tension, l'intensité est déterminée comme la moyenne de

l'intensité obtenue en faisant croître ou décroître la tension. L'impédance est mesurée à 0.8 V sous H₂/air et permet d'obtenir la résistance ohmique de l'AME. La voltamétrie cyclique sous H₂/N₂ permet d'obtenir la surface de Pt actif à la cathode. Le courant de crossover (lié au passage d'hydrogène à travers la membrane) est mesuré sous H₂/N₂ en appliquant un potentiel de 0.5 V.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractéristiques texturales des aérogels de carbone

Nous avons synthétisé trois morphologies d'aérogels de carbone en faisant varier le pourcentage de solide en solution (%sol) et le ratio Résorcinol/Catalyseur (R/C). Les aérogels de carbone dont les caractéristiques texturales sont données dans le tableau 1 sont référencés de la manière suivante : A/%sol_R/C. S_{BET} correspond à la surface spécifique des aérogels de carbone. V_{Dub} correspond au volume de micropores. V_p est le volume poreux (microporeux et mésoporeux) évalué par adsorption d'azote. V_{Hg} correspond au volume de mercure introduit pendant l'expérience de porosimétrie mercure. V_(2-7.5 nm) est le volume occupé par les pores de diamètre compris entre 2 nm et 7.5 nm. Il est évalué à partir de la mesure d'adsorption d'azote. V_v est le volume poreux total calculé de la manière suivante : V_v = V_(Dub) + V_(2-7.5 nm) + V_{Hg}.

Aérogel de carbone	S _{BET} (m ² /g) ± 5	Densité ± 0.02	V _{Dub} (cm ³ /g) ± 0.01	V _p (cm ³ /g) ± 0.05	V _{Hg} (cm ³ /g) ± 0.05	V _(2-7.5 nm) (cm ³ /g)	V _v (cm ³ /g) ± 0.1
A/10_050	445	0.64	0.19	0.76	0.65	-	0.84
A/10_200	546	0.19	0.24	1.41	4.39	0.1	4.73
A/05_200	649	0.11	0.29	3.46	4.6	0.11	5.0

Tableau 1 : Caractéristiques des aérogels de carbone

A partir de ces données, on peut conclure que l'on a synthétisé deux types d'aérogels de carbone : des aérogels de carbone macroporeux puisque V_p est différent de V_v (A/10_200 et A/05_200) ie qui contiennent des pores de plus de 50 nm et un aérogel de carbone uniquement mésoporeux puisque V_p est égal à V_v (A/10_050) ie dont tous les pores ont un diamètre inférieur à 50 nm. La figure 1, qui donne la distribution de taille de pores obtenue par porosimétrie mercure des aérogels de carbone confirme ce résultat. Les deux aérogels de carbone macroporeux, A/10_200 et A/05_200, se distinguent par la valeur de leur pic de distribution (respectivement 25 nm et 30 nm, cf. Figure 1) ainsi que par la valeur de leur surface spécifique.

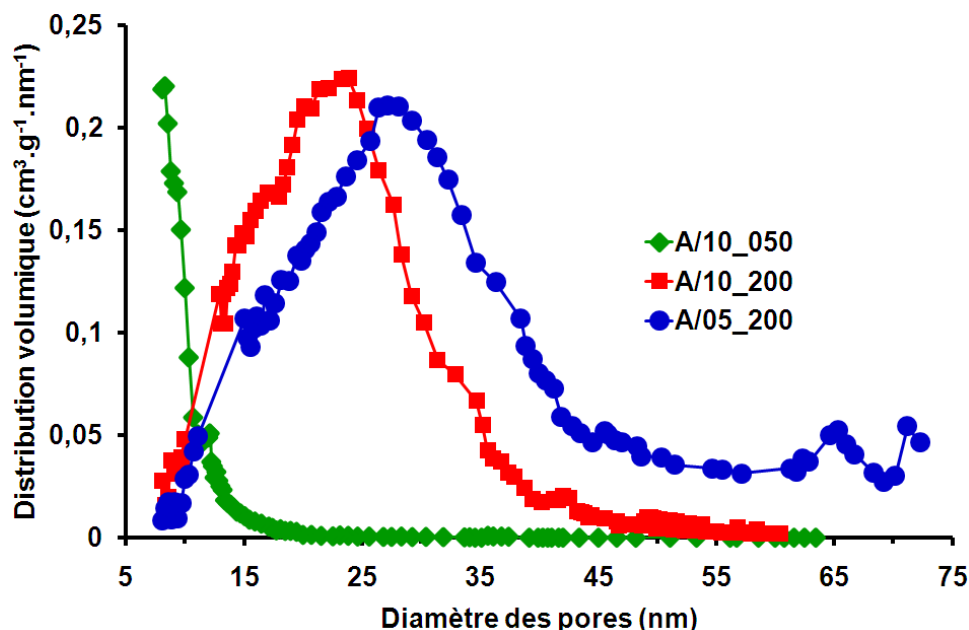


Figure 1 : Distribution de taille de pores des aérogels de carbone obtenue par porosimétrie mercure

3.2. Influence de l'architecture du support carboné et de l'humidité relative sur les performances

Trois AME ont donc été préparés à partir des 3 architectures d'aérogel de carbone, référencés ainsi : AME-A/%sol_{R/C}-HR_X où X est l'humidité relative utilisée à la cathode. Malgré l'utilisation de la même procédure de synthèse, les électrocatalyseurs obtenus ne présentent pas tous la même charge en platine (cf. Tableau 2). L'expérience a été répétée et les mêmes résultats ont été obtenus, ce qui semble indiquer que la charge en platine est plus faible dans certains cas car le support carboné est trop dense (22 % et 31 % pour les autres) et limite très fortement l'insertion des sels de platine dans le réseau poreux du monolithe carboné. De plus, l'inconvénient de la méthode de la réplique est que la perte de couche catalytique lors du décollage du kapton® dépend de la composition de cette couche, ce qui explique les différences de charge en Pt (0.43 mg/cm² pour AME-A/10_050 et 0.49 mg/cm² dans les 2 autres cas).

Les caractéristiques des AME sont données dans le tableau 2. S_{Pt} correspond à la surface de Pt actif à la cathode et b à la pente de Tafel. R est la résistance de l'AME et $i_{crossover}$ est la densité de courant de crossover. Pour AME-A/10_050 et AME-A/10_200, les pentes de Tafel sont relativement élevées (>100 mV/dec), ce qui peut signifier que les pertes diffusives ne sont pas négligeables même aux faibles densités de courant. Ces valeurs ont déjà été mesurées dans d'autres études sur les aérogels de carbone [9]. Par ailleurs, l'activité catalytique de ces électrocatalyseurs a été évaluée sur électrode à disque tournant et des valeurs proches de la littérature (-70 mV/dec) ont été mesurées. Ces pentes de Tafel élevées sont donc vraisemblablement dues à la mise en œuvre en AME.

AME	Pt/(Pt+C) (%)	Charge en Pt (mg/cm ²)	S_{Pt} (m ² /g _{Pt}) ± 10 %	b (mV/dec) ± 10 %	R (Ω.cm ²) ± 0.05	$i_{crossover}$ (mA/cm ²) ± 0.1
AME-A/10_050	22	0.43	27.2	-124	0.22	3.4
AME-A/10_200	31	0.49	16.8	-116	0.31	1.7
AME-A/05_200	31	0.49	26.9	-87	0.21	2.0

Tableau 2 : Caractéristiques des AME préparés à partir de différentes architectures d'aérogels de carbone (données obtenues à 100 % d'humidité relative à l'anode et à la cathode)

La figure 2 présente les courbes de polarisation obtenues pour ces 3 AME à deux taux d'humidité relative cathodique différents (100 % et 75 %). A partir de ces courbes, nous pouvons affirmer qu'il existe bien un impact de la morphologie du support carboné sur les performances en pile. Les meilleures performances sont obtenues avec l'aérogel de carbone A/05_200 qui présente les pores les plus larges. Au contraire l'aérogel de carbone A/10_050, qui est uniquement mésoporeux, présente une chute de performances importante. Ces informations valident les valeurs des pentes de Tafel.

Par ailleurs, si on compare les performances obtenues en fonction du taux d'humidité relative, nous constatons une amélioration des performances lorsque l'humidité relative diminue. Cette amélioration est d'autant plus grande que les pores de l'aérogel de carbone sont petits et que la densité de courant est élevée, ce qui semble indiquer que la chute de performance est due à un engorgement des pores par de l'eau.

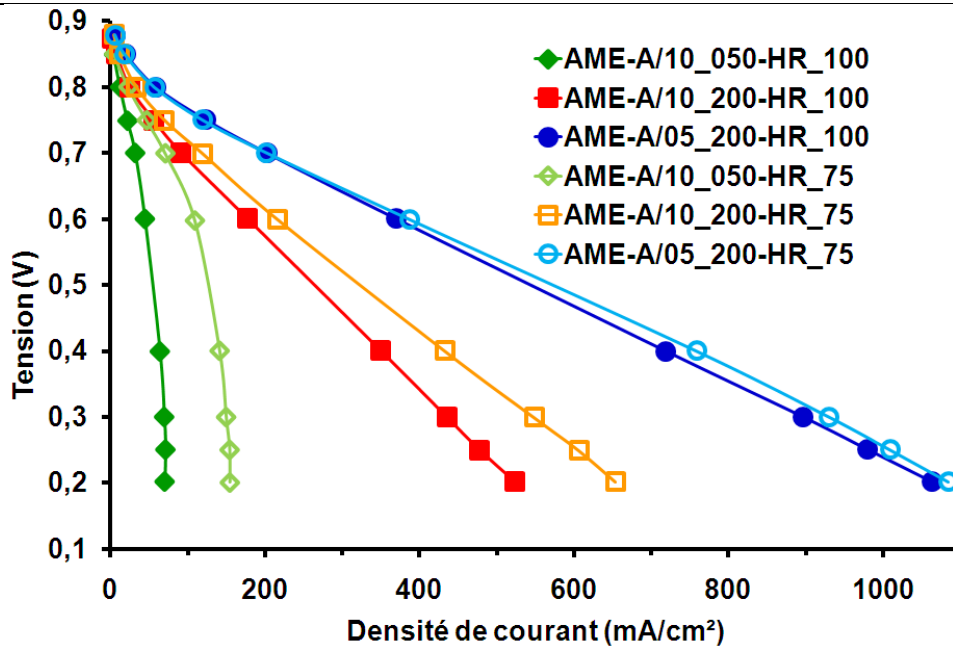


Figure 2: Courbes de polarisation obtenues pour AME-A/10_050-HR_100 (◆), AME-A/10_200-HR_100 (■), AME-A/05_200-HR_100 (●), AME-A/10_050-HR_75 (◇), AME-A/10_200-HR_75 (□) et AME-A/05_200-HR_75 (○)

Les performances des AME sont analysées en séparant les différentes contributions aux pertes. Le potentiel thermodynamique réversible de la cellule est diminué par l'existence de différentes pertes : (i) des pertes d'activation (η_{ORR}) dues à la cinétique de réduction de l'oxygène limitée, (ii) des pertes ohmiques (η_{Ohm}) dues notamment à la résistance de la membrane et des couches catalytiques, (iii) des pertes diffusives (η_{diff}) dues à la diffusion limitée des gaz et de l'eau dans les électrodes. Généralement, les pertes anodiques d'activation et de diffusion sont négligées [10,11]. Gasteiger et al. [11] ont établi une méthodologie permettant d'évaluer ces différentes contributions aux pertes.

La figure 3 présente les pertes d'activation (gauche) et ohmiques (droite) calculées à partir de cette méthode. En ce qui concerne AME-A/10_050 et AME-A/10_200, les pertes d'activation sont certainement faussées par la valeur de leur pente de Tafel (cf. plus haut). Dans tous les cas, nous n'observons pas d'impact significatif de l'humidité relative sur les pertes d'activation. Pour les pertes ohmiques, nous notons une augmentation des pertes ohmiques lorsque l'humidité relative diminue, ce qui est certainement dû à une diminution de la conductivité protonique de la membrane. AME-A/10_050 et AME-A/05_200 présentent des pertes ohmiques équivalentes comme on pouvait s'y attendre à partir des valeurs de résistance présentées dans le tableau 2. Etant donné que l'architecture de l'aérogel de carbone utilisée est très différente entre ces deux AME, nous en concluons que l'architecture du support carboné n'affecte pas significativement les pertes ohmiques.

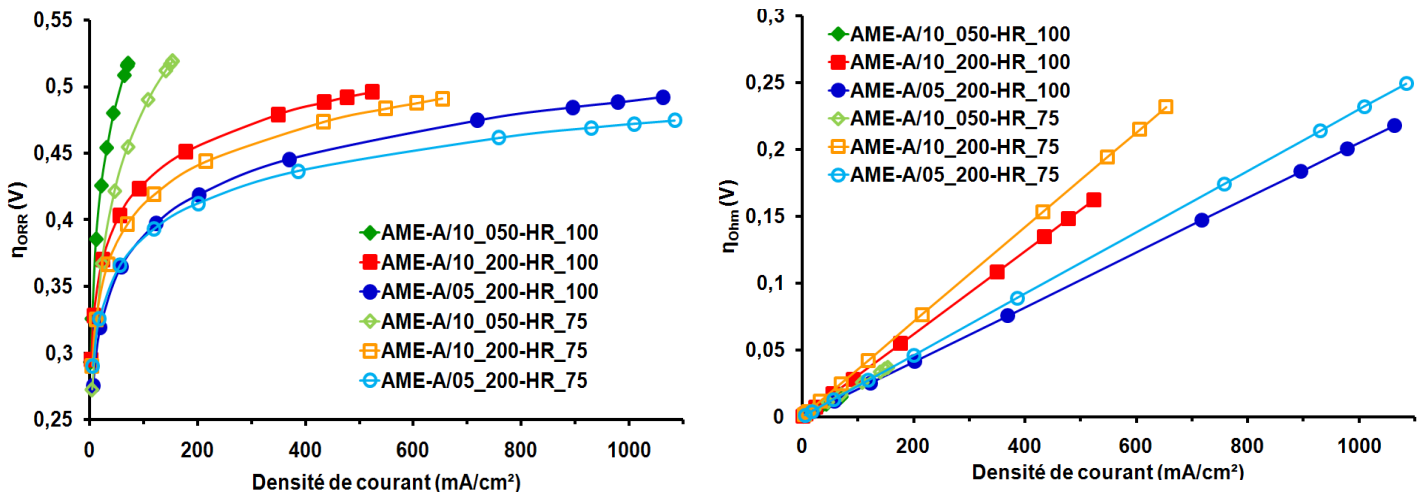


Figure 3: Pertes d'activation (gauche) et ohmique (droite) calculées pour AME-A/10_050-HR_100 (◆), AME-A/10_200-HR_100 (■), AME-A/05_200-HR_100 (●), AME-A/10_050-HR_75 (◇), AME-A/10_200-HR_75 (□) et AME-A/05_200-HR_75 (○)

La figure 4 présente les pertes diffusives calculées pour les 3 AME aux deux taux d'humidité relative cathodique. A partir de cette figure, nous pouvons conclure que l'architecture des aérogels de carbone influence les pertes diffusives qui sont d'autant plus importantes que les pores sont petits. Ces pertes diffusives sont probablement dues à l'eau produite qui engorge les pores puisque les pertes diffusives diminuent lorsque l'humidité relative décroît. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le support de catalyseur doit contenir des macropores et présenter un volume poreux important (que ne possède pas A/10_050). La différence entre A/10_200 et A/05_200 réside dans le fait que A/10_200 contient moins de macropores et de plus petits mésopores que A/05_200.

Finalement, la morphologie d'aérogel de carbone optimale déterminée à partir de cette étude est l'aérogel de carbone réalisé avec un pourcentage de solide en solution de 5 % et un ratio R/C de 200.

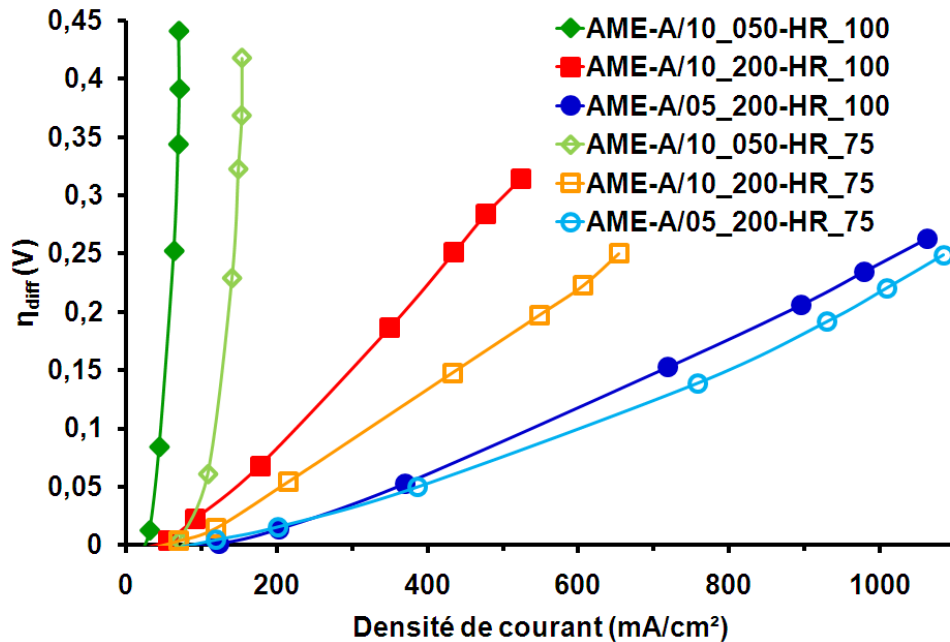


Figure 4: Pertes diffusives calculées pour AME-A/10_050-HR_100 (◆), AME-A/10_200-HR_100 (■), AME-A/05_200-HR_100 (●), AME-A/10_050-HR_75 (◇), AME-A/10_200-HR_75 (□) et AME-A/05_200-HR_75 (○)

3.3. Impact de l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique cathodique

A partir de l'aérogel de carbone A/05_200, nous avons préparé un électrocatalyseur en utilisant la méthode décrite dans la partie expérimentale. Cet électrocatalyseur a été utilisé pour préparer la couche catalytique cathodique de deux AME : une couche sans PTFE avec un ratio massique Nafion®/Carbone (N/C) égal à 0.5 et une couche avec du PTFE avec un ratio massique N/C de 0.5 et un ratio massique PTFE/C de 0.5. Pour préparer la couche catalytique contenant du PTFE, le PTFE est simplement ajouté dans l'encre catalytique en même temps que le nafion® et l'encre est laissée sous agitation pendant 24 heures. Les deux AME sont référencés de la manière suivante : AME-PTFE/C_0 pour l'AME sans PTFE et AME-PTFE/C_0.5 pour l'AME avec PTFE/C=0.5. Les caractéristiques des AME sont données dans le tableau 3. C_{dl} correspond à la capacité de double couche qui apparaît lorsque le support carboné est en contact avec le nafion®.

AME	Charge en Pt (mg/cm ²)	S_{Pt} (m ² /g _{Pt}) ± 10 %	C_{dl} (F/g) ± 10 %	b (mV/dec) ± 10 %	R (Ω.cm ²) ± 0.05	$i_{crossover}$ (mA/cm ²) ± 0.1
AME-PTFE/C_0	0.22	20.8	144	-89	0.17	2.6
AME-PTFE/C_0.5	0.25	25.4	141	-91	0.20	1.4

Tableau 3 : Caractéristiques des AME préparés pour étudier l'impact du PTFE dans la couche catalytique cathodique (données obtenues à 100 % d'humidité relative à l'anode et à la cathode)

Avec les données du tableau 3, nous pouvons conclure que l'utilisation du PTFE n'influence pas significativement la valeur de la pente de Tafel et de la résistance ohmique. Le résultat surprenant se situe au niveau de la surface de Pt actif. En effet, le PTFE ne conduit pas les protons et son utilisation devrait donc influencer de manière négative la surface de Pt actif, ce qui n'est pas le cas. Etant donné que la capacité de double couche n'est pas modifiée par la présence de PTFE, nous supposons que le PTFE, contrairement au nafion[®], n'est pas directement en contact avec le support carboné, ce qui explique que la surface de Pt actif n'est pas diminuée par l'ajout de PTFE.

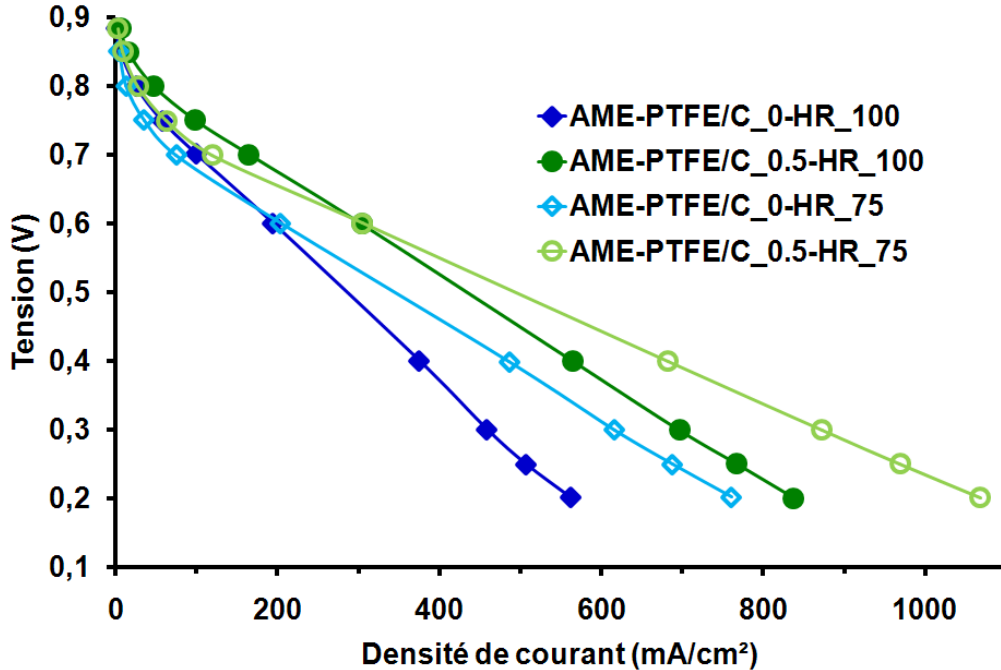


Figure 5: Courbes de polarisation obtenues pour AME-PTFE/C_0-HR_100 (◆), AME-PTFE/C_0.5-HR_100 (●), AME-PTFE/C_0-HR_75 (◇) et AME-PTFE/C_0.5-HR_75 (○)

La figure 5 présente les courbes de polarisation obtenues pour les 2 AME à deux taux d'humidité relative cathodique différents (100 % et 75 %). De la même manière que précédemment, nous constatons qu'en diminuant le taux d'humidité relative, les performances s'améliorent aux fortes densités de courant. Aux faibles densités de courant, les performances des AME à 75 % d'humidité relative sont inférieures à celles des AME testés à 100 %. Etant donné que le nafion[®] gonfle avec l'humidité, nous supposons qu'à 75 % d'humidité relative et aux faibles densités de courant, la quantité d'eau produite ne permet pas au nafion[®] de gonfler suffisamment et d'assurer autant de triples contacts qu'à 100 % d'humidité relative.

Pour les deux taux d'humidité relative, nous constatons que l'utilisation de PTFE dans la couche catalytique cathodique permet d'améliorer les performances des AME, particulièrement aux fortes densités de courant.

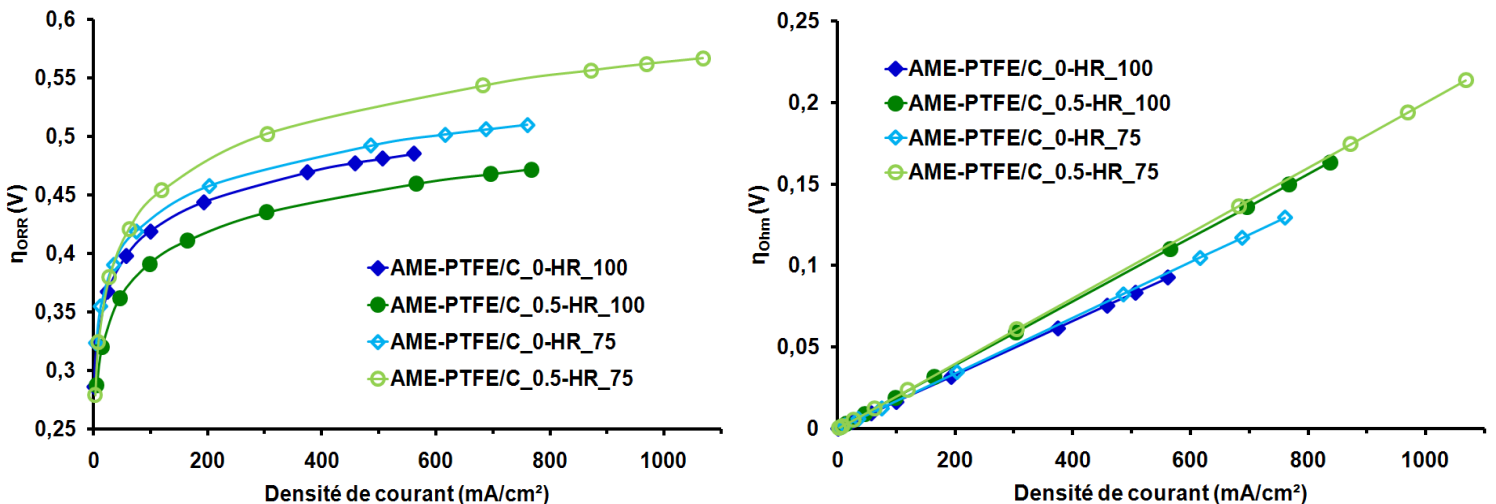


Figure 6: Pertes d'activation (gauche) et ohmique (droite) calculées pour AME-PTFE/C_0-HR_100 (◆), AME-PTFE/C_0.5-HR_100 (●), AME-PTFE/C_0-HR_75 (◇) et AME-PTFE/C_0.5-HR_75 (○)

La figure 6 présente les pertes d'activation (gauche) et ohmiques (droite) calculées à partir de la méthode de Gasteiger pour les deux AME et pour chaque taux d'humidité relative. Comme on pouvait s'y attendre avec les valeurs de pentes de Tafel données dans le tableau 3, pour chaque taux d'humidité relative, l'utilisation de PTFE n'influence pas significativement les pertes d'activation. Par contre, lorsque du PTFE est utilisé et que l'humidité relative est diminuée, les pertes d'activation augmentent. Ce comportement est probablement dû au fait que le PTFE évacue l'eau produite, ce qui diminue le gonflement du nafion® et devient sensible à plus faible humidité relative. En ce qui concerne les pertes ohmiques (figure 6 droite), nous ne constatons pas d'impact significatif du PTFE et/ou de l'humidité relative.

Sur la figure 7, nous observons que l'utilisation de PTFE influence significativement les pertes diffusives : il permet de diminuer les pertes diffusives en évacuant l'eau produite à la cathode. Ainsi, le PTFE permet d'assurer un chemin d'évacuation de l'eau sans diminuer la surface de Pt actif.

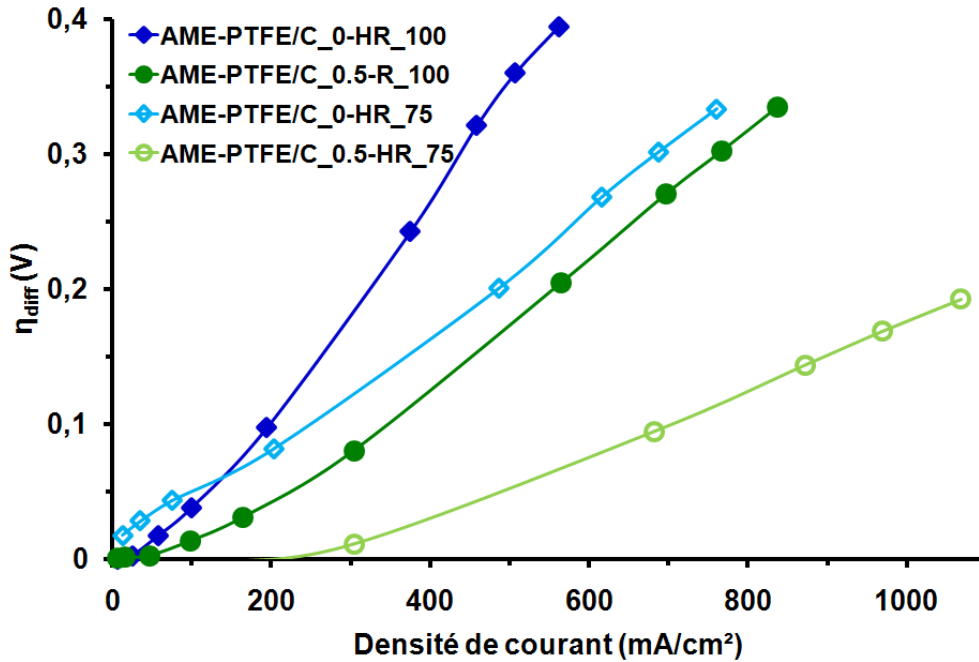


Figure 7: Pertes diffusives calculées pour AME-PTFE/C_0-HR_100 (◆), AME-PTFE/C_0.5-HR_100 (●), AME-PTFE/C_0-HR_75 (◇) et AME-PTFE/C_0.5-HR_75 (○)

4. CONCLUSIONS

Cette étude nous a permis de montrer dans un premier temps l'impact de l'architecture de la couche catalytique sur les performances des AME. La texture du support carboné joue un rôle important sur les performances finales en pile. En variant les paramètres de synthèse des aérogels de carbone, nous avons montré que ces paramètres influencent les performances en pile et que l'architecture du support carboné doit être contrôlée.

Dans un second temps, à partir de la meilleure architecture déterminée, nous avons montré l'usage bénéfique du PTFE dans la couche catalytique cathodique. Le PTFE favorise l'évacuation de l'eau produite sans affecter la surface de platine actif comme on aurait pu le craindre. Ainsi les performances des AME sont améliorées grâce à la diminution des pertes diffusives.

Dans les deux parties de cette étude, nous avons pu constater que l'humidité relative jouait un rôle sur les performances finales. Dans tous les cas, il semble bénéfique d'abaisser la valeur d'humidité relative cathodique de 100 % à 75 %.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Nathalie Job (Université de Liège) pour les caractérisations texturales des aérogels de carbone (adsorption d'azote et porosimétrie mercure).

REFERENCES:

1. Fung, A.W.P. et al. Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids* **186**, 200-208 (1995).
2. Reynolds, G.A.M., Fung, A.W.P., Wang, Z.H., Dresselhaus, M.S. & Pekala, R.W. The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **188**, 27-33 (1995).
3. Tamon, H., Ishizaka, H., Araki, T. & Okazaki, M. Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels. *Carbon* **36**, 1257-1262 (1998).
4. Li, H. et al. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **178**, 103-117 (2008).
5. Pekala, R. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* **24**, 3221-3227 (1989).
6. Marie, J. et al. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. *Journal of Non-Crystalline Solids* **350**, 88-96 (2004).
7. Marie, J. et al. Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties. *Journal of Applied Electrochemistry* **37**, 147-153 (2007).
8. Pirard, R., Alié, C. & Pirard, J. Specific behavior of sol-gel materials in mercury porosimetry: collapse and intrusion. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Volume II: Characterization of Sol-Gel materials and Products* 211-233, Kluwer Academic Publishers, London (2005).
9. Smirnova, A., Dong, X., Hara, H., Vasiliev, A. & Sammes, N. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy* **30**, 149-158 (2005).
10. Marie, J. et al. Highly porous PEM fuel cell cathodes based on low density carbon aerogels as Pt-support: Experimental study of the mass-transport losses. *Journal of Power Sources* **190**, 423 - 434 (2009).
11. Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B. & Wagner, F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* **56**, 9 - 35 (2005).