



HAL
open science

Matériaux pour la conversion et la production d'hydrogène

Christian Beauger

► **To cite this version:**

Christian Beauger. Matériaux pour la conversion et la production d'hydrogène. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Nice Sophia Antipolis, 2017. tel-04086811

HAL Id: tel-04086811

<https://minesparis-psl.hal.science/tel-04086811>

Submitted on 2 May 2023

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.

Matériaux pour la conversion et la production d'hydrogène

Habilitation à Diriger les Recherches

Mémoire de synthèse d'activités scientifiques
présenté par

Christian BEAUGER

Chargé de Recherche MINES ParisTech
Centre PERSEE, Sophia Antipolis

Décembre 2016

**Ecole Doctorale
Sciences Fondamentales et Appliquées**

Université de Nice – Sophia Antipolis



Remerciements

...



Sommaire

1. Introduction	5
2. Cadre et contexte	7
3. L'hydrogène, acteur du développement durable.....	13
3.1 Les procédés au cœur de nos préoccupations	13
3.2 Les matériaux au cœur des procédés	14
3.3 Conversion d'hydrogène dans les piles à combustible.....	15
3.4 Production d'hydrogène par photolyse de l'eau	18
4. Matériaux d'électrode, supports de catalyseur	25
4.1 Les aérogels : une famille originale de matériaux.....	25
4.2 Aérogels de carbone : une morphologie adaptée aux électrodes de PEMFC	29
4.3 Aérogels de TiO ₂ ou SnO ₂ : la durabilité en plus	51
4.4 Aérogel de TiO ₂ : un concurrent sérieux du P25.....	62
4.5 Perspectives	68
4.6 Indicateurs.....	69
5. Matériaux pour membrane de Pile à Combustible.....	71
5.1 Membrane composite : vers un fonctionnement "HT" des PEMFC	71
5.2 Perspectives	86
5.3 Indicateurs.....	87
6. Conclusion et perspectives générales	89
Annexe 1 – Curriculum vitae	97
Annexe 2 – Projets contractuels.....	99
Annexe 3 – Réseaux	101
Annexe 4 – Encadrements	103
Annexe 5 – Enseignements.....	105
Annexe 6 – Liste détaillée des brevets, publications et communications.....	107
Annexe 7 - Sujet de thèse et résumé des principaux résultats.....	115

"Les matériaux, cette matière à laquelle l'homme a donné du sens"

André Leroi-Gourhan

1. Introduction

Le petit Larousse définit un matériau comme "*substance, matière, d'origine naturelle ou artificielle, utilisée pour la fabrication d'objets, de machines, ou pour la construction de bâtiments, de véhicules, etc.*" La notion de matériau est par conséquent étroitement liée à celle d'utilisation.

Nombre de progrès technologiques dont nous bénéficions aujourd'hui reposent sur le développement de nouveaux matériaux, développements indissociables des procédés mis en œuvre pour les élaborer et les mettre en forme. A la base de la sélection du couple matériau/procédé, les considérations d'ordre technique, économique et de plus en plus environnemental, guident la rédaction du cahier des charges applicatif. Cette sélection fait appel à des procédures de choix souvent itératives face au caractère multicritères de la démarche, critères qui peuvent en outre être contradictoires ou même non chiffrables. En résumé, "le choix du matériau limite les procédés possibles, le choix du procédé modifie les propriétés du matériau"¹.

Les matériaux sont au cœur de la plupart des activités de recherche que j'ai pu mener après ma formation initiale à l'École de Chimie de Montpellier, intégrée déjà avec cette arrière-pensée. Le vaste terrain de jeu qu'ils offrent est une source inépuisable d'opportunités sur lesquelles bâtir des projets de recherche et initier des collaborations. Car c'est bien là une des satisfactions de notre métier, le partage et l'échange comme moteur de développement scientifique et personnel.

Devant le nombre des possibles, il faut faire des choix. Les miens se sont progressivement tournés vers le domaine de l'énergie pour se focaliser rapidement sur "l'hydrogène" comme acteur potentiel de la transition énergétique à venir. Un certain nombre de défis, qu'ils concernent la production, la conversion ou le stockage de l'hydrogène, occupaient déjà, "encore" pourrait-on même dire, la communauté scientifique au début des années 2000. Ils restent aujourd'hui toujours largement d'actualité. Des solutions matériaux sont sans cesse recherchées pour faire progresser la filière. A moins de pouvoir proposer une réelle solution de rupture, les progrès sont souvent incrémentaux.

Les contraintes de la filière hydrogène et les perspectives d'évolution des procédés impliqués guident les choix de développement des matériaux pour la conversion ou la production d'hydrogène. Le coût, l'efficacité et la durabilité sont les principaux freins au développement à grande échelle de la filière.

Dans le domaine des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), une limitation comme point de départ de mon activité : la sensibilité des matériaux aux conditions de fonctionnement pouvant conduire à leur dégradation. Celle du support de catalyseur impacte la durée de vie du système, celle de la membrane limite le domaine d'utilisation aux basses températures avec pour conséquence une gestion thermique délicate, entre autres. Chacune peut être traitée par une approche matériau.

La filière hydrogène ne pourra réaliser son ambition de participer durablement à la transition énergétique que si l'hydrogène est produit sans impact sur l'environnement. L'hydrogène "bleu", produit par électrolyse de l'eau, doit trouver sa place. La photolyse est une alternative potentiellement intéressante pour peu que son efficacité puisse atteindre le seuil critique des 10%. Là encore par les matériaux une voie pourra être tracée.

Ce mémoire est construit sur la présentation des approches que j'ai pu mettre en place, notamment depuis mon recrutement à l'École des Mines de Paris, pour répondre à ces défis.

Les principaux résultats seront d'abord résumés dans le contexte de mon parcours professionnel avant d'être présentés plus en détails dans leur cadre applicatif.

[1] Techniques de l'ingénieur, choix et usage des matériaux, Doc T 5-100

2. Cadre et contexte

Depuis ma soutenance de thèse, j'ai volontairement inscrit mon parcours professionnel dans la sphère énergétique, dans les domaines de la conversion d'abord et, dans une mesure bien moindre, de la conservation et du stockage.

Ce parcours s'est construit dans deux environnements très complémentaires : privé dans un premier temps et pendant cinq ans au sortir de la thèse, puis publique depuis 2005.

J'ai d'abord été recruté par Denis HUGUENIN en 2000, immédiatement après ma soutenance de thèse, pour intégrer le département "Energie & Environnement" d'IMRA Europe, un centre de recherche privé, travaillant pour un grand équipementier automobile japonais (AISIN SEIKI) et étroitement lié au groupe TOYOTA.

En 2005, j'ai ensuite intégré l'équipe "Energétique, Matériaux et Procédés" dirigée par Patrick ACHARD, au sein du "Centre Energétique et Procédés" de l'Ecole des Mines de Paris, à Sophia Antipolis.

Quitter un CDI pour un CDD reconductible comportait une certaine dose de risque, motivée par les perspectives d'évolution de mes activités de recherche, les possibilités de développer une activité d'enseignement et enfin le sentiment d'une meilleure maîtrise de mon environnement.

Depuis juillet 2013, je suis responsable du groupe de recherche Matériaux et Procédés pour l'énergie du Centre PERSEE (Procédés, Energies Renouvelables et Systèmes énergétiques) de MINES ParisTech.

L'expérience de la recherche acquise au cours des quatre années passées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (1 an en DEA et 3 ans en thèse) sous la direction de Bernard GUILHOT et Philippe GROSSEAU a été profondément fondatrice. J'ai eu la chance de bénéficier d'un encadrement élargi auquel ont activement participé mon correspondant industriel chez RHODIA, Denis HUGUENIN, et le Professeur Philibert IACCONI qui m'a accueilli dans son laboratoire de l'Université de Nice-Sophia Antipolis, le Laboratoire de Physique Electronique des Solides. J'ai par ailleurs eu le privilège de pouvoir m'entretenir avec Michel POUCHARD, Professeur à l'université de Bordeaux I et membre de l'Institut. Les discussions passionnantes que nous avons eues m'ont considérablement aidé à bâtir les modèles de luminescence décrits dans ma thèse (Cf annexe 7, sujet de thèse et résumé des principaux résultats). Elles ont conforté mon choix de poursuivre ma carrière dans le domaine de la recherche.

Ainsi, après une thèse en génie des procédés très orientée matériaux, j'ai souhaité poursuivre dans cette voie en axant mes recherches sur les matériaux et les procédés pour l'énergie. Dans la continuité de mon travail de thèse, les oxydes métalliques ont tenu une place centrale dans les activités que j'ai développées depuis, très majoritairement dans le domaine de la filière hydrogène (de la production d'hydrogène à son utilisation dans les piles à combustible).

Durant les cinq années passées à IMRA Europe j'ai contribué au développement des activités liées à l'hydrogène du département Energie et Environnement.

J'ai tout d'abord participé aux deux projets en cours sur la gestion du monoxyde de carbone, poison notoire pour les piles à combustible basse température : 1. purification d'hydrogène et 2. détection du CO dans l'hydrogène.

Les travaux menés sur l'oxyde de cobalt, Co_3O_4 , pour l'oxydation du CO dans un mélange réducteur de type reformat, ont permis d'atteindre des concentrations de quelques dizaines de ppm. Ces résultats très prometteurs ont conduit à un dépôt de brevet en 2004 [BRE1].

J'ai ensuite initié un nouveau projet de recherche sur les membranes composites pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Les collaborations activées avec les équipes de Deborah Jones à Montpellier et de Jochen Kerres à Stuttgart ont permis de lancer l'activité sur les membranes composites et de mettre en place les techniques de synthèse, de caractérisation et de test. Les premiers résultats du centre sur des membranes "maison", testées en assemblage membrane-électrodes sur banc de test monocellule ont ainsi pu être obtenus.

Depuis mon arrivée à l'École des Mines de Paris, mes activités de recherche se sont largement focalisées sur une classe de matériaux originale, sans toutefois être exclusive, les aérogels.

J'ai d'abord participé aux travaux menés sur les **aérogels de carbone**, étudiés depuis plusieurs années dans l'équipe de Patrick Achard, notamment comme **support de catalyseur** dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ma contribution s'est inscrite dans le cadre du projet GEM-H₂, un projet fédérateur du Groupe des Ecoles des Mines autour de l'hydrogène [A3]. Les recherches sur les aérogels de carbone pour électrode de PEMFC initiées au cours de la thèse de Julien Marie (2007) se sont poursuivies par la thèse de Mathilde Ouattara-Brigaudet (2010) à l'encadrement de laquelle j'ai participé aux côtés de Patrick Achard et Sandrine Berthon-Fabry [A3, A4, A5, ACL4, ACL6, ACL8].

Nous avons pu démontrer au cours de ces deux thèses l'intérêt des aérogels de carbone comme alternative aux noirs de carbone classiquement utilisés comme support de catalyseur dans les PEMFC. Leur texture tridimensionnelle particulière, modulable au cours de la synthèse, permet d'améliorer la gestion des fluides au sein des électrodes, notamment du côté cathodique, en limitant les pertes diffusives. Ces matériaux restent cependant très sensibles aux conditions de fonctionnement à la cathode. Leur oxydation conduit à une perte d'activité des électrodes et limite la durée de vie des piles à combustible (PAC).

Ces travaux se sont poursuivis dans le cadre du projet européen PHAEDRUS (FCH-JU) où les aérogels ont été testés en tant que support de catalyseur toujours, mais dans l'environnement moins sévère de la **compression électrochimique**.

J'ai en parallèle participé au démarrage d'une activité sur le **dioxyde de titane** pour la production d'hydrogène par **photolyse de l'eau** [ACL2, ACL3, ACL5, LIV1], en collaboration avec Jean-François Hochepped du laboratoire SCPI de MINES ParisTech (aujourd'hui membre du groupe Surface, Interfaces et Procédés du Centre des Matériaux), Arnaud Rigacci alors membre de l'équipe EM&P et Yoshikazu Suzuki alors professeur associé de l'Université de Kyoto. J'ai ainsi pu participer à l'encadrement de la thèse de Daniela D'Elia (2011) aux côtés de Jean-François Hochepped et d'Arnaud Rigacci.

Trois morphologies de TiO₂ (nanoparticules, nanofibres et aérogels) ont été synthétisées et testées en comparaison du photocatalyseur de référence dans le domaine, le P25, un mélange de TiO₂ anatase et rutile. Notre aérogel s'est révélé plus actif que le P25, avec ou sans co-catalyseur de Pt, conduisant à une production d'hydrogène trois fois supérieure, en présence de Pt.

Suite aux travaux sur les aérogels de carbone et de dioxyde de titane et pour répondre au problème de durabilité des électrodes de PAC mentionné plus haut, j'ai étendu la gamme des oxydes synthétisés au laboratoire aux **aérogels de dioxyde d'étain** et démarré une activité sur le développement d'oxydes

dopés comme alternative au carbone en tant que **support de catalyseur** dans les PEMFC [A7, ACL12, ACL13, ACL14, ACL15]. J'ai coordonné sur ce sujet le projet ANR SURICAT (PROGELEC, 2013-2016) et suis responsable scientifique pour ARMINES du projet européen NANOCAT (FCH-JU, 2013-2017). J'encadre à ce titre la thèse de Guillaume Ozouf sur NANOCAT.

Les premiers travaux ont été focalisés sur la synthèse d'oxydes dopés, par voie sol-gel à partir de précurseurs alcoxydes. L'étude des paramètres de synthèse (proportions relatives de précurseur, de catalyseur de solvant et d'eau, température et atmosphère de calcination, type et taux de dopants) nous a permis de fixer les formulations des deux supports sur la base des conductivités électroniques mesurées. Plusieurs protocoles de dépôt de Pt ont été étudiés. Les catalyseurs obtenus ont montré des performances très encourageantes sur électrode tournante (activité initiale et durabilité). Les premiers assemblages membrane-électrodes (AME) intégrant le nouveau catalyseur sont prometteurs. Beaucoup plus résistants aux tests de vieillissement accéléré leur performance initiale devra être améliorée en retravaillant notamment la formulation de l'encre catalytique et le procédé de réalisation de l'assemblage.

Enfin, à la faveur d'une opportunité de collaboration avec le CEMEF, centre de mise en forme des matériaux situé sur le site de Sophia-Antipolis de l'Ecole des Mines de Paris, j'ai pu relancer mon activité sur les **membranes composites pour PEMFC**, en utilisant la sépiolite comme charge, une argile microfibreuse naturelle étudiée au CEMEF en collaboration avec l'Université de Nice (ACL7, ACL11). Ces travaux se poursuivent sous ma coordination dans le cadre d'un nouveau projet ANR, COMEHTE, retenu lors de l'appel à projet générique 2015. J'encadre depuis le mois d'avril, avec Arnaud Rigacci, Sahng-Hyuck Woo, nouveau doctorant sur le sujet.

Les membranes composites développées lors de ces travaux ont montré une amélioration des performances par rapport à celle de membranes Nafion® de référence, notamment en conditions sévères de fonctionnement ("haute température" et faible humidité relative). Au-delà de propriétés mécaniques supérieures, un gain de puissance fournie par AME de 50% a pu être enregistré à 100 °C et 50% d'humidité relative.

Ayant toujours eu à cœur de rester au contact de l'application finale, mes activités sur les matériaux se sont naturellement étendues à l'étude des **procédés** de conversion dans les piles à combustible jusqu'à leur intégration systémique. Mon implication dans ce domaine est allée crescendo depuis mon arrivée à MINES ParisTech. D'abord "simple" participant à divers degrés dans les projets du centre (BALISES-ANR, APACHE-FUI, NEIGE-CIR) je suis aujourd'hui responsable scientifique pour ARMINES du projet européen ECOWAMA (FP7 Environnement) ainsi que d'un projet CARNOT M.I.N.E.S. et acteur dans le projet européen PHAEDRUS (FCH-JU).

Le double objectif poursuivi dans tous nos projets procédés/systèmes concerne l'amélioration des performances et la réduction des coûts. Nous travaillons pour cela à la simplification des procédés. Cela s'est traduit par exemple par l'étude du couplage direct pile-batterie dans le projet APACHE ou la mise au point d'un procédé de recirculation sans pompe de l'hydrogène dans le projet NEIGE. Dans le projet ECOWAMA, notre objectif est de valoriser l'hydrogène produit dans les unités de traitement des eaux usées d'usines de traitement de surfaces des plastiques ou métaux, pour produire une partie de l'électricité nécessaire aux différents procédés.

En marge de la filière hydrogène, j'ai été amené à faire une incursion dans le domaine de la **superisolation thermique**, un des piliers de la recherche menée dans le groupe. Dans le cadre du projet

européen AEROCOINS (FP7EeB-NMP), j'ai ainsi pu contribuer à l'élaboration de composite Cellulose-Silice (ACL9, ACL10).

Très schématiquement, aujourd'hui mon environnement de recherche, incluant les activités d'enseignement, peut donc se résumer en trois points :

- 1 thématique centrale : la filière H₂ – production & conversion dans les PAC
- 1 famille de matériaux privilégiée : les oxydes métalliques –TiO₂, SnO₂, SiO₂, Co₃O₄
- 1 classe de matériaux originale : les aérogels

cela avec la volonté d'intégrer la chaîne qui va des matériaux aux systèmes énergétiques en passant par les procédés de conversion et de stockage d'énergie : du micro au macro.

La cartographie suivante présente une synthèse des domaines de recherche développés depuis ma soutenance de thèse, à IMRA Europe d'abord et à MINES ParisTech ensuite.

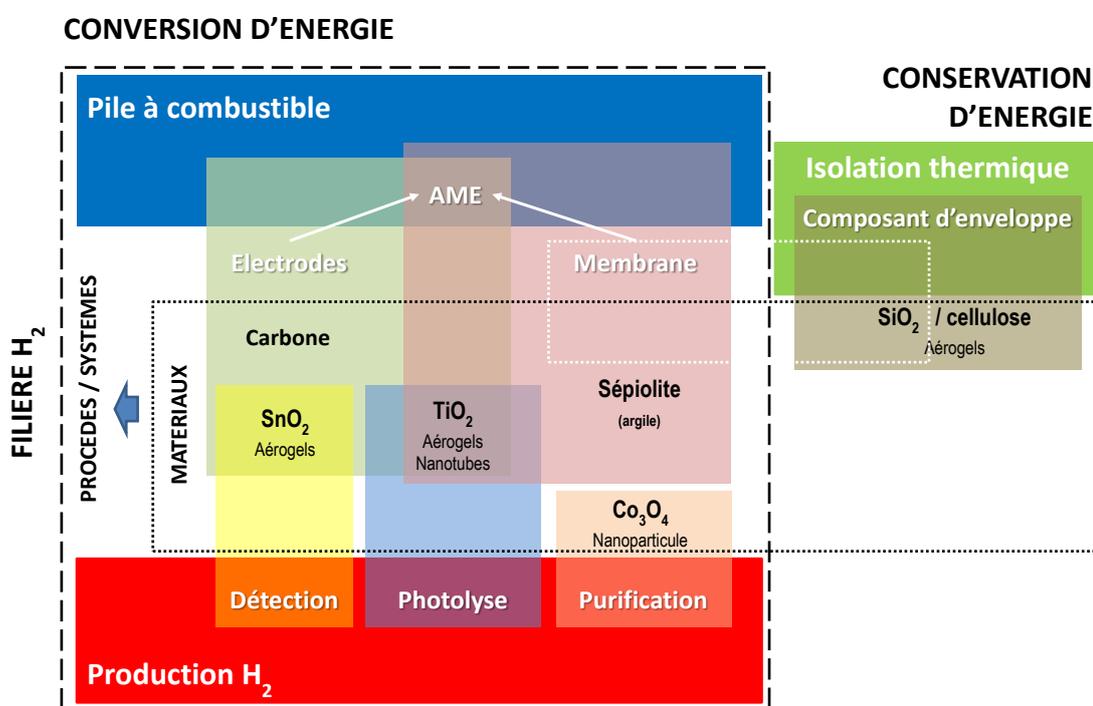


Figure 2.1 : Cartographie des domaines de recherche développés depuis ma soutenance de thèse

Ces activités de recherche se sont principalement développées dans le contexte particulier du modèle de recherche partenariale des centres de recherche communs MINES ParisTech – ARMINES.

L'Ecole des Mines de Paris a été créée en 1783 par le roi Louis XVI pour former les ingénieurs en charge des mines du royaume. Elle s'est depuis bien sûr diversifiée et forme aujourd'hui des ingénieurs généralistes. La recherche qui est effectuée dans ses laboratoires est largement tournée vers l'industrie, avec le souci constant de répondre à une problématique concrète, voire de l'anticiper en proposant des alternatives innovantes.

ARMINES, association loi 1901, a ainsi été créée en 1967, par Pierre Laffitte alors directeur de l'Ecole, avec pour objectif de renforcer les liens entre les écoles d'ingénieur et les entreprises. ARMINES est pour cela dotée d'une structure juridique et gère la grande majorité des contrats de MINES ParisTech, le principal partenaire d'ARMINES, réalisant environ 50% de son activité.

Le développement d'ARMINES et les évolutions des modes de financement de la recherche ont conduit au fil des ans à une intensification de la pression contractuelle, force motrice du système. Le montage de

projets collaboratifs représente aujourd'hui, particulièrement au sein de notre institution, une part importante du quotidien de chacun des chercheurs.

Par goût personnel et soucieux de contribuer à la formation des étudiants, je me suis également investi dans l'enseignement, dès mon arrivée à MINES ParisTech. J'ai ainsi pu développer une activité d'enseignement bâtie sur la base de mes activités de recherche, c'est-à-dire centrée sur la filière hydrogène d'une part et les (nano)matériaux d'autre part, avec un focus sur les applications énergétiques pour ces derniers.

Cette activité d'abord construite à l'intention des mastères spécialisés proposés sur le site de Sophia Antipolis de MINES ParisTech (OSE : optimisation des systèmes énergétiques, ENR : énergies renouvelables, ALEF : alternatives énergétiques du future), s'est étendue ensuite au *master of science* PM3E (Project Management for Environmental and Energy Engineering) de l'Ecole des Mines de Nantes puis au cycle ingénieur civil de l'Ecole des Mines de Paris (MIG : métiers de l'ingénieur généraliste, Options : Machine & Energie, Procédés & Energie) et enfin à l'international avec une participation en Chine au master international CARE (Clean And Renewable Energy) du programme sino-européen ICARE (Institute for Clean And Renewable Energy).

En 2008, j'ai été nommé adjoint de Didier Mayer pour le mastère spécialisé européen sur les énergies renouvelables, géré par l'agence EUREC, fonction que j'ai assurée cinq années durant.

Troisième sommet du triangle cher à notre institution, la communication des résultats de la recherche, au travers de publications ou de conférences, est une composante importante du travail de chercheur. Il y acquiert une partie de sa reconnaissance tout en contribuant au rayonnement de l'institution. Cela participe aussi du devoir de mise à disposition des résultats de travaux souvent financés par la communauté.

Mon passage par le secteur privé, dans un environnement très sensible à la propriété intellectuelle, a significativement ralenti ma production dans ce domaine. Durant les cinq années passées à IMRA Europe, je n'ai en effet pu produire qu'un brevet. Je me suis néanmoins attaché à relancer le processus depuis mon arrivée à MINES ParisTech. Même si le modèle ARMINES-Ecole n'est pas le plus favorable, après une période de mise en place de mes propres activités de recherche, ma production scientifique commence enfin à prendre un peu plus d'ampleur. Auteur de 15 articles à comité de lecture (ACL), 7 actes, 1 brevet et d'1 chapitre d'ouvrage, 2017 devrait voir paraître entre 2 et 4 ACL supplémentaires.

Je finirai cette présentation, un peu longue, par un **résumé de mon évolution au sein de MINES ParisTech**, évolution largement liée à celle du Centre Energétique et Procédés (CEP) et qui m'a conduit à être nommé, en juillet 2013, responsable du groupe de recherche Matériaux et Procédés pour l'énergie (MATPRO) du Centre PERSEE.

La recherche au sein de l'Ecole des Mines de Paris est organisée en cinq départements scientifiques : Sciences de la Terre et de l'environnement, Mécanique et matériaux, Mathématiques et systèmes, Économie, management et société, Énergétique et procédés. Le département énergétique et procédés (DEP) était jusqu'en 2012 confondu avec le centre du même nom (CEP), lequel était implanté sur quatre sites différents : Paris, Palaiseau, Fontainebleau et Sophia Antipolis. En 2013, le CEP a été réorganisé pour donner naissance à quatre centres de recherche autonomes, le Centre Efficacité énergétique des Systèmes (CES, à Paris et Palaiseau), le Centre Thermodynamique des Procédés (CTP, à Fontainebleau), le Centre Observation Impacts Energie (OIE, à Sophia Antipolis) et le Centre Procédés, Energies Renouvelables et Systèmes Energétiques (PERSEE, à Sophia Antipolis). Cette évolution s'est accompagnée sur le site de Sophia Antipolis d'une réorganisation des groupes de recherche conduisant à la création

d'un nouveau groupe, le groupe Matériaux et Procédés pour l'énergie (MATPRO), né du rapprochement des groupes Plasma et Energétique, Matériaux et Procédés (EM&P) du CEP, créés respectivement par Laurent Fulchéri et Patrick Achard.

Recruté en 2005, en tant que Chargé de Recherche Associé dans le groupe EM&P, alors dirigé par Patrick Achard, j'ai été pérennisé en 2011 comme Chargé de Recherche, toujours dans le groupe EM&P, dirigé depuis par Arnaud Rigacci et suis donc finalement devenu responsable du groupe MATPRO en 2013.

Cette nouvelle responsabilité est particulièrement enrichissante.

Sur le plan scientifique, elle me permet d'embrasser un vaste champ qui va des matériaux aux systèmes en passant par les procédés, pour la conversion, le stockage ou la conservation de l'énergie. Dans le domaine des matériaux nous traitons des matériaux carbonés, oxydes métalliques ou bio-sourcés. Les procédés de conversion et de stockage d'énergie sont quant à eux limités aux procédés électrochimiques (piles à combustible, batteries) ou thermochimiques (technologies plasma).

D'un point de vue personnel elle me fait toucher du doigt les satisfactions et les difficultés liées à la gestion des relations humaines pas toujours simples à appréhender.

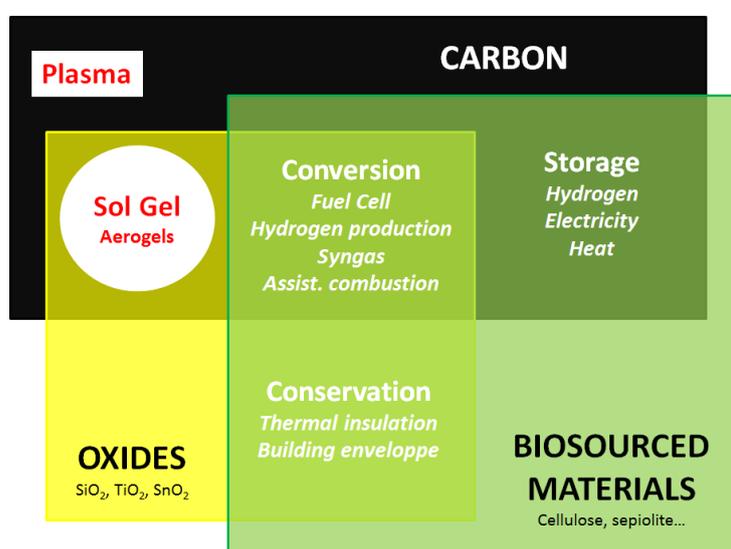


Figure 2.2 : Cartographie du champ scientifique abordé dans le groupe MATPRO

A présent décrit globalement mon parcours depuis ma soutenance de thèse et l'environnement dans lequel j'évolue depuis une dizaine d'années, je présenterai dans la suite plus en détail les travaux réalisés et les résultats obtenus, en les situant dans leur contexte applicatif.

Je commencerai par décrire les investissements réalisés par le groupe depuis une vingtaine d'années dans le domaine de l'hydrogène afin de mettre ma contribution en perspective. Celle-ci étant essentiellement basée sur le développement de matériaux majoritairement de type aérogels, j'en résumerai ensuite les principales caractéristiques. J'exposerai enfin les principaux résultats obtenus dans les différents domaines abordés ces dernières années en me limitant pour ce mémoire aux matériaux pour la conversion de l'hydrogène dans les piles à combustible et la production d'hydrogène par photolyse.

Pour conclure, je présenterai les perspectives d'évolution que j'entrevois, à court et plus ou moins long terme.

3. L'hydrogène, acteur du développement durable.

La nécessaire réduction des émissions de gaz à effet de serre doit nous conduire plus que jamais à trouver des alternatives aux ressources d'énergie carbonées ainsi que des procédés de conversion adaptés.

L'hydrogène, vecteur énergétique potentiellement propre et renouvelable, aura-t-il sa place comme acteur du développement durable dans le futur paysage énergétique ? La question n'est pas nouvelle et suscite toujours la controverse. Quel modèle économique permettra le développement de la filière ? Quels procédés pour une production renouvelable ? Les marges de progrès sont-elles suffisantes pour espérer atteindre les objectifs de coûts et de durée de vie des systèmes de conversion utilisant l'hydrogène comme combustible ? Au centre PERSEE, nous avons choisi de traiter ces questions en attaquant la problématique sous plusieurs angles : systèmes/procédés de production/stockage/conversion et (nano)matériaux.

Les activités sur l'hydrogène et les piles à combustibles (PAC) à l'Ecole des Mines de Paris, ont historiquement débuté, il y a une vingtaine d'années à Sophia-Antipolis, au Centre d'énergétique (CENERG) par des travaux sur l'utilisation de l'ammoniac comme vecteur d'hydrogène. La problématique de la production d'hydrogène est restée d'actualité, traitée sous différents angles dans les années qui ont suivi : électrolyse alimentée par panneaux photovoltaïques, reformage du bioéthanol, reformage de carburants (d'origine fossile ou renouvelable) assisté plasma, craquage d'hydrocarbures par plasma thermique pour la co-synthèse de carbone et d'hydrogène ou encore photolyse de l'eau. En parallèle des études systémiques sur les PAC ont été menées pour des applications stationnaires (Cogénération) avec GDF ou transports (du sous-marin à l'avion léger en passant par les véhicules terrestres) notamment en collaboration avec RENAULT et aujourd'hui avec SymbioFCCell, dans le but d'optimiser ces systèmes de conversion d'énergie pour une réduction des coûts et une amélioration de leur efficacité. Pour aller encore plus loin en poursuivant ces deux objectifs, des recherches sur les matériaux d'électrodes, carbonés puis oxydes métalliques, ont été initiés à la fois pour les piles à combustible, la production ou le stockage d'hydrogène.

3.1 *Les procédés au cœur de nos préoccupations*

Concernant les aspects systémiques traités au laboratoire, le centre d'intérêt s'est entre autres déplacé de l'intégration du système d'alimentation en hydrogène à sa simplification en mettant à profit des idées originales comme la recirculation d'hydrogène sans pompe par exemple. Le choix technologique pour le refroidissement de la pile est une autre source de gain d'efficacité et de coût. Ces deux aspects ont été traités dans le dernier projet phare, NEIGE, en étroite collaboration avec SymbioFCCell.

Le stockage d'hydrogène reste une problématique majeure de la filière. Les constructeurs automobiles ont majoritairement fait le choix de la compression et des réservoirs 350 voire 700 bars équipent aujourd'hui les véhicules électriques à pile à combustible. L'énergie nécessaire à la compression correspond toutefois à environ 15-20 % de l'énergie stockée. Travailler sur l'efficacité du procédé de stockage bénéficiera au rendement global. Dans le cadre du projet européen FP7 PHAEDRUS auquel a participé le Centre, un procédé innovant de compression par voie électrochimique était à l'étude. Il permet de purifier l'hydrogène, étape indispensable à son utilisation dans les piles basses températures de type PEMFC et de le comprimer pour alimenter les véhicules dans les stations-service hydrogène.

L'utilisation de piles à combustible peut également permettre d'augmenter le rendement énergétique global de procédés émettant de l'hydrogène comme sous-produit comme c'est le cas dans les usines de traitement des effluents de l'industrie de traitement de surface des métaux ou plastiques. Dans le cadre du projet européen FP7 ECOWAMA, l'intégration de PAC doit permettre de produire 10 % de l'électricité nécessaire au procédé, en utilisant l'hydrogène produit lors des étapes d'électro-oxydation et d'électro-coagulation. Là encore, la pureté de l'hydrogène est une préoccupation majeure.

3.2 Les matériaux au cœur des procédés

Les études menées sur les matériaux sont primordiales pour aboutir à une bonne connaissance des phénomènes impliqués dans les procédés de production, stockage ou conversion d'hydrogène. Améliorer les matériaux impliqués dans ces procédés est une source potentielle de gain d'efficacité et de baisse de coût.

L'Assemblage Membrane-Electrodes, véritable "cœur" des PEMFC, constitué de l'association d'un électrolyte (membrane polymère) et de deux électrodes, offre un fort potentiel d'amélioration.

Les PAC "basses températures" étudiées au Centre souffrent de limitations dues aux pertes engendrées aux électrodes. Il est donc très tôt apparu qu'un travail sur les électrodes participerait à l'amélioration des performances. Les aérogels de carbone, étudiés au laboratoire et considérés comme matériaux modèles, ont ainsi montré la voie et permis d'identifier les leviers d'amélioration des performances grâce à une texture 3D contrôlable : gestion fluide au sein des couches catalytiques et taux d'utilisation du platine. Sensible à l'oxydation ils ne résistent cependant pas longtemps (comme beaucoup de supports carbonés) aux conditions de fonctionnement des PAC et pourraient être avantageusement remplacés par des oxydes métalliques dopés (projets ANR SURICAT et européen FP7 NANOCAT).

Augmenter la température de fonctionnement des PAC basse température à membrane échangeuse de protons est l'un des objectifs de la communauté scientifique concernée. Cela aurait entre autres avantages de réduire les contraintes liées à la pureté de l'hydrogène, au choix des catalyseurs nécessaires aux réactions d'oxydoréduction ou à la taille des systèmes de refroidissement tout en permettant d'améliorer les cinétiques de réaction aux électrodes et une meilleure valorisation de la chaleur produite pour les systèmes de cogénération.

Il est pour cela nécessaire de trouver des alternatives au polymère utilisé aujourd'hui comme électrolyte dans ces systèmes. Après s'être penché sur le problème, nous avons pu montrer dans le cadre d'un projet soutenu par le groupe NANOMINES, en collaboration avec le Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF) de MINES ParisTech et le Centre des matériaux de grande diffusion (CMGD) de l'Ecole des Mines d'Alès (renommé Centre des matériaux des Mines d'Alès, C2MA depuis), que l'incorporation de sépiolite judicieusement fonctionnalisée, une argile fibreuse exceptionnellement hygroscopique, conduisait à une augmentation des performances à faible humidité relative et température relativement élevée.

La production d'hydrogène "propre" ou "durable", un autre défi de taille.

L'énergie solaire peut être valorisée pour produire de l'hydrogène en décomposant la molécule d'eau. Les systèmes couplés électrolyseur-panneaux PV le font avec un rendement de l'ordre de 10 %. Une solution plus compacte et potentiellement meilleur marché consiste à tirer profit de matériaux semi-conducteurs capables d'absorber une partie du rayonnement solaire pour en transférer l'énergie aux molécules d'eau avec lesquelles ils sont en contact. Là encore les aérogels, de TiO_2 en l'occurrence, ont montré un avantage significatif en triplant la quantité d'hydrogène produit par rapport au photocatalyseur de référence qu'est le P25, un mélange commercial de TiO_2 rutile et anatase proposé par la société Degussa.

En conclusion, la filière hydrogène offre de réelles opportunités d'évolution du mix énergétique. Les piles à combustible permettent de répondre à des marchés variés grâce à une large gamme de puissances disponibles, pour des applications mobiles, stationnaires (avec possibilité de cogénération) ou dans le domaine des transports, en sites isolés ou encore en interface avec les EnR. La viabilité de la filière passe entre autres par i) la nécessité de développer des procédés de production d'hydrogène de source renouvelable et un réseau de distribution quelle que soit sa forme et ii) le besoin d'augmenter la durée de vie des systèmes de conversion tout en diminuant leur coût. Aujourd'hui, le concept de mobilité

hydrogène se développe comme recours crédible aux solutions classiques basées sur les hydrocarbures fossiles.

C'est dans cet environnement que j'ai développé ma propre trajectoire, en m'appuyant d'une part sur l'expertise du groupe reconnue sur les matériaux de type aérogel et d'autre part sur les compétences développées dans le domaine des piles à combustible.

Dans le domaine des matériaux, j'ai ainsi pu étendre la gamme i) aux aérogels de TiO₂ et SnO₂ dopés et ii) aux membranes composites.

Sur le plan applicatif j'ai également contribué à élargir le champ d'action dans le domaine de la production d'hydrogène en initiant une activité sur la photoproduction par photolyse de l'eau.

3.3 Conversion d'hydrogène dans les piles à combustible

Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont des convertisseurs d'énergie, propres et efficaces, fonctionnant avec de l'hydrogène, ou de petits alcools primaires, et de l'oxygène, à basse température (~80°C). Elles produisent de l'électricité, de l'eau et de la chaleur, avec un rendement énergétique global pouvant atteindre 80% (50% de rendement électrique). Elles permettent ainsi de limiter les pollutions atmosphériques liées aux émissions de particules, de CO₂ (28% sont liées en Europe au secteur du transport, 34% aux Etats Unis) et de NO_x (impact important sur la santé).

Le principe de fonctionnement repose sur les réactions d'oxydation de l'hydrogène d'une part ($H_2 = 2H^+ + 2e^-$) et de réduction de l'oxygène d'autre part ($2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$), respectivement à l'anode et à la cathode de cellules électrochimiques. Ces réactions conduisent ainsi notamment à l'extraction d'électrons à l'anode, collectés dans un circuit extérieur et à la formation d'eau à la cathode. Le passage par des réactions électrochimiques permet de produire un courant dont l'intensité est proportionnelle à la surface des électrodes (définie lors de la conception de la pile) et aux débits des gaz alimentant la pile. La tension de chaque cellule dépend quant à elle de la température et des pressions partielles de chaque constituant des gaz alimentant les électrodes et varie en fonction de l'intensité délivrée.

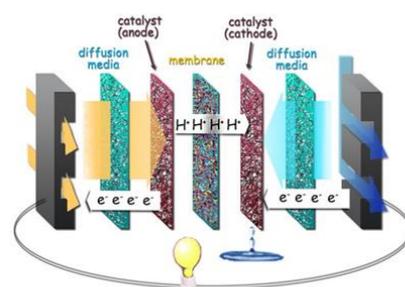


Figure 3.1 : Eclaté d'une cellule PAC

Chaque cellule électrochimique est classiquement constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte, ici une membrane conductrice protonique, idéalement imperméable aux gaz (H₂, O₂, N₂) et isolante électronique. De part et d'autre sont ajoutées des couches de diffusion des gaz dont le rôle est de répartir de façon homogène les gaz à la surface des couches catalytiques, voire de faciliter l'élimination de l'eau, notamment à la cathode. L'ensemble forme l'assemblage membrane-électrodes (AME), qu'il est de coutume de considérer comme le cœur des piles à combustible.

Si la tension théorique maximale est limitée par l'enthalpie libre de la réaction globale ($E_{rev.} = -\Delta_r G / nF$), elle dépasse en pratique difficilement 1 V en circuit ouvert. Elle ne fait ensuite que diminuer avec l'augmentation du courant débité par la pile, résultat de différents phénomènes de polarisation liés i) aux limitations cinétiques des réactions aux électrodes, principalement à la cathode (surtension d'activation, I), ii) à la résistance des matériaux et interfaces au passage des charges (surtension ohmique, II) et enfin iii) aux transferts de masse dans les couches catalytiques (surtension diffusive, III).

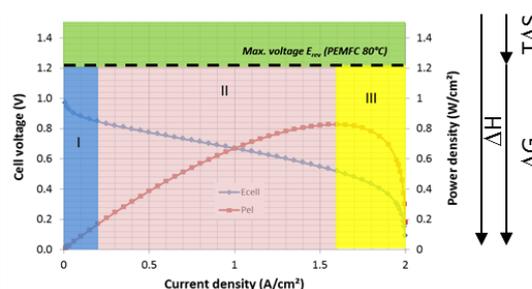


Figure 3.2 : Courbes de polarisation

Ainsi, la tension U aux bornes de la cellule peut-elle être modélisée à partir de l'équation suivante :

$$U = E_C - E_A = E_{rev} (p_{H_2}, p_{O_2}, T) - \eta_{ORR} - \eta_{Ohm} - \eta_{diff}$$

avec :

- E_C et E_A les potentiels de la cathode et de l'anode
- $E_{rev.} = -\Delta_r G / nF$, la tension thermodynamique réversible aux bornes de la cellule
- p_{H_2} et p_{O_2} les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène
- T la température
- $\eta_{ORR} = E_{rev} - [a - b \cdot \log(i - i_x)]$, la surtension d'activation (I) avec a et b les coefficients de la courbe de Tafel et i_x le courant de *crossover*.
- $\eta_{Ohm} = R \cdot i$, la surtension ohmique (II), R étant la résistance de l'AME.
- $\eta_{diff} = E_{rev} - U - \eta_{Ohm} - \eta_{ORR}$, la surtension diffusive (III), calculée par différence

Il est ainsi possible d'extraire la contribution de chacun des phénomènes de polarisation.

1. La mesure de la résistance de l'AME, R , par spectroscopie d'impédance permet d'abord de déterminer les pertes ohmiques, η_{Ohm} .
2. Le tracé de la tension corrigée des pertes ohmiques, $U + \eta_{Ohm}$, aux faibles densités de courant, i.e. dans la zone où les pertes diffusives sont le plus souvent négligeables, en fonction du logarithme de la densité de courant, donne accès aux paramètres de Tafel a et b , permettant de déterminer les pertes d'activation, η_{ORR} . Le courant de *crossover*, i_x , est quant à lui calculé à partir de la mesure de perméation de la membrane à l'hydrogène.
3. Les pertes diffusives sont enfin déterminées par différence, $\eta_{diff} = E_{rev} - U - \eta_{Ohm} - \eta_{ORR}$.

Le dimensionnement en puissance est ajusté pour chaque application en définissant la surface active des électrodes (pour le courant) et le nombre de cellules assemblées en série (pour la tension). Dans la pile ainsi assemblée (*stack*), chaque AME est séparé de ces voisins par des plaques bipolaires qui ont pour fonction de relier les cellules électriquement, de les alimenter en gaz tout en éliminant l'eau produite aux cathodes et de refroidir la pile par circulation d'air ou d'eau, cette dernière pouvant alors être valorisée dans des systèmes à cogénération (électricité + chaleur). Il est notable qu'avec un rendement électrique de 50% une pile à combustible produit quasiment autant d'électricité que de chaleur.

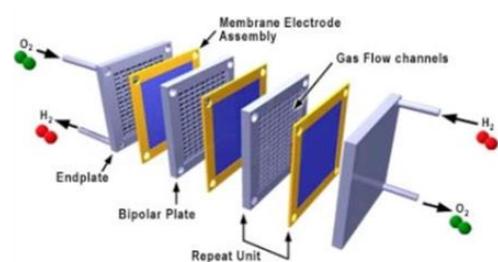


Figure 3.3 : Eclaté d'un stack de 2 cellules

Pour fonctionner de manière autonome, une pile à combustible doit être environnée d'un certain nombre de périphériques ou auxiliaires, notamment pour la gestion des gaz ou de l'eau mais aussi pour le contrôle de puissance. L'ensemble forme le système pile à combustible (*Balance Of Plant, BOP*).

Les piles à combustible sont amenées à jouer un rôle stratégique dans de la transition énergétique à venir et sont susceptibles de devenir des acteurs clé dans le futur mix énergétique mondial.

Parmi les différentes technologies développées, les PEMFC sont sans aucun doute les plus polyvalentes. Elles peuvent répondre à de nombreux besoins. Les gammes de puissance accessibles (du W à la centaine de kW) permettent en effet leur emploi dans le domaine des applications nomades (téléphone, ordinateur, lampe,...), stationnaires (habitat urbain ou site isolé) avec possibilité de cogénération ou encore de la mobilité (automobile par exemple). Le marché potentiel est donc très vaste. Fonctionnant à basse température (80 °C) elles sont particulièrement bien adaptées à des utilisations "intermittentes"

nécessitant des démarrages rapides. En 2012, les PEMFC représentaient 88% des expéditions de PAC dans le monde (457 000 unités) et 41% des mégawatts expédiés (166,7 MW).

La Recherche et Développement sur le sujet est bien organisée au niveau européen grâce à une initiative technologique conjointe (JTI) dans le cadre du programme H2020. Toutefois, les sujets y sont très orientés vers des programmes de démonstration et très peu d'attention est encore accordée aux matériaux, en dépit des défis restant à relever sur les électrodes ou l'électrolyte pour ne citer deux exemples. La technologie des piles à combustible est maintenant il est vrai proche de la commercialisation de masse. Plus de 50.000 systèmes de cogénération pour l'habitat sont déjà installés au Japon, avec des incitations gouvernementales. Dans le secteur des transports, 5.000 chariots élévateurs alimentés par des PAC ont déjà été vendus sur le marché américain et Hypulsion (joint-venture entre Axane et Plug Power) a été créé en France en Mars 2012, pour investir ce marché. Par ailleurs, les constructeurs automobiles japonais, coréens, américains et allemands ont annoncé la commercialisation de voitures à pile à combustible entre 2015 et 2017. Après Hyundai et son modèle Tucson, Toyota propose depuis 1 an à la commercialisation un véhicule électrique à pile à combustible au nom évocateur : MIRAI (avenir en japonais). Honda vient également de dévoiler son nouveau modèle Clarity après une campagne de location du modèle FCX Clarity lancée en 2008 sur le marché américain (côte ouest des Etats Unis).

Les objectifs fixés par le département de l'énergie américain (Department of Energy, DoE) pour 2015 concernaient à la fois la durabilité, le coût et les performances, et ce en fonction de l'application visée.

Les objectifs de durée de vie sont ainsi respectivement de 5.000 h pour les applications transports, 50.000 h pour les applications stationnaires et 3.000 h pour les applications portables. Les données disponibles font état d'une durée de vie actuelle de 1500 h pour les applications portables.

Le coût et la durée de vie des **matériaux d'électrode** restent des facteurs limitant le développement à grande échelle des piles à combustible "basses températures" (PEMFC notamment). Les enjeux majeurs concernent d'une part les catalyseurs employés pour catalyser les réactions d'oxydoréduction aux électrodes [2] et d'autre part la résistance à la corrosion des supports de catalyseur dans les conditions de fonctionnement habituelles [3, 4]. Sur la base de 1000 systèmes produits par an pour application automobile, le coût des couches catalytiques, déposées, majoritairement à base de métaux nobles comme le platine, représente près de 10% du prix du système complet (15% du prix du *stack*) [5]. On peut estimer à 40 g (\$1240 [6]) la quantité de Pt nécessaire pour un système de 80 kW (0.5 mg/cm^2 , 1 W/cm^2). Ce coût ne fera qu'augmenter avec la production de masse. Les projections réalisées lors de cette même étude aboutissent respectivement à 20 et 24% du coût du système (40 et 48% du coût du *stack*) pour des productions de 100.000 et 500.000 systèmes par an.

Trouver des alternatives au platine ou optimiser les quantités nécessaires restent un défi de taille. Le prix du support de catalyseur ne représente, lui, aujourd'hui que 1 à 2 pourcents du prix du système complet. Il impacte cependant significativement l'accessibilité voire l'activité des catalyseurs utilisés, donc leur quantité. L'oxydation des noirs de carbone, très largement utilisé comme support dans les PEMFC, est une motivation supplémentaire pour la recherche d'alternatives qui permettront d'augmenter la durée de vie des systèmes.

Dans ce contexte, dès 2007, j'ai travaillé au développement de nouveaux supports de catalyseur à base d'**aérogels de carbone**. Leur texture modulable lors de la synthèse leur donne un avantage sur les noirs

[2] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet. J. Electrochem. Soc. (2007) 154, B96.

[3] K. Kinoshita. In: Carbon - electrochemical and physicochemical properties, John Wiley & Sons (Ed.), New York, 1980.

[4] K. Kinoshita. In: The electrochemistry of carbon, S. Sarangapani, J. R. Akridge, B. Schumm (Eds.), The Electrochemical society, Pennington, NJ, 1984, p. 273.

[5] Brian D. James, Jennie M. Moton and Whitney G; Collela, Mass production cost estimation of direct H2 PEM Fuel Cell systems for transportation application, 2013 update, Strategic Analysis

[6] \$31/g_{Pt}

de carbone dans la gestion des transports de matière au sein des couches catalytiques. Elle pourrait aussi permettre de limiter les quantités de catalyseur déposées en optimisant la part accessible aux gaz. Ces supports restent très sensibles à la corrosion favorisée dans les conditions de fonctionnement à la cathode des PEMFC. Pour pallier ce problème majeur, j'ai lancé en 2012 une nouvelle activité sur le développement de supports de catalyseur à base d'**oxydes métalliques** comme alternative aux matériaux carbonés.

Les **membranes** (électrolyte des PEMFC) actuellement utilisées dans les PEMFC, majoritairement à base de Nafion® issu de la modification du téflon, ont l'inconvénient de limiter leur température de fonctionnement autour de 90°C. Augmenter cette température aurait entre autre le triple avantage de limiter la sensibilité des catalyseurs comme le platine au monoxyde de carbone, de faciliter la valorisation ou l'évacuation de l'énergie thermique coproduite et de permettre l'utilisation de catalyseurs alternatifs au platine en améliorant la cinétique des réactions d'oxydoréduction aux électrodes. Cette limitation est essentiellement due à la stabilité thermo-mécanique des polymères utilisés.

La plupart d'entre eux n'étant conducteur protonique qu'en présence d'eau, augmenter la température de fonctionnement sans complexifier le système global (i.e., pratiquement, en restant dans des domaines de pression raisonnable), nécessite également de pouvoir réduire l'humidité relative des gaz d'alimentation. Une alternative serait donc d'utiliser d'autres polymères, stables à plus haute température. Par ailleurs, l'introduction de charges à caractère hydrophile permettrait de conserver une bonne conductivité à "haute température" (150°C) et faible humidité relative.

Notons que diminuer l'humidité relative est un des principaux leviers qui permettront de réduire jusqu'à 50% le coût des systèmes d'humidification, lesquels représentent 15 à 20% du coût des systèmes PAC embarqués.

Sur la base de ce constat, j'ai initié en 2007 des travaux ayant pour objectif d'augmenter la conductivité protonique des membranes à "haute température" et faible humidité relative. Nous avons pour cela élaboré des **membranes composites à base de Nafion® et de sépiolite**. L'idée était que cette dernière étant très hygroscopique, elle pourrait avantageusement retenir, au-dessus de 100°C et à pression atmosphérique, l'eau produite par la pile. D'autre part, la structure fibreuse de cette argile pourrait avoir un effet bénéfique sur la résistance mécanique de la membrane et sur la conduction protonique du Nafion®, stabilisant une conformation favorable au transport des protons.

Mes activités dans le domaine des matériaux de cœur de pile se sont donc concentrées sur les matériaux support de catalyseur à base d'aérogels d'une part et les matériaux composites Nafion®/sépiolite comme membrane électrolytique d'autre part.

3.4 Production d'hydrogène par photolyse de l'eau

La production d'hydrogène par photo(électro)lyse de l'eau présente de multiples avantages en termes environnementaux. Il s'agit d'un mode de production d'hydrogène (et éventuellement d'oxygène) propre, au potentiel certain, notamment pour des applications de petite puissance, car il est applicable partout, et en particulier loin de toute infrastructure de distribution d'énergie. Les rendements de conversion sont encore trop faibles pour que des développements économiques soient envisagés à court terme. Des efforts de recherche conséquents sont en cours de par le monde principalement dans les grands pays développés au premier rang desquels on trouve le Japon et les USA. Les travaux visent l'augmentation du rendement énergétique et l'allongement de la durée de vie. Ils cherchent à proposer et mettre au point des architectures de cellule innovantes en s'appuyant sur des développements de nouveaux matériaux nanostructurés.

Tous les acteurs du domaine s'accordent pour constater que le point faible est le rendement de conversion (*Solar To Hydrogen efficiency*). Malgré des rendements théoriques importants, aucune solution technologique n'a encore fait ses preuves. C'est pourquoi nous avons considéré que ce domaine d'activité représentait un défi d'intérêt certain pour un groupe de recherche impliqué à la fois dans les matériaux pour l'énergie et la filière hydrogène.

Nous sommes partis du constat qu'il existe plusieurs leviers pour améliorer l'activité des photocatalyseurs, parmi lesquels :

1. le domaine d'absorption du semi-conducteur (SC) ;
2. la morphologie ou nanostructuration du SC ;
3. la mise en forme des matériaux actifs au sein de réacteurs innovants, dispositifs ou cellules.

Dans ce contexte nous avons pu identifier plusieurs objectifs correspondants aux leviers précités :

1. déplacer l'absorption dans le visible pour augmenter le rendement énergétique de conversion ;
2. améliorer la séparation des porteurs de charge pour une meilleure disponibilité/réactivité en surface conduisant à une augmentation du rendement quantique mais aussi augmenter la surface spécifique pour améliorer l'interaction rayonnement matière et accroître le nombre de sites d'adsorption en surface ;
3. optimiser le système pour un minimum de perte en vue d'atteindre la cible de 10% de rendement énergétique.

La progression vers une solution à haut rendement peut donc s'envisager à travers la conception de nouveaux matériaux ou leur texturation nano et macroscopiques favorisant la photoconversion.

Nous nous sommes en premier lieu penchés sur la nanotexturation des matériaux. Sur la base des résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Daniela D'Elia⁷ (ACL5 [8]), nous avons montré qu'il était possible d'améliorer très significativement l'activité des photocatalyseurs en jouant sur leur morphologie, ce qui nous a permis d'obtenir une activité trois fois supérieure à celle du P25 avec de l'anatase seul. Nous pensons que cette amélioration est due à une meilleure séparation des porteurs de charge, induite par la nanotexturation, hypothèse qu'il nous faut maintenant tenter de vérifier. J'envisage pour cela d'initier une nouvelle collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'université Paris-Sud 11.

Nos premiers travaux sur la nanotexturation nous encouragent à creuser ce sillon et à appliquer les méthodes suivies à d'autres photocatalyseurs possédant une meilleure absorption dans le visible. La cible de 10% ne pourra en effet pas être atteinte avec du TiO₂ classique dont le gap est bien trop élevé. Il convient donc de mettre au point des nouveaux photocatalyseurs tout aussi stables mais plus efficaces.

La conjugaison de ces deux axes, conception de nouveaux matériaux photocatalytiques et leur nanotexturation, devrait permettre d'améliorer très significativement le rendement de conversion de la photocatalyse. Ces travaux auront par ailleurs des retombées certaines sur la photoélectrocatalyse, que nous envisageons d'aborder via la préparation de photoélectrodes.

Un autre axe de recherche d'intérêt pour notre groupe concerne l'utilisation de déchets organiques (industriels ou eaux usées par exemple) pour alimenter les réacteurs de photocatalyse.

[7] Programme de recherche financé en interne sur fonds Carnot et mené avec l'appui de l'Institute of Advanced Energy (IAE) de l'université de Kyoto, le Laboratoire des Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'université de Strasbourg, le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'université de Nice-Sophia-Antipolis et l'Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence (IM2NP) de l'université du Sud Toulon Var.

[8] D'ELIA, Daniela, BEAUGER, Christian, HOICHEPIED, Jean-François, RIGACCI, Arnaud, BERGER, Marie-Hélène, KELLER, Nicolas Keller, KELLER-SPITZER, Valérie, SUZUKI, Yoshikazu, VALMALETTE, Jean-Christophe, BENABDESSELAM, Mourad and ACHARD, Patrick, Impact of three different TiO₂ morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011) 36, 14360-14373 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.007>)

La photoélectrolyse est une électrolyse utilisant directement la lumière pour dissocier un composé chimique avec production transitoire d'un courant électrique (fig. 3.4.a), se distinguant en cela de la photolyse (fig. 3.4.b). Dans les deux cas un semi-conducteur est utilisé pour générer, par absorption de la lumière, la tension nécessaire à la dissociation recherchée, force motrice du procédé.

L'absorption de la lumière et la dissociation, par exemple de l'eau en hydrogène et oxygène, sont donc intégrées dans un seul système, faisant de la photoélectrolyse un procédé de production d'hydrogène renouvelable potentiellement très efficace, compact et bon marché.

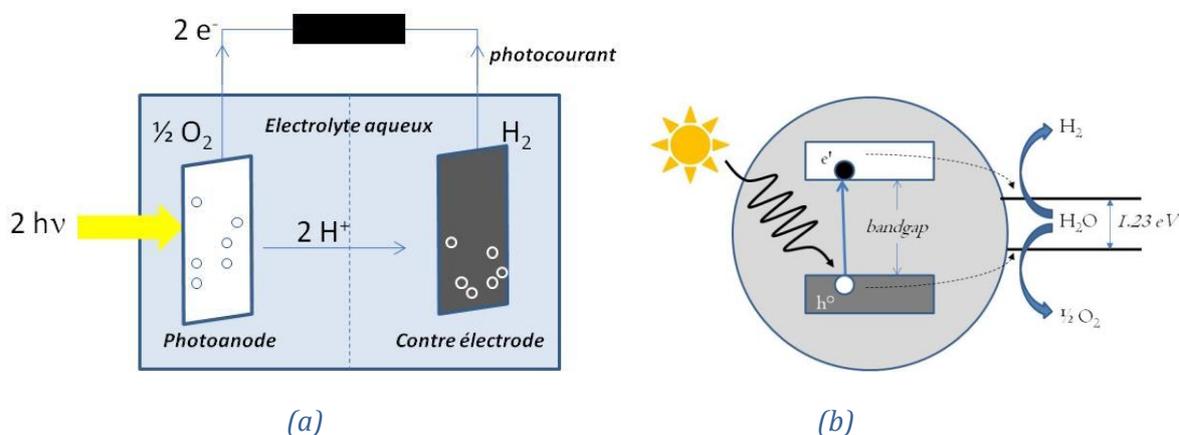
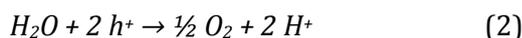
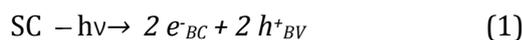


Figure 3.4 : schémas de principe pour la photoélectrolyse (a) et la photolyse (b)

Pour concurrencer, sur le plan de l'efficacité énergétique, l'électrolyse PV (électrolyseur alimenté par des panneaux photovoltaïques, exemple choisi pour conserver la chaîne de conversion lumière → courant électrique → hydrogène) la photo(électro)lyse doit atteindre un rendement énergétique de 10%, cible fixée par le DoE⁹. Atteindre cet objectif nécessite de travailler à la fois sur les matériaux semi-conducteurs et sur l'architecture des cellules les mettant en œuvre. Les meilleurs rendements énergétiques atteints aujourd'hui avec des matériaux stables, le plus souvent des oxydes métalliques, dépassent en effet difficilement quelques pourcents. Les comparaisons sont rendus difficiles par le fort impact qu'ont sur la détermination du rendement les conditions de test (source d'irradiation, géométrie du réacteur...).

Le **principe** de la photo(électro)lyse repose sur l'absorption de lumière par un semi-conducteur (SC), entraînant la promotion d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction après dissociation des excitons créés sous irradiation (Eq.1). Les électrons et trous ainsi créés peuvent alors, sous certaines conditions (durée de vie, énergie), réagir avec les espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. Dans le cas de la photoélectrolyse de l'eau, celle-ci, en réagissant avec les trous de la bande de valence, peut être oxydée à l'anode, produisant de l'oxygène gazeux et des protons (Eq. 2) qui seront réduits à la contre-électrode en réagissant avec les électrons issus de la bande de conduction, produisant alors de l'hydrogène (Eq. 3).



Pour assurer la double fonction requise i) absorption de la lumière et ii) dissociation de l'eau par oxydoréduction, le *bandgap*¹⁰ du semi-conducteur utilisé doit être adapté à la longueur d'onde du

⁹ Department of Energy (USA)

¹⁰ Différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction

rayonnement incident (i) et les bandes d'énergie (haut de la bande de valence pour l'oxydation et/ou bas de la bande de conduction pour la réduction) doivent être correctement positionnées par rapport à l'énergie nécessaire aux réactions d'oxydo-réduction concernées (ii).

Les semi-conducteurs doivent en outre être stables sous irradiation en milieu humide, acide ou basique. L'augmentation du *bandgap* permet d'accroître la tension de circuit ouvert du système, force motrice de la décomposition photocatalytique de l'eau, mais elle entraîne une diminution du photocourant maximum, limitant ainsi le débit d'hydrogène produit.

Plusieurs **structures de cellule** sont possibles, suivant que le semi-conducteur (SC) est employé comme photoanode (SC de type n) ou photocathode (SC de type p). Dans le cas d'une photoélectrode unique, la contre-électrode est métallique, le plus souvent en platine. Il peut par ailleurs être nécessaire d'introduire dans le système une électrode de référence pour l'application d'une tension extérieure (*bias*), lorsque le niveau d'énergie d'une des deux bandes n'est pas correctement positionné par rapport aux potentiels d'oxydoréduction des couples H_2/H_2O ou H_2O/O_2 , au détriment certes du rendement énergétique de conversion. Les SC utilisés n'absorbant qu'une faible partie du spectre visible, cette tension pourra être apportée par une cellule solaire à colorant (*Dye Sensitized Solar Cell-DSSC*) absorbant la partie restante du spectre et accolée à la cellule de photoélectrolyse (cellule tandem).

Par exemple, pour la photoélectrolyse de l'eau dans une cellule à photoanode (fig. 3.5.a), le *bandgap* du semi-conducteur doit, dans les conditions standards à 25 °C, être supérieur à 1.23 eV avec le haut de la bande de valence à un potentiel supérieur au potentiel redox du couple H_2O/O_2 .

Dans le cas de la **photoélectrolyse**, chaque électrode est placée dans un compartiment spécifique (fig. 3.4.a), ce qui permet de séparer les réactions de production d'oxygène et d'hydrogène mais aussi de modifier les conditions environnementales de chaque électrode, comme le pH de l'électrolyte par exemple afin de modifier les niveaux d'énergie mis en jeu et de favoriser les réactions (*bias* chimique).

Dans le cas de la **photolyse**, les deux réactions d'oxydation et de réduction ne sont pas séparées et interviennent sur la même particule, laquelle joue le rôle de mini-réacteur [11] (fig. 3.4.b), ce qui a l'avantage de simplifier considérablement le système et a priori d'en diminuer le coût de réalisation. Cette configuration permet également d'utiliser une gamme plus étendue de matériaux, notamment ceux pour lesquels il est difficile de préparer des monocristaux ou des films minces de bonne qualité. Par ailleurs, la résistivité électrique est un facteur moins limitant par rapport aux électrodes "massives" [12]. Pour éviter la réaction inverse (formation d'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène), il est alors nécessaire d'utiliser des réactifs (agents sacrificiels) qui vont consommer l'un ou l'autre des produits formés ou réagir avec les porteurs de charges créés sous irradiation. Le processus devient alors assisté.

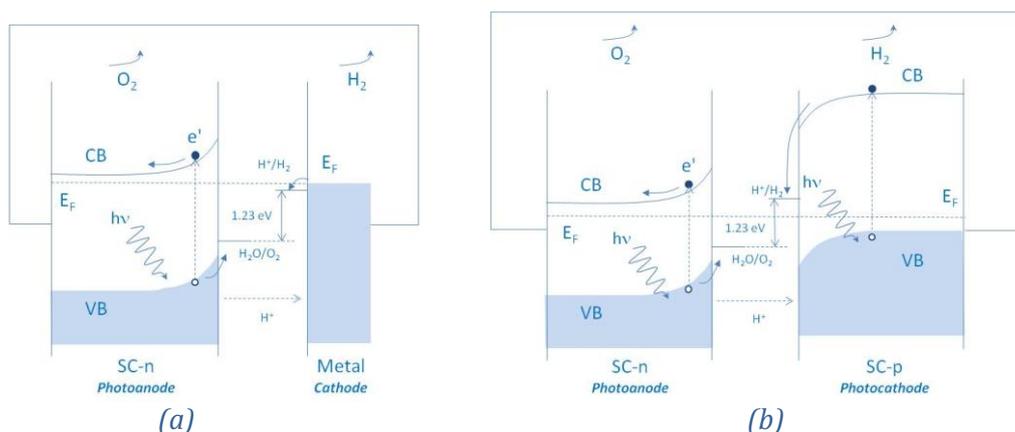


Figure 3.5 : Diagrammes de bandes pour la photoélectrolyse à une(a) ou deux photoélectrodes(b)

[11] Nowotny J et al. International Journal of Hydrogen Energy (2007) 32, 2609-2629

[12] Fujishima A., Zhang X. Tryk International Journal of Hydrogen Energy (2007) 32, 2664-2672

Un dépôt de nanoparticules métalliques (Pt [13,14,15] ou Ni) ou d'oxyde (NiO [16,17], RuO₂ [18], CoO [19]), en petite quantité en surface, appelées **cocatalyseur**, pourra très notablement aider la séparation des porteurs de charge en captant par exemple les électrons de la bande de conduction et ainsi favoriser la réduction des protons en hydrogène. Il convient cependant d'optimiser la quantité de cocatalyseur, lesquels, comme le platine, peuvent aussi favoriser la réaction inverse de formation de l'eau.

Du fait de la faible absorption dans le domaine visible des semi-conducteurs stables, de l'instabilité des excitons (paires électron/trou générées dans le semi-conducteur après absorption de photons) et de la rapidité de la réaction inverse, les rendements de conversion sont aujourd'hui trop faibles pour permettre un développement économiquement viable de la photo(électro)lyse de l'eau [20].

Les enjeux concernant le développement de ces systèmes reposent sur l'amélioration de leur **rendement énergétique** et de leur **durée de vie** ainsi que sur la recherche d'**architectures innovantes** pour les cellules de photo(électro)lyse.

Plus de 130 composés ont été répertoriés comme actifs pour la décomposition photocatalytique de l'eau [21]. Il s'agit majoritairement d'oxydes métalliques plus ou moins complexes (dioxyde de titane, titanates, tantalates, niobates...) mais aussi de sulfures (CdS, ZnS, CuInS₂...), phosphures ou nitrures.

Plusieurs **stratégies** ont été envisagées pour améliorer le rendement énergétique de conversion. L'une d'elle consiste à déplacer le domaine d'absorption du matériau photoactif vers le visible, une autre à favoriser la séparation des porteurs de charge créés sous irradiation.

Dans le premier cas on cherche à i) utiliser des matériaux à faible gap, ii) réduire le gap des SC utilisés par dopage ou préparation de solutions solides, ou encore iii) sensibiliser les matériaux à large gap par greffage d'absorbants.

La séparation des porteurs de charge pourra quant à elle être améliorée en mélangeant plusieurs phases et/ou en modifiant la morphologie des particules.

L'utilisation de **matériaux à faible gap** donne une marge de manœuvre relativement limitée, notamment dans le cas de la photolyse, car il faut prendre garde à ce que les potentiels des bandes de valence (haut) et de conduction (bas) soient correctement positionnées par rapport aux potentiels d'oxydoréduction des couples H₂/H₂O et O₂/H₂O. Elle conduit le plus souvent à utiliser des matériaux qui s'avèrent chimiquement instables dans les conditions de fonctionnement des systèmes (CdS, ZnO...).

De très nombreux travaux ont porté sur le **dopage** et/ou sur la **modification de la stœchiométrie** du dioxyde de titane (TiO₂). TiO₂ présente le double avantage d'être bon marché et stable sous irradiation en milieu aqueux. Il ne permet par contre d'utiliser qu'une faible partie de l'énergie solaire disponible au sol, son absorption étant limitée au domaine UV, du fait de son *gap* relativement élevé (3.0 eV pour la phase rutile et 3.2 eV pour l'anatase). Les modifications considérées entraînent la création de défauts ponctuels dans la structure, introduisant des niveaux d'énergie dans le gap ou dans le meilleur des cas "déplaçant" le niveau des bandes d'énergie. Afin de ne pas "isoler" les porteurs de charge (électron ou trou) nécessaires aux réactions d'oxydoréduction, il est nécessaire que les niveaux d'énergie des défauts soient suffisamment proches de ceux des bandes d'énergie du semi-conducteur. Les dopages cationiques (métaux de transition [22, 23]) ont plutôt tendance à créer des niveaux profonds dans le gap, néfastes à

[13] Kato et al. J Phys Chem B (2002) 106, 12441-12447

[14] Ishi T et al. J Photochem Photobiol A Chem (2004) 163, 181-186

[15] Kanta R et al. J Phys Chem (2004) 108, 8992-8995

[16] Domen K et al. Chem Commun (1980) 543-544

[17] Domen K et al. J Catal (1986) 102, 92-98

[18] Sakata T et al. J Phys Chem (1984) 88, 5214-5221

[19] Bard et al. Acc Chem Res (1995) 28, 141-145

[20] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, K. Sumathy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 401-425

[21] F.E. Osterloh, Chem. Matter. (2008) 20, 35-54

[22] Choi W, Termin A and Hoffman M R J. Phys. Chem (1994) 98, 13669-79

l'activité photocatalytique, au contraire des dopages anioniques (C [24, 25], S [26, 27], F, P ou N [28, 29]), plus enclins à élargir la bande de valence.

SrTiO₃ a également été intensivement étudié. Des codopages Cr³⁺/Ta⁵⁺, Cr³⁺/Sb⁵⁺, Ni²⁺/Ta⁵⁺ [30], ou un dopage simple au Rh permettent l'activation de SrTiO₃ dans le visible. SrTiO₃ dopé au Rh (SrTiO₃:Rh) est d'ailleurs un des rares oxydes à permettre la production d'hydrogène dans le visible.

Le niveau du haut de la bande de valence peut également être modifié en ayant recours à des éléments dont les orbitales atomiques participeront à la formation de cette bande en complément des orbitales 2p de l'oxygène. C'est le cas de Bi ou Ag dans BiVO₄ ou AgNbO₃.

Une autre voie pour obtenir des matériaux à faible gap consiste à réaliser des **solutions solides**, pouvant conduire à des SC de gap plus faible que les matériaux de base utilisés. C'est notamment le cas de CdS avec ZnS [31,32] ou CdSe [33], CuInS₂, AgInS₂ avec ZnS [34] ou GaN avec ZnO [35].

Le décalage dans le visible de l'absorption de SC à grand gap peut aussi être réalisé à l'aide d'**absorbeurs**, le plus souvent des molécules organométalliques à base de complexes d'osmium ou de ruthénium, de type [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy=2,2'-bipyridine), greffés en surface du SC et absorbant dans le visible [36,37]. Une fois excités, ces sensibilisateurs injectent un électron dans la bande de conduction du SC (processus identique à celui mis en œuvre dans les DSSC). Cela implique cependant l'utilisation d'un médiateur électrochimique.

Toutes ces voies conduisent la plupart du temps à une amélioration de l'absorption optique des matériaux sans pour autant entraîner systématiquement une augmentation du rendement de conversion. La photo-conversion est un processus en plusieurs étapes, seule la première étant étroitement liée à la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs. Ainsi le dopage entraîne quasi inévitablement la création de centres de recombinaison dont la présence augmente la probabilité de recombinaison électron-trou, limitant la production d'hydrogène ou d'oxygène.

Une fois l'exciton créé, il est primordial de limiter le taux de recombinaison des porteurs de charge afin de favoriser l'apparition des processus d'oxydation et de réduction.

La **crystallinité** est ici un paramètre essentiel. Meilleure est la cristallisation, moins il y a de défauts cristallins susceptibles de jouer le rôle de centres de recombinaison. La conductivité s'en trouve par ailleurs améliorée, facilitant ainsi la migration des porteurs de charge du volume vers la surface.

La **morphologie** joue alors un rôle primordial. La diminution de la taille des particules permet d'augmenter le rapport surface/volume, donc d'une part, de réduire le chemin parcouru du volume vers la surface et donc le risque de recombinaison et d'autre part, d'augmenter le nombre de sites actifs en surface.

La forme des particules peut également agir sur la conductivité et par conséquent sur la séparation des porteurs de charge comme par exemple dans le cas des nanotubes [38] ou nanofils [39] de TiO₂, WO₃ ou

[23] Karakitsou H and Verykios X E J. Phys Chem (1993) 97, 1184

[24] Sakthivel S and Kisch H Angew. Chem. Int. Edn (2003) 42, 4908

[25] Irie H, Watanabe Y and Hasimoto K Chem. Lett. (2003) 32, 772

[26] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S and Asai K (2003) Chem. Lett. 32 330

[27] Yamamoto T, Yamashita Y, Tanaka I, Matsubara F and Muramatsu A Mater. Trans. (2004) 45, 1987

[28] Lindgren T, Mwabora J M, Avendaño E, Jonsson J et al. J. Phys. Chem. A (2003) 107, 5709

[29] Yang S W and Gao L J. Am. Ceram. Soc. (2004) 87, 1803

[30] Niishiro R et al. Phys Chem Chem Phys (2005) 7, 2241

[31] Kabuta N., Park K.H., Finlayson M.F., Ueno A., Bard A.J. et al., J. Phys. Chem. (1985) 89, (5), 732-34

[32] Xing C.J., Zhang Y.J., Yan W., Guao L.J., Int. J. Hydrogen Energy (2006) 31 (14), 2018-24

[33] Kambe S., Fujii M., Kawai T., Kawai S., Nakahara F., Chem. Phys. Lett., (1984) 109 (1), 105-109

[34] Tsuji I et al. Angew Chem Int Ed (2005) 44, 3565

[35] Maeda K., Teramura K., Domen K., J. Catal. (2008) 254, 198

[36] Balzani V., Moggi L., Scandola F., (1987) Supramolecular photochemistry (ed. V. Balzani), D. Reichel, Dordrecht p.1

[37] Elvington M., Brown J.R., Ziegler D.F., Brewer K.J., proceedings of SPIE, (2006) 6340, 63400W-1

[38] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, Jpn. J. Appl. Phys., (2008) 47 [1], 751-756

ZnO. Des résultats très encourageants ont été obtenus à l'aide de photoélectrodes à base de nanotubes de TiO₂ alignés [40].

Enfin un bel exemple de l'importance de la nanostructuration est fourni par NaTaO₃. Induite par le dopage au lanthane, elle est probablement à l'origine des très bonnes performances de NiO-NaTaO₃:La (record de rendement quantique à 56% sous UV [41]). Le dopage serait ainsi à l'origine de la diminution de la taille des particules et de la création de *nanosteps* en surface, favorisant la séparation des sites de production d'hydrogène et d'oxygène [42]. Sans lanthane le rendement quantique est deux fois plus faible.

La séparation des porteurs de charge peut aussi être réalisée par **mélange de phases** : TiO₂ anatase et rutile comme dans le produit commercial P25 de Degussa [43] ou mélanges de semi-conducteurs tels que CdS-SnO₂, CdS-TiO₂, CdS-ZnS, TiO₂-WO₃ ou encore BiVO₄-SrTiO₃:Rh [44]. La gestion des interfaces devient alors un paramètre clef dont dépendra la réactivité de l'exciton. Ici, la séparation est réalisée par injection d'un porteur de charge d'une bande d'énergie du SC photoactif vers son homologue de l'autre SC, à condition qu'elles soient correctement positionnées l'une par rapport à l'autre.

[39] J. Jitputti, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, Catal. Comm., (2008) 9 [6], 1265-1271

[40] Allam, N.K., Shankar, K. and Grimes, C.A. Journal of Materials Chemistry(2008) 18(20), 2341-2348

[41] Kato H., Asakura K., Kudo A., J. Am. Chem. Soc. (2003) 125, (10), 3082-89

[42] Kudo A., Miseki Y., Chem. Soc. Rev. (2009) 38, 253-78

[43] D.C. Hurum et al. J. Phys. Chem. B (2003), 107, 4545-4549

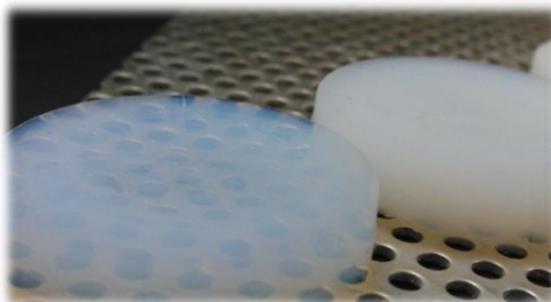
[44] Sayama K et al. Chem Commun (2001) 2416-7

4. Matériaux d'électrode, supports de catalyseur

4.1 Les aérogels : une famille originale de matériaux

Avant de présenter la synthèse de mes travaux de recherche il est pertinent de proposer une description synthétique des matériaux aérogels puisqu'ils occuperont une place importante dans l'exposé des résultats qui va suivre.

Les aérogels sont des matériaux solides ultra poreux obtenus par élimination de la phase liquide de gels dans des conditions qui préservent la porosité de la phase solide créée lors de la synthèse.



Aérogels composites silice-sépiolite

Leur masse volumique très faible (jusqu'à 3 kg/m³ et 99.8% de volume poreux pour les aérogels de silice.⁴⁵⁾ et leur surface spécifique très élevée leur confèrent des propriétés remarquables, particulièrement intéressantes dans les domaines de la superisolation thermique ou de la catalyse par exemple.

Les gels dont ils sont issus peuvent être synthétisés par chimie douce. La voie sol-gel est très largement employée. Elle permet la plupart du temps de définir la texture finale de l'aérogel (porosité, surface spécifique, distribution de tailles de pore) au moment de la synthèse du gel en ajustant les paramètres du procédé (température, pH, nature et quantité de solvant, de catalyseur ou de réactifs par exemple).

La synthèse d'aérogels d'oxydes métalliques utilise souvent des précurseurs de type alcoxyde qui réagissent aisément pour former des gels par hydrolyse/condensation en présence d'eau⁴⁶ et d'un catalyseur.

Schématiquement, le processus sol-gel peut être décrit en 3 voire 4 étapes selon que l'on inclut ou pas l'étape de séchage (Figure 4.1) : 1. Initiation (sol), 2. Gélification (transition sol-gel), 3. Vieillissement (synérèse) et 4. Séchage [évaporatif → Xérogel, supercritique (*par exemple*) → Aérogel].

Lors de l'initiation, les premières molécules de précurseur réagissent avec l'eau pour former le sol, solution de précurseurs partiellement hydrolysés. Ensuite, l'hydrolyse (Figure 4.2) se poursuit et s'accompagne de réactions de condensation (Figure 4.3) entre molécules de précurseur hydrolysées d'abord puis entre les chaînes polymériques plus ou moins longues ensuite. La mobilité des chaînes ainsi formées est de plus en plus réduite, jusqu'à la transition sol-gel à l'issue de laquelle le gel est formé. Les derniers groupements réactifs accessibles continuent de réagir durant la période dite de vieillissement, laquelle s'accompagne généralement d'un rétrécissement du gel et de l'expulsion d'une partie de la phase liquide (Figures 4.4 et 4.5). Finalement on obtiendra un xérogel par séchage évaporatif du gel et un aérogel par séchage spécifique, supercritique par exemple.

[45] TillotsonTM, Hrubesh LW, Transport ultralow-density silica aerogles prepared by a two-step sol-gel process, J. Non-Cryst. Solids (1992) 145:44-50

[46] La présence d'eau n'est pas toujours nécessaire (Cf Techniques de l'ingénieur 47 ou Cahier technique 48)

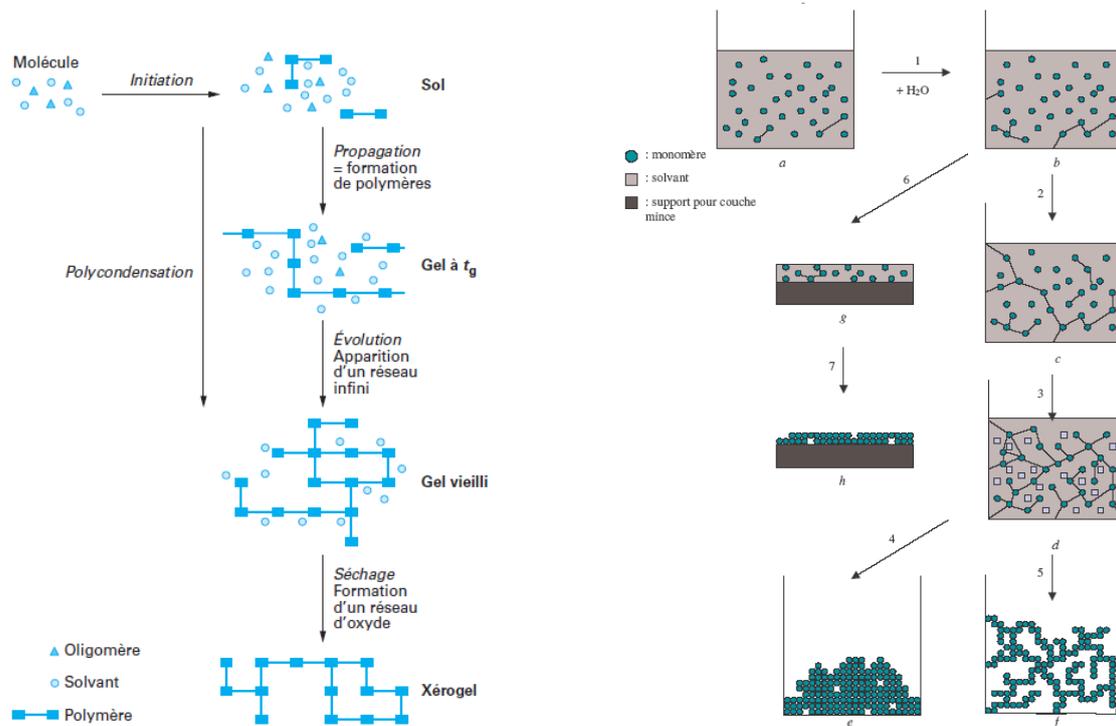


Figure 4.1 : Descriptions schématiques du processus de polymérisation sol-gel ^{47, 48}

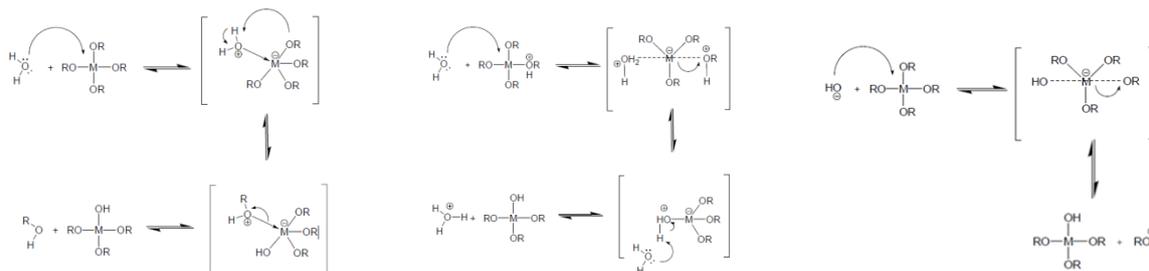


Figure 4.2 : Mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique sans catalyseur (gauche), en milieu acide (centre) et en milieu basique (droite) ⁴⁸

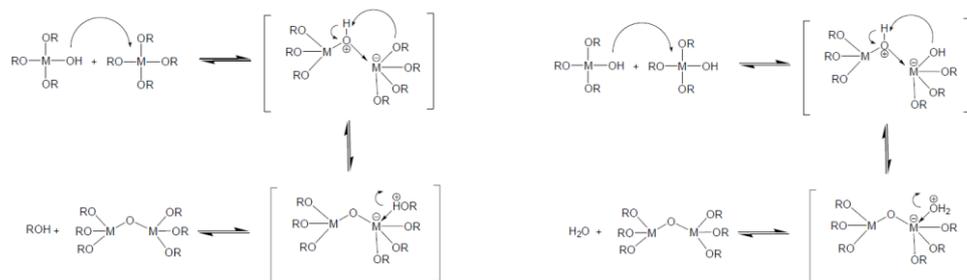


Figure 4.3 : Mécanismes de condensation par alcoxylation (gauche) ou oxolation (droite) ⁴⁸

[47] Pierre Audebert et Fabien Miomandre, Procédé solgel de polymérisation, Techniques de l'ingénieur (J 5 820)

[48] Cahier Technique Sol-Gel, CERTECH, <http://recherche-technologie.wallonie.be/servlet/Repository/cahier-techno-sol-gel.pdf?IDR=6297>

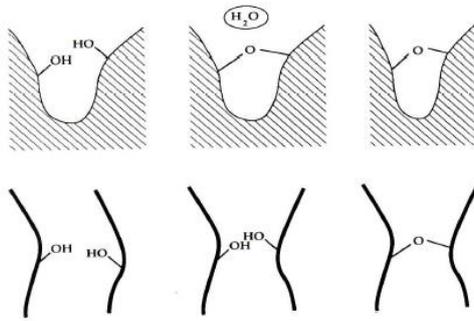


Figure 4.4 : Représentation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés ⁴⁸

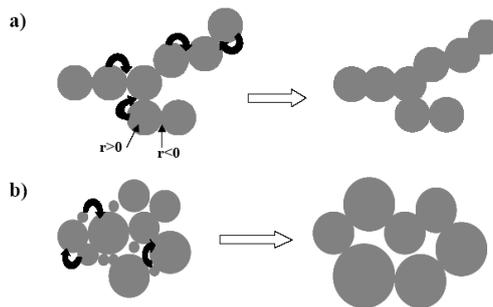


Figure 4.5 : Mécanismes de dissolution-reprécipitation au cours du vieillissement ⁴⁸

Le type de catalyse peut orienter la synthèse et favoriser l'obtention de gels très réticulés ou au contraire à porosité large (Figure 4.6). Ainsi une catalyse acide conduira généralement à des particules de taille nanométrique et à un gel hautement réticulé, tandis qu'un catalyseur basique orientera la synthèse vers des particules d'autant plus grosses que le pH est élevé et donc à une porosité plus large. L'emploi de sels lors de la synthèse peut également contribuer à orienter la synthèse vers la production de nanoparticules en milieu basique.

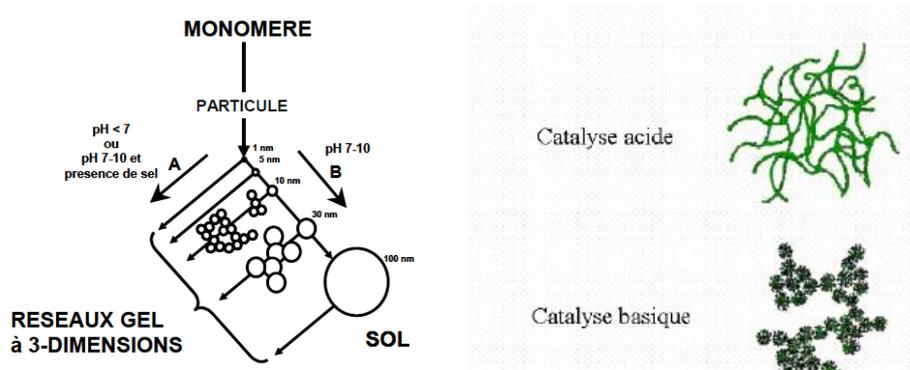


Figure 4.6 : Schéma d'orientation de la synthèse sol-gel en fonction du type de catalyse ⁴⁸

Différents procédés peuvent être utilisés pour éliminer la phase liquide du gel, cryodessiccation, lyophilisation, mais le plus couru est probablement le séchage supercritique. Il consiste à éliminer la phase liquide en la portant dans le domaine supercritique où ses interactions avec la phase solide sont annulées. C'est l'objectif des procédés de séchages employés : éviter que les tensions capillaires qui se créent dans les pores lors du séchage évaporatif ne détruisent la texture de la phase solide des gels (Figure 4.7).

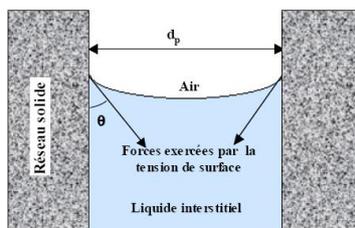


Figure 4.7 : Illustration du rayon de courbure d'un ménisque liquide dans un pore de diamètre d_p , θ représente l'angle de mouillage ⁴⁸

Les solvants et réactifs utilisés lors de la synthèse des gels (alcools, eau...) ont souvent un point critique très élevé (température et pression critiques) conduisant à des conditions de séchages assez drastiques et nécessitant des dispositifs très coûteux. Un moyen d'adoucir ses conditions est d'utiliser le dioxyde de carbone qui a des paramètres bien plus acceptables, avec un point critique à 30.98 °C et 73.77 bars⁴⁹. Par comparaison ceux de l'eau, de l'éthanol et de l'isopropanol sont également donnés dans le tableau suivant :

Table 4.1 : Points critiques de quelques solvants utilisés dans la préparation des gels ⁵⁰.

Solvant	Eau	Methanol	Ethanol	Isopropanol	Acétone	CO ₂
Tc (°C)	374.1	239.4	243.0	235	235	31.0
Pc (bar)	220.4	80.9	63.8	48	46	73.7

Le procédé consiste à laver le gel au CO₂ supercritique ($T > 31$ °C et $P > 74$ bars) pour éliminer le solvant contenu dans les pores du matériau avant de ramener le système à température et pression ambiante. Le CO₂ alors gazeux s'élimine sans dommage pour la porosité du matériau.

Si le solvant choisi lors de la synthèse des gels n'est pas miscible avec le CO₂ supercritique, alors une étape préliminaire d'échange de solvant est nécessaire.

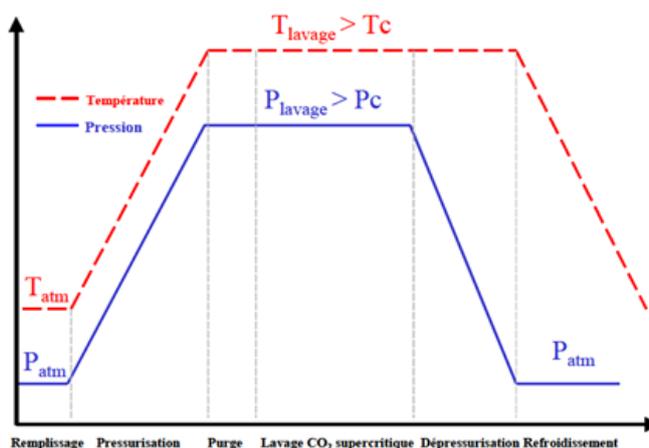


Figure 4.8 : Cellule sécurisée mise en place pour accueillir la boucle de séchage supercritique automatisée (autoclave de 1 litre) – Profil de température et pression suivi lors du séchage

[49] L'encyclopédie des gaz, Air Liquide

(<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=2&GasID=26#GeneralData>)

[50] Matson DW, Smith RD, Supercritical fluid technologies for ceramic-processing applications, J. Am. Ceram. Soc (1989) 72, 871-881

4.2 Aérogels de carbone : une morphologie adaptée aux électrodes de PEMFC

4.2.1 Motivations

Dans les piles à combustible, les électrodes comptent parmi les composants les plus complexes et délicats à réaliser. Siège des réactions d'oxydoréduction catalysées, leur architecture doit permettre une bonne accessibilité du catalyseur aux gaz réactifs, tout en favorisant l'élimination de l'eau produite à la cathode pour éviter son engorgement. Elles doivent également pouvoir assurer une double conduction, (i) électronique d'une part, pour conduire les électrons depuis ou vers les plaques bipolaires à travers l'électrode et (ii) protonique d'autre part, pour conduire les protons cette fois, depuis ou vers l'électrode opposée à travers la membrane. Il est donc impératif de pouvoir gérer efficacement un triple flux, gazeux, électronique et protonique tout en optimisant l'activité du catalyseur (répartition à la surface du support, taille de particule...).

Pour assurer ces multiples fonctions, des électrodes volumiques sont réalisées en déposant des nanoparticules de catalyseur (3-4 nm) sur un support de catalyseur poreux conducteur électronique, l'ensemble recouvert d'une fine couche d'ionomère conducteur protonique, identique ou compatible avec celui utilisé pour la membrane. Pour augmenter la densité de sites catalytiques, sans nuire à la dispersion, on privilégie des supports de grande surface spécifique. Le triple contact entre le catalyseur, son support et l'ionomère est essentiel pour assurer une bonne activité catalytique. Le support de catalyseur et la couche d'ionomère doivent par ailleurs permettre une conduction continue entre la couche de diffusion et la membrane, tout en assurant la libre circulation des gaz sans "isoler" les nanoparticules de catalyseur. La couche d'ionomère doit donc former un film continu à la surface du couple catalyseur-support, sans être trop épais.

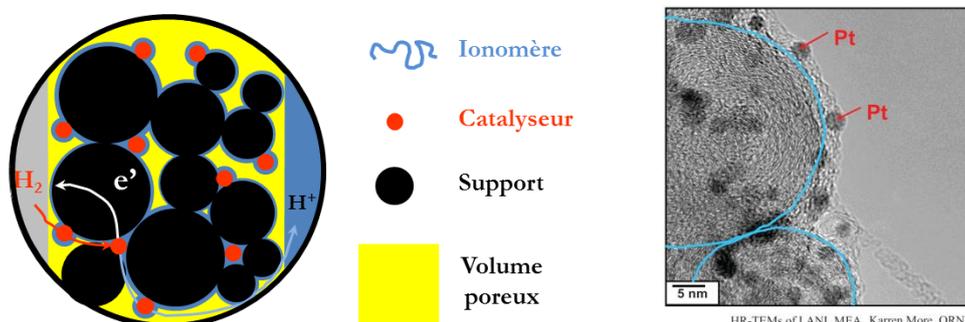


Figure 4.9 : Représentation schématique de l'organisation des différents composants constituant une couche catalytique (gauche) et cliché MET d'un electrocatalyseur Pt/C/Nafion® (droite)

En pratique, le catalyseur est déposé sur un support préalablement synthétisé, l'ensemble étant utilisé pour réaliser une encre catalytique, suspension incorporant l'ionomère choisi. Cette encre est ensuite déposée sur la membrane ou sur la couche de diffusion, suivant différentes techniques possibles (*spraying*, *screen printing*...).

Toute la difficulté consiste à conserver dans la couche catalytique, une organisation qui ne limite pas l'activité du catalyseur. La porosité résultant de la mise en forme des couches catalytiques est en effet en général assez différente de celle du support brut [51]. Une quantité conséquente de catalyseur peut ainsi se retrouver inaccessible, ce qui conduit à surcharger le support avec l'impact qu'on imagine sur le coût. A 80 °C, le catalyseur le plus efficace reste en effet le platine, un métal noble dont le prix n'a fait

[51] Y.-G. Yoon, G.-G. Park, T.-H. Yang, J.-N. Han, W.-Y. Lee, C.-S. Kim. Int. J. Hydrogen Energ. (2003) 28, 657.

qu'augmenter ces dernières années. Son activité catalytique présente un optimum pour des tailles de particules entre 3 et 4 nm ⁵².

Selon Thompson et al. [53], dans les années 2000, jusqu'à 90% du Pt pouvait se retrouver inactif !

Hubert Gasteiger voyait en 2004 deux moyens de réduire la quantité de platine dans les couches catalytiques, i) améliorer la texture des électrodes et ii) améliorer l'activité et l'efficacité des catalyseurs [54]. Il apparaissait alors particulièrement prometteur de développer de nouveaux supports de catalyseur en travaillant leur architecture.

Le support de catalyseur joue un rôle clé sur les performances. Il impacte la dispersion et la stabilité du catalyseur, ses propriétés électroniques/électrocatalytiques, le transport de matière et les pertes ohmiques dans la couche catalytique. Dans le cas des PEMFC notamment, le support de catalyseur idéal doit ainsi posséder (i) une grande surface spécifique, pour favoriser la dispersion du catalyseur, (ii) une porosité appropriée, pour assurer la bonne gestion fluïdique, (iii) une grande conductivité électronique et (iv) une grande stabilité mécanique, chimique et électrochimique dans les conditions de fonctionnement de la pile.

Dans les PEMFC, les problèmes se concentrent à la cathode : diffusion de l'air dans la porosité, cinétique de réduction de l'oxygène lente et nécessité d'éliminer l'eau produite sans engorgement. C'est donc en travaillant leur support qu'on peut attendre un gain significatif de performances, en limitant les surtensions mentionnées en 3.3.

Aujourd'hui encore, les couches catalytiques sont préparées à base de noirs de carbone.

Disponibles en quantités industrielles et bon marché, le fournisseur de référence en la matière est la compagnie Tanaka Kikinzo Kogyo^[55] qui propose différents grades, TKK TEC10E40E, TEC10E50E, TEC10EA40E, selon la charge en platine (40%_m), son degré de graphitisation (EA) ou encore la réalisation d'un post-traitement thermique (HT).

Constitués de nanoparticules de carbone agglomérées par des forces de type Van der Waals, les noirs de carbone ont l'avantage de présenter à la fois une très bonne conductivité (plusieurs S/cm) et une grande surface spécifique (plusieurs centaines de m²/g) [56, 57].

Différents noirs de carbone ont été ou sont encore utilisés comme supports de catalyseur dans les piles à combustible, parmi lesquels on peut citer le Ketjen Black ou le Vulcan-XC72. Si le premier possède une surface spécifique et un volume poreux beaucoup plus élevés (900 à 1400 m²/g et 1 cm³/g) que le second (254 m²/g et 0.4 cm³/g), tous deux sont constitués de nanoparticules de 20 à 30 nm de diamètre et présentent une distribution de tailles de pore centrée sur 50 nm avec une contribution plus importante à 15 nm pour le Ketjen Black. Celui-ci contient une quantité considérablement plus importante de micropores, à l'origine de sa grande surface spécifique et de son volume poreux important, cependant inexploitable pour l'application considérée.

En effet, une grande surface spécifique n'est pas toujours synonyme de bonnes performances [58]. La présence de particules plus petites (moins de 10 nm pour les NC de grande surface spécifique contre environ 30 nm pour les autres) conduit en effet à la création de pores intergranulaires (primaires) plus petits avec un impact négatif sur la diffusion des gaz. Par ailleurs, l'organisation aléatoire des grains au

[52] S. Mukerjee, "Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis," *Journal of Applied Electrochemistry*, (1990) 20, 537-548.

[53] S.D. Thompson, L.R. Jordan, M. Forsyth. *Electrochim. Acta* (2001) 46, 1657.

[54] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan. *J. Power Sources* (2004) 127, 162.

[55] <http://www.tanaka.co.jp/english/>

[56] D.A. Stevens, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* (2003) 150, A770.

[57] Antolini E. "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*. (2009) 88(1-2):1-24

[58] M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta. *J. Electrochem. Soc.* (1998) 145, 3708.

sein des couches catalytiques est peu propice à limiter les pertes diffusives. Les gains apportés par une surface spécifique importante peuvent ainsi être au final limités, notamment à la cathode.

De plus, les NC à grande surface spécifique sont plus difficile à disperser dans les encres utilisées pour préparer les couches catalytiques [59, 60].

La présence de micropores peut également piéger certaines particules de catalyseur et parfois conduire à l'obstruction de pores réduisant ainsi la quantité de platine actif [61].

Enfin les noirs de carbone peuvent contenir des quantités non négligeables de soufre, poison puissant des électrocatalyseurs platinés [62].

Toujours selon Gasteiger et al. améliorer les phénomènes de diffusion dans les électrodes est une condition nécessaire pour atteindre de bonnes performances à un coût acceptable [63]. Cela permettra entre autre également de diminuer les taux de charge en catalyseur en assurant un taux d'utilisation plus élevé (*turnover*).

Accéder à de nouvelles textures pour le support de catalyseur permettra donc sans doute d'améliorer les performances des piles à combustible. Différents types de support ont déjà été étudiés parmi lesquels des fibres, des microsphères, des nanotubes [64, 65, 66, 67] ou nanofibres [68, 69, 70] de carbone.

Suivant la même démarche, les premières études sur les aérogels de carbone comme support de catalyseur pour PEMFC ont été initiées dans le groupe sous l'impulsion de Patrick Achard, dans le cadre d'un contrat direct avec Renault.

4.2.2 Bilan des principaux résultats

Les travaux réalisés lors de la première thèse soutenue au laboratoire (Julien Marie, 2007) ont confirmé l'intérêt d'utiliser les aérogels de carbone comme support de catalyseur dans les PEMFC.

Leur texture particulière leur confère en effet des avantages sur les noirs de carbone en termes de conductivité et de morphologie. Poreuse, elle repose sur un réseau tridimensionnel de nanoparticules reliées par liaisons covalentes, limitant le nombre d'interfaces entre grains.

Ils présentent en outre une surface spécifique importante ($> 400 \text{ m}^2/\text{g}$) et une distribution de tailles de pore adaptée à l'application, qui plus est, modulable lors de la synthèse [71, 72, 73, 74]. Avantage supplémentaire, la texture est conservée lors de la mise en forme des couches catalytiques [75].

[59] J.K. Foster. New York Printing ink Production Club February 13 (1991), Cabot Corp.

[60] M.F. Heithaus, J.K. Foster, 4th International Exhibition of Paint Industry Suppliers (1995), Sao Paulo, Brazil, Cabot Corp.

[61] Álvarez, G., Alcaide F., Miguel O., Calvillo L., Lázaro M.J. et al., "Technical electrodes catalyzed with PtRu on mesoporous ordered carbons for liquid direct methanol fuel cells", J. Solid State Electrochem. (2010) 14 (6):1027-1034.

[62] K. Kinoshita in Carbon, electrochemical and physicochemical properties, John Wiley & Sons, New-York (1988)

[63] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner. Appl. Catal. B-Environ. (2005) 56, 9.

[64] Dicks AL. The role of carbon in fuel cells. Journal of Power Sources. (2006) 156(2), 128-141.

[65] Lafuente E., Muñoz E., Benito, A.M., Maser W.K., Martínez T., Alcaide, F., et al. Single-walled carbon nanotube-supported platinum nanoparticles as fuel cell electrocatalysts. J. Mat. Res. (2006) 21 (11), 2841-2846.

[66] Liu Z, Gan LM, Hong L, Chen W, Lee JY. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources. (2005) 139(1-2), 73-78.

[67] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. Appl. Catal. A-Gen. (2003) 253, 337.

[68] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RTK. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications. The Journal of Physical Chemistry B. (2001) 105(6), 1115-1118.

[69] Yuan F, Ryu H. The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibers with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell. Nanotechnology. (2004) 15(10), S596-S602.

[70] Alcaide F., Álvarez G., Miguel O., Lázaro, M.J., Moliner R., López-Cudero A. et al. Pt supported on carbon nanofibers as electrocatalyst for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. Electrochem. Comm, (2009) 11 (5), 1081-1084.

[71] R.W. Pekala. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde," J. Mater. Sci. (1989) 24, 3221.

[72] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. Adv. Mater. (2003) 15, 101.

[73] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Carbon (2003) 42, 619.

[74] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon (2005) 43, 2481.

La voie de synthèse choisie fait intervenir 3 étapes principales : synthèse d'un gel, séchage et pyrolyse.

Le gel est d'abord synthétisé en faisant réagir, à 85 °C en ampoule scellée, résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) et formaldéhyde (méthanal), réaction catalysée par le carbonate de sodium (procédé Pekala ⁷¹). La réaction entre le résorcinol (R) et le formaldéhyde (F) aboutit au greffage d'une fonction hydroxyméthyl (-CH₂OH) sur le cycle aromatique du résorcinol. Ces fonctions peuvent ensuite réagir entre elles, ou avec les groupements hydroxyle du résorcinol, pour former respectivement des ponts éthers (-CH₂-O-CH₂-) ou alkyl (-CH₂-) entre les cycles aromatiques. Ce processus de condensation conduit à la formation de clusters d'une dizaine de nanomètres qui s'agglomèrent pour finalement former un **gel organique**.

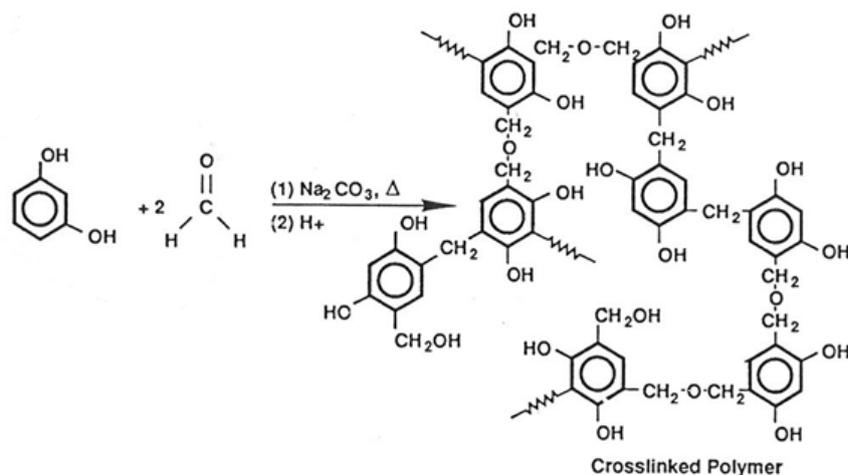


Figure 4.10 : Formation de la résine organique par réaction entre le résorcinol et le formaldéhyde, catalysée par le carbonate de sodium ⁷¹

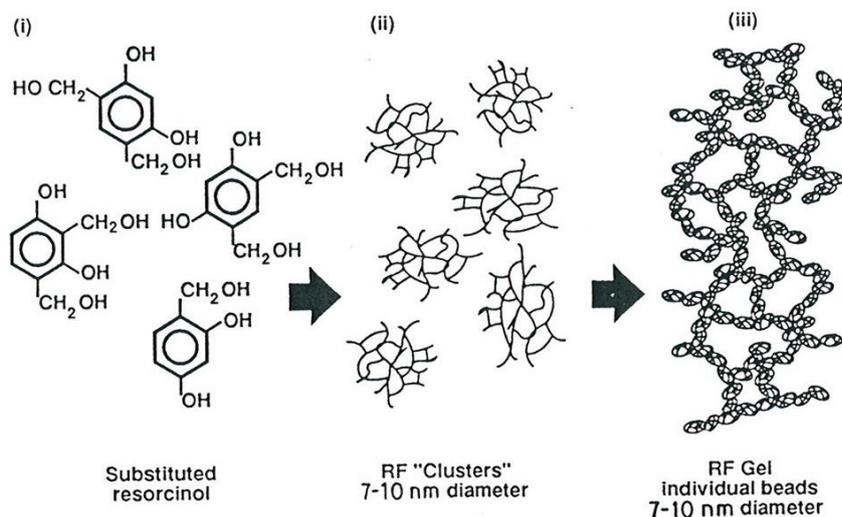


Figure 4.11 : Processus de gélification ⁷¹

Les gels sont ensuite séchés au CO₂ supercritique afin de conserver la texture créée lors de la synthèse du gel. Un simple séchage évaporatif conduirait en effet à l'effondrement de la texture sous la pression des forces capillaires exercées sur les parois des pores par le liquide imprégnant le gel. Les gels étant formés en milieu majoritairement aqueux et l'eau n'étant pas miscible avec le CO₂ supercritique, il convient de

[75] MARIE, Julien, BERTHON-FABRY, Sandrine, CHATENET, Marian, CHAINET, Eric, PIRARD, René, CORNET, Nathalie, and ACHARD, Patrick. "Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: influence of the carbon support on electrocatalytic properties". Journal of Applied Electrochemistry, (2007) 37, 147-153

réaliser un échange de solvant pour remplacer l'eau des gels par de l'acétone, elle miscible avec le CO₂ supercritique. Cela est réalisé par lavage successif des gels dans l'acétone. A l'issue de cet étape de séchage on obtient un **aérogel organique**.

La troisième étape consiste enfin à pyrolyser les aérogels organiques à 1050 °C, sous atmosphère inerte. L'eau adsorbée puis les groupements oxygénés (hydroxyles et éther) sont éliminés [76]. On obtient un **aérogel de carbone** monolithique légèrement contracté par rapport au gel initial et qui conserve la texture de l'aérogel organique (distribution de tailles de pore).

La morphologie des aérogels de carbone (surface spécifique, volume poreux et distribution de tailles de pore) dépend étroitement des conditions de synthèse (nature et quantités relatives de précurseurs, de solvant et de catalyseur, conditions de séchage et de pyrolyse). Le séchage en conditions supercritiques permet d'accéder à une grande variété de morphologies : surface spécifique supérieure à 1000 m²/g, volume poreux de 0.2 à 7 cm³/g et distribution de taille de pores ajustable de 2 à plusieurs centaines de nm [71]. La masse volumique peut quant à elle descendre jusqu'à 0.09 g/cm³.

Les travaux de Julien Marie avaient permis de mettre en place les bases nécessaires à une étude approfondie des aérogels de carbone et leur utilisation comme support de catalyseur dans les PEMFC : protocoles de synthèse des aérogels selon le procédé décrit précédemment, réalisation des AMEs et tests en monocellule inspirés des travaux d'Hubert Gasteiger.

Avec Mathilde Brigaudet nous avons étudié plus en détails l'influence des paramètres de synthèse sur la morphologie des aérogels de carbone et leurs performances comme supports de catalyseur, au sein d'AME. Une étude sur le taux de Nafion® dans l'encre catalytique est venue compléter ces travaux. La stabilité des aérogels de carbone a enfin été évaluée en conditions accélérées de vieillissement.

Influence des paramètres de synthèse sur la morphologie du support

Deux paramètres jouent un rôle majeur sur la morphologie des aérogels de carbone : le pourcentage massique de solide en solution (%sol.) et le rapport molaire Résorcinol/Catalyseur (R/C).

Le premier (%sol.) influe essentiellement sur la densité des aérogels via la taille des mésopores interparticulaires [77]. Plus il est élevé plus la densité augmente, sans que la relation ne soit linéaire, le retrait observé lors de l'étape de pyrolyse dépendant également de ce paramètre.

Le second (R/C) contrôle la taille des particules constituant l'aérogel de carbone en favorisant l'une ou l'autre des étapes de nucléation/croissance des particules. Ainsi, plus la proportion de catalyseur est importante (R/C faible) plus les particules sont petites [78], avec répercussion sur le volume poreux et la distribution de tailles de pore [79].

Le jeu de ces deux paramètres permet de préparer des aérogels de morphologie différente. 7 d'entre eux, référencés A/(%sol)-(R/C), ont été étudiés et caractérisés (tableau 4.2 et 4.3).

[76] J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petricevic, and J. Fricke, "In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1998) 225, 58–63.

[77] A.W.P. Fung, G.A.M. Reynolds, Z.H. Wang, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R.W. Pekala, "Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions," *Proceedings of the Fourth International Symposium on AEROGELS*, (1995) 186,200–208.

[78] G.A.M. Reynolds, A.W.P. Fung, Z.H. Wang, M.S. Dresselhaus, and R.W. Pekala, "The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1995) 188, 27–33.

[79] . Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, and M. Okazaki, "Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels," *Carbon*, (1998) 36, 1257–1262.

Tableau 4.2 : Récapitulatif des valeurs %sol. et R/C choisies pour l'étude

		R/C		
		50	200	300
%sol.	5	A/05-050	A/05-200	A/05-300
	10	A/10-050	A/10-200	A/10-300
	20	-	A/20-200	-

Tableau 4.3 : Caractéristiques texturales des aérogels de carbone

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	$V_{(2-7.5\text{ nm})}$ (cm^3/g)	V_v (cm^3/g) ± 0.1
A/10-050	445	0.64	0.19	0.76	0.65	-	0.8
A/05-050	632	0.22	0.27	2.4	2.11	-	2.4
A/20-200	502	0.30	0.22	1.53 ^a	2.42	0.09	2.7
A/10-200	546	0.19	0.24	1.41 ^a	4.39	0.1	4.7
A/05-200	649	0.11	0.29	3.46 ^a	4.6 ^b	0.11	5.0 ^b
A/10-300	433	0.18	0.18	1.22 ^a	4.03	0.11	4.3
A/05-300	480	0.12	0.21	0.89 ^a	4.5 ^b	0.09	4.8 ^b

S_{BET} : surface spécifique mesurée par BET ; V_{Dub} : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ; V_p : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation ; V_{Hg} : volume poreux mesuré par porosimétrie mercure ; $V_{(2-7.5\text{ nm})}$: volume occupé par les pores de diamètre compris entre 2 et 7.5 nm, obtenu par la théorie de Broekhoff-de Boer ; V_v : volume de vide obtenu par combinaison des résultats des mesures d'adsorption d'azote et de porosimétrie mercure ; a : valeur non représentative car l'aérogel de carbone contient des macropores ; b : mesure effectuée sur un aérogel de carbone broyé, valeur non représentative

L'analyse par sorption d'azote et porosimétrie mercure a permis de confirmer l'influence des paramètres choisis sur la morphologie des aérogels de carbone et de tirer quelques tendances dans le but d'orienter la synthèse vers une morphologie adaptée à l'application.

Tous les échantillons présentent une surface spécifique relativement importante, proche de celle calculée pour l'électrocatalyseur de référence TEC10E40E (543 m^2/g).

Il est clair que le diamètre de pore correspondant au pic de la distribution augmente avec R/C. Un taux R/C élevé conduit par ailleurs à la formation de macropores ($d > 50\text{ nm}$).

A l'intérieur de chaque famille R/C (50, 200 ou 300), la largeur de la distribution et le diamètre de pore correspondant au pic de celle-ci augmentent tous les deux lorsque %sol. diminue.

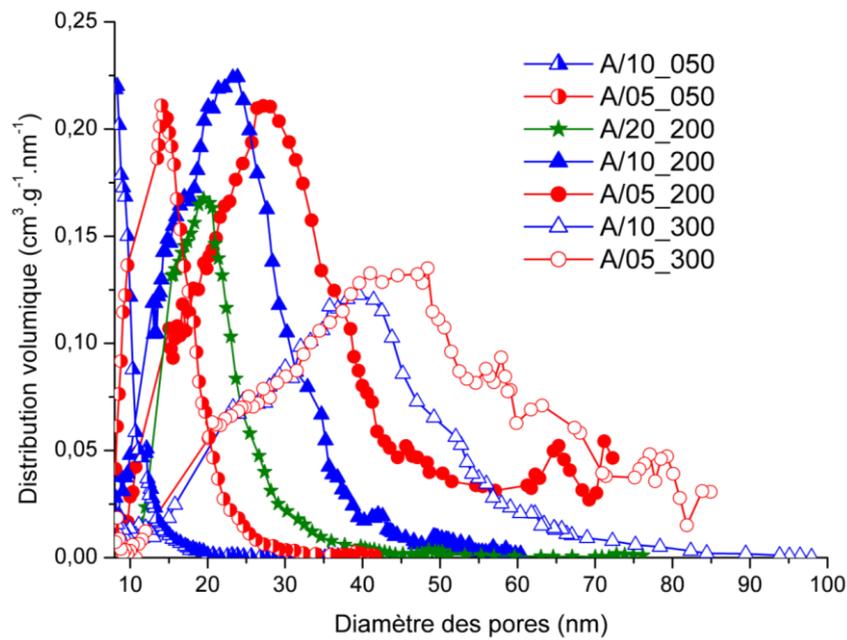


Figure 4.12 : Distribution de taille de pore des sept aérogels de carbone, obtenue par porosimétrie mercure

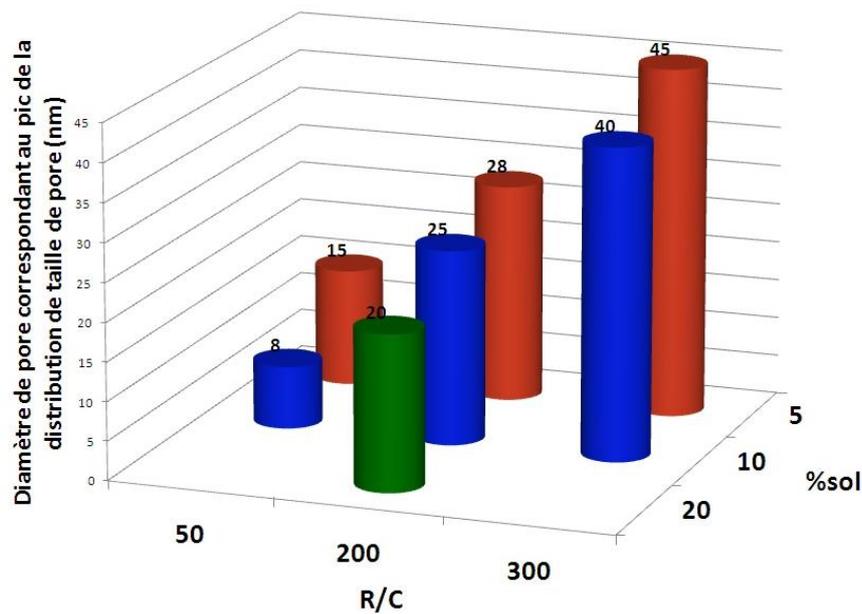


Figure 4.13 : Visualisation 3D des pics de distribution de taille de pores des aérogels de carbone testés en fonction du %sol et de R/C

Pour élargir la distribution on visera donc des valeurs de %sol. faibles.

Augmenter la valeur de R/C conduira à déplacer le diamètre de pore correspondant au pic de la distribution vers des valeurs élevées.

Influence de la morphologie sur les performances des AMEs

La texture d'un support de catalyseur a bien entendu un impact sur les performances de l'électrode une fois celle-ci mise en forme. Les aérogels ne font pas exception. Pour évaluer dans quelle mesure leur morphologie peut être bénéfique aux performances des AMEs, les 7 aérogels synthétisés ont été évalués comme support de catalyseur après dépôt de platine par imprégnation/réduction d'un sel de Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Leur activité catalytique a d'abord été mesurée sur électrode tournante.

Tableau 4.4: Caractéristiques électrochimiques des électrocatalyseurs obtenues sur électrode à disque tournant (H_2SO_4 1 M, 25 °C).

Electrocatalyseur	Pt/(Pt+C) (%) ± 0.5	$S_{\text{Pt-CO}}$ ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) ± 5 %	$S_{\text{Pt-H}}$ ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) ± 5 %	b (mV/dec) ± 5 %	i_m @ 0.9 V vs. ENH (A/gPt) ± 10 %	i_s @ 0.9 V vs. ENH ($\mu\text{A}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$) ± 10 %
TEC10E40E	36	159	135	-70	9	5
Pt-A/10-050	22	109	66	-82 (-71) ⁸⁰	5	5
Pt-A/05-050	25	70	49	-65	5	7
Pt-A/20-200	33	19	11	-63	1	6
Pt-A/10-200	31	44	24	-68	2	4
Pt-A/05-200	31	41	22	-72	2	4
Pt-A/10-300	26	67	46	-63	4	6
Pt-A/05-300	33	32	22	-66	3	9

Pt/(Pt+C) : charge massique de platine sur l'électrocatalyseur, $S_{\text{Pt-CO}}$: surface active de platine mesurée sur le pic d'oxydation du CO lors de l'expérience dite de CO stripping (1^{er} cycle), $S_{\text{Pt-H}}$: surface active de platine mesurée sur le pic de désorption de l'hydrogène lors de l'expérience dite de CO stripping (2^e cycle), b : pente de Tafel, i_m : activité catalytique massique à 0.9 V vs. ENH, i_s : activité catalytique spécifique à 0.9 V vs. ENH

Les surfaces actives de platine sont plus faibles sur les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone que sur l'électrocatalyseur commercial, du fait de particules de Pt plus grosses et moins bien réparties.

Les surfaces actives de platine mesurées "au monoxyde de carbone" sont légèrement plus élevées que celles mesurées "à l'hydrogène", ce qui laisse penser que la surface du catalyseur pourrait être polluée (le CO pouvant lui déplacer les impuretés adsorbées). Le chlore du précurseur de platine pourrait être mis en cause.

Au vu des pentes de Tafel, la morphologie ne semble pas modifier l'activité catalytique des échantillons analysés.

Les résultats obtenus sur électrode tournante donnent de bonnes indications mais ne sont pas totalement représentatifs du comportement d'un électrocatalyseur en AME.

⁸⁰ Valeur obtenue après correction des pertes par diffusion dans la couche active

Nos AMEs (50 cm²) sont réalisés par la méthode de la réplique : une encre catalytique, préparée à partir du support platiné (rapport massique Nafion®/Carbone N/C=1), est déposée par spray sur une feuille de polyimide avant d'être pressée sur la membrane (Nafion® 112). L'AME final est obtenu par pressage à chaud entre une couche de diffusion et une anode commerciale (TEC10E40E).

La porosité des couches catalytiques doit d'abord être étudiée car elle diffère sensiblement de celle du support seul. Les résultats obtenus par sorption d'azote sont présentés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Caractéristiques texturales des couches catalytiques. *S_{BET}* : surface spécifique mesurée par BET ; *V_{Dub}* : volume microporeux obtenu par l'équation de Dubinin-Radushkevich ; *V_p* : volume poreux calculé à partir du volume d'azote adsorbé à saturation

Electrocatalyseur	<i>S_{BET}</i> (m ² /g) ± 5	<i>V_{Dub}</i> (cm ³ /g) ± 0.01	<i>V_p</i> (cm ³ /g) ± 0.05	Présence de macropores
Pt-A/10_050	358	0.17	0.63	non
Pt-A/05_050	497	0.22	1.43	non
Pt-A/20_200	327	0.13	0.99	oui
Pt-A/10_200	425	0.18	1.57	oui
Pt-A/05_200	324	0.14	1.51	oui
Pt-A/10_300	161	0.07	0.80	oui
Pt-A/05_300	141	0.06	0.74	oui

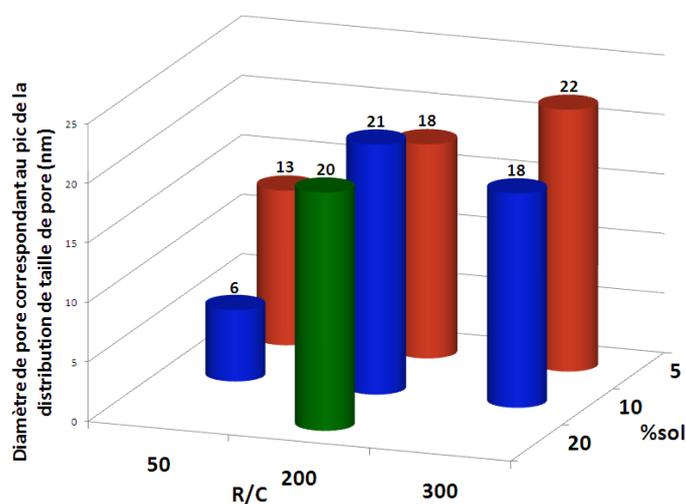


Figure 4.14 : Visualisation 3D des pics de distribution de taille de pore des couches catalytiques en fonction du %sol et de R/C (mesures réalisées par adsorption d'azote)

La diminution concomitante de la surface spécifique et du diamètre de pore correspondant au pic de la distribution indique que le Nafion® a bien pénétré dans la porosité du matériau.

Le diamètre de pore au pic de la distribution diminue jusqu'à environ 20 nm pour les tous les échantillons exceptés ceux présentant des pores initialement plus petits. Cela semble indiquer la limite de taille pour permettre la pénétration du Nafion® dans les conditions employées (nature des oligomères et du solvant).

Les performances initiales des AMEs ont finalement été évaluées sur banc de test monocellule.

Tableau 4.6 : Composition de la couche catalytique cathodique des différents AMEs

AME	Pt/(Pt+C) (%m) ± 0.5	Charge en platine (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en carbone (mg/cm ²) ± 0.02	Charge en nafion® (mg/cm ²) ± 0.02
AME-TEC10E40E	36	0.52	0.94	0.94
AME-A/10_050	22	0.43	1.54	1.54
AME-A/05_050	25	0.44	1.32	1.32
AME-A/20_200	33	0.51	1.04	1.04
AME-A/10_200	31	0.49	1.10	1.10
AME-A/05_200	31	0.49	1.10	1.10
AME-A/10_300	26	0.56	1.61	1.61
AME-A/05_300	33	0.52	1.07	1.07

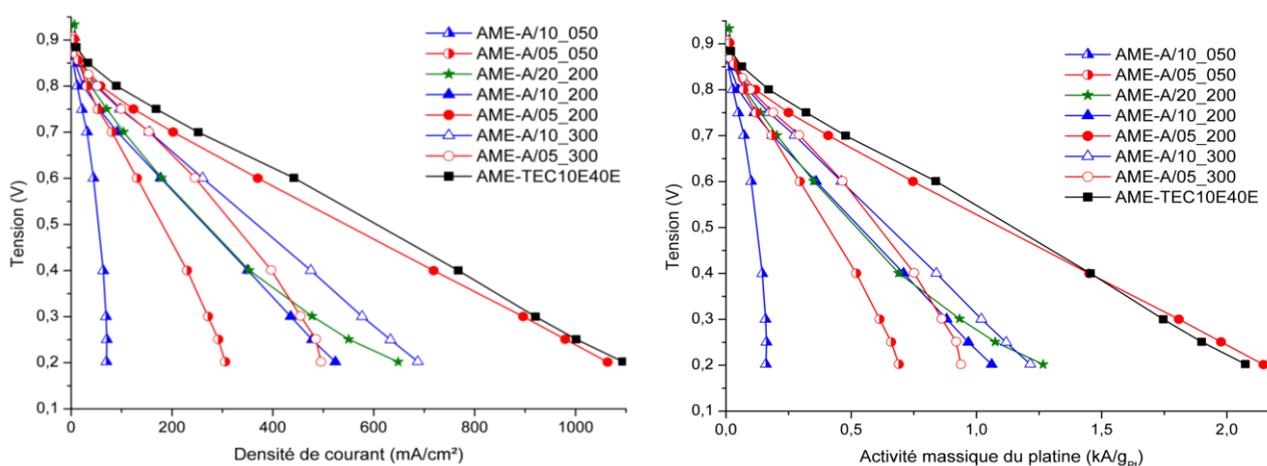


Figure 4.15 : Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant à gauche et de l'activité massique du platine à droite) des AMEs préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$ %)

Des écarts significatifs de performances sont observés en fonction de la morphologie de l'aérogel utilisé comme support.

Plus la taille des pores augmente (jusqu'à un certain point), plus les performances s'améliorent, grâce à une meilleure gestion des fluides (gazeux voire liquide) dans la couche catalytique. La présence de petits pores (R/C faible ou %sol. élevé) contribue à augmenter les pertes diffusives tandis que les pores plus larges (R/C élevé ou %sol. faible) améliorent la diffusion des gaz et facilitent l'évacuation de l'eau formée. Si les pores sont trop larges cependant (R/C=300) alors la pénétration plus importante de Nafion® conduit à une épaisseur plus importante dans les pores. Le gonflement du Nafion® en fonctionnement (*swelling*) peut alors réduire encore la taille des pores et limiter les phénomènes de diffusion. L'accessibilité au platine peut également se trouver réduite. Tout cela conduit à une chute de performances.

Les meilleures performances ont ainsi été obtenues avec l'AME AME-A/05_200 préparé avec un support synthétisé avec un rapport R/C de 200 et une valeur de %sol. de 5, correspondant à un bon équilibre entre les mésopores et les macropores.

Ces hypothèses ont été confirmées à l'aide d'un traitement des courbes de polarisation permettant d'extraire les contributions de chacun des trois phénomènes de polarisation (Cf 3.3, pages 19-20).

Les pertes diffusives (Figure 4.16) montrent très clairement l'impact de la morphologie du support : plus les pores sont petits (R/C faible ou %sol. élevé) plus les pertes diffusives sont importantes. Les plus faibles ont été obtenues avec l'AME AME-A/05_200 (R/C=200, %sol.=5).

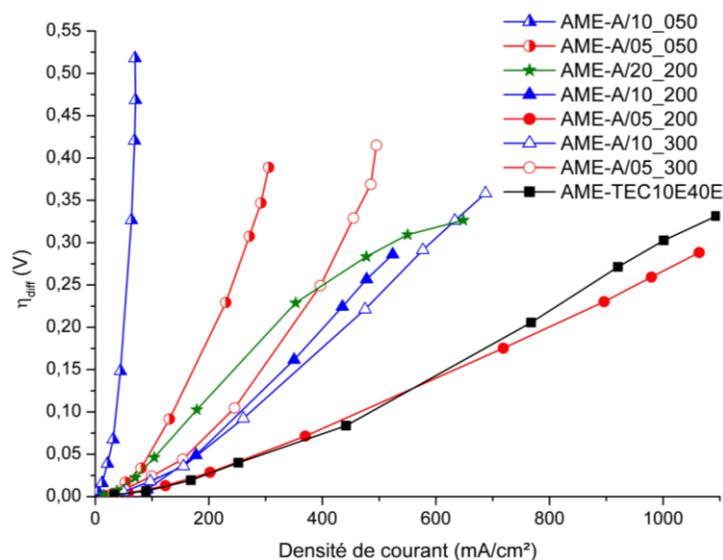


Figure 4.16 : Pertes diffusives des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$ %)

L'évolution des pertes d'activation et des pertes ohmiques peut ici aussi être reliée à la morphologie du support.

En effet, la présence de petits pores peut entraîner l'apparition de pertes diffusives à faible densité de courant⁸¹. Si celles-ci ne peuvent pas être négligées, alors le traitement réalisé, faisant intervenir la loi de Tafel, est entaché d'erreur et les surtensions calculées surestimées. C'est probablement ce qui se passe avec les supports présentant de petits pores (R/C faible ou %sol. élevé) (Figure 4.17).

En ce qui concerne les pertes ohmiques, les résistances de polarisation peuvent également être impactées par la présence de gros ou de petits pores. Trop gros (R/C=300), les pores laissent pénétrer trop de Nafion qui isole une partie des particules de platine, trop petits (R/C=50) ils s'engorgent. Dans les deux cas les résistances de polarisation augmentent (Figure 4.18).

Cette étude a donc permis de sélectionner les paramètres de synthèse R/C et %sol. sur la base de résultats de performances d'AMEs. Les meilleures performances ont été obtenues pour R/C=200 et %sol.=5.

[81] S. Cleghorn, D. Mayfield, D. Moore, J. Moore, G. Rusch, T. Sherman, N. Sisofo, and U. Beuscher, "A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation," *Journal of Power Sources*, (2006) 158, 446-454.

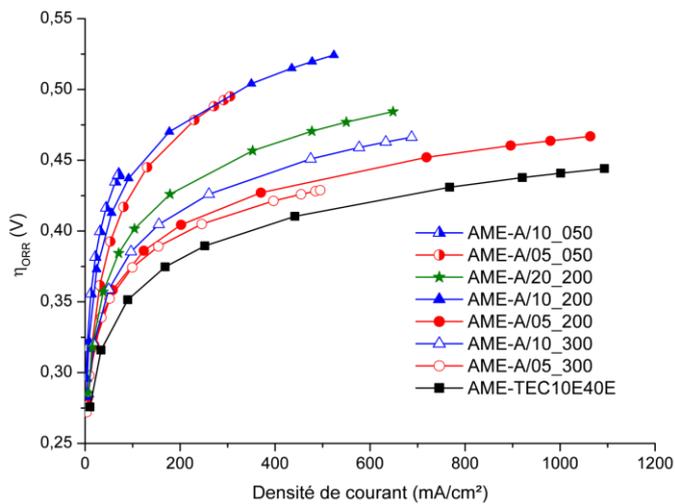


Figure 4.17 : Pertes d'activation des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$ %)

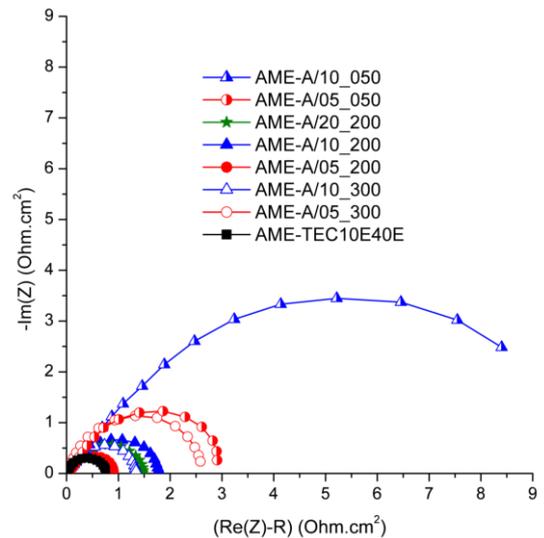


Figure 4.18 : Spectroscopie d'impédance à 0.8 V (corrigée de la résistance de l'AME) des AME préparés à partir de différentes textures d'aérogels de carbone et d'un électrocatalyseur commercial ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode} = HR_{cathode} = 100$ %)

Influence du taux de Nafion® dans la couche catalytique sur les performances des AMEs

La quantité de Nafion® introduite dans la couche catalytique impacte significativement les performances de l'AME. Pas assez de Nafion® et le nombre de points triple diminue, trop de Nafion® et les particules de platine se retrouvent isolées, le diamètre des pores diminue. Malgré de nombreuses études [82, 83, 84, 85, 86, 87], il ne semblait pas y avoir de consensus sur la quantité optimale de Nafion® au moment de notre étude. Une seule de ce type était d'ailleurs publiée sur les aérogels de carbone [88].

Les performances d'AMEs préparés avec 3 taux de Nafion® différents permettent de mettre en évidence l'impact de la quantité de Nafion® dans la couche catalytique. Elles sont superposées sur le graphe de la figure 4.19 et quelques résultats de caractérisation électrochimique sont reportés dans le tableau 4.7.

De toute évidence, au vu de la figure 4.19 et des valeurs du tableau 4.7, un rapport N/C=2 est bien trop élevé pour le support utilisé (R/C=200 et %sol.=5). La chute de performances observée est due à une diminution du diamètre des pores conduisant à une augmentation très sensible des pertes diffusives (figure 4.21). En comparaison des deux autres AMEs, la surface de platine actif (S_{Pt}) et la valeur de la

- [82] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi, "Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance," *Electrochimica Acta*, (2001) 46, 799–805.
- [83] S.J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho, and T.H. Lee, "Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes," *Electrochimica Acta*, (1998) 43, 3693–3701.
- [84] P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad, and G. Sundholm, "Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode," *Electrochimica Acta*, (2003) 48, 4175–4187.
- [85] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, and E. Passalacqua, "Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC," *Journal of Power Sources*, (1999) 77, 136–142.
- [86] Z. Qi and A. Kaufman, "Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, (2003) 113, 37–43.
- [87] G. Sasikumar, J.W. Ihm, and H. Ryu, "Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading," *Journal of Power Sources*, (2004), 132, 11–17.
- [88] A. Smirnova, X. Dong, H. Hara, and N. Sammes, "New Generation of Catalyst Layers for PEMFCs Based on Carbon Aerogel Supported Pt Catalyst (CASPC)," *Fuel Cell Technology*, N. Sammes, Ed., London: Springer, (2006) 237–251.

penne de Tafel toutes deux très réduites ainsi que la valeur de la résistance de polarisation (R_p) multipliée par 10 militent en faveur d'une épaisseur trop importante de Nafion®, recouvrant les particules de Pt. Les deux autres AMEs ($N/C = 0.5$ et 1) ont des performances similaires à faible densité de courant. L'activité du platine n'est donc pas altérée comme le confirment les valeurs de surface de platine actif et les pentes de Tafel, voisines pour les deux AMEs, ainsi que la similitude des pertes d'activation (figure 4.20). Il est utile de remarquer que les pertes d'activation importantes calculées pour $N/C=2$ ne sont pas représentatives. Comme mentionné précédemment, l'existence de pertes diffusives dès les faibles densités de courant (figure 4.21) empêche une détermination fiable des pertes d'activation. L'écart de performances observé à plus forte densité de courant est là aussi dû à l'apparition de pertes diffusives plus prononcées pour $N/C=1$ que pour $N/C=0.5$ (figure 4.21).

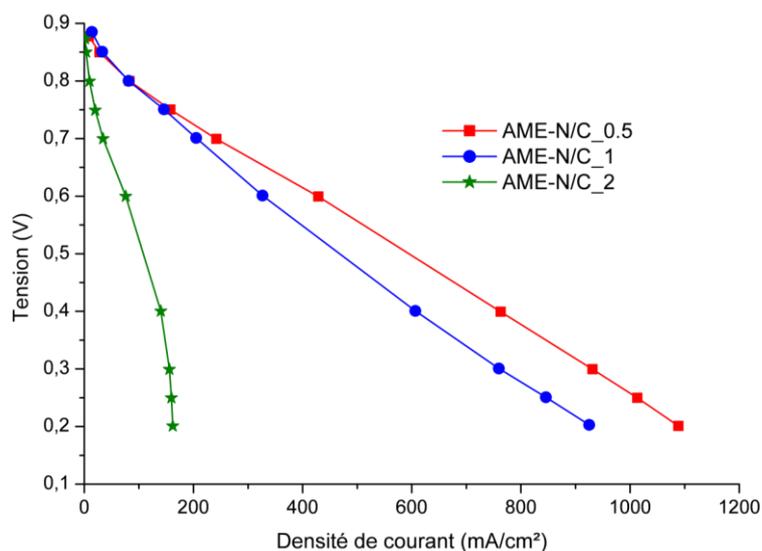


Figure 4.19 : Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) des AMEs réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$).

Tableau 4.7 : Caractérisation électrochimique des AME préparés avec différents ratios N/C sur le banc monocellule pour un taux d'humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode.

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

S_{Pt} : surface de platine actif à la cathode mesurée par voltamétrie cyclique, C_{dl} : capacité de la double couche, b : pente de Tafel, R : résistance de l'AME, R_p : résistance de polarisation, $i_{crossover}$: densité de courant de crossover, $i_m @ 0.9 V$: activité catalytique massique à 0.9 V, $i_s @ 0.9 V$: activité catalytique spécifique à 0.9 V.

On notera avec intérêt que baisser l'humidité relative (HR) à la cathode à une influence marquée à la fois sur les pertes d'activation (figure 4.20) et sur les pertes diffusives (figure 4.21). En effet les pertes d'activation sont alors plus prononcées pour $N/C=0.5$. Les pertes diffusives sont quant à elles significativement réduites, d'autant plus que N/C est faible. Ce double impact peut être attribué au

phénomène de gonflement du Nafion® dans la couche catalytique. A 50% d'HR, l'expansion volumique est moindre qu'à 100% d'HR. En conséquence le diamètre des pores augmente avec un impact bénéfique sur les pertes diffusives. Au contraire, si la quantité de Nafion® est trop faible, alors une expansion plus faible risque de ne pas permettre d'activer une partie des particules de platine, augmentant ainsi les pertes d'activation.

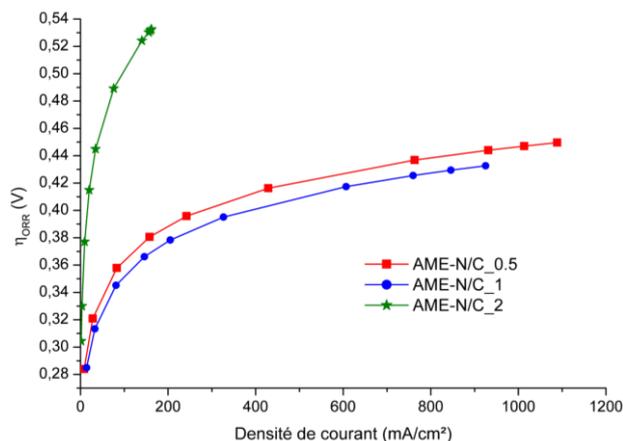


Figure 4.20 : Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$).

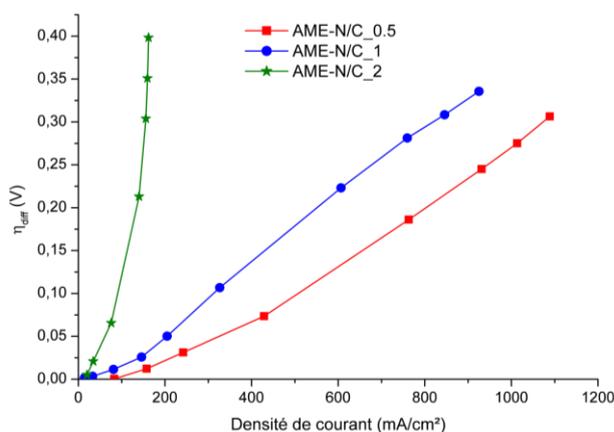


Figure 4.21 : Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$).

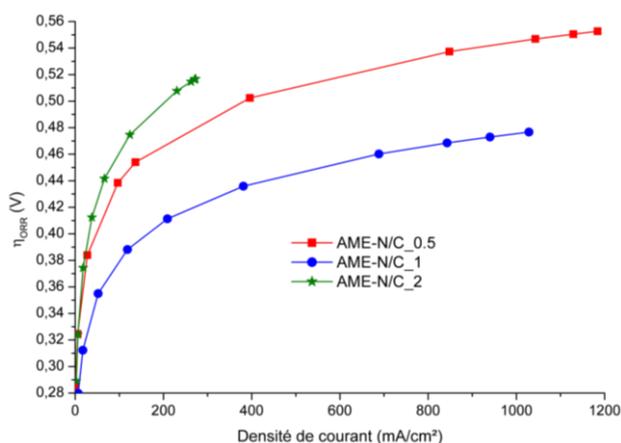


Figure 4.22 : Pertes d'activation des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$).

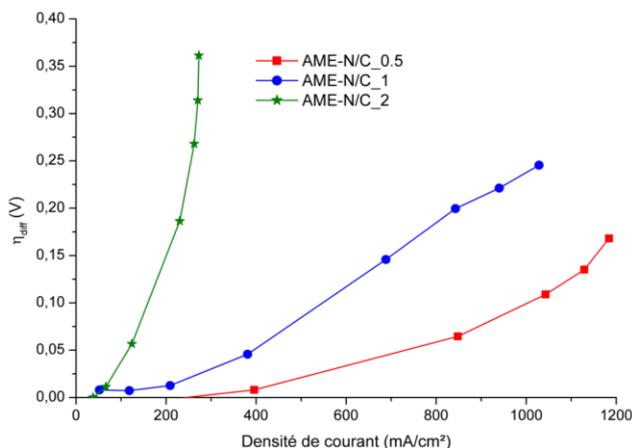


Figure 4.23 : Pertes diffusives des AME réalisés avec différents ratios massiques Nafion®/Carbone (N/C). Tests réalisés avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$).

La quantité optimale de Nafion® dépend des conditions opératoires et notamment de l'humidité relative. D'après les résultats de notre étude, avec la morphologie d'aérogel choisie, un rapport N/C=0.5 donne les meilleurs résultats.

Durabilité des électrodes à base d'aérogel de carbone

On le sait, la majorité des supports carbonés est sensible à la corrosion qui peut se produire à la cathode dans les conditions de fonctionnement des PEMFC. Pour pouvoir être considérés comme alternative crédible aux noirs de carbone, les aérogels de carbone doivent montrer une meilleure résistance à l'oxydation. Une démarche classique pour évaluer la durabilité des supports de catalyseur consiste à leur faire subir un protocole de vieillissement accéléré. Plusieurs protocoles ont été proposés, les uns visant le support, les autres le catalyseur.

Le protocole de vieillissement accéléré du support proposé par le DoE a ainsi d'abord été adapté (tableaux 4.8 et 4.9) et validé sur un AME préparé avec un électrocatalyseur commercial (50 cm², N112, TEC10E40E, 0.22 mg_{Pt}/cm², N/C=0.5, PTFE/C=0.35). Les résultats obtenus ont en outre permis d'acquérir une base de données de référence pour pouvoir positionner les aérogels de carbone.

Le protocole consistait à maintenir un AME à 1.2V (70 °C, H₂/N₂ HR 100%/50%, 1.3 b) jusqu'à atteindre un des critères d'arrêt mentionnés dans le tableau 4.9.

Dans l'impossibilité de conduire des tests en continu, le test de vieillissement accéléré a été arrêté tous les soirs et l'arrêt mis à profit pour caractériser l'AME (courbe de polarisation, voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance).

Tableau 4.8 : Protocole de vieillissement accéléré du support de catalyseur utilisé (adapté du DoE pour raisons pratiques)

Type de cellule testé	Monocellule de 50 cm ²
Cycle de test	1. Maintien du potentiel à 1.2 V pendant 7 h (DoE 24h) 2. Mesure de la courbe de polarisation (U=f(j)), de la surface de platine actif, de la résistance et du courant de crossover 3. Répétition des étapes 1 et 2 jusqu'à atteinte des critères d'arrêt (cf. tableau 3.9).
Durée des tests	Jusqu'à atteinte des critères d'arrêt (DoE 200h)
Température de la cellule	70°C (DoE 95°C)
Gaz anode/cathode pour les tests	hydrogène/azote
Gaz anode/cathode pour les phases de démarrage/arrêt	azote/azote (DoE non nécessaire)
Humidité relative anode/cathode	100 % / 50 % (DoE 80%/80%)
Pression	1.3 bar DOE (1.5 b)

Tableau 4.9 : Critères permettant d'évaluer la dégradation du support de catalyseur établis par le DoE

Critère d'évaluation	Fréquence de mesure	Objectif de durabilité
CO₂ produit	En ligne	Perte massique en carbone correspondante < 10 %
Activité catalytique massique⁸⁹	Toutes les 24 h	Perte d'activité catalytique massique par rapport à sa valeur initiale ≤ 60 %
Courbe de polarisation	Toutes les 24 h	Perte de tension à 1.5 A/cm ² ≤ 30 mV
Surface de Pt actif	Toutes les 24 h	Perte de surface de Pt actif par rapport à sa valeur initiale ≤ 40 %

⁸⁹ Mesurée à 0.9 V (tension corrigée des pertes ohmiques) sous H₂/O₂ avec T = 80 °C, P = 1.5 bar et humidité relative des gaz à 100 %

⇒ Electrocatalyseur de référence : TEC10E40E

Les performances chutent assez rapidement puisqu'après seulement 42 h de de test, une perte de 42% de la surface active du platine a été enregistrée.

Comme attendu, cette chute de performance est principalement due à la dégradation du carbone : chute plus importante à forte densité de courant (8 mV/h à 550 mA/cm²) qu'à faible densité de courant (1 mV/h à 200 mA/cm²), augmentation de la capacité de double couche, des résistances d'AME et de polarisation, pente de Tafel et courant de *crossover* stables.

L'analyse chimique de l'eau produite par la pile montre une concentration en fluor constante et renouvelée chaque jour (tableau 4.10), traduisant une dégradation régulière de l'ionomère fluorée, probablement au sein de la cathode.

Tableau 4.10 : Concentration en ions fluor dans l'eau produite par l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, après chaque journée de test de vieillissement

AME	Concentration en ion F ⁻ (μmol/L ± 2)
Eau déionisée	8
AME-TEC10E40E/7_h	18
AME-TEC10E40E/14_h	18
AME-TEC10E40E/21_h	25
AME-TEC10E40E/28_h	17
AME-TEC10E40E/35_h	18
AME-TEC10E40E/42_h	22

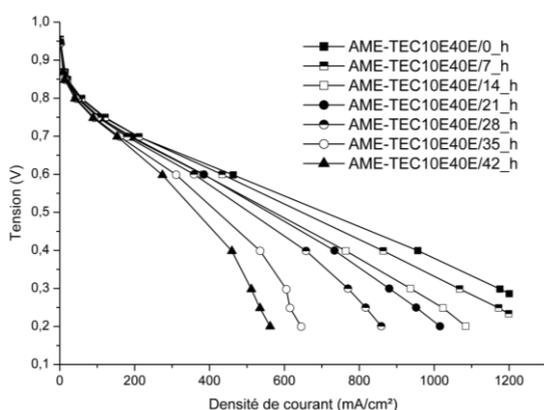


Figure 4.24 : Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement. Caractérisations réalisées avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

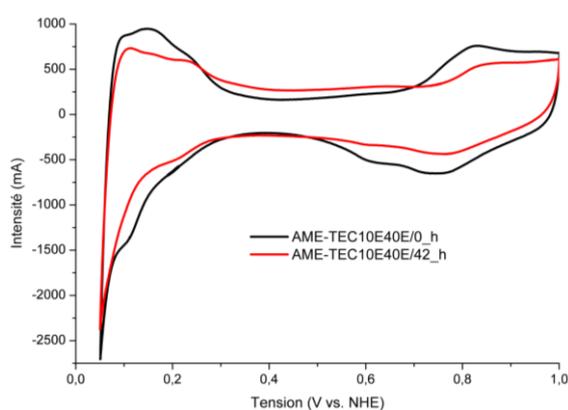


Figure 4.25 : Courbes obtenues par voltamétrie cyclique avant (courbe noire) et après 42 heures de tests de vieillissement (courbe rouge) pour l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E

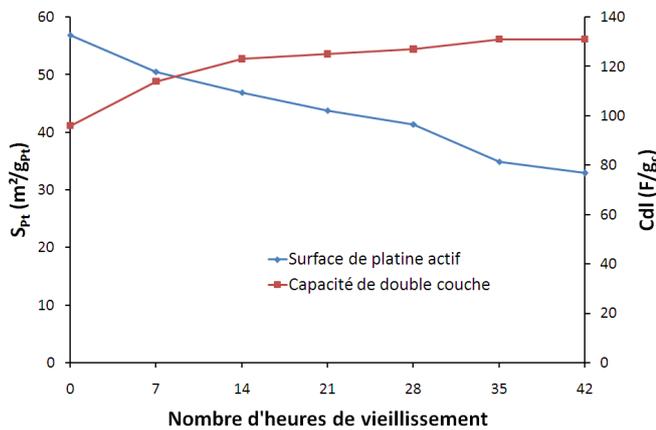


Figure 4.26 : Evolution de la surface de platine actif (bleu) et de la capacité de double couche (rouge) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en fonction du nombre d'heures de vieillissement

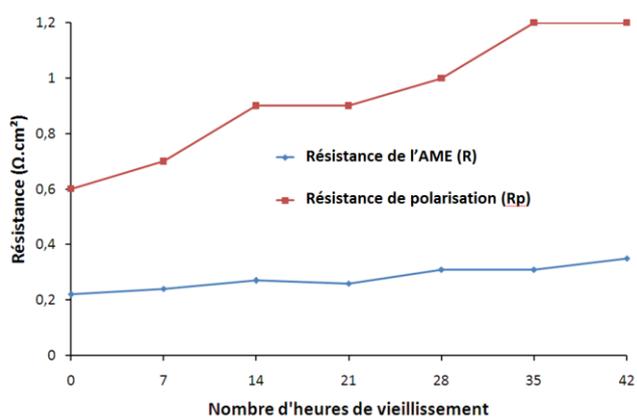


Figure 4.27 : Evolution de la résistance de l'AME (bleu) et de la résistance de polarisation (rouge) de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E en fonction du nombre d'heures de vieillissement

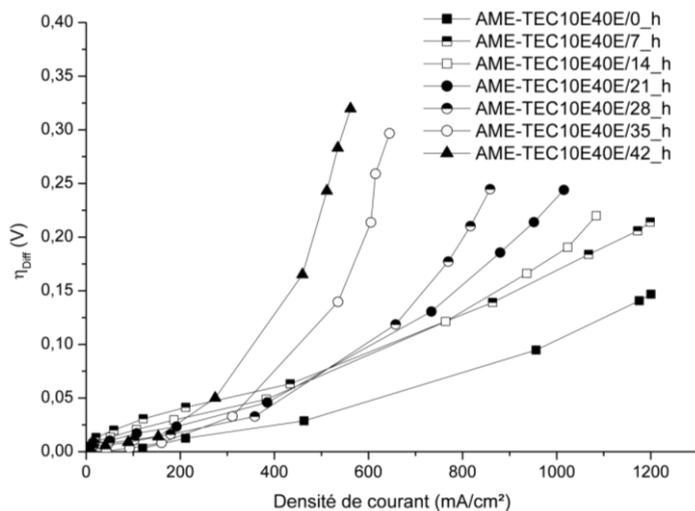


Figure 4.28 : Pertes diffusives de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=100$ %, $HR_{cathode}=50$ %).

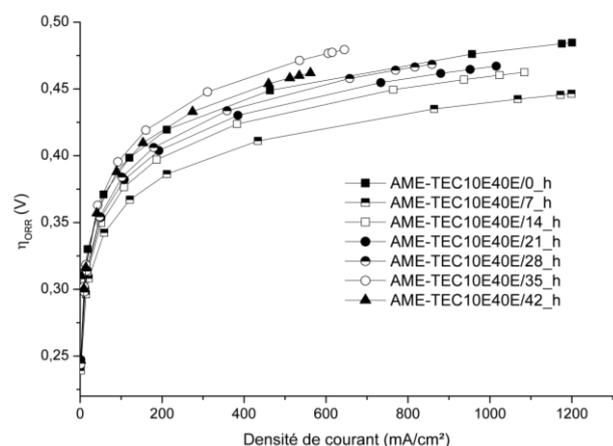


Figure 4.29 : Pertes d'activation de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=100$ %, $HR_{cathode}=50$ %).

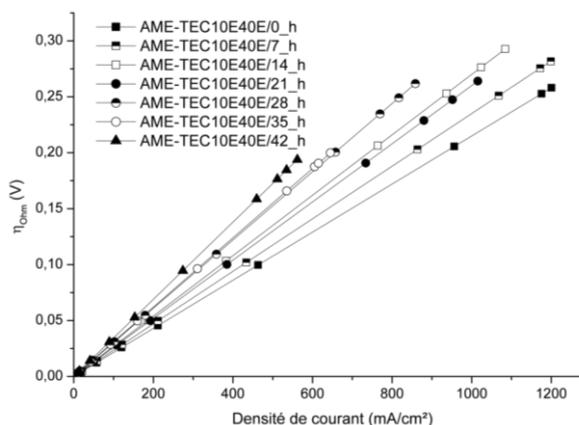


Figure 4.30 : Pertes ohmiques de l'AME préparé avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E, obtenues après chaque journée de test de vieillissement ($P=1.3$ bar, $T=70$ °C, stœchiométrie $H_2/air=2/2.5$, $HR_{anode}=100$ %, $HR_{cathode}=50$ %).

La majeure partie des pertes provient des pertes diffusives. La dégradation du carbone peut conduire à un "effondrement" de la texture avec les conséquences qu'on imagine sur la porosité de la couche catalytique. Les phénomènes d'oxydation peuvent également conduire à une modification de l'état de surface du carbone (rugosité, greffage de fonctions quinones ou hydroquinones) i) augmentant la résistance de la couche catalytique, ii) dégradant l'interface avec le platine et affectant les contacts électriques et iii) augmentant l'hydrophilie du support ce qui favorise l'engorgement de la couche catalytique notamment à forte densité de courant.

Cette étude a permis de caractériser le comportement de l'électrocatalyseur de référence choisi, pour comparaison avec les aérogels développés au laboratoire.

⇒ **Aérogel de carbone : AME-50-200-1-0.35**

La résistance au vieillissement d'un AME préparé dans les mêmes conditions que l'AME de référence (50 cm², N112, 0.21 mg_{Pt}/cm², N/C=0.5, PTFE/C=0.35) avec un électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone (R/C=200, %sol.=5) a été étudiée suivant le même protocole.

L'aérogel de carbone choisi se montre encore moins résistant au test de vieillissement accéléré que l'électrocatalyseur commercial. 40% de perte de surface active de platine sont en effet atteints après seulement 14 h contre 42 h pour l'électrocatalyseur commercial.

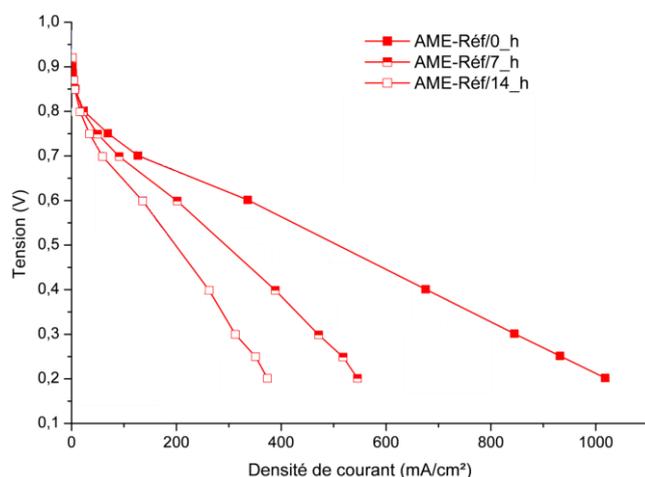


Figure 4.31 : Courbes de polarisation (en fonction de la densité de courant) de l'AME préparé à partir d'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement. Caractérisations réalisées avec une humidité relative de 100 % à l'anode et de 50 % à la cathode (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5).

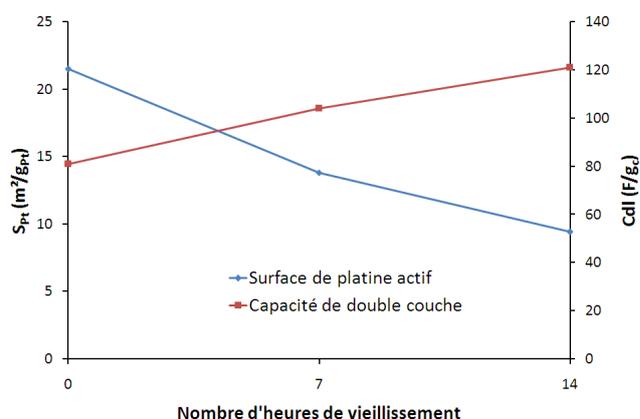


Figure 4.32 : Evolution de la surface de platine actif (bleu) et de la capacité de double couche (rouge) de l'AME préparé avec un aérogel de carbone en fonction du nombre d'heures de vieillissement

Comme dans le cas de l'AME de référence, les pertes sont plus prononcées à "forte" densité de courant laissant penser à une dégradation du support. La surface de platine actif, la capacité de double couche et les résistances de l'AME et de polarisation évoluent de la même manière que pour l'AME de référence. La chute de surface active de platine est toutefois plus rapide. Les aérogels se dégradent donc plus rapidement dans ces conditions que le noir de carbone utilisé dans l'électrocatalyseur de référence, sans

doute du fait de la présence de plus de bords/plans réactifs, les noirs de carbone étant constitués de particules plus ou moins sphériques.

Les concentrations en fluor mesurées dans l'eau produite par la pile sont du même niveau que pour l'AME de référence. Le courant de *crossover* est stable. Ce n'est donc pas la membrane qui doit se dégrader mais aussi probablement l'ionomère de la cathode.

Tableau 4.11 : Concentration en ion fluor dans l'eau produite par les AME préparés avec les électrocatalyseurs à base d'aérogel de carbone, après chaque journée de test de vieillissement

AME	Concentration en ion F ⁻ (μmol/L)
Eau déionisée	8
AME-Réf/7_h	14
AME-Réf/14_h	13

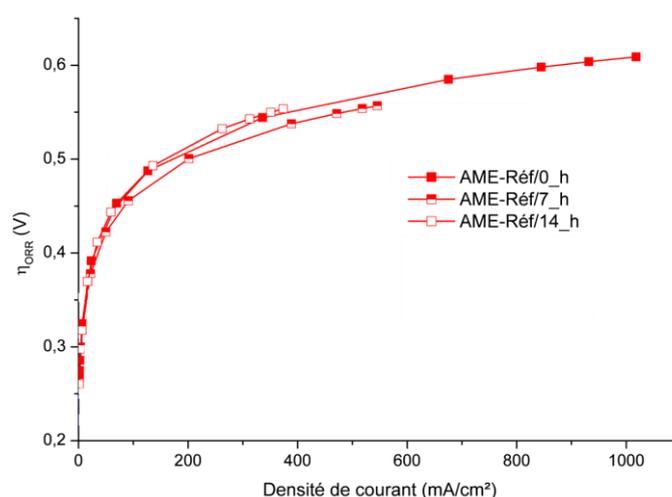


Figure 4.33 : Pertes d'activation de l'AME préparé à partir de l'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

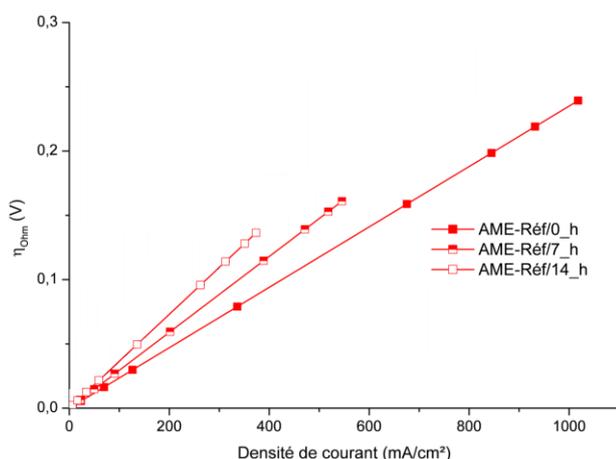


Figure 4.34 : Pertes ohmiques de l'AME préparé à partir de l'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

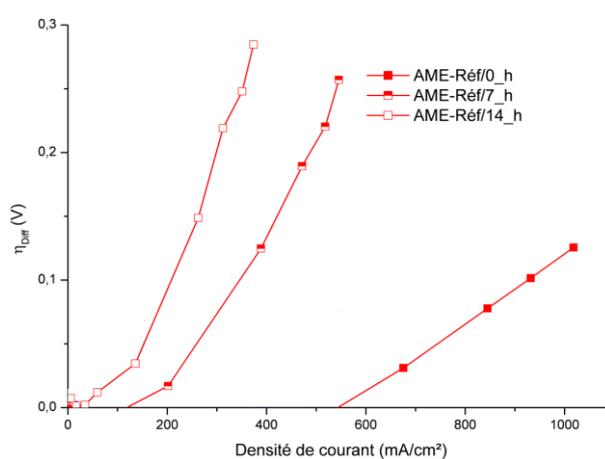


Figure 4.35 : Pertes diffusives des AME préparés à partir de l'aérogel de carbone, obtenues après chaque journée de test de vieillissement (P=1.3 bar, T=70 °C, stœchiométrie H₂/air=2/2.5, HR_{anode}=100 %, HR_{cathode}=50 %).

De la même manière que pour l'AME de référence, ce sont les pertes diffusives qui sont majoritaires, traduisant bien une évolution de la texture de la couche catalytique, probablement due à la dégradation du support. Si les pertes d'activation évoluent très peu, les pertes ohmiques, elles, augmentent avec la durée du test, contribuant aux pertes de performance.

Ces analyses sont utilement complétées par des observations aux microscopes électroniques.

Le microscope électronique à balayage permet en effet de visualiser l'évolution de la texture des couches catalytiques. Une fois les joints et les couche de diffusion retirés, la tranche des AMEs peut être observée après cryofracture dans l'azote liquide.

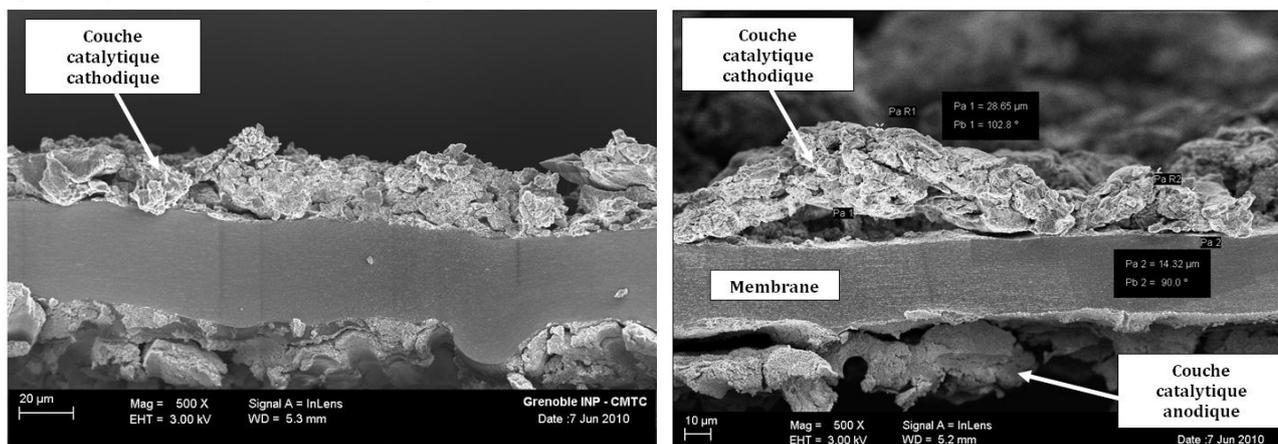


Figure 4.36 : Clichés MEB de la couche catalytique cathodique non vieillie (à gauche) et vieillie (à droite) réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone.

Un décollement de certaines zones de la membrane est visible après vieillissement. La zone décollée semble plus épaisse. Dissociée de la membrane elle peut ne pas avoir "travaillé" et ne pas avoir été dégradée. Dans le cas présenté, l'interprétation reste toutefois assez délicate.

L'observation de la couche catalytique seule peut permettre d'identifier des phénomènes de dégradation. L'image de droite de la figure 4.37 met en évidence la dégradation de l'ionomère introduit dans la couche catalytique lors de la préparation. Les filaments observés après vieillissement sont bien moins nombreux avant vieillissement (image de gauche). La texture du support semble également avoir été sensiblement modifiée.

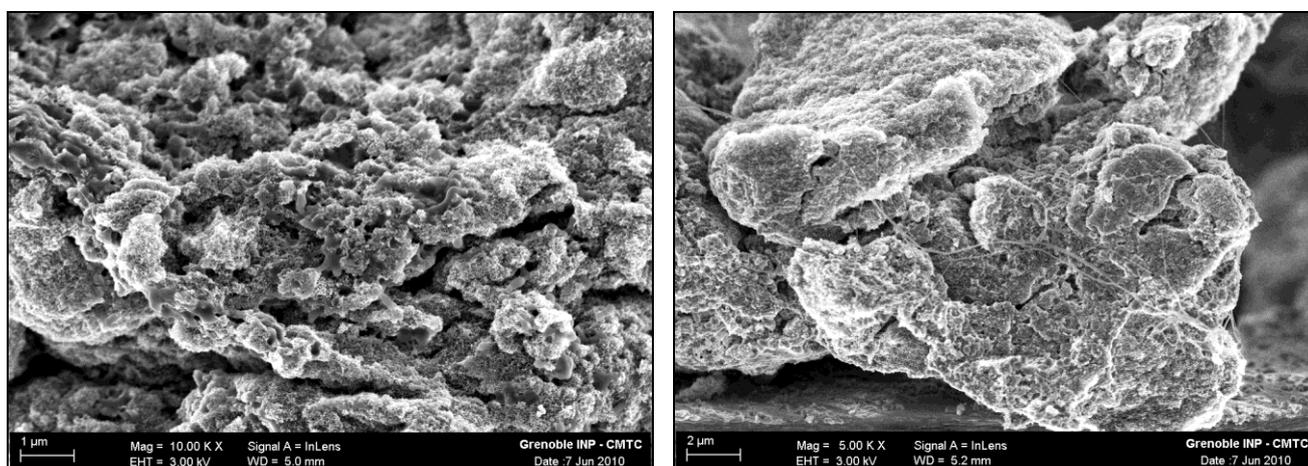


Figure 4.37 : Clichés MEB de la couche catalytique cathodique réalisée avec l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone non vieillie (à gauche) et vieillie (à droite)

La possibilité d'acquérir des images à l'aide d'électrons rétrodiffusés permet de faire ressortir certains éléments comme le platine, bien visible sur les clichés de la figure 4.38. Cela a permis de mettre en évidence la formation d'amas de platine lors du vieillissement de l'électrocatalyseur préparé à partir de l'aérogel de carbone (image de droite). Les particules de platine sont bien plus stables sur l'électrocatalyseur de référence (image de gauche).

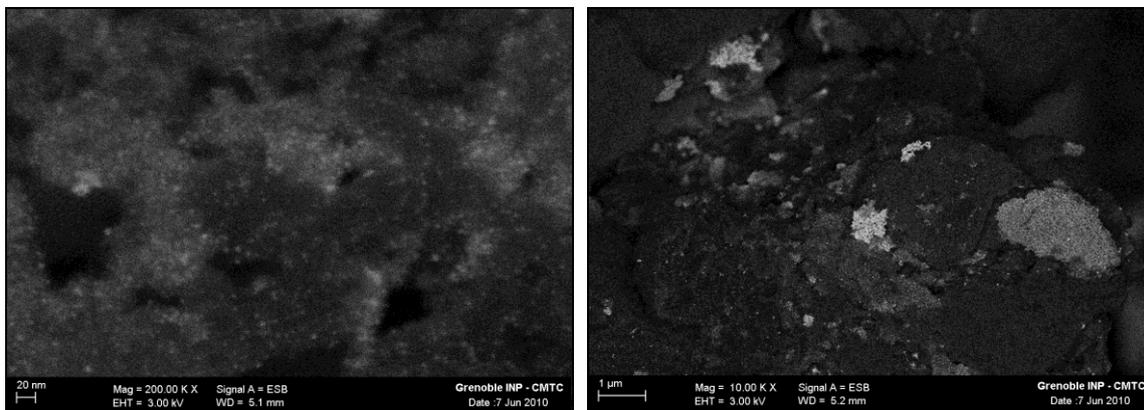


Figure 4.38 : Clichés MEB montrant l'image rétrodiffusée de couches catalytiques cathodiques vieilles préparées avec l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E (à gauche) et l'électrocatalyseur préparé à partir de l'aérogel de carbone (à droite).

La microscopie électronique à transmission donne des informations complémentaires, à un autre niveau d'échelle.

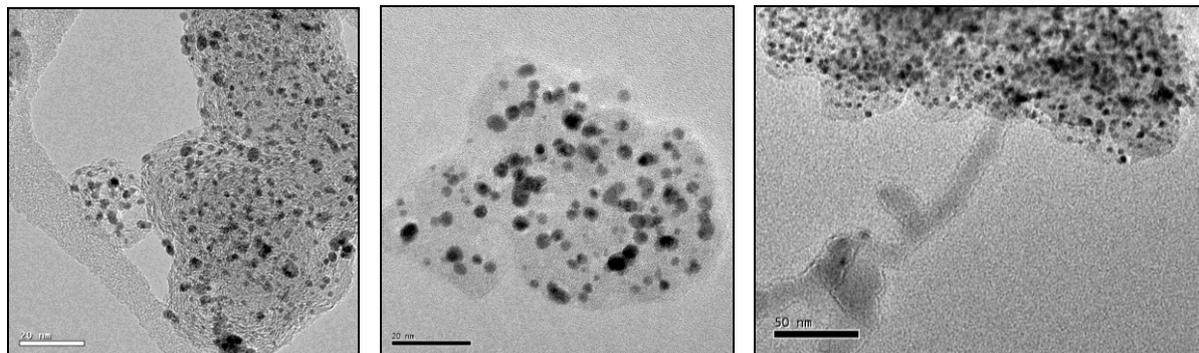


Figure 4.39 : Clichés MET de l'électrocatalyseur commercial TEC10E40E avant et après vieillissement (resp. gauche et centre). L'image de droite met en évidence une possible dissolution du platine

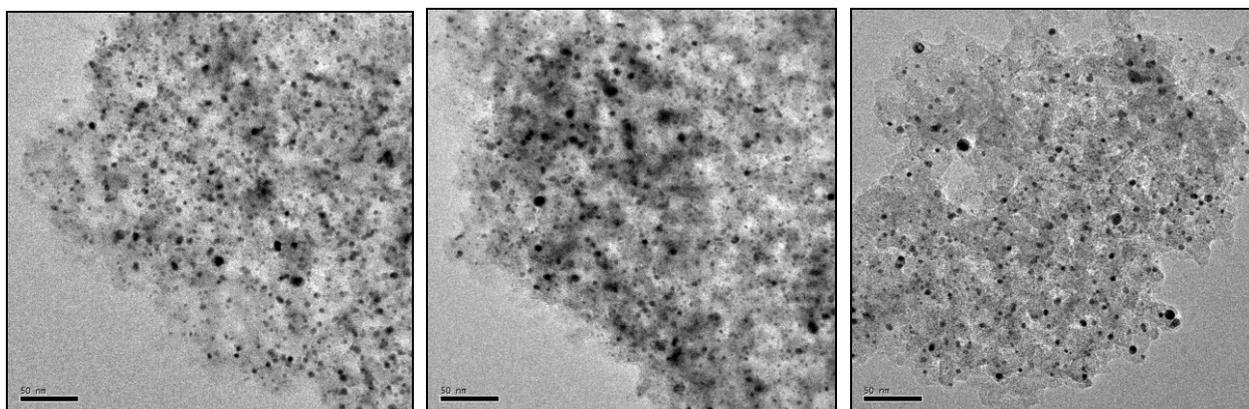


Figure 4.40 : Clichés MET de l'électrocatalyseur à base d'aérogel de carbone préparé en utilisant la méthode de dépôt de platine de référence : avant vieillissement (gauche), après vieillissement (centre et droite).

Ce type d'analyse permet notamment de mettre en évidence l'évolution des nanoparticules de platine, stabilité, migration, croissance... Tant sur le support de référence que sur l'aérogel de carbone, on peut cette fois observer une croissance de la taille des nanoparticules de platine.

En résumé, si les particules de Pt ont tendance à croître sur les deux supports, elles migrent bien moins sur le support de référence (pas d'amas observé).

4.2.3 Extension à la compression électrochimique

Le procédé de compression électrochimique repose sur un principe très proche de celui mis en œuvre dans les piles à combustible.

L'hydrogène à comprimer est oxydé à l'anode d'un assemblage membrane-électrode soumis à un potentiel suffisant. Les protons formés traversent la membrane tandis que les électrons empruntent le circuit extérieur. A la cathode la réduction par réaction entre protons et électrons reforme de l'hydrogène. Le procédé est contrôlé à l'aide d'une alimentation extérieure. Le débit d'hydrogène, comme dans le cas d'une pile à combustible est proportionnel au courant débité.

Si l'assemblage résiste à la pression, fermer le compartiment cathodique permet de faire monter la pression. On a ainsi un compresseur électrochimique, plus efficace qu'un compresseur classique.

Les aérogels de carbone développés au laboratoire ont été testés dans cette configuration dans le cadre du projet européen PHAEDRUS, dont l'objectif était de développer une station de ravitaillement en hydrogène à haute pression (70 MPa), pour des voitures électriques individuelles alimentées par des piles à combustible (FCEV).

Le projet visait à démontrer l'applicabilité d'une technologie permettant de délivrer jusqu'à 200 kg d'hydrogène par jour, associant un système d'électrolyse, un compresseur électrochimique et une station de distribution d'hydrogène.

Dans ce cadre, nos principales actions ont consisté i) à élaborer des supports de catalyseur nanostructurés innovants pour le compresseur électrochimique et ii) à évaluer le fonctionnement des compresseurs issus du projet et leur durabilité.

4.3 Aérogels de TiO_2 ou SnO_2 : la durabilité en plus

4.3.1 Motivations

Le point faible des supports carbonés est leur stabilité insuffisante en milieu électrochimiquement oxydant et acide [90, 91]. Ils ne répondent pas en cela aux exigences du DoE en terme de durabilité (perte massique en carbone <10 %, perte d'activité catalytique massique ≤ 60 %, perte de tension à $1.5 \text{ A/cm}^2 \leq 30 \text{ mV}$, perte de surface de Pt actif par rapport à sa valeur initiale ≤ 40 %). Si la thermodynamique n'est pas favorable dans les conditions de fonctionnement des PEMFC ($E > 0.207 \text{ V}$), la cinétique de corrosion peut devenir significative dans certaines phases où ils peuvent être soumis à de forts potentiels [92, 93, 90, 94]. Des phénomènes de dissolution, coalescence ou migration des nanoparticules de platine peuvent accompagner la corrosion et conduire à une perte de surface électro-active ainsi qu'à une redistribution du platine au sein des Assemblages Membrane-Electrodes (AME) [94, 95, 96, 97]. Les propriétés physico-chimiques de la membrane risquent alors également d'être altérées [98].

Les vitesses de dégradation disponibles dans la littérature pour des applications fonctionnant en continu sur un point de fonctionnement fixe, varient de 2 à $10 \mu\text{V h}^{-1}$ pour des essais allant de 1350 à 26300 heures [99]. Afin de limiter la durée des essais, différents types de tests accélérés ont été proposés. Ils consistent à faire cycliser les AMEs entre 2 bornes de potentiel dont les valeurs dépendent du composant ciblé, support ou catalyseur. La dégradation des performances s'accroît avec le nombre de cycles, le nombre d'évènements démarrage/arrêt, l'augmentation de la température de fonctionnement ou de l'humidité relative par exemple [100]. L'augmentation de la surface spécifique des noirs de carbones (Vulcan vs BP2000) conduit également à une dégradation accrue [101].

Plusieurs stratégies ont été tentées pour augmenter la durabilité des supports carbonés : modification de surface, graphitisation, nanotexturation... Des matériaux alternatifs ont aussi été proposés : polymères conducteurs, oxydes métalliques...

L'oxyde d'étain et d'indium ITO, les oxydes de titane TiO_x , d'étain SnO_2 , de tungstène WO_x ou d'iridium IrO_2 , et des carbures, comme WC et W_2C , ont par exemple été étudiés comme supports de catalyseur résistants à la corrosion [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108].

TiO_2 est connu pour être particulièrement résistant à la corrosion dans de nombreux électrolytes, ce qui en fait un candidat potentiellement intéressant pour l'application visée ici. La conductivité électronique

[90] F. Maillard, P. Simonov, E. R. Savinova, "Carbon materials as support for fuel cells electrocatalysts", dans "Carbon Materials for Catalysis", Serp, P., Figueiredo, J. L., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2009), 429.

[91] M. Ouattara-Brigaudet *et coll.*, Fuel Cells (2011) 11(6) 726-734

[92] E. Guilminot *et al.*, Electrochem. Soc., (2007) 154, B96-B105

[93] E. Guilminot *et al.*, J. Electrochem. Soc., (2007) 154, B1106-B1114.

[94] L. Dubau, *et al.*, Fuel Cells, (2011) DOI: 10.1002/face.201100073.

[95] L. Dubau, *et al.*, J. Electrochem. Soc., (2010) 157, B1887.

[96] L. Dubau *et al.*, Electrochimica Acta, (2011) 56, 10658.

[97] J. Peron *et al.*, Journal of Power Sources, (2008) 185, 1209 – 1217

[98] C. Iojoiu *et al.*, J. Electrochem. Soc. (2007) 154, B1115-B1121

[99] J. Wu *et al.*, Journal of Power Sources (2008) 184, 104–119

[100] M. F. Mathias *et al.*, Electrochem. Soc. Interf. (2005) 14, 24–35

[101] J. Wang *et al.*, Journal of Power Sources (2007) 171, 331–339

[102] F. Maillard, *et al.*, Electrochim. Acta, (2007) 52, 1958.

[103] F. Micoud *et al.*, Electrochem. Com., (2009) 11, 651.

[104] F. Micoud *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., (2010) 12, 1182.

[105] E. Antolini *et al.*, Solid State Ionics, (2009) 180, 746-763.

[106] J. Bernard d'Arbigny *et al.*, Chem. Commun., (2011) 47, 7950 – 7952

[107] J. Bernard d'Arbigny *et al.* ECS Transactions (2011) (Proton Exchange Membrane Fuel Cells 11), **41**, 1207-1213.

[108] S.Y. Huang *et al.*, Appl. Catal. B : Environ. (2011) 102, 71-77

de ce semi-conducteur de type n augmente avec la concentration en lacunes d'oxygène [109,110]. Les applications photocatalytiques de TiO₂ ont été à l'origine d'études sur l'influence de la morphologie de cet oxyde sur ces propriétés photocatalytiques ainsi que sur le dépôt de nanoparticules de Pt en surface. Un traitement hydrothermal permet d'agir à la fois sur la morphologie de TiO₂ et sur la répartition des nanoparticules de Pt [111]. Pt/TiO₂ s'avère particulièrement intéressant au vu des résultats obtenus par Huang *et coll.* [108] : longue durée de vie déduite d'une faible perte de tension après 4000 cycles (entre 0 et 1.2V/EHR) là où Pt/C(TKK) ne montre plus d'activité après 2000 cycles, stabilité des particules de Pt alors qu'elles grossissent pour Pt/C. Le dopage de TiO₂ au niobium (TiO₂:Nb) a conduit à des résultats similaires : aucune perte observée pour Pt/TiO₂:Nb sur les courbes de polarisation après 60 h à 1.4 V et pas de changement morphologique (taille des nanoparticules de Pt et épaisseur de la couche catalytique) contrairement à Pt/C [112].

Sur la base d'une surface spécifique électrochimiquement stable (ECSA toujours élevée après 10000 cycles tandis que celle du carbone s'effondre dès 3000 cycles), Takasaki [113] a annoncé une stabilité fortement améliorée de supports à base d'oxydes d'étain par rapport aux noirs de carbone avec des conductivités électriques intéressantes. De plus, Pt/SnO₂ utilisé comme électrocatalyseur de cathode dans une PEMFC a démontré un fonctionnement semblable à celui d'un électrocatalyseur classique Pt/C. Enfin Pt/SnO₂ paraît avoir une activité catalytique remarquable pour l'oxydation du CO [114]. Cerri [115] a démontré qu'un dopage d'oxyde d'étain ou de titane permet de modifier la conductivité électronique et la stabilité du support.

La voie oxydes métallique apparaît donc comme particulièrement prometteuse.

Nous avons là une bonne opportunité de confirmer l'intérêt des aérogels dans la gestion fluide au sein d'électrodes de piles à combustible, cette fois avec des matériaux supposés stables dans les conditions d'utilisation.

Nous avons donc réuni quelques partenaires de choix au sein d'un consortium pour bâtir un programme de recherche qui a été proposé à l'ANR en 2012 sous l'acronyme SURICAT, Supports robustes et innovants pour catalyseurs de PEMFC.

Peu de temps après, à la demande du CEA nous avons participé au montage d'un projet européen où nous avons proposé de développer des supports à base d'oxydes métalliques pour les catalyseurs alternatifs au platine qui seraient développés dans le projet, acronyme NANOCAT.

Les deux projets ont été retenus et nous avons donc pu lancer deux thèses en parallèle, l'une sur TiO₂, l'autre sur SnO₂.

Le bilan des principaux résultats qui suit est une synthèse des résultats obtenus jusqu'ici dans ce cadre. 5 papiers ont déjà été publiés, 1 sur TiO₂, 4 sur SnO₂.

4.3.2 Bilans des principaux résultats

Le principal objectif de ces travaux est de préparer des aérogels de TiO₂ et SnO₂ conducteurs et présentant une morphologie adaptée à l'application finale. En ce qui concerne la morphologie, les études précédentes menées sur les aérogels de carbone, ont permis de définir des cibles en terme de surface spécifique et de distribution de taille de pore. Compte tenu de la différence de densité entre le carbone et les oxydes retenus, une surface spécifique voisine de 100 m²/g devrait permettre de développer, dans un même volume d'électrode, une surface similaire à celle de carbone de 250 m²/g (typique du Vulcan-

[109] B.E. Hayden *et coll.*, *Electrochem. Comm.* (2001) 3, 390-394

[110] G. Chen *et coll.*, *J. Electrochem. Soc.*, (2002) 149, A1092-A1099

[111] D.S. Kim *et coll.*, *Electrochim. Acta* (2010) 55, 3628-3633

[112] H. Chhina *et coll.*, *J. Electrochem. Soc.* (2009) 156, B1232

[113] F Takasaki *et coll.*, *J. Electroch. Soc.*, (2011) 158, B1270-B1275

[114] T. Matsui *et coll.*, *Sci. Technol. Adv. Matter.* (2006) 7, 524-530

[115] I. Cerri *et coll.*, *Proceeding of the FDFC conference, Grenoble, January 19th-21st (2011) (S8-05-ft)*

XC72). Pour ce qui est de la distribution de tailles de pore, nous viserons une distribution bimodale centrée sur environ 20 et 50 nm.

Enfin la conductivité cible a été fixée à 10% de celle du carbone Vulcan, lequel reste une des références en matière de support de catalyseur. Il s'agira donc d'atteindre des conductivités de l'ordre de 0.4 S/cm. Différents éléments dopants ont été testés, Nb, V, Ta, Sb, choisis pour leur aptitude présumée à créer, dans la structure des deux oxydes, les défauts propices à l'augmentation de la concentration en électrons, porteurs de charge majoritaires.

Ces supports devront en outre permettre un dépôt de nanoparticules de platine en surface, bien dispersées et de taille voisine de 3-4 nm, tout en étant facilement "manipulables" pour pouvoir formuler les encres qui seront utilisées pour réaliser les électrodes.

Les études doivent en effet déboucher sur la réalisation d'assemblages membrane-électrodes qui seront testés sur banc de test monocellule, avant d'être testés en petit stack pour les plus prometteurs.

La première étape consiste à synthétiser le support avec la bonne morphologie.

La synthèse d'aérogels de TiO₂ ou SnO₂ choisie repose sur la préparation de gels par hydrolyse/condensation de précurseurs alcoxydes sous catalyse acide (procédé sol-gel). Les gels ainsi obtenus sont ensuite séchés au CO₂ supercritique pour conserver la nanotexturation créée lors de l'étape sol-gel. Un séchage évaporatif classique conduit à la fracturation du matériau. On obtient alors un xérogel. Une fois les gels séchés, les aérogels ou xérogels amorphes obtenus sont calcinés sous atmosphère contrôlée pour obtenir des matériaux cristallins. Le dopage est réalisé lors de l'étape sol-gel par ajout d'un précurseur alcoxyde de l'élément dopant à la solution d'alcoxyde.

L'ensemble de la chaîne d'élaboration est résumée sur la figure 4.41.

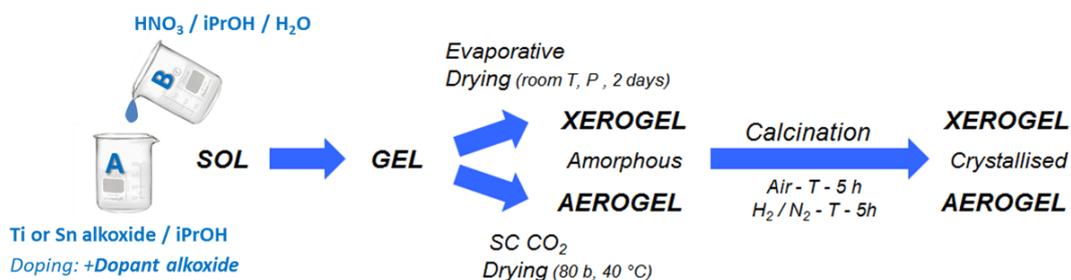


Figure 4.41 : Voie de synthèse des aérogels et xérogels

Pour aider à repérer les matériaux en fonction des conditions de synthèse, une nomenclature spécifique a été imaginée, mentionnant la nature de la matrice (T pour TiO₂, S pour SnO₂), le type de matériau (A pour aérogel, X pour xérogel), la température de calcination (8 pour 800°C par exemple, précédé d'un H pour une calcination sous hydrogène) et le dopant (N pour Nb, T pour Ta, V pour V et S pour Sb, suivi du taux de dopage 100 pour 10%at.). Ainsi la notation A8T représente-t-elle un Aérogel de TiO₂ calciné sous air à 800°C et AH8TN100 un Aérogel de TiO₂ dopé au Nb à 10%at. et calciné en présence d'hydrogène à 800°C.

Pour l'application visée, l'optimisation du procédé se fait en suivant 2 critères principaux que sont la morphologie du matériau et la conductivité électronique. Il est par ailleurs aussi essentiel de s'assurer que les matériaux sont correctement cristallisés, le degré de cristallinité impactant la conductivité.

La transition de phase anatase/rutile apparaît généralement, pour TiO₂, entre 600 et 800°C sous air, ce que nous avons pu vérifier avec nos aérogels et xérogels purs (Figure 4.43).

SnO₂ quant à lui ne présente qu'une phase cristalline, rutile, accessible de manière satisfaisante dès 600°C sous air (Figure 4.42).

Après dopage, les deux oxydes réagissent assez différemment au traitement thermique.

Si le dopage n'a pas d'incidence sur la cristallisation de SnO₂ (Figure 4.42), il retarde la transition de phase de TiO₂ (sauf pour le vanadium) en modifiant la concentration en lacunes d'oxygène impliquées dans la transition. Il n'est alors plus possible d'obtenir la phase rutile à 800°C sous air (Figure 4.43), il faut pour cela effectuer la calcination en présence d'hydrogène (un mélange de 5% d'H₂ dans l'azote suffit) (Figure 4.44).

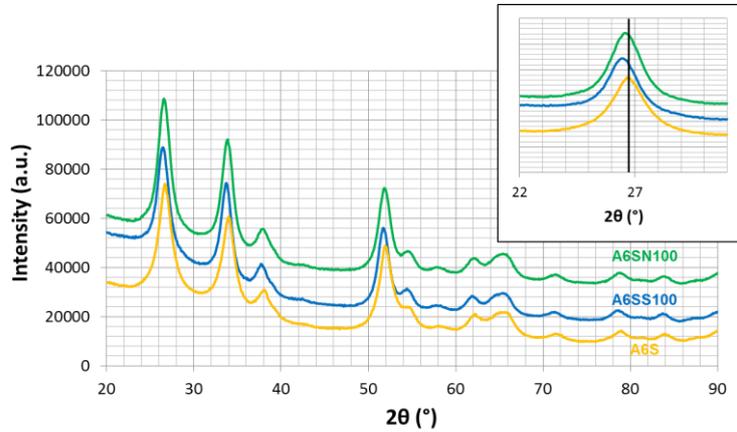


Figure 4.42 : Diffractogrammes obtenus par DRX après calcination à 600°C sous air pour SnO₂ pur (A6S), dopé Sb-10%at (A6SS100) et Nb-10%at (A6SN100).

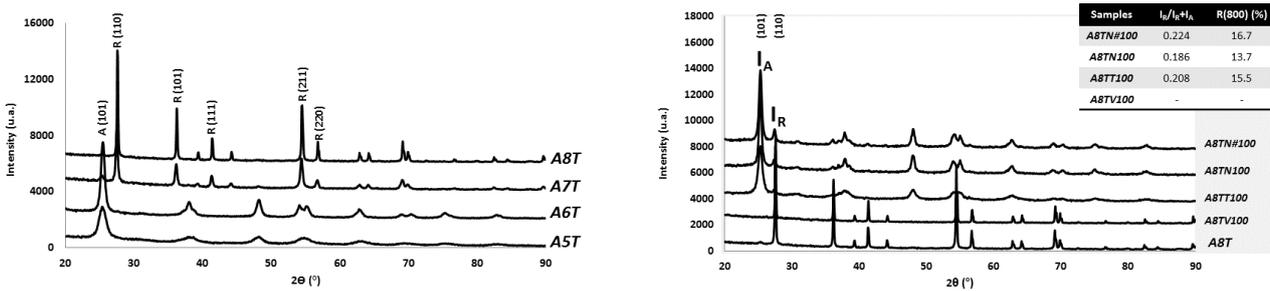


Figure 4.43 : Diffractogrammes obtenus par DRX après calcination à différentes températures sous air pour TiO₂ pur (A5T, A6T, A7T, A8T), à gauche et à 800°C pour TiO₂ dopé V, Ta ou Nb 10%at (A8TV100, A8TT100, A8TN100), à droite.

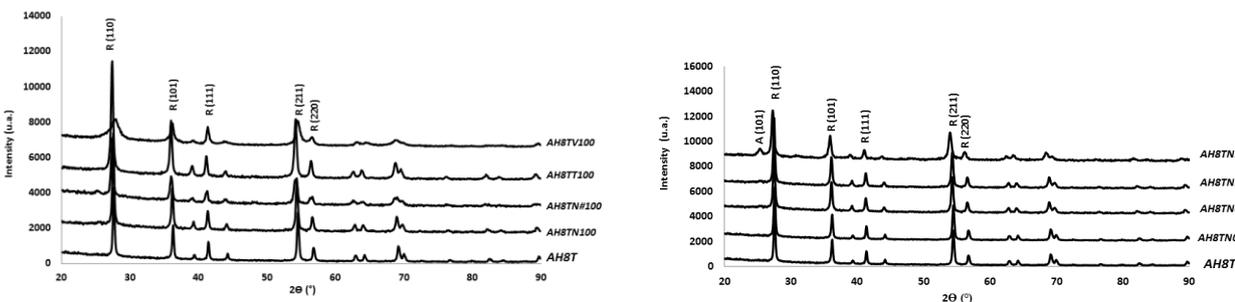


Figure 4.44 : Diffractogrammes obtenus par DRX après calcination à 800°C sous H₂+N₂ pour TiO₂ pur (AH8T) et dopé V, Ta ou Nb 10%at (AH8TV100, AH8TT100, AH8TN100), à gauche et pour différents taux de dopage Nb, 2, 5, 10 et 15%at (AH8TN020, AH8TN050, AH8TN100, AH8TN150), à droite.

Quelle que soit la matrice et quel que soit l'élément dopant on n'observe aucune nouvelle phase après dopage, au moins jusqu'à 10%at. Le dopage de SnO₂ à 10%at. de Nb ou de Sb conduit par ailleurs à un léger décalage des pics de diffraction. Ces éléments sont autant d'indications que le dopage semble avoir été efficace.

L'ajout de 15%at. de Nb dans TiO₂ conduit par contre à la précipitation d'oxyde de niobium. La limite de solubilité se situe donc entre 10 et 15%at.

La concentration en dopant impacte directement la conductivité du support. Elle a été estimée, pour différents taux de dopage, en volume et en surface respectivement par des mesures EDX et XPS.

Les taux de dopage globaux, évalués par EDX, sont conformes aux quantités de dopants ajoutés, au moins jusqu'à 15 %at., pour les deux oxydes et tous les dopants sélectionnés.

Une analyse complémentaire des deux oxydes dopés au niobium a néanmoins permis de mettre en évidence, par XPS, une ségrégation du niobium en surface, sur quelques nanomètres, confirmée par EDX-HRTEM sur TiO₂ (Figure 4.45).

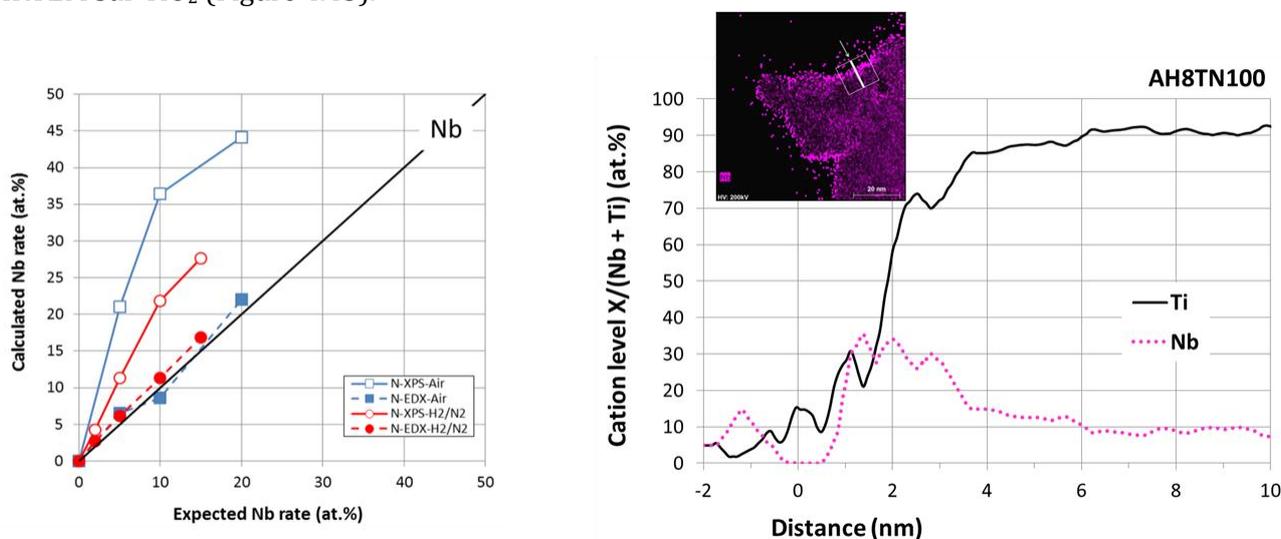


Figure 4.45 : Evolution des taux de Nb et Ti calculés à partir des mesures XPS et EDX (MEB à gauche, TEM HR à droite)

Le dopage de SnO₂ à l'antimoine semble beaucoup plus homogène. De très faibles différences de concentration ont été observées entre les mesures EDX et XPS. Les mesures sont toutefois bien plus délicates dans ce cas, du fait d'un recouvrement des pics de l'étain et de l'antimoine en EDX et de l'oxygène et de l'antimoine en XPS (Figure 4.46). De plus, les particules étant plus petites (une dizaine de nm de diamètre) la distinction entre concentration en volume et en surface est moins pertinente.

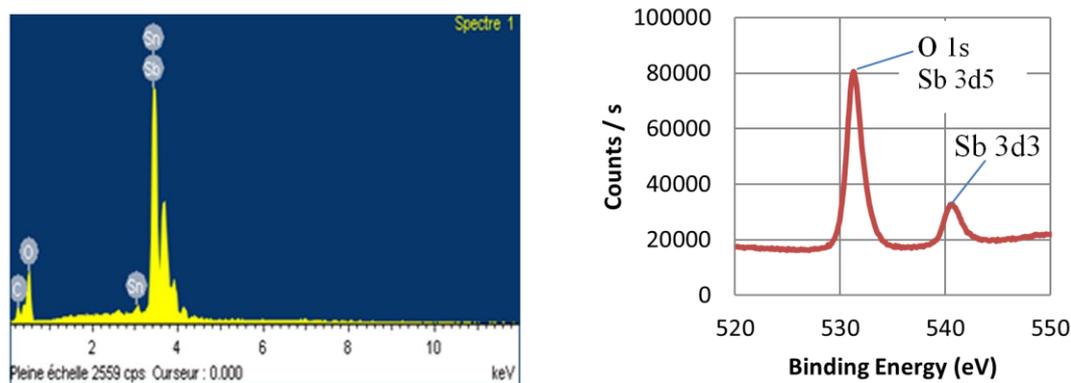


Figure 4.46 : Spectres EDX (gauche) et XPS (droite) de SnO₂ dopé Sb 10%at.

La température de calcination a une influence évidente sur la cristallinité du matériau, la surface spécifique et le diamètre des particules. Il est nécessaire de trouver un compromis acceptable pour obtenir des matériaux suffisamment cristallisés sans trop faire chuter la surface spécifique. Dans le cas présent, le dopage et l'atmosphère de calcination influent également sur la morphologie des aérogels de TiO_2 (Figure 4.47). Si un dopage au vanadium n'a que peu d'influence sur la surface spécifique après calcination à 800°C sous air (A8TV100 vs A8T), les dopages au niobium ou au tantale conduisent à une augmentation très significative de la surface spécifique des matériaux calcinés dans ces mêmes conditions (A8TN100 et A8TT100 vs A8T).

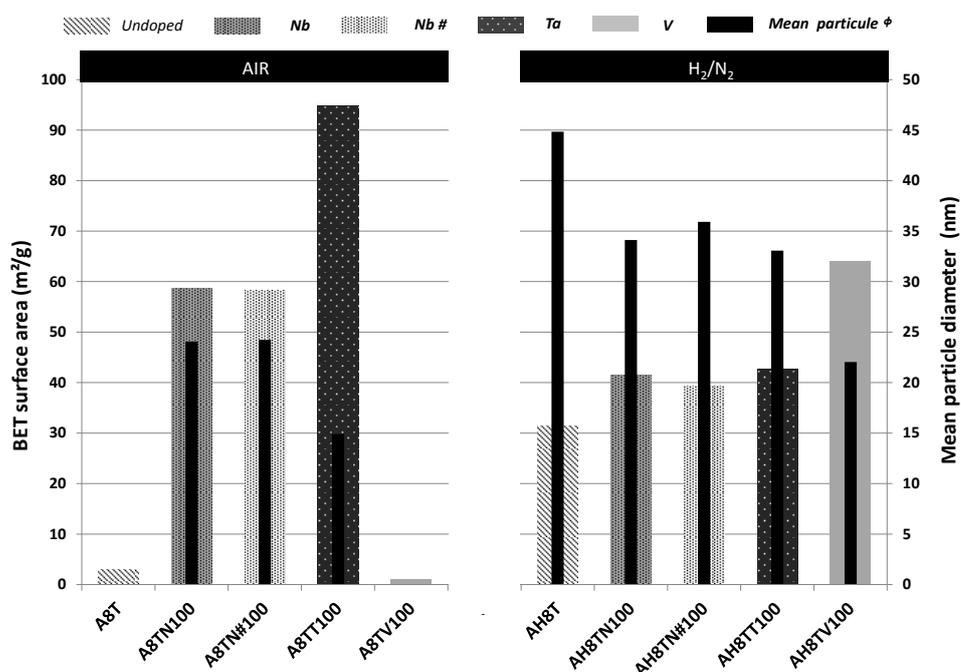


Figure 4.47 : Surface spécifique and diamètre moyen de particule des échantillons de TiO_2 pur et dopés (10%at.). Comparaison entre les atmosphères de calcination Air et H_2/N_2

Une calcination en présence d'hydrogène est bénéfique pour TiO_2 dopé Nb ou Ta car elle permet d'obtenir la phase rutile à 800°C . Cela a une influence opposée sur la surface spécifique des matériaux purs et dopés V d'une part et des matériaux dopés Nb ou Ta d'autre part. Après calcination sous hydrogène, les premiers voient en effet leur surface spécifique considérablement augmenter (x10 pour TiO_2 pur, x60 pour TiO_2 dopé V) tandis qu'elle diminue (modérément) pour les seconds (x0.7 ou 0.5).

L'analyse complète de l'isotherme d'adsorption sous azote (cf exemple Figure 4.48) avec traitements BJH et t-plot donne accès à la distribution de tailles de pore et aux volumes méso et microporeux (tableau 4.12). Ce type d'analyse est sujet à caution étant donnée la fragilité de la plupart des matériaux aérogels. Nous considérons pour notre part qu'une fois calcinés à 800 ou 600°C les matériaux obtenus sont suffisamment résistants pour supporter les contraintes lors de l'analyse. Une analyse par porosimétrie mercure pourrait valider l'hypothèse mais nous n'avons pas pu jusqu'à présent obtenir d'échantillons assez volumineux pour la réaliser. Ce type d'analyse aurait pour autre avantage d'accéder au volume macroporeux.

L'isotherme obtenu pour AH8T (Figure 4.48) est caractéristique d'un matériau mésoporeux (isotherme de type IV + desorption de type H1 selon la définition IUPAC).

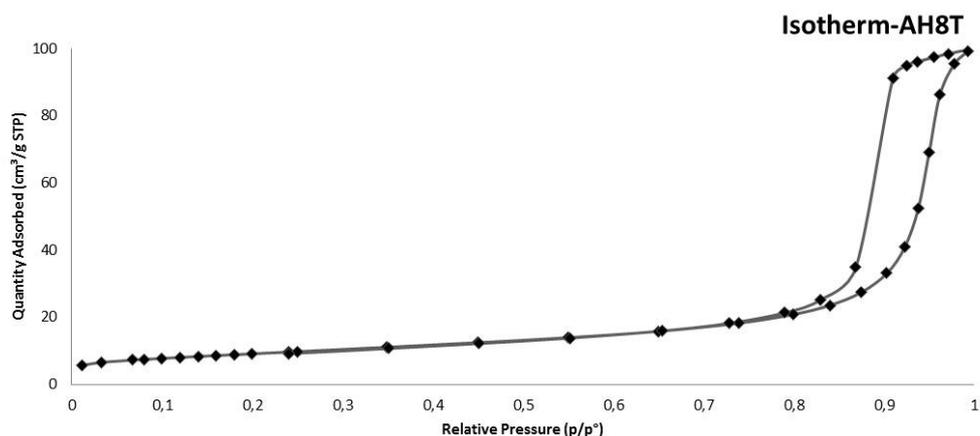


Figure 4.48 : Isotherme d'adsorption d'azote obtenu sur un aérogel de TiO_2 calciné à 800°C sous H_2/N_2 (AH8T)

Là encore la calcination en présence d'hydrogène a un effet bénéfique. Elle conduit à une augmentation du volume mésoporeux (x6), tout comme le dopage d'ailleurs (x10 associé à une calcination en présence d' H_2). A part pour TiO_2 dopé V, elle semble cependant décaler la distribution de taille de pores, monomodale quel que soit l'échantillon de TiO_2 , vers les plus petits pores, ce qui n'est pas favorable à une bonne gestion fluïdique au sein des électrodes. Autre point positif, le volume microporeux est toujours négligeable.

Tableau 4.12 : Résultats de caractérisation morphologique obtenus par adsorption d'azote sur TiO_2

Matériau	Dopant	Atm. de calcination	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	PSD (nm)	Vol. poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vol. μ poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AT	x	x	546	25	3.4	$3 \cdot 10^{-4}$
A8T	x	Air	3	29	0.024	$9 \cdot 10^{-4}$
AH8T	No	H_2/N_2	32	18	0.15	$27 \cdot 10^{-4}$
AH8TN100	Nb	H_2/N_2	44	18	0.24	$2 \cdot 10^{-4}$
AH8TT100	Ta	H_2/N_2	45	12;19	0.21	$48 \cdot 10^{-4}$
AH8TV100	V	H_2/N_2	59	25	0.34	$15 \cdot 10^{-4}$

La situation est plus simple pour SnO_2 puisque seulement calciné sous air (une calcination sous hydrogène est rendue difficile par le risque de voir l'oxyde réduit en étain métallique).

La surface spécifique et le volume mésoporeux n'évoluent que très peu en fonction du dopage. Si les volumes mésoporeux sont similaires à ceux des aérogels de TiO_2 dopés ($0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$), les surfaces spécifiques sont sensiblement plus élevées (x2 environ) et très proche de la cible ($85 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 100 ciblés). La distribution de tailles de pore est nettement plus intéressante, bimodale, avec des maxima centrés sur environ 25 et 45 nm, répondant au cahier des charges que nous nous étions fixé. Le volume microporeux reste négligeable.

Tableau 4.13 : Résultats de caractérisation morphologique obtenus par adsorption d'azote sur SnO₂

Matériau	Dopant	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	PSD (nm)	Vol. poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Vol. μ poreux (cm ³ .g ⁻¹)
A6S	x	81	15-20-40	0.31	1.5 10 ⁻²
A6SN050	Nb	76	18-29-41	0.21	1.2 10 ⁻²
A6SN100	Nb	87	24-44	0.29	1.3 10 ⁻²
A6SS050	Sb	56	24-44	0.21	4 10 ⁻³
A6SS100	Sb	85	23-44	0.27	8 10 ⁻³

Observé au microscope électronique à balayage, le dioxyde d'étain dopé à l'antimoine présente une texture proche de celle des aérogels de carbone, très aérée et reposant sur une organisation tridimensionnelle de nanoparticules (Figure 4.49).

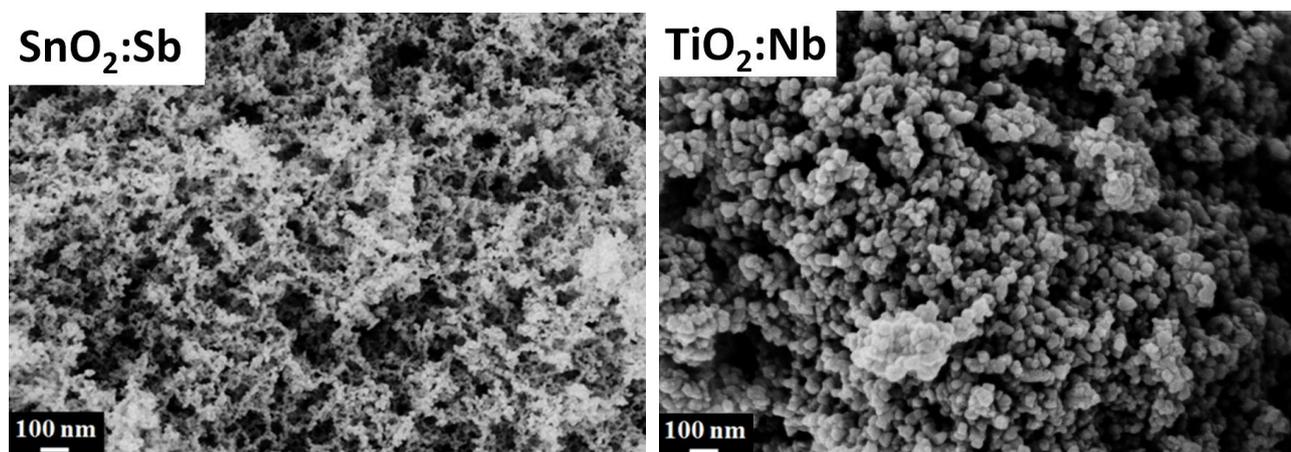


Figure 4.49 : Cliché MEB d'un échantillon aérogel de SnO₂ dopé Sb (10%at.) calciné sous air à 600°C (gauche) et d'un échantillon aérogel de TiO₂ dopé Nb (10%at.) calciné sous H₂+N₂ à 800°C (droite).

Comparée à celle de TiO₂:Nb, la morphologie de SnO₂:Sb apparaît donc véritablement intéressante.

Reste à vérifier le niveau de conductivité électronique atteint par les différents oxydes.

La conductivité électronique a dans un premier temps été évaluée par spectroscopie d'impédance, sur des xérogels, plus compacts, afin de limiter autant que possible la contribution des contacts interparticulaires. Cette première étude visait en effet à déterminer l'impact des différents dopants, nature et concentration. Il est considérable pour les deux matrices, TiO₂ et SnO₂ (Figure 4.50).

Pour TiO₂, calciné en présence d'hydrogène, un dopage au niobium à 10%at. conduit à une conductivité de 8.10⁻² S/cm, soit un gain de 5 ordres de grandeur par rapport au TiO₂ pur. On est déjà assez proche de la conductivité cible de 0.4 S/cm, cible atteinte avec SnO₂ dopé antimoine, dès 2% at., le maximum de conductivité étant atteint pour un taux de dopage de 5%at. (0.8 S/cm), au-delà de la cible donc.

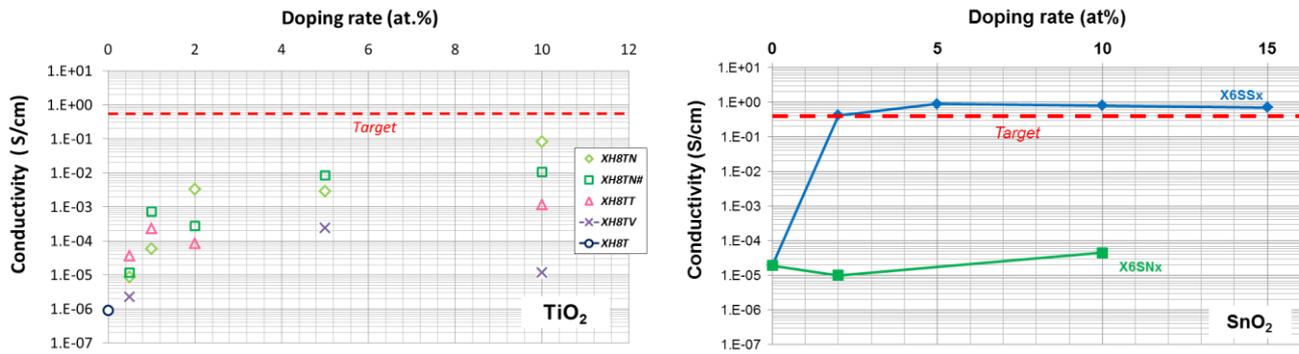


Figure 4.50 : Evolution de la conductivité électronique de xérogels de TiO₂ (gauche) et SnO₂ (droite) dopés. Mesure par spectroscopie d'impédance [100Hz-1 MHz], Vo=200 mV]

Pour pouvoir mesurer la conductivité des aérogels de SnO₂, pulvérulents et difficile à pastiller, une cellule spécifique a été réalisée au laboratoire, sur le modèle de la cellule utilisée par Nanocyl [116] pour caractériser leurs nanotubes de carbone. Constituées de deux électrodes en cuivre insérées dans un cylindre en téflon, elle permet de faire des mesures sous pression et en température. La résistance de l'échantillon est calculée par une simple loi d'Ohm.

Les résultats obtenus sur les xérogels et aérogels de SnO₂ dopé Sb sont reportés sur la figure 4.51.

Les conductivités obtenues avec les xérogels sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par spectroscopie d'impédance, légèrement supérieures.

Celles obtenues avec les aérogels sont inférieures, probablement à cause de résistances entre particules plus nombreuses voire plus importantes. Les conductivités restent très élevées et proches de la cible.

Ce type de mesure est en cours pour le vulcan XC-72 et les aérogels de TiO₂...

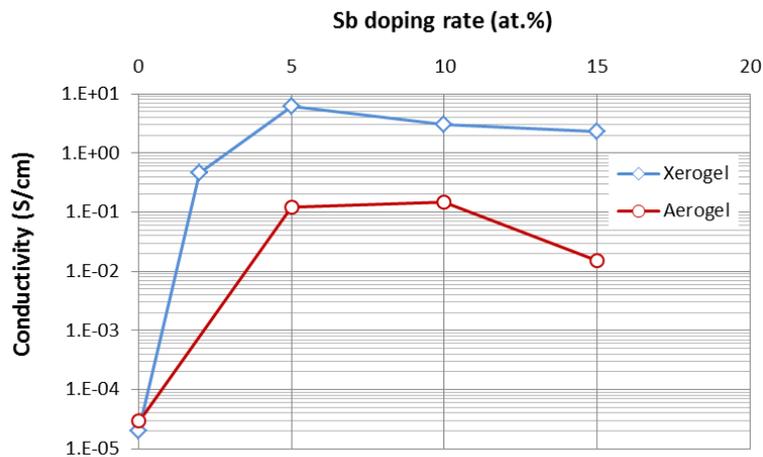


Figure 4.51 : Evolution comparée de la conductivité électronique de xérogels et d'aérogels de SnO₂ dopés Sb - Mesure sous pression de 1 tonne, I= +/- 105 mA, 400 mA

Cette première partie de l'étude a donné des résultats très prometteurs, en termes de morphologie et de conductivité électronique. A ce jour, l'aérogel de dioxyde d'étain dopé antimoine se détache, avec une morphologie aérée, voisine de celles des aérogels de carbone synthétisés au laboratoire, une surface spécifique proche de la cible (85 m²/g), une distribution de tailles de pore à valider mais a priori

¹¹⁶ Compagnie belge, partenaire du projet Nanocat, spécialisée dans la production de nanotubes de carbone (<http://www.nanocyl.com/>)

bimodale présentant des maxima dans les zones ciblées (25 et 45 nm) et enfin une conductivité électronique très proche de la cible (0.15 S/cm).

TiO₂ dopé Nb reste dans la course. Un travail sur la morphologie est en cours pour tenter d'augmenter la surface spécifique et de modifier la distribution de tailles de pore. La conductivité des aérogels sera également bientôt calculée à l'aide de la nouvelle cellule récemment réalisée.

Des premiers essais de dépôt de platine par imprégnation d'un sel (H₂PtCl₆, 6 H₂O) et réduction sous irradiation UV, éventuellement suivie d'une calcination sous hydrogène, ont été réalisés sur les aérogels de dioxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO) ([A6]). Une voie plus classique utilisant de l'éthylène glycol comme agent réducteur a été étudiée pour comparaison.

Les meilleurs résultats, en termes de tailles et répartitions des particules, ont été obtenus avec la méthode de réduction UV déjà éprouvée au laboratoire pour des applications de TiO₂ en photocatalyse.

Une répartition homogène de nanoparticules de platine d'environ 2 nm de diamètre a ainsi pu être obtenue (Pt/ATO A (UV), Figure 4.52.a). Si le dépôt paraît très satisfaisant, l'activité catalytique est décevante, corollaire de l'absence de détection de Pt métallique par DRX, platine métallique qui apparaît après post-calcination sous hydrogène. La répartition des nanoparticules reste acceptable avec des tailles de quelques nanomètres (Pt/ATO A (UV+H₂), Figure 4.52.b). L'utilisation d'éthylène glycol a conduit quant à elle à l'organisation en filaments des nanoparticules de Pt (Pt/ATO B (EG), Figure 4.52.c).

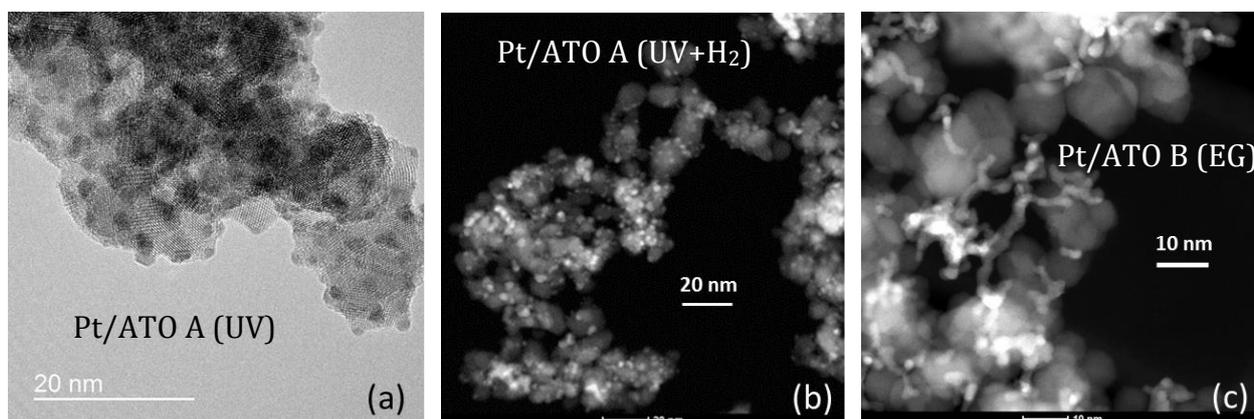


Figure 4.52 : Clichés MET haute résolution d'un aérogel de SnO₂ dopé Sb supportant des nanoparticules de Pt obtenues à partir d'un sel de platine : par imprégnation/réduction UV (a), imprégnation/réduction UV + H₂ 200°C/3h (b), réduction éthylène glycol (c), (Imagerie Laure Guétaz, CEA-Liten).

C'est avec la méthode éthylène glycol que la meilleure activité massique pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) a été enregistrée. Malgré une surface active de platine (S_{Pt}) inférieure (Cf figure 4.53 gauche et tableau 4.14) elle dépasse celle enregistrée pour l'électrocatalyseur TEC10EA40E de la société TTK choisi comme référence.

Sélectionné pour intégration en assemblage membrane-électrodes (AME), la durabilité de cet électrocatalyseur s'est révélée être bien supérieure à celle de la référence, dans les mêmes conditions de vieillissement accéléré (standard DoE pour le vieillissement du support, 1V-1.5V-1V en triangle, 80°C, H₂/Air, 50%HR) : quasiment aucune perte de performance après 5000 cycles alors que la référence perd plus de 80% des performances initiales après 2000 cycles (figure 4.54).

Reste à présent à améliorer les performances initiales, pas un travail sur la formulation de l'encre catalytique et sur les paramètres du procédé de réalisation de l'AME.

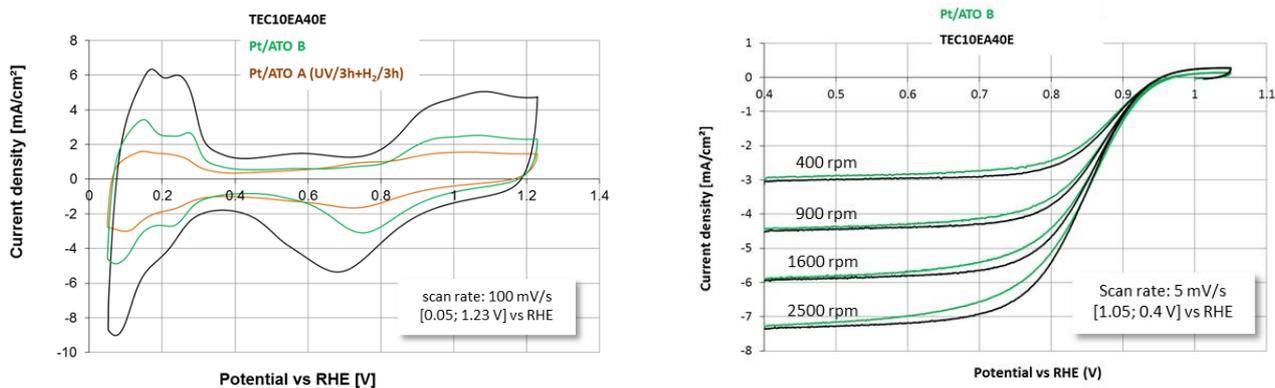


Figure 4.53 : voltammétries cycliques réalisées sur électrode tournante en électrolyte H_2SO_4 , 0.1 M, saturé en argon (gauche) ou en oxygène (droite) pour trois électrocatalyseurs : Pt/ATO A (UV), Pt/ATO B (EG) et Pt/HSAC (TEC10EA40E).

Tableau 4.14 : Résultats de caractérisation électrochimique obtenus sur électrode tournante

Catalyseur	S_{Pt} (m^2/g_{Pt})	Activité massique ORR @ 0.893 V (A/g_{Pt})
Pt/ATO A (UV/3h+H ₂ /3h)	14.5	22
Pt/ATO B (EG)	31	40
TEC10EA40E	72	23.5

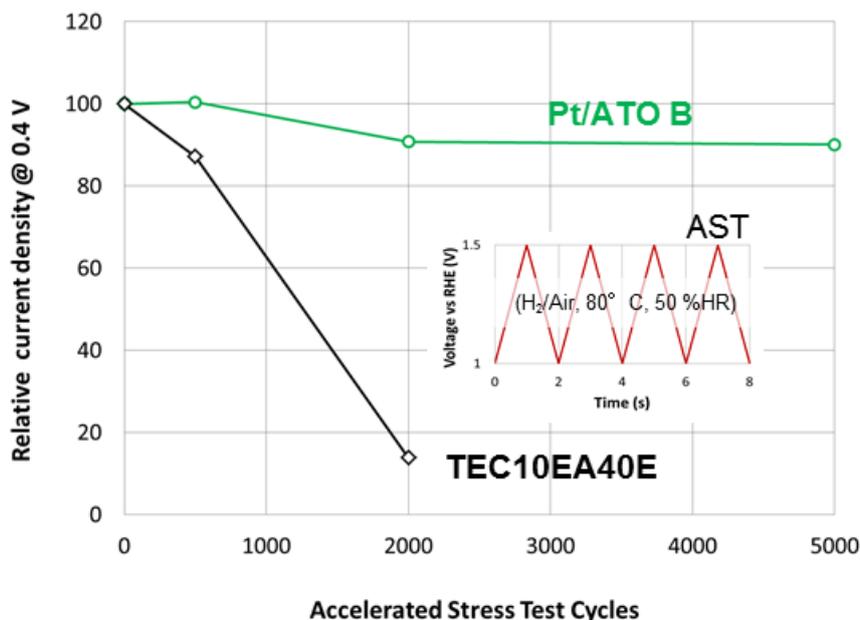


Figure 4.54 : évolution des performances, en assemblage membrane-électrodes (AME), du catalyseur le plus prometteur à ce jour (Pt/ATO B (EG)) en fonction du nombre de cycles de vieillissement accéléré (standard DoE) . Comparaison avec la référence choisie (TEC10EA40E).

4.4 Aérogel de TiO_2 : un concurrent sérieux du P25

4.4.1 Motivations

En photocatalyse et en catalyse en général, la morphologie des matériaux est un paramètre essentiel. La texturation des matériaux a ainsi constitué notre point d'entrée dans cette thématique. Forts des compétences développées au laboratoire depuis de nombreuses années sur les aérogels, il nous a semblé pertinent d'évaluer leur potentiel dans le domaine de la photocatalyse. Des aérogels de TiO_2 ont ainsi été synthétisés, caractérisés et testés en comparaison de nanoparticules et de nanotubes ou nanofibres de ce même oxyde, synthétisés au laboratoire SCPI de MINES ParisTech.

4.4.2 Bilans des principaux résultats

Les principaux résultats ont été obtenus dans le cadre d'un projet Carnot, lors de la thèse de Daniela D'Elia (soutenue en 2010) dirigée par Jean-François Hochepped (SCPI) et Arnaud Rigacci (CEP). J'ai participé à l'encadrement de la seconde partie de ce travail, portant sur la synthèse d'aérogels de TiO_2 d'une part et l'évaluation des matériaux du projet en photolyse de l'eau d'autre part.

L'expertise de notre laboratoire portait alors sur les aérogels de silice. La première étape a donc consisté à adapter les protocoles de synthèse à une nouvelle matrice, le dioxyde de titane. Diverses collaborations ont été initiées au cours de ce travail, notamment pour la caractérisation des matériaux (Absorption UV-Vis en Réflexion Diffuse avec le Laboratoire de Physique Electronique des Solides, LPES, de l'Université de Nice - Mourad Benabdesselam -, Spectroscopie Raman avec l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, IM2NP, de l'Université du Sud Toulon-Var – Jean-Christophe Valmalette -, XPS avec l'Institut Jean Lamour, IJL, de l'Université de Lorraine – Yannick Fagot-Revurat) ou les tests de photolyse (Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, ICPEES, de l'Universités de Strasbourg – Nicolas Keller, Valérie Keller). Nous avons également bénéficié de l'aide précieuse de Yoshikazu Suzuki, alors professeur associé à l'*Institute of Advanced Energy* (IAE) de l'Université de Kyoto et chercheur invité dans notre équipe.

L'objectif principal de ces travaux consistait à comparer trois morphologies de TiO_2 , nanoparticules, structures allongées et aérogels, sur la base de leur activité photodissociative de l'eau pour la production d'hydrogène.

Les nanoparticules et les structures allongées ont été synthétisées au laboratoire SCPI de MINES ParisTech, sous la supervision de Jean-François Hochepped alors responsable du laboratoire, respectivement par précipitation de chlorures de titane (TiCl_4) dans une solution de soude suivie d'un traitement hydrothermal à 150 ou 250 °C et traitement hydrothermal à 150 °C d'une suspension de TiO_2 anatase dans la soude 10M suivi d'un traitement à l'acide chlorhydrique et d'une calcination sous air à différentes température entre 400 et 600 °C [117, 118].

Les aérogels de TiO_2 ont été synthétisés à Sophia Antipolis, par hydrolyse/condensation de butoxyde de titane dans l'isopropanol, catalysée à l'acide nitrique (voie sol-gel), suivie d'un séchage au CO_2 supercritique et d'une calcination sous air à différentes températures entre 400 et 700 °C [119].

[117] Tomoko Kasuga, Masayoshi Hiramatsu, Akihiko Hoson, toru Sekino, and Koichi Niihara. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* (1998) 14, 3160-3163

[118] Yoshikazu Suzuki, Benoit P. Pichon, Daniela D'Elia, Christian Beauger and Susumu Yoshikawa. Preparation and microstructure of titanate nanowire thin films by spray Layer-by-Layer assembly method . *Journal of the Ceramic Society of Japan* (2009) 117, 381-394

[119] Souhir Boujday, Franck Wunsch, Patrick Portes, Jean-François. Bocquet, Christophe Colbeau-Justin. Photocatalytic and electronic properties of TiO_2 powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2004) 83, 421-433

Les produits synthétisés ont été comparés à deux produits commerciaux, TiO₂ anatase (Alfa Aesar, réf. 036199) et P25 (Degussa), le photocatalyseur de référence, mélange de TiO₂ anatase et rutile (80/20%*m*).

Un certain nombre de résultats de caractérisation sont mentionnés dans le tableau 4.15.

Table 4.15 : Caractéristiques structurale et morphologiques des composés analysés : Degussa P25 et TiO₂ Alfa Aesar anatase commerciaux, nanoparticules (NP) nanotubes (NT) et aérogels (AG).

Echantillon	Temperature de Calcination (°C)	Structure Crystalline	Taille de particule* (nm)	Surface spécifique S _{BET} (m ² /g)
Degussa P25	-	A/R 80/20 (wt%)	30	46
Alfa Aesar Anatase (ref. 036199)	-	A	180	7
NP150	150	A	10	143
NP250	250	A	90	17
NT300	300	B	-	246
NT400	400	A/B 80/20 (wt%**)	-	117
NT500	500	A / traces of B	-	90
AG	As-prepared	amorphous	-	569 (a) – 600 (b)
AG400	400	A	10	159 (a) – 150 (b)
AG500	500	A	15	95 (a) – 85 (b)
AG600	600	A/R	10/20	59 (a) – 60 (b)
AG700	700	R	200	6 (a)

A = anatase, R = rutile, B = TiO₂(B)

a = batch # 1, b = batch # 2

* from TEM observations

** determined by Raman spectroscopy

Les nanoparticules calcinées à 150 °C (NP150) ou 250 °C (NP250) sont toutes formées d'anatase. Comme attendu, augmenter la température de calcination conduit à améliorer la cristallinité et la taille des particules et à diminuer la surface spécifique. Etant donné l'écart important de surface spécifique observé, le choix s'est porté sur les nanoparticules calcinées à 150 °C.

La température de calcination a également une forte influence sur la structure et la morphologie des structures allongées. A 300°C (NT300) elles sont exclusivement constituées de TiO₂(B) tandis qu'à 500 °C (NT500) la phase anatase est ultra majoritaire. A 400°C (NT400) on a pu observer un mélange 80/20%*m*. anatase/TiO₂(B) quantifié par spectroscopie Raman. Si après calcination à 300 °C la structure nanotube est manifeste, elle se dégrade au-delà, d'autant plus que la température augmente (Figure 4.55). En croisant les résultats de MET et DRX nous avons pu conclure que les nanotubes étaient constitués de TiO₂(B) et les nanoparticules issues de leur décomposition, d'anatase. La dégradation des nanotubes s'accompagne d'une chute de surface spécifique d'environ 250 m²/g à 90 m²/g.

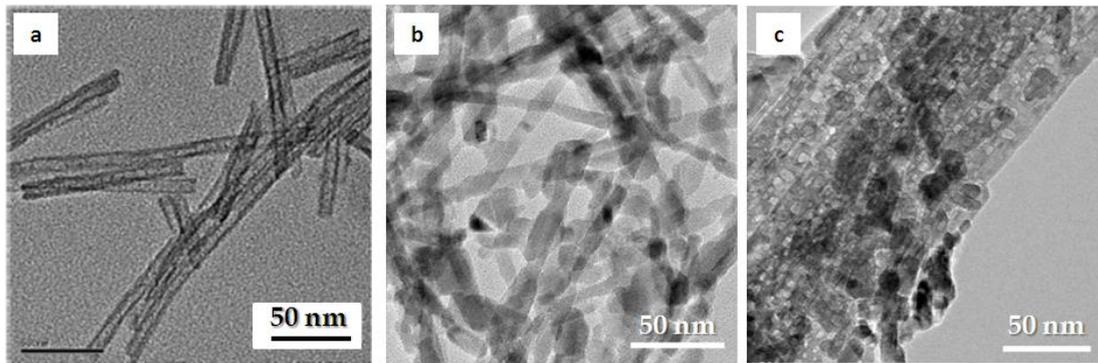


Figure 4.55 : Clichés MET des nanostructures allongées obtenues après différentes températures de calcination (300°C-a, 400°C-b et 500°C-c)

La transformation de phase anatase/rutile a été observée entre 500 et 700 °C sur nos échantillons d'aérogel de TiO₂. Il nous faut privilégier la phase anatase pour l'application et donc limiter la température de calcination à 500 °C. A cette température de calcination, la cristallinité semble assez bonne et la surface spécifique de 90 m²/g, deux fois plus élevée que celle du P25, notre photocatalyseur de référence, acceptable.

Tous les échantillons (NP150, NT300, NT400, NT500 et AG500) ont été évalués comme photocatalyseur pour la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau en présence de méthanol comme agent sacrificiel, et comparés à l'anatase commercial choisi et au P25.

Pour cela les échantillons sont mis en suspension dans un mélange eau/méthanol (90/10 en volume) et soumis à irradiation artificielle (lampe halogène métallique 150 W réf. BLV-Licht, C-HIT 150 W), sous agitation magnétique. Un flux contrôlé d'azote bulle dans la suspension et balaye le ciel du réacteur avant d'être analysé par μ Chromatographie Gazeuse (Figure 4.56). Les quantités d'hydrogène formé sont quantifiées après étalonnage du μ CPG.

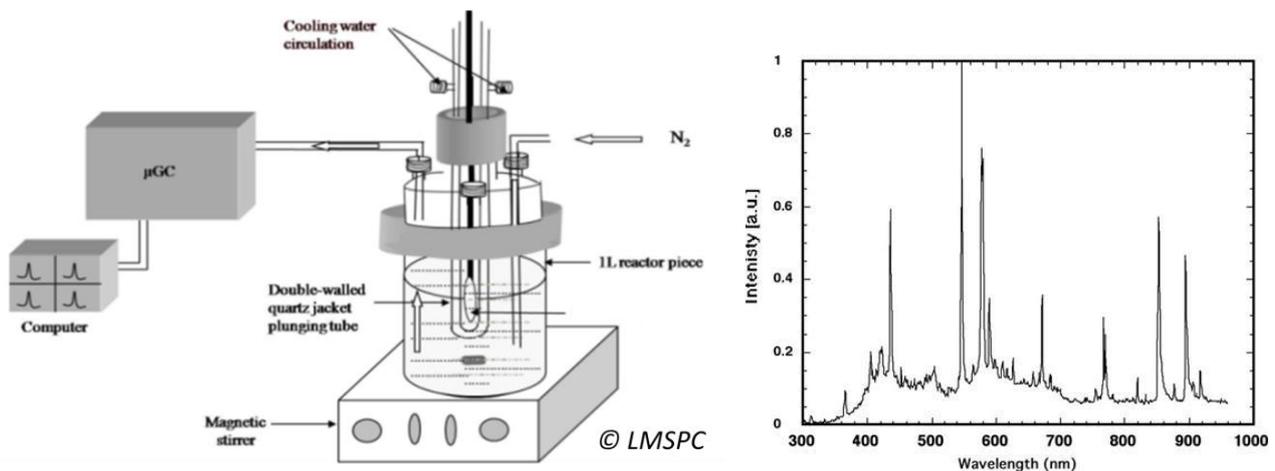


Figure 4.56 : Schéma du montage utilisé pour la photoproduction d'hydrogène (gauche) et spectre de la source d'irradiation (lampe MH BLV-Licht C6HIT 150 W)

Les tests ont été effectués sous la supervision de Nicolas Keller, au Laboratoire des Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) aujourd'hui Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), de l'Université de Strasbourg.

Les nanoparticules NP150 montrent de meilleures performances que l'anatase commercial (Figure 4.57), probablement grâce à une surface spécifique bien supérieure (143 vs 7 m²/g). Le P25, bien qu'ayant une surface spécifique inférieure à celle des NP150 (43 m²/g) s'est montré plus performant. La surface spécifique n'est bien sûr pas le seul critère à prendre en considération ici. Une fois les porteurs de charges créés sous irradiation il est primordial d'assurer leur séparation (éviter leur recombinaison). Le P25, mélange anatase/rutile, a été conçu avec cet objectif [120]. Le léger décalage énergétique des bandes de conduction de chacune des phases permet de séparer l'électron du trou, par saut de la bande de conduction de l'anatase à celle du rutile. Dans la comparaison faite ici, séparer les porteurs de charge est donc plus efficace qu'augmenter leur nombre.

L'aptitude des NT à générer de l'hydrogène est largement dépendante du post-traitement thermique, lequel modifie la structure et la texture des échantillons.

Si la texture tubulaire pouvait a priori être intéressante pour l'application, la phase TiO₂(B) ou la conjugaison des deux ne permet pas d'obtenir de bonnes performances puisque la production d'hydrogène sur NT300 est inférieure à celle de notre anatase commercial, malgré une surface spécifique relativement élevée (246 m²/g). La faible activité de TiO₂(B) a déjà été reportée dans la littérature [121, 122, 123]. On peut ajouter qu'avec un gap optique mesuré à 3.35 eV, on pouvait attendre une activité limitée dans les conditions de test.

Cela est confirmé au vu des résultats obtenus avec les deux autres échantillons. Majoritairement constitués d'anatase, ils conduisent à des productions d'hydrogène initialement supérieures à celles de notre anatase commercial, voire même voisines de celles du P25 pour NT500. On peut y voir un effet cumulé de la texture tubulaire et de la présence d'anatase voire peut-être un couplage bénéfique avec la phase TiO₂(B), toujours présente même si minoritaire dans NT500. La production se stabilise à un niveau intermédiaire pour NT400, similaire à celui atteint par les nanoparticules NT150. La surface spécifique plus faible pourrait-elle être compensée par un phénomène de séparation de charges ou interviendrait la texture particulière des nanotubes ou la phase TiO₂(B) ?

Après un départ prometteur, la production d'hydrogène sur NT500 ne tarde pas à diminuer pour se stabiliser à un niveau proche de celui de notre anatase commercial. Nous avons expliqué ce comportement par la dégradation des structures allongées sous irradiations (Figure 4.58). Malgré une surface spécifique plus faible que NP150, les performances initiales de NT500 sont meilleures, ce que nous avons attribué à leur structure allongée, favorisant peut-être la séparation des charges par une meilleure conductivité électronique. Une fois la structure dégradée, le mécanisme de séparation disparaît et on retrouve une activité similaire à celle de simples nanoparticules de TiO₂ anatase.

De tous les matériaux testés, seuls les aérogels de TiO₂ ont réussi à dépasser les performances du P25 (Figure 4.59). Surface spécifique, chimie de surface, connectivité entre les particules ou encore cristallinité peuvent être évoquées pour expliquer les résultats obtenus. La surface spécifique, sans jouer un rôle déterminant, on l'a vu, reste un facteur important. Celle de l'échantillon AG500 est deux fois plus grande que celle du P25. Synthétisés par chimie douce à partir de précurseurs alkoxydes et d'eau, à température modérée, la surface de l'échantillon AG500 est très probablement riche en groupement

[120] Roger I. Bickley, Teresita Gonzalez-Carreno, John S. Lees, Leonardo Palmisano and Richard J. D. Tilley. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* (1991) 92, 178

[121] Huang-Lin Kuo, Chih-Yin Kuo, Chun-Hsuan Liu, Jiunn-Hsing Chao, and Chiu-Hsun Lin. A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO₂(B) nanotube and anatase particle for producing H₂ gas from neat ethanol. *Catalysis Letters* (2007) 113(1-2), 7-12.

[122] Jaturong Jitputti, Sorapong Pavasupree, Yoshikazu Suzuki, Susumu Yoshikawa. Synthesis of TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity for H₂ evolution. *Japanese Journal of Applied Physics* (2008) 47(1), 751-756

[123] Chiu-Hsun Lin, Jiunn-Hsing Chao, Chun-Hsuan Liu, Jui-Chun Chang and Feng-Chieh Wang. Effect of calcination temperature on the structure of a Pt/TiO₂ (B) nanofiber and its photo-catalytic activity in generating H₂. *Langmuir* (2008) 24(17), 9907-9915.

hydroxyles. Le caractère hydrophile résultant favorise l'adsorption d'eau en surface des aérogels en lien direct avec l'efficacité du procédé. La texture particulière des aérogels associée au post-traitement thermique concourt à une conductivité électronique améliorée par rapport à celle du P25, constitué de particules indépendantes. Le mécanisme de séparation de charges mis en jeu au sein du P25 peine finalement à concurrencer les mécanismes à l'œuvre au sein des aérogels.

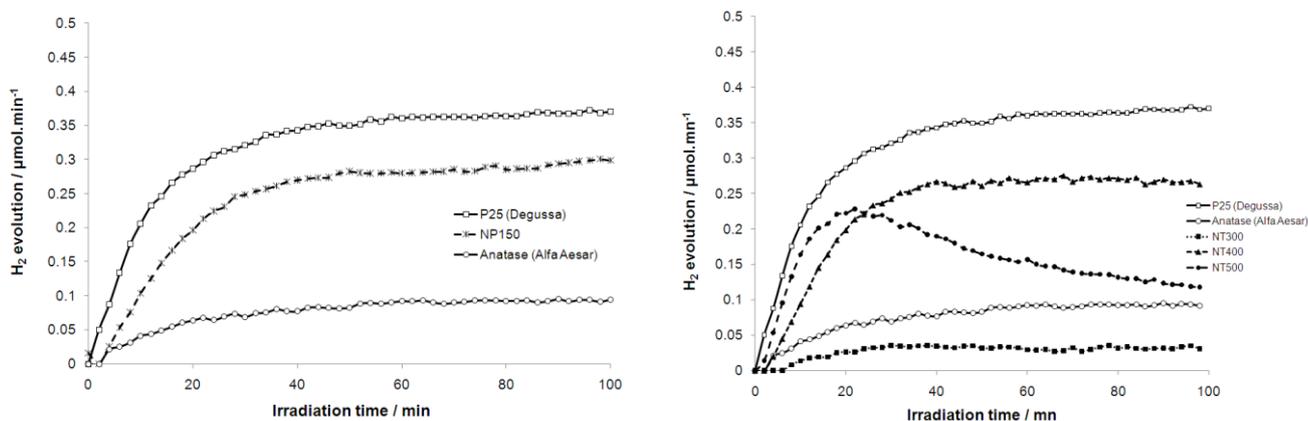


Figure 4.57 : Production d'H₂ par photolyse de l'eau sur les différentes nanostructures synthétisées, nanoparticules (à gauche) et structures allongées (à droite), comparée au TiO₂ anatase commercial et au P25.

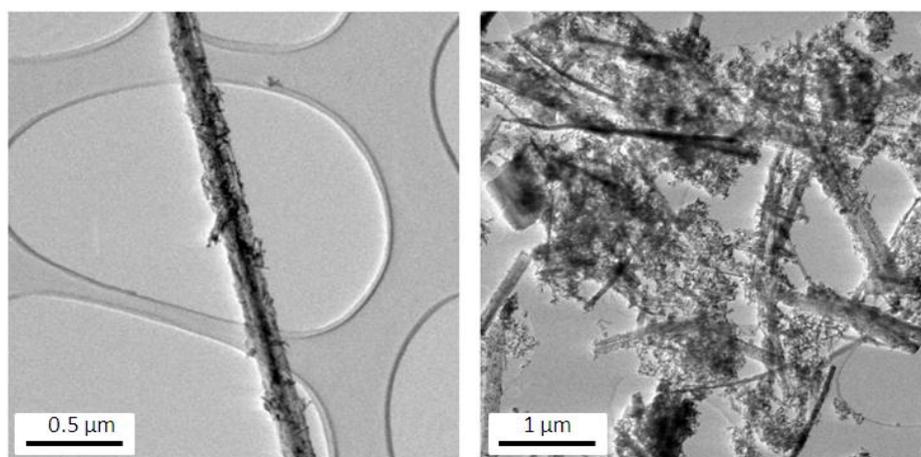


Figure 4.58 : Clichés MET de NT500 avant (à gauche) et après (à droite) un test de production

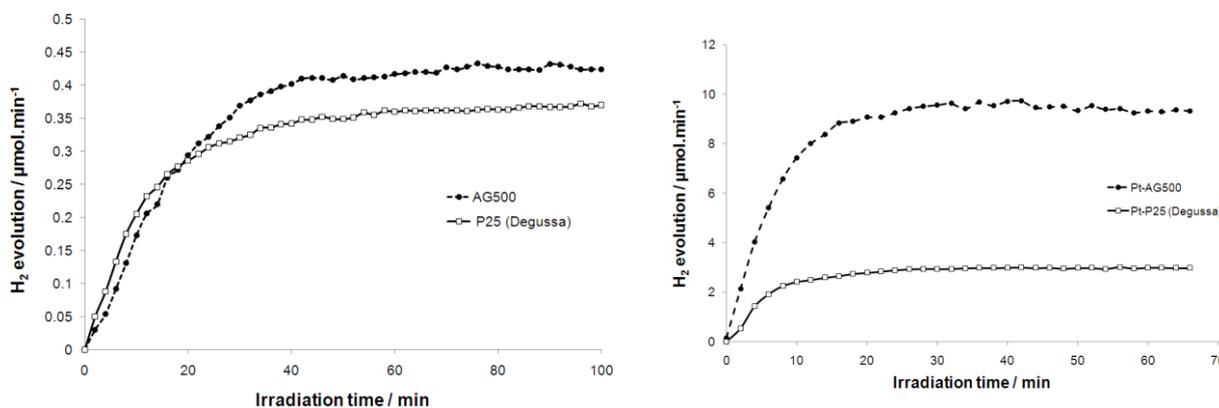


Figure 4.59 : Production comparée d'H₂ par photolyse de l'eau sur aérogel de TiO₂ calciné à 500C° et P25, sans (à gauche) et avec dépôt de Pt à 0.3 %m (à droite).

Un dépôt de nanoparticules de platine en surface des photocatalyseurs est souvent réalisé pour exacerber la séparation de charges et favoriser la réduction des protons en hydrogène, les particules métalliques agissant comme puits à électrons. Le dépôt de Pt (0.3 %m) à la surface des deux concurrents, AG500 et P25, exacerbe encore la différence de performances. La production d'hydrogène devient alors trois fois plus importante sur Pt-AG500 que sur Pt-P25 (Figure 4.59, à droite). On notera que très peu de platine est suffisant pour améliorer considérablement l'efficacité du procédé.

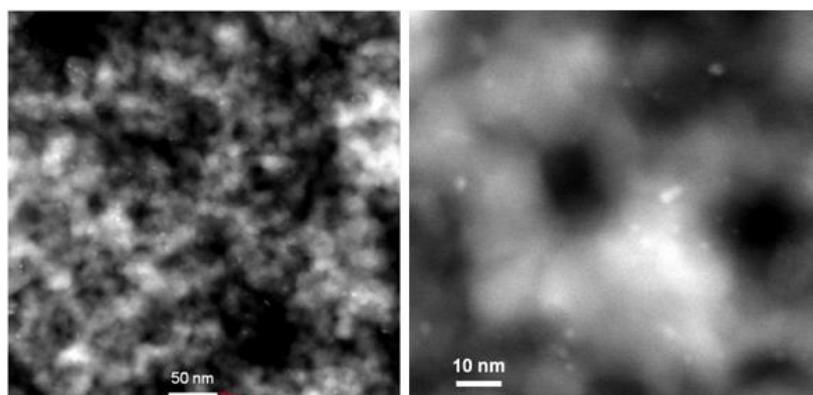


Figure 4.60 : Clichés STEM-HAADF de AG500 platiné (0.3 %m). Les points blancs correspondent aux particules de Pt.

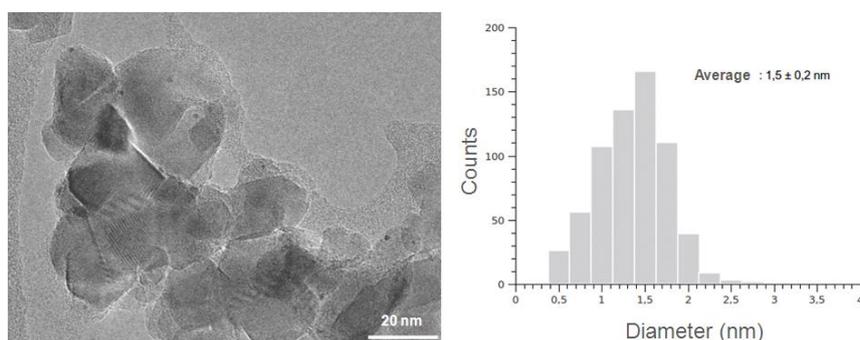


Figure 4.61 : Cliché TEM-HAADF du P25 platiné (0.3 %m) (à gauche). Les points noirs correspondent aux particules de Pt. – Distribution de la taille des particules de Pt (statistique sur 656 particules) (à droite)

La morphologie et la composition sont deux paramètres importants qui gouvernent l'aptitude des matériaux étudiés à dissocier l'eau par voie photocatalytique dans le but de produire de l'hydrogène.

Le critère essentiel semble être la capacité des composés à assurer une séparation des charges efficace, que ce soit par mélange de phase, anatase/rutile dans le cas du P25 ou anatase/TiO₂(B) dans le cas de NT400 voire NT500, ou profitant d'une morphologie particulière, structure allongée pour NT400 ou NT500, aérogel pour AG500.

Pour réellement pouvoir conclure, il est primordial dévaluer cette capacité de séparation de charges.

Je ne désespère pas de voir aboutir les démarches menées en ce sens pour faire financer un programme de recherche en collaboration avec Christophe Colbeau-Justin, du laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud. Les mesures de photoconductivité microondes résolues dans le temps qu'il maîtrise donneraient en effet des informations très utiles à la détermination de la durée de vie des porteurs de charges.

4.5 Perspectives

La morphologie des matériaux aérogel s'est révélée intéressante pour de nouvelles applications. Comme support de catalyseur dans les piles à combustible ou photocatalyseur pour la production d'hydrogène, la surface développée et le contrôle de la distribution de tailles de pore sont des atouts qui ont permis d'obtenir des résultats prometteurs. Dans les deux cas il s'agit en partie de gérer efficacement des fluides, gazeux et liquides, dans la porosité du matériau. Pour les piles à combustible basse température, les enjeux se concentrent majoritairement à la cathode, où il est en outre nécessaire d'assurer une bonne résistance à la corrosion.

On retrouve ces problématiques dans le domaine de l'électrolyse, aux électrodes des électrolyseurs basse température à membrane échangeuse de protons. Le problème de corrosion, à l'anode cette fois-ci, y est encore plus sévère du fait de potentiels appliqués largement supérieurs ($E > 1.7$ V). L'utilisation d'un support de catalyseur permettrait, comme dans le cas des PEMFC, de rentabiliser au mieux les quantités de catalyseur utilisé en augmentant les densités de courant massiques avec un impact direct sur le coût de l'installation. L'oxyde d'iridium, catalyseur généralement utilisé à l'anode pour faciliter la réaction d'oxydation de l'eau, pénalise en effet le développement de la technologie du fait de ressources géologiques limitées.

Les matériaux aérogels pourraient donc sans doute trouver ici des débouchés. Le contrôle de la morphologie du support de catalyseur aux électrodes génératrices de gaz dans un milieu liquide y est en effet peut-être encore plus critique.

Une proposition sur le sujet vient d'être faite à l'ANR à l'occasion de son dernier appel à projets générique.

L'application "photolyse de l'eau" pourrait bénéficier des derniers résultats obtenus lors du développement des aérogels de TiO_2 pour les PEMFC. Leur architecture a en effet pu être améliorée conduisant à une augmentation de la surface spécifique ainsi qu'à une distribution de tailles de pore plus adaptée (bimodale). Couplés à nos récents travaux sur le dopage azote par plasma, ces résultats pourraient conduire à des performances encore améliorées pour la photoproduction d'hydrogène. Après plusieurs tentatives infructueuses, un projet sera proposé l'an prochain à l'ANR qui semble enfin plus réceptive à cette thématique. Les deux dernières éditions de l'appel à projets générique ont en effet vu plusieurs projets liés à cette thématique sélectionnés.

La forme aérogel ayant permis d'améliorer sensiblement l'efficacité de la conversion, il serait probablement intéressant de la tester sur d'autres oxydes tels que SrTiO_3 , BaTiO_3 ou leurs solutions solides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Le caractère ferroélectrique de ces oxydes devrait contribuer à une meilleure séparation des porteurs de charge.

Dans un autre domaine, proche de l'application *water splitting*, nous avons déposé un projet au dernier appel à propositions FET (*Field Emerging Technologies*) du programme H2020, pour développer des matériaux photoactifs/adsorbants pour la rétroconversion du CO_2 atmosphérique. Cette thématique est en plein essor. Nous l'abordons déjà dans le groupe dans le cadre de nos activités sur la conversion thermochimique par technologie plasma.

Enfin, les niveaux de conductivité obtenus avec les aérogels de SnO_2 dopé, associés à leur morphologie aérée, laissent également entrevoir des perspectives dans le domaine des batteries...

4.6 Indicateurs

Piles à combustible/Electrolyse

Contrats
Aérogels de carbone : Projet GEM-H2 (2005-2008), coordonnateur. Bourse de thèse Ecole : (2007-2010)
Aérogels de TiO_2, SnO_2 : SURICAT (ANR-PROGELEC 2012) - [Financement CEP (Coordonnateur) 223 k€, 3 ans] NANOCAT (FCH-JU-2012) - [Financement CEP (Partenaire) 340 k€, 3 ans]
Projets déposés
Aérogels de carbone : NANOC (FP7-2007, 2008)- [Financement CEP (Coordonnateur) 1040 k€, 3 ans] + aide au montage : NACPAC (ANR – HPAC 2009) - [Financement CEP (Coordonnateur) 231 k€, 3 ans] SESAME (ANR MP3- 2011, 2012) - [Financement CEP (Coordonnateur) 250 k€, 3 ans]
Aérogels de TiO_2, SnO_2 : PEER (FCH-JU-2010) - [Financement CEP (Partenaire) 310 k€, 4 ans] SURICAT (ANR-PROGELEC 2012) - [Financement CEP (Coordonnateur) 223 k€, 3 ans] NANOCAT (FCH-JU-2012) - [Financement CEP (Partenaire) 340 k€, 3 ans] MOISE (ANR-Générique-2017) – [Financement PERSEE (Coordonnateur) 255 k€, 3.5 ans]
Etudiants encadrés (3) :
1 thèse soutenue Mathilde Brigaudet-Ouattara (50%) – 2010
1 thèse en cours Guillaume Ozouf (100%) – 1 ^{ère} inscription 2013
Publications/Communications/Posters (5 ACL, 5 Actes, 15 Communications int.)
7 ACL (ACL4, 6, 8, 12, 13, 14, 15) 5 actes (A3, A4, A5, A6, A7) 20 Communications internationales (COI4, 6, 7, 11, 13, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 AFI1, 2, 4, 5, 6)
Enseignements associés
Cours H_2 et PAC Cours Nanomatériaux
Expertise ANR
Programmes PAN-H et H-PAC
Collaborations (académique et industrielle)
ICGM de l'Université de Montpellier – Deborah Jones, Jacques Rozière, Sara Cavaliere LEPMI de L'Université de Grenoble-Alpes – Frédéric Maillard, Marian Chatenet CEA Liten – Pierre André Jacques DLR – Daniel Garcia-Sanchez Paxitech – Renaud et Annette Mosdale Tecnalia (San Sebastian) – Alberto Garcia, Francisco Fernandez Nanocyl – Matthieu Houlle

Contrats
Carnot TiO₂ , (2008-2011)
Projets déposés !
TITAN (ANR PAN-H 2008) [Financement CEP (Coordonnateur) 163 k€, 3 ans] HOPE (ANR H-PAC 2009) [Financement CEP (Coordonnateur) 260 k€, 3 ans] SOLSTICE (ANR Blanc 2009) [Financement CEP (Partenaire) 214 k€, 4 ans] STEP-CPE (CNRS PIE 2010) [Financement CEP (Partenaire) 50 k€, 3 ans] FERRO-H2 (ANR H-PAC 2010) [Financement CEP (Coordonnateur) 200 k€, 2 ans] UC-SOLHY (FP7 FCH-JU 2010, 2011) [Financement CEP (Partenaire) 261 k€, 3 ans] PHOTOCAT (ANR 2013) [Financement PERSEE (Coordonnateur) 244 k€, 3 ans] DiSCO (H2020-FET 2015) [Financement PERSEE (Partenaire) 711 k€, 3 ans]
Etudiants encadrés (3) :
1 thèse soutenue : Daniela D'Elia (30%) – 2011
2 master II : Matthieu Jimenez (50%) - 2007 et Dandan Xia (100%) – 2014
Publications/Communications/Posters (3 ACL, 1 LIV, 4 COI, 3 AFN)
3 ACL (ACL2, 3, 5) 1 chapitre d'ouvrage (LIV1) 7 Communications internationales et nationales (COI5, 8, 9, 10, AFN2, 3, 7)
Rapporteur
Thèse de Mama Lafjah Matériaux photocatalytiques à base de TiO ₂ et de zéolithe bêta, 2010, Université d'Oran, Algérie.
Enseignements associés
Cours H ₂ et PAC Cours Nanomatériaux
Collaborations (académique et industrielle)
LPES , de l'Université de Nice - Mourad Benabdesselam IM2NP , de l'Université du Sud Toulon-Var – Jean-Christophe Valmalette IJL , de l'Université de Lorraine – Yannick Fagot-Revurat LMSPC , de l'Universités de Strasbourg – Nicolas Keller, Valérie Keller IAE de l'Université de Kyoto – Yoshikazu Suzuki SCPI de MINES ParisTech (intégré au département MAT depuis)- Jean-François Hochepped

5. Matériaux pour membrane de Pile à Combustible

5.1 Membrane composite : vers un fonctionnement "HT" des PEMFC

5.1.1 Motivations

Les applications stationnaires et transport bénéficieraient certainement d'une augmentation de la température de fonctionnement des piles à combustible. Outre un impact direct sur l'efficacité, pour les applications stationnaires le gain viendrait d'une meilleure valorisation, en mode co-génération, de la chaleur produite à plus haute température. En ce qui concerne les applications transport, le gain en taille et en poids, résultant d'auxiliaires de refroidissement simplifiés, aurait également un impact significatif sur l'efficacité globale du système et libérerait un espace supplémentaire précieux. Ces deux types d'application représentaient 58% des livraisons en 2012 et plus de 99% de la puissance "installée". Le marché concerné n'est donc pas négligeable.

La membrane utilisée comme électrolyte dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) doit être imperméable aux gaz, isolante électronique, conductrice protonique (idéalement en l'absence d'eau) et avoir des propriétés de résistance chimique, thermique et mécanique suffisantes pour lui permettre de supporter les sollicitations imposées par le système en conditions opératoires.

La limitation en température est due au manque de stabilité thermique des polymères classiquement utilisés pour réaliser les membranes. Ainsi le Nafion®, polymère perfluorosulfonique principalement employé comme électrolyte dans les PEMFC [124, 125, 126], ne peut guère être utilisé au-dessus de 80°C dans ces systèmes.

Une autre limitation tient au fait que la conductivité protonique est étroitement liée au taux d'humidité de la membrane. Pour conserver une conductivité acceptable (0.1 S/cm) à haute température (au-delà de 100 °C), il est donc nécessaire d'augmenter la pression de fonctionnement, ce qui a pour conséquence de complexifier considérablement le système tout en diminuant le rendement énergétique.

Différentes stratégies ont été employées pour contrecarrer ces limitations.

L'**introduction de charges à caractère hydrophile** doit permettre de travailler à faible humidité relative en conservant une bonne conductivité à température élevée, i.e. en travaillant dans des domaines de pression raisonnable. Si ces charges ont en plus l'avantage d'être conductrices protoniques, alors on limite d'autant plus les pertes de conductivité de la membrane composite (dues à l'incorporation de charges moins conductrices que le Nafion®). De nombreuses études ont déjà été lancées sur cette voie, utilisant des oxydes, de silicium, zirconium ou titane par exemple [127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136], des

[124] B. Bonnet, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio, E. Ramunni, Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* (2000) 3(2), 87-92.

[125] D.J. Jones, J. Roziere, *Advances in the Development of Inorganic-Organic Membranes for Fuel Cell Applications*, *Fuel Cells I Advances in Polymer Science* (2008) 215, 219-264.

[126] Q.F. Li, R.H. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 degrees C *Chemistry of Materials* (2003) 15(26), 4896-4915.

[127] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, P. Stonehart, Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society* (1996) 143(12), 3847-3852.

[128] P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion (R)-silica electrolyte for high temperature operation, *Solid State Ionics* (1999) 125(1-4), 431-437.

[129] K.T. Adjemian, S.J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 degrees C, *Journal of the Electrochemical Society* (2002) 149(3), A256-A261.

[130] A.S. Arico, P. Creti, P.L. Antonucci, V. Antonucci, Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature, *Electrochemical and Solid-State Letters* (1998) 1(2), 66-68.

[131] A. Sacca, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D'Epifanio, E. Traversa, E. Sala, F. Traini, R. Ornelas, Nafion-TiO2 hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), *Journal of Power Sources* (2005) 152(1), 16-21.

[132] N.H. Jalani, K. Dunn, R. Datta, *Electrochimica Acta* (2005) 51(3), 553-560.

acides [137, 138, 139, 140, 141], des phosphates ou phosphonates de zirconium [142, 143, 144] ou encore des argiles, brutes ou modifiées, (montmorillonite [145, 146, 147, 148, 149, 150], laponite [151, 152, 153, 154, 155], palygorskite [156] ou sépiolite [157, 158, 159, 160, 161, 162]. La présence de ces charges pourraient également

-
- [133] R.A. Zoppi, I.V.P. Yoshida, S.P. Nunes, Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution: Morphology and thermal analysis, *Polymer* (1998) 39, 1309-1315.
- [134] K.A. Mauritz, Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides, *Materials Science and Engineering C-Biomimetic and supramolecular systems* (1998) 6(2-3), 121-133.
- [135] N. Miyake, J.S. Wainright, R.F. Savinell, Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell applications - II. Methanol uptake and methanol permeability, *Journal of The Electrochemical Society* (2001) 148(8), A905-A909.
- [136] Vito Di Noto, Mauro Bettioli, Fabio Bassetto, Nicola Boaretto, Enrico Negro, Sandra Lavina, Federico Bertasi, Hybrid inorganic-organic nanocomposite polymer electrolytes based on Nafion and fluorinated TiO₂ for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(7) 6169-6181
- [137] E. Peled, T. Duvdevani, A. Melman, A novel proton-conducting membrane, *Electrochemical and Solid State Letters* (1998) 1(5), 210-211.
- [138] P. Staiti, A.S. Aricò, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua and V. Antonucci, Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells, *Solid State Ionics* (2001) 145, 101-107.
- [139] Z.G. Shao, H. Xu, M.Q. Li, I.M. Hsing, Hybrid Nafion-inorganic oxides membrane doped with heteropolyacids for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell, *Solid State Ionics* (2006) 177, 779-785.
- [140] M. Helen, B. Viswanathan, S.Srinivasa Murthy, Synthesis and characterization of composite membranes based on alpha-zirconium phosphate and silicotungstic acid, *Journal of Membrane Science* (2007) 292(1-2), 98-105.
- [141] S. Shanmugam, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, Synthesis and characterization of silicotungstic acid based organic-inorganic nanocomposite membrane, *Journal of Membrane Science* (2006) 275(1-2), 105-109.
- [142] G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, Inorgano-organic proton conducting membranes for fuel cells and sensors at medium temperatures, *Journal of Membrane Science* (2000) 172(1-2), 233-239.
- [143] G. Alberti, M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, R. Narducci, M. Pica, M. Sganappa, Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity, *Electrochimica Acta* (2007) 52, 8125-8132.
- [144] P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan, Nafion (R) 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 degrees C, *Electrochimica Acta* (2002) 47(7), 1023-1033.
- [145] F. Mura, R.F. Silva, A. Pozio, Study on the conductivity of recast Nafion (R)/montmorillonite and Nafion (R)/TiO₂ composite membranes, *Electrochimica Acta* (2007) 52(19), 5824-5828.
- [146] Y.F. Lin, C.Y. Yen, C.H. Hung, Y.H. Hsiao, C.C.M. Ma, A novel composite membranes based on sulfonated montmorillonite modified Nafion® for DMFCs, *Journal of Power Sources* (2007) 168(1), 162-166.
- [147] D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck, D.R. Shin, J.S. Kim, Preparation and performance of a Nafion (R)/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* (2003) 18(1-2), 205-211.
- [148] R.F. Silva, S. Passerini, A. Pozio, Solution-cast Nafion®/montmorillonite composite membrane with low methanol permeability, *Electrochimica Acta* (2005) 50(13), 2639-2645
- [149] Jean-Michel Thomassin, Christophe Pagnouille, Giuseppe Caldarella, Albert Germain, Robert Jérôme, Impact of acid containing montmorillonite on the properties of Nafion® membranes, *Polymer* (2005) 46 (25), 11389-11395
- [150] Jean-Michel Thomassin, Christophe Pagnouille, Didier Bizzari, Giuseppe Caldarella, Albert Germain, Robert Jérôme, Improvement of the barrier properties of Nafion® by fluoro-modified montmorillonite, *Solid State Ionics* (2006) 177 (13-14), 1137-1144
- [151] P. Bebin, M. Caravanier, H. Galiano, Nafion (R)/clay-SO₃H membrane for proton exchange membrane fuel cell application, *Journal of Membrane Science* (2006) 278(1-2), 35-42.
- [152] Jae-Hyuk Chang, Jong Hyeok Park, Gu-Gon Park, Chang-Soo Kim, O.Ok Park, Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials, *Journal of Power Sources* (2003) 124(1), 18-25
- [153] Isabella Nicotera, Apostolos Enotiadis, Kristina Angjeli, Luigi Coppola, Dimitrios Gournis, Evaluation of smectite clays as nanofillers for the synthesis of nanocomposite polymer electrolytes for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012) 37(7), 6236-6245
- [154] Camille Lixon Buquet, Kateryna Fatyeyeva, Fabienne Poncin-Epaillard, Pierre Schaezel, Eric Dargent, Dominique Langevin, Quang Trong Nguyen, Stéphane Marais, New hybrid membranes for fuel cells: Plasma treated laponite based sulfonated polysulfone, *Journal of Membrane Science* (2010) 351(1-2), 1-10
- [155] C.S. Karthikeyan, S.P. Nunes, L.A.S.A. Prado, M.L. Ponce, H. Silva, B. Ruffmann, K. Schulte, Polymer nanocomposite membranes for DMFC application, *Journal of Membrane Science* (2005) 254(1-2), 139-146
- [156] F. Xu, S. Mu, M. Pan, Mineral nanofibre reinforced composite polymer electrolyte membranes with enhanced water retention capability in PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science* (2011) 377, 134-140.
- [157] F.J. Fernandez-Carretero, V. Compañ, E. Riande, Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes, *Journal of Power Sources* (2007) 173(1), 68-76.
- [158] F.J. Fernandez-Carretero, E. Riande, C. del Rio, F. Sanchez, J.L. Acosta, V. Compañ, Preparation and Characterization of Hybrid Membranes based on Nafion (R) using Partially Sulfonated Inorganic Fillers, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* (2010) 13(2), 83-93.
- [159] F.J. Fernandez-Carretero, K. Suarez, O. Solorza, E. Riande, V. Compañ, PEMFC Performance of MEAS Based on Nafion (R) AND sPSEBS Hybrid Membranes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* (2010) 13(3), 191-199.
- [160] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine and A. Rigacci, Nafion®-sepiolite composite membranes for improved Proton Exchange Membrane Fuel Cell performance, *Journal of Membrane Science* (2013) 430, 167-179.
- [161] Kim et al. *Journal of Power Sources*, (2006) 162, 180-185

agir sur la morphologie de la membrane en stabilisant des conformations favorables à la conduction protonique mais aussi sur la stabilité thermique du polymère en déplaçant légèrement la zone de transition vitreuse vers les hautes températures. Des effets de réduction de la perméation de la membrane, au méthanol notamment, ont par ailleurs été largement rapportés.

Une alternative serait d'utiliser d'autres **polymères, stables à plus haute température**. Pour des raisons de stabilité chimique, les études se sont portées sur des chaînes aryles telles que les PolyEther(Ether)Cétones (PEEK) ou les PolySulfones (PSU) et leurs dérivés (PEK, PEEKK, PES...), sulfonés pour devenir conducteurs protoniques (sPEEK, sPSU) [163, 164, 165, 166, 167, 168]. Dans le but de limiter leur gonflement (*swelling*) au contact de l'eau, ces chaînes peuvent être liées les unes aux autres à l'aide d'agents réticulant (*crosslinking*), de manière ionique ou covalente [169, 170, 171]. Là encore, la conduction protonique est dépendante de la présence d'eau dans le polymère.

Une troisième voie consiste alors à utiliser des **polymères conducteurs protoniques en l'absence d'eau** tel que le PolyBenzimidazole (PBI) [172,173, 174, 175] "dopé" à l'acide phosphorique. Les membranes préparées à l'aide de ce système permettent d'obtenir de très bonnes performances à haute température (160°C), mais ne supportent, elles, pas le contact de l'eau liquide, celle-ci ayant tendance à éluer l'acide phosphorique conduisant à une chute de conductivité. Cela peut poser quelques problèmes en phase de démarrage, alors que la pile fonctionne en dessous de 100°C.

Des travaux sur la copolymérisation block ont récemment permis d'améliorer la conductivité protonique sans humidification [176, 177].

Une attention particulière a été portée ces dernières années aux ionomères perfluorosulfoniques à chaînes latérales courtes (*Short Side Chain*). De très bonnes performances ont été obtenues à température

[162] Lin et al. Journal of Power Sources, (2007) 168, 162-166

[163] J.M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells, Solid State Ionics (2002) 147, 189-194.

[164] R. Gosalawit, S. Chirachanchai, S. Shishatskiy, S.P. Nunes, Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly(ether ether ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs) Journal of Membrane Science (2008) 323(2), 337-346.

[165] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, Journal of Membrane Science (2001) 185(1), 29-39.

[166] J. Kerres, W. Cui, M. Junginger, Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfonated and sulfonated PSU - Crosslinked PSU blend membranes by alkylation of sulfinate groups with dihalogenoalkanes, Journal of Membrane Science (1998) 139(2), 227-241.

[167] F. Lufitano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells, Solid State Ionics (2001) 145(1-4), 47-51.

[168] Chi Hoon Park, Chang Hyun Lee, Michael D. Guiver, Young Moo Lee, Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), Progress in Polymer Science, (2011) 36(11), 1443-1498

[169] Hsiu-Li Lin, Yu-Cheng Chou, T. Leon Yu, Shaiu-Wu Lai, Poly(benzimidazole)-epoxide crosslink membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy (2012) 37(1), 383-392

[170] Shuang Wang, Gang Zhang, Miaomiao Han, Hongtao Li, Yang Zhang, Jing Ni, Wenjia Ma, Mingyu Li, Jing Wang, Zhongguo Liu, Liyuan Zhang, Hui Na, Novel epoxy-based cross-linked polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 36(14) 8412-8421

[171] David Aili, Qingfeng Li, Erik Christensen, Jens Oluf Jensen and Niels J Bjerrum, Crosslinking of polybenzimidazole membranes by divinylsulfone post-treatment for high-temperature proton exchange membrane fuel cell applications, Polymer International, (2011) 60 (8), 1201-1207

[172] P. Staiti, M. Minutoli, S. Hocevar, Membranes based on phosphotungstic acid and polybenzimidazole for fuel cell application, Journal of Power Sources (2000) 90(2), 231-235.

[173] C.H. Lee, S.Y. Hwang, J.Y. Sohn, H.B. Park, J.Y. Kim, Y.M. Lee, Water-stable crosslinked sulfonated polyimide-silica nanocomposite containing interpenetrating polymer network, Journal of Power Sources (2006) 163(1), 339-348.

[174] J. Peron, E. Ruiz, D.J. Jones, J. Rozières, Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole. A proton electrolyte for fuel cell application, Journal of Membrane Science (2008) 314(1-2), 247-256.

[175] D.J. Jones, J. Rozière, Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, Journal of Membrane Science (2001) 185(1), 41-58.

[176] J. A. Mader and B. C. Benicewicz, Synthesis and Properties of Segmented Block Copolymers of Functionalised Polybenzimidazoles for High-Temperature PEM Fuel Cells, Fuel Cells, (2011) 11(2), 222-237

[177] J. A. Mader and B. C. Benicewicz, Sulfonated Polybenzimidazoles for High Temperature PEM Fuel Cells, Macromolecules, (2010) 43 (16), 6706-6715

intermédiaire [178, 179], du fait d'une meilleure cristallinité comparé aux ionomères classiques à chaînes longues (*Long Side Chain*) [180, 181].

En résumé, bien que des progrès notables aient été réalisés ces 10 dernières années, nous ne disposons toujours pas à l'heure actuelle de membranes stables, permettant d'obtenir des performances suffisantes au-delà de 100°C. Pour l'heure, l'industrie automobile considère toujours le Nafion® ou ses dérivés comme les meilleurs candidats.

Les **membranes composites Nafion®/Argiles** ont montré un certain nombre de bons résultats. A l'exposé des travaux déjà menés à l'Ecole des Mines de Paris sur la sépiolite, une argile fibreuse très hygroscopique, nous avons suggéré au groupe Nanomines¹⁸² de financer une étude sur la réalisation et l'évaluation au sein d'Assemblages Membrane-Electrodes, de membranes composites Nafion®/Sépiolite. Nous avons pour cela fait appel aux compétences du Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF) de MINES ParisTech et du Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) de l'Ecole des Mines d'Alès. Avant d'être incorporée au Nafion® pour la réalisation de membranes composites, la sépiolite sera fonctionnalisée de manière à la rendre conductrice protonique voire compatible avec le Nafion®.

5.1.2 Bilan des principaux résultats

La démarche suivie est très classique. Elle consiste à comparer les caractéristiques et les performances de membranes composites à différents taux de charge en sépiolite (5, 10 et 20 %massique) entre elles et à celles de membranes non chargées, commerciales d'une part (N112) et préparées dans le cadre du projet d'autre part (G112).

Ces comparaisons seront faites à différentes températures (75 et 100 °C) et différentes humidités relatives (25, 50, 75 et 100 %) de manière à caractériser l'effet de l'ajout de sépiolite et de sa fonctionnalisation sur la rétention d'eau et les performances des AMEs.

Fonctionnalisation de la sépiolite

La sépiolite utilisée (S9) a été fournie par la société Tolsa. C'est un silicate de magnésium hydraté de formule $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$.

Macroscopiquement, elle se présente sous formes de fibres de quelques microns de long et 10 à 20 nm de large (Figure 5.1). Ces fibres sont en fait constituées de canaux de section $3.5 \times 10.6 \text{ \AA}^2$ ¹⁸³, construits autour de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres MgO_6 . Les tétraèdres SiO_4 sont arrangés en couches, avec inversion des sommets toutes les 6 unités, couches elles-mêmes interconnectées par les d'octaèdres MgO_6 (Figure 5.2). Deux types de molécules d'eau sont présents dans la structure, de l'eau coordinée aux ions Mg^{2+} sur les bords des couches d'octaèdres et de l'eau dite zéolitique, au centre des canaux, reliée par liaison hydrogène aux molécules d'eau coordinées.

[178] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A.S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, E. Pagano, Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation, *Journal of Power Sources* (2011) 196, 8925–8930

[179] Zhengkai Tu, Haining Zhang, Zhiping Luo, Jing Liu, Zhongmin Wan, Mu Pan, Evaluation of 5 kW proton exchange membrane fuel cell stack operated at 95 °C under ambient pressure, *Journal of Power Sources* (2013) 222, 277–281

[180] A. Ghielmi, P. Vaccarone, C. Troglia, V. Arcella, Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer, *Journal of Power Sources*, 145(2) 108–115

[181] K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, J. Maier, Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 178 (2) 499–509

[182] Groupe de travail rassemblant les acteurs des Ecoles des Mines françaises travaillant dans le domaine des nanomatériaux.

[183] G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials* (2008) 107, 161-168.

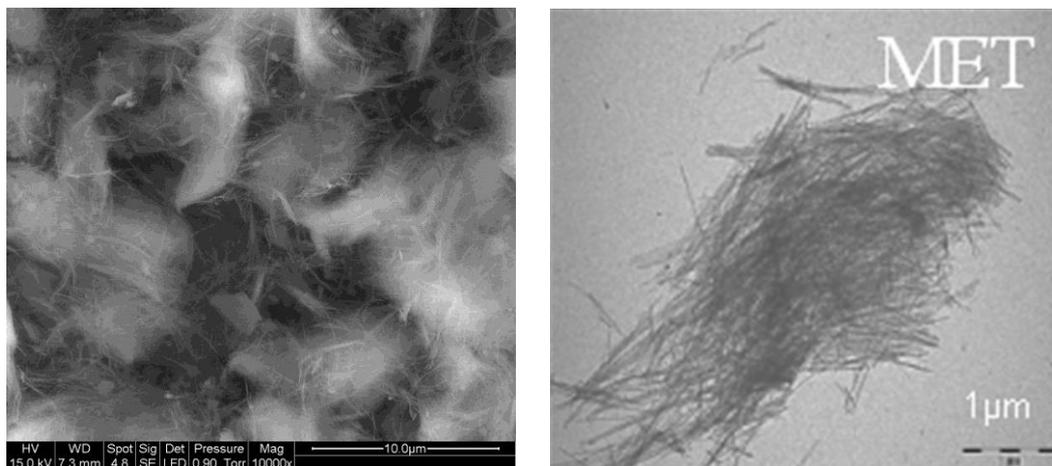


Figure 5.1 : Micrographies MEB (gauche) et MET (droite) de sépiolite Pangel S9.

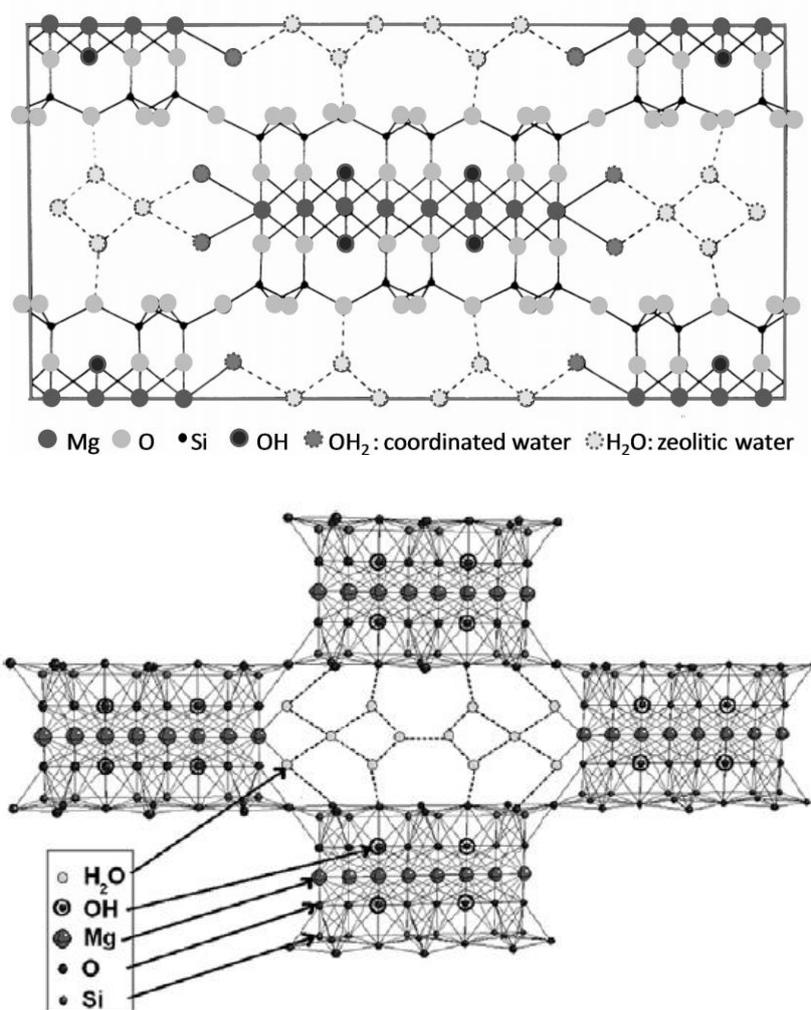


Figure 5.2 : Représentations schématiques de la structure de la sépiolite reproduit d'après Brauner et al.¹⁸⁴ (en haut) et d'après Chivrac et al.¹⁸⁵

Du fait de la discontinuité des couches, il existe un grand nombre de groupements hydroxyles disponibles pour des réactions de condensation.

[184] K. Brauner and A. Preisinger, Struktur und entstehung des sepioliths, Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen, (1956) 6, 120-140.

[185] F. Chivrac et al., Carbohydrate Polymers (2010) 80(1), 145-153

Deux protocoles ont été suivis pour fonctionnaliser la sépiolite, l'un issu de la littérature¹⁸⁶, l'autre mis au point durant le projet. L'objectif est de greffer des molécules acides à la surface de la sépiolite pour la rendre conductrice protonique. Les résultats attendus sont représentés sur la figure 5.3.

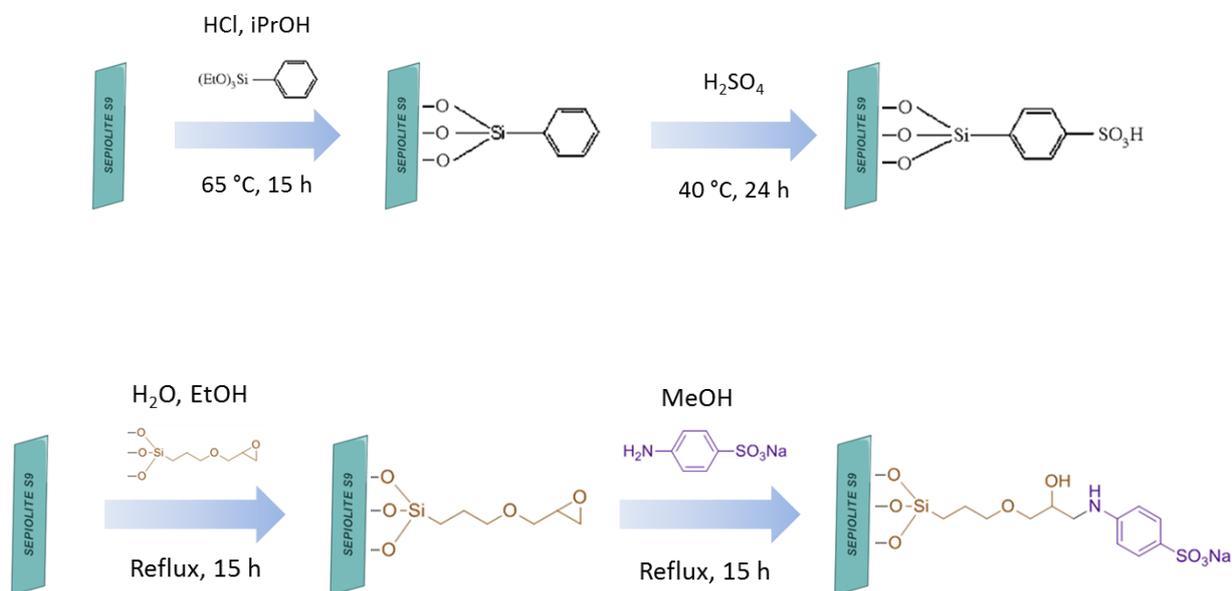


Figure 5.3 : Sépiolites sulfonées obtenues en suivant le protocole issu de la littérature (en haut) et celui mis au point pendant l'étude (en bas).

Les sépiolites modifiées ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG), pyrolyse couplée chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (Py-CPG/SM), spectroscopie infrarouge (FTIR).

L'analyse thermogravimétrique a révélé une perte de masse supérieure pour les deux sépiolites modifiées par rapport à la sépiolite brute. Ces pertes de masses ont été utilisées pour calculer le nombre de groupements sulfoniques hypothétiquement greffés. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles obtenues par titration. Toutes deux conduisent à des valeurs de capacité d'échange ionique de 0.2 et 0.1 mmol/g respectivement pour Sep#1 (protocole 1) et Sep#2 (protocole 2).

Les produits de dégradation obtenus par pyrolyse ont été analysés par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse.

Le benzène analysé pour la sépiolite#1 est une bonne signature du groupement greffé.

L'analyse de la sépiolite#2 fait apparaître une plus grande variété de molécules, comprenant des groupements aromatiques formés lors de la dégradation à haute température.

Ces résultats sont également cohérents avec la structure attendue des sépiolites modifiées.

[186] F.J. Fernandez-Carretero, V. Compañ, E. Riande, Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes, Journal of Power Sources (2007) 173(1), 68-76.

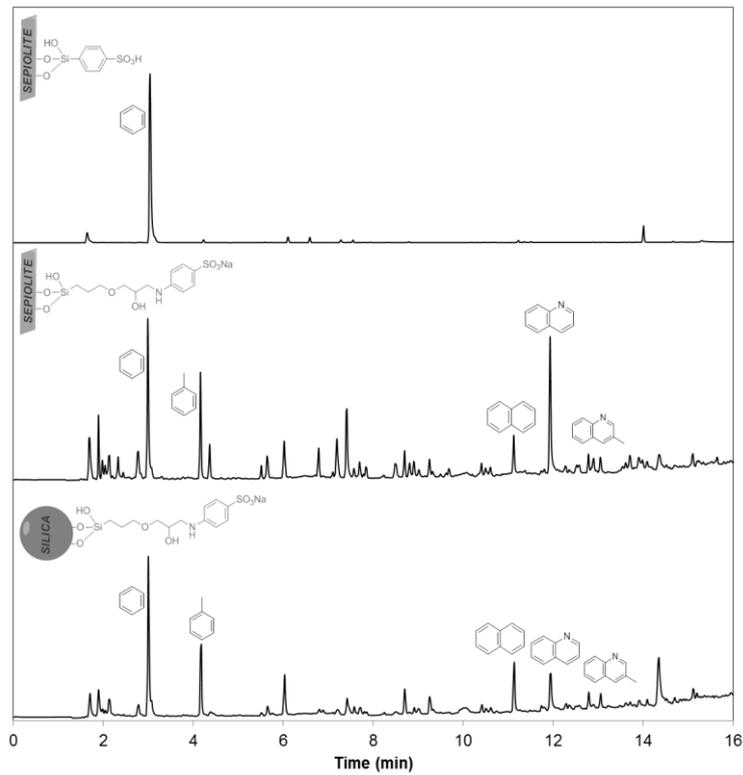


Figure 5.4 : Résultats d'analyse py-CPG/SM obtenus pour les sépiolites#1 et 2 (CMGD, Alès)

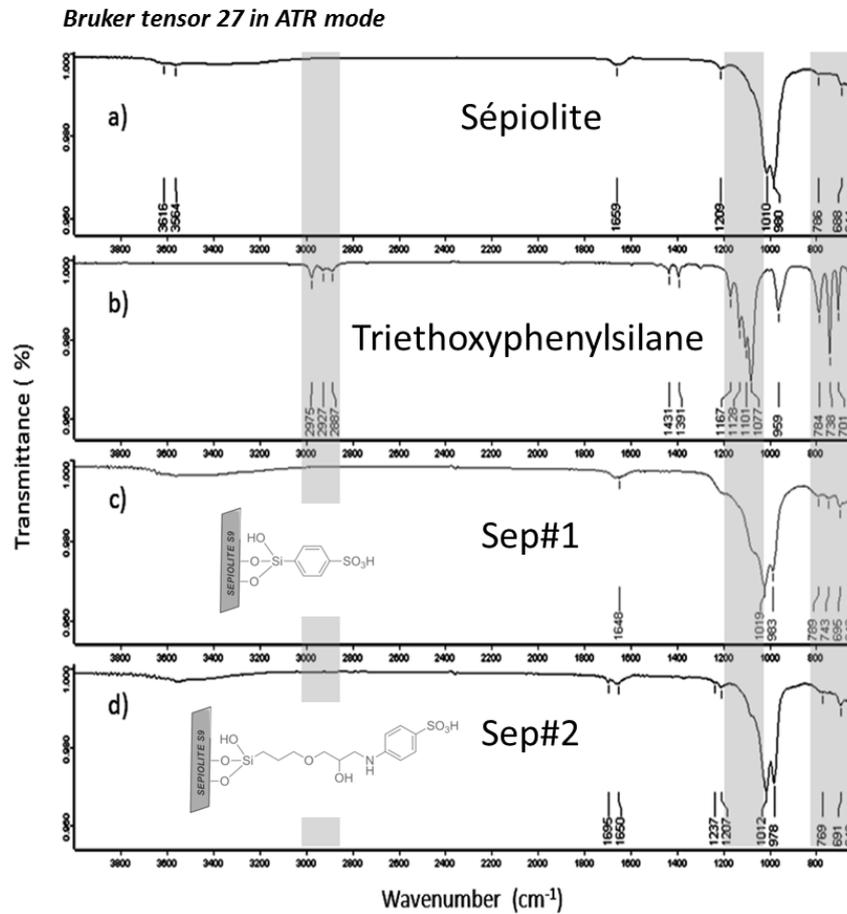


Figure 5.5 : Spectres IR en mode ATR, obtenus pour les sépiolites#1 et 2, la sépiolite brute et le précurseur utilisé pour le geffage

Les bandes à 980 et 1010 cm^{-1} observées sur le spectre IR de la sépiolite brute sont caractéristiques de la liaison Si-O.

L'analyse de la sépiolite #1 fait apparaître une nouvelle bande à 743 cm^{-1} attribuée à la liaison entre le silicium et le groupement aromatique du greffon.

Sur les spectres enregistrés pour les deux sépiolites, le décalage des bandes Si-O par rapport à leur position pour la sépiolite brute, est attribué à une interaction avec les greffons et une nouvelle bande apparaît à 1080 cm^{-1} , attribuée elle à la liaison Si-O du greffon.

Enfin, on n'observe aucune bande autour de 2900 cm^{-1} , bandes bien visibles sur le spectre du triéthoxyphenylsilane utilisé pour le greffage. L'absence de ces bandes de vibration, attribuées aux groupes éthoxy, sur le spectre du produit final, est une indication supplémentaire de la réussite du greffage.

Tous les résultats de caractérisation obtenus s'accordent pour confirmer le succès des réactions de greffage. Les deux sépiolites ainsi fonctionnalisées ont ensuite été utilisées pour préparer des membranes composites, qui seront à leur tour caractérisées et testées en conditions réelles de fonctionnement au sein d'AME.

Réalisation et caractérisation des membranes composites

Le Nafion[®] est disponible commercialement sous forme de dispersion dans l'eau et/ou un mélange d'alcools. Nous avons utilisé la dispersion référencée D2021¹⁸⁷ disponible chez ION POWER car elle permet de préparer des membranes de masse équivalente 1100 g/mol (CEI¹⁸⁸ = 0.9 meq/g) identique à celle des membranes commerciales N112 (épaisseur 50 μm) que nous avons choisies de prendre comme référence. Cette dispersion (20 % de Nafion[®] en masse) est préalablement diluée avec du 1-propanol de manière à obtenir une dispersion à 5 % de Nafion[®] en masse.

Les membranes ont été préparées par évaporation de la phase liquide (*casting*). Cette méthode consiste ensuite simplement à verser dans un moule (Figure 5.6) la quantité nécessaire de dispersion pour obtenir, après évaporation à l'étuve, l'épaisseur de membrane souhaitée.

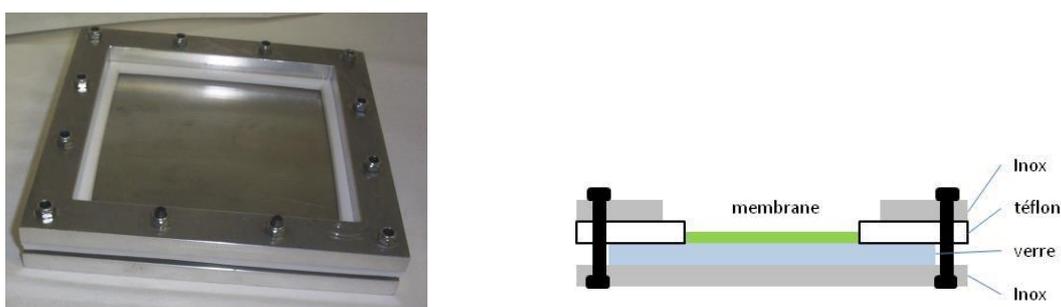


Figure 5.6 : Moule utilisé pour la préparation des membranes par évaporation (photo et schéma en coupe)

Deux moules de différentes tailles ont été utilisés, un petit (5x5 cm^2) pour les tests de faisabilité et les premières caractérisations et un plus grand (13x13 cm^2) pour la réalisation de membrane de taille suffisante pour la préparation d'Assemblages Membrane Electrodes qui pourront être testés sur notre banc de test monocellule (pile à combustible). Ces membranes ont été réalisées en double exemplaire pour pouvoir être caractérisées par ailleurs.

[187] Dispersion à 20% en masse de Nafion[®] dans un mélange 1-propanol (44 %m +/- 2) et eau (34%_m +/- 2)

¹⁸⁸ Capacité d'Echange Ionique

Une fois la suspension versée dans le moule, celui-ci est placé dans une étuve (80°C/2h puis 120°C/1h) en prenant bien garde à ce que le support soit horizontal pour assurer une épaisseur homogène sur toute la surface.

Une fois le moule redescendu à température ambiante, il est démonté et la plaque de verre est immergée dans l'eau dé-ionisée pour permettre à la membrane de se détacher. Celle-ci est ensuite nettoyée (1h à ébullition, dans H₂O₂, puis H₂SO₄) et stockée dans l'eau dé-ionisée, avant d'être caractérisée ou utilisée pour réaliser l'AME.

Les membranes composites Nafion® /sépiolite ont été réalisées par évaporation, en partant d'un mélange Nafion® /sépiolite obtenu par ajout de sépiolite dans la dispersion de Nafion®. Ce mélange est rendu homogène par traitement ultra-sons (Bandelin UW2200) en utilisant une micro sonotrode de 3 mm de diamètre (MS73), à 30 % de la puissance maximale, soit 70 W (3 séries de 1 minute espacées de 5 minutes avec refroidissement dans l'eau à la fin de chaque série).

Comme pour les matériaux d'électrode, une nomenclature spécifique, inspirée de celle utilisée pour les membranes Nafion® commerciales, a été imaginée pour repérer facilement les membranes en fonction de leur composition. Ainsi G112, par analogie à la membrane N112 de Dupont, désigne une membrane Nafion® d'épaisseur 50 µm et de masse équivalente 1100 g/mol (CEI=0.9 meq/g) préparée au laboratoire. Pour les membranes composites on rajoute un S pour sépiolite suivi d'un nombre représentant le taux de charge, en %m par rapport au Nafion®. Lorsque la sépiolite est sulfonée, on termine par un SH pour le protocole 1 et SH pour le protocole 2 (TD : G112S10SH = ?).

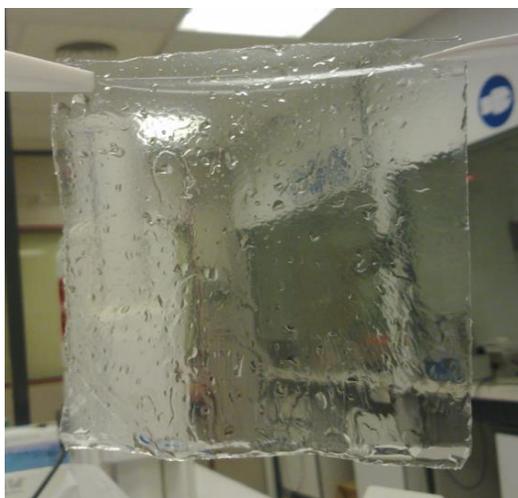


Figure 5.7 : Photo d'une membrane composite 13x13 cm² réalisée au laboratoire (G112S10SH)

La répartition de la sépiolite au sein de la membrane a été vérifiée par analyse EDX sur la tranche observée au MEB (Figure 5.8 et tableau 5.1). La répartition macro est homogène pour la sépiolite brute et la sépiolite modifiée par le second protocole. La sépiolite modifiée avec le premier protocole se retrouve en majorité d'un côté de la membrane (G112S10S).

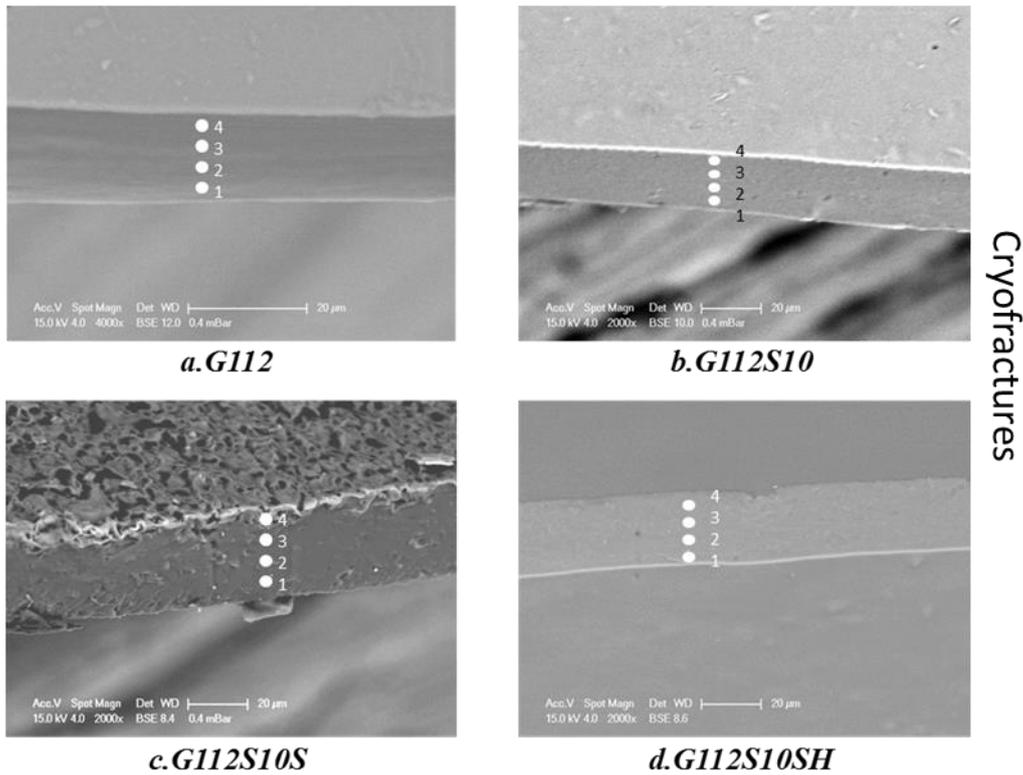


Figure 5.8 : Clichés MEB de tranches de membranes obtenues par cryofractures dans l'azote liquide. Les spots 1 à 4 correspondent aux points de mesure EDX (cf tableau 5.1).

Tableau 5.1 : Ratio atomique Si/F calculés à partir de de mesures EDX effectuées à différentes profondeurs pour trois membranes composites

Position	Si/F atomic ratio (%)		
	G112S10	G112S10S	G112S10SH
1	0.5	0.3	0.3
2	0.4	0.5	0.4
3	0.3	0.8	0.5
4	0.4	30	0.4

La prise hydrique calculée à partir du poids des membranes humides et sèches ($Pe=(M_{hum}-M_{sec})/M_{sec}$) augmente régulièrement avec le taux de sépiolite dans la membrane, quelle que soit la sépiolite utilisée (Figure 5.9). La sépiolite joue bien son rôle de capteur d'humidité au sein des membranes.

Il en est de même pour le gonflement en épaisseur, calculé ici à partir des épaisseurs (e) mesurées de membranes immergées dans l'eau bouillante et dans l'eau à température ambiante ($G=(e_{Téb.}-e_{Tamb.})/e_{Tamb.}$). L'augmentation est plus marquée pour la sépiolite non sulfonée, moins pour la sépiolite modifiée avec le premier protocole, probablement à cause de la mauvaise répartition observée (Figure 5.10).

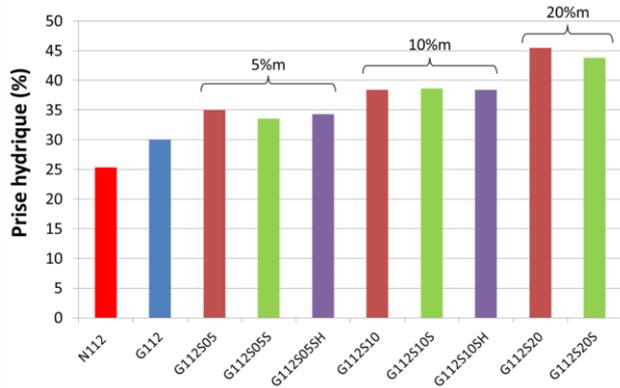


Figure 5.9: Prise hydrique calculée pour différentes membranes (Pesées)

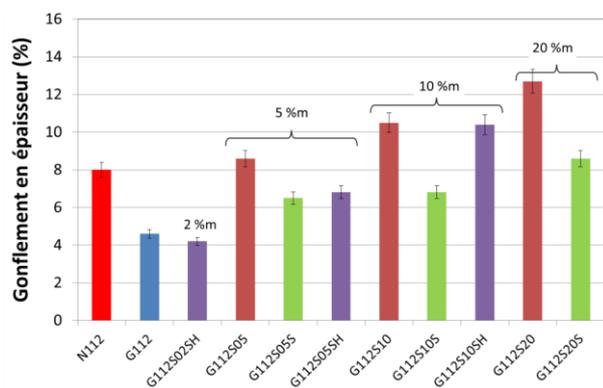


Figure 5.10: Gonflement calculé pour différentes membranes (Mesures d'épaisseur)

La capacité d'échange ionique permet d'évaluer la quantité de groupements acides, ici sulfoniques, présents dans la membrane. Sans présumer des conséquences sur la conductivité protonique, on cherche à éviter qu'elle ne soit trop faible. Elle est calculée par dosage acido-basique en retour après équilibrage dans une solution NaOH-NaCl.

Un des objectifs ayant motivé les modifications opérées sur la sépiolite, était de contrecarrer la chute de CEI observée avec les membranes composites préparées à partir de sépiolite brute (Figure 5.11). Objectif atteint...

Les propriétés mécaniques sont également importantes. Plus une membrane est stable thermomécaniquement, mieux elle vieillira dans la pile. En utilisant une argile fibreuse, on espérait améliorer la résistance à la traction des membranes composites. Il s'avère que le module d'Young, calculé par analyse mécanique dynamique (DMA), augmente régulièrement avec le taux de sépiolite (Figure 5.12), plus spécialement lorsque celle-ci est bien répartie (G112Sx et G112SxSH vs G112SxS). La résistance mécanique des membranes composites est donc bien améliorée (à condition que la sépiolite soit suffisamment bien répartie).

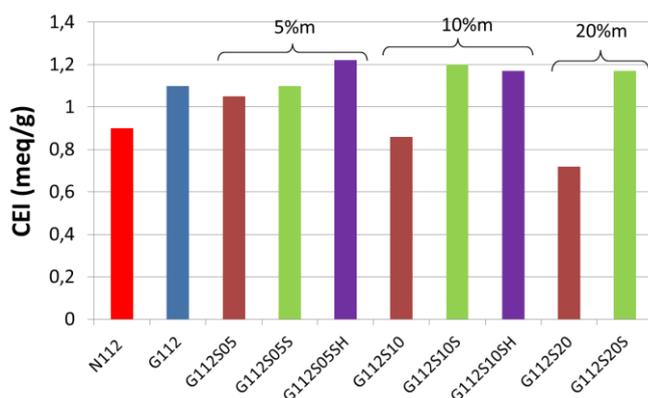


Figure 5.11: Capacité d'échange ionique calculée pour différentes membranes (Dosage acido-basique)

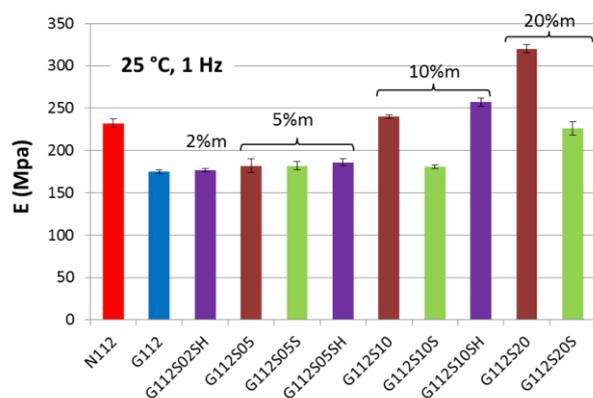


Figure 5.12: Module d'Young calculé pour différentes membranes (DMA)

Les membranes chargées à 10% ont été sélectionnées pour un test en Assemblage Membrane-Electrodes (AME). Elles seront comparées à une membrane commerciale (N112) et une membrane "labo" non chargée en sépiolite (G112).

Réalisation et caractérisation des Assemblages Membrane-Electrodes (AMEs)

Les AMEs (13x13 cm²) sont réalisés par pressage à chaud, entre deux feuilles de polyimide, d'un empilement constitué d'une membrane prise en sandwich entre deux électrodes (couche catalytique 0.5 mg/cm² Pt/C + couche de diffusion) et deux joints en silicone tramé (Figure 5.13).

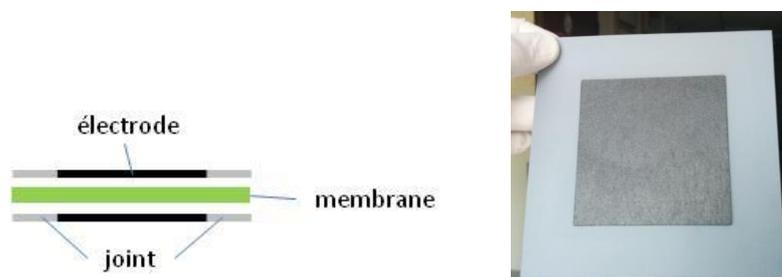


Figure 5.13 : Schéma (gauche) et photo (droite) d'un Assemblage Membrane Electrode

Une presse de marque CARVER (modèle 3850) a été utilisée selon le programme suivant :

- 2 tonnes / montée à 100 °C en 45 min / palier à 100 °C pendant 15 min
- 10 tonnes / montée à 120 °C en 10 min
- refroidissement naturel sous 10 tonnes.

Le banc de test utilisé a été développé au Centre et permet de tester des AMEs de surface active 50 cm², en faisant varier la stœchiométrie, la température jusqu'à 100 °C et les humidités relatives, indépendamment à la cathode et à l'anode, entre 0 et 100% selon la température.

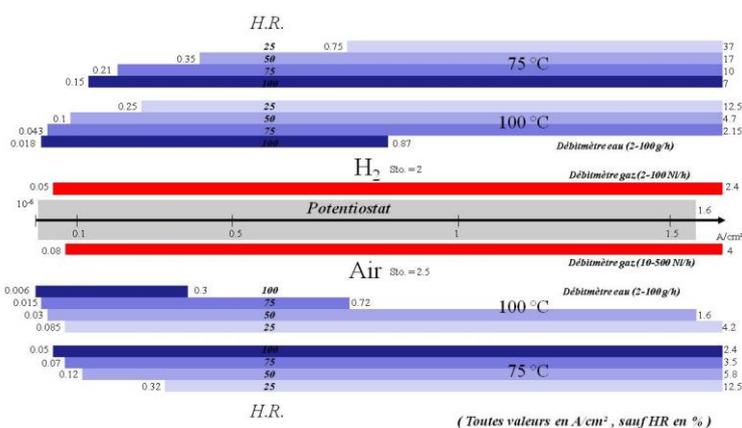
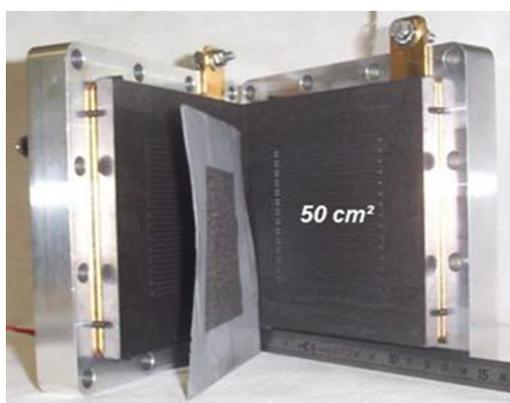


Figure 5.14 : Photo monocellule et AME + densités de courant limites du banc de test monocellule

A 75 °C et 100% d'humidité relative, pour des stœchiométries de 2 à l'anode et 2.5 à la cathode, les limitations en densité de courant sont imposées, à forte densité par le potentiostat (1.6 A/cm²) et à faible densité par le débitmètre liquide coté anode (0.15 A/cm²). Il sera possible de travailler à plus faible densité de courant mais sans pouvoir respecter les stœchiométries fixées précédemment (i.e. avec des valeurs plus élevées).

Avant de tester les AMEs, il convient de leur faire subir une procédure de conditionnement qui a pour but d'optimiser les performances. Il s'agit généralement de faire fonctionner la cellule selon un protocole

prédéterminé. Plusieurs protocoles sont envisageables, consistant soit à cycloper l'AME en tension soit à imposer une tension pendant une certaine durée.

Nous avons choisi dans le cadre de cette étude d'appliquer le protocole suivant :

- trois cycles successifs en faisant descendre la tension à 5 mV/s depuis la tension de circuit ouvert jusqu'à 0.3 V, puis remontée à la tension de circuit ouvert ;
- descente à 5 mV/s depuis la tension de circuit ouvert jusqu'à 0.5 V et maintien à 0.5 V pendant 1h30 (au bout d'1h30, la densité de courant n'évolue plus de manière significative).

Les tests d'AME consistent en l'enregistrement d'une courbe de polarisation ($U=f(j)$, H_2/Air , stoechio. 2/2.5, $P=1.3$ b), la mesure de la résistance de la membrane par spectroscopie d'impédance et de sa perméation à l'hydrogène (*Crossover*).

Les courbes de polarisation ont été enregistrées pour tous les assemblages membrane électrodes (AME) à 75 et 100°C, entre 25 et 100 % d'humidité relative (HR) selon la température. Pour une température donnée, une stabilisation de deux heures est observée entre chaque changement d'HR.

Globalement, on observe une diminution des performances alors que l'humidité relative diminue, bien plus marquée à 100 °C qu'à 75 °C.

Malgré une tension de circuit ouvert plus faible les performances obtenues à 75°C, 100%HR avec la membrane labo G112 sont supérieures à celle de la membrane commerciale N112 (Figure 5.15).

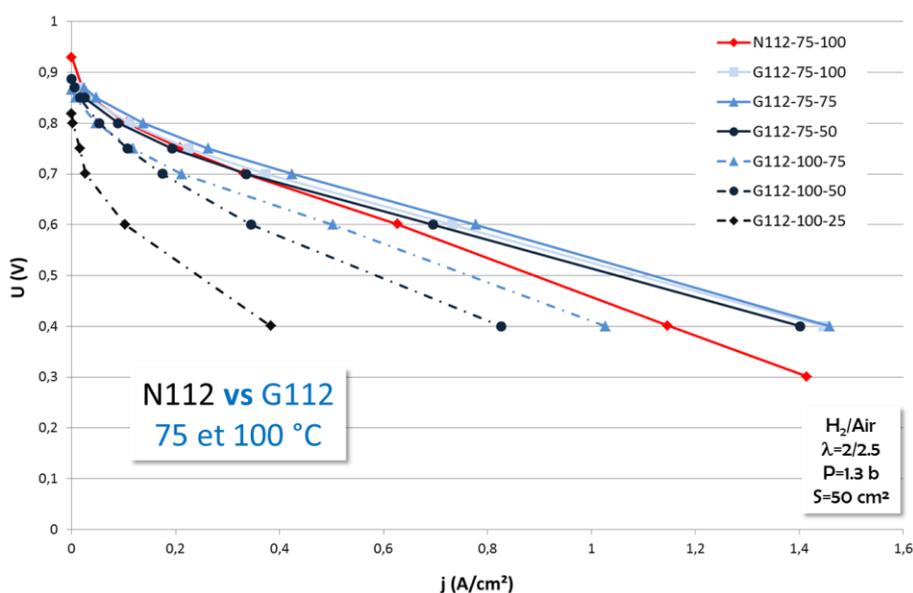


Figure 5.15 : Courbes de polarisation comparées obtenues pour N112 et G112, à 75 et 100°C, entre 25 et 100%HR

On observe assez peu de différence de comportement à 75°C entre G112 et G112S10SH (Figure 5.16, gauche).

Au contraire, à 100°C, l'introduction de sépiolite fonctionnalisée dans la membrane amélioré très significativement les performances (Figure 5.16, droite).

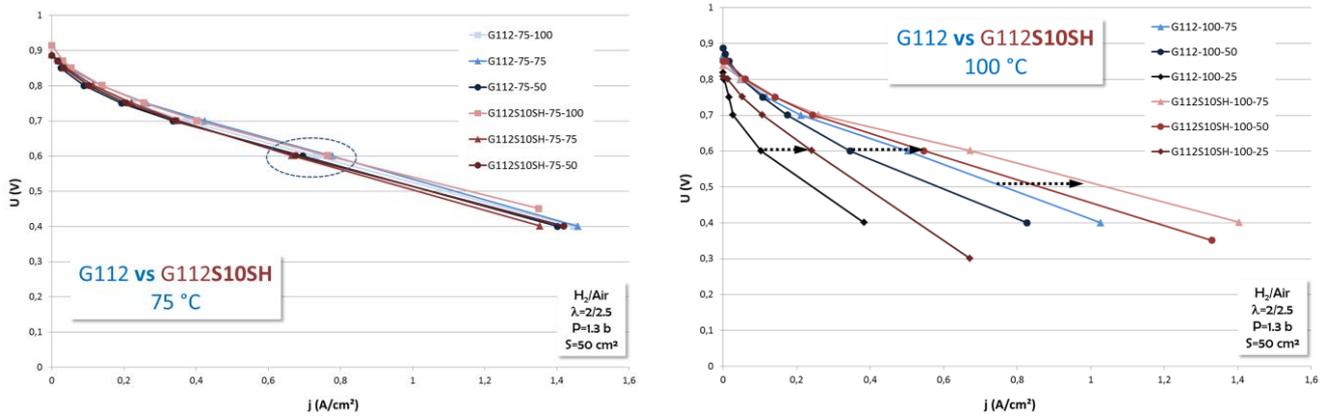


Figure 5.16 : Courbes de polarisation comparées obtenues pour G112 et G112S10SH, à 75°C entre 50 et 100%HR (gauche) et à 100 °C entre 25 et 75 %HR (droite)

A condition que les courbes de polarisation ne se croisent pas, un moyen rapide et pratique de comparer les performances de différents AMEs, testés dans des conditions différentes de température et d'humidité relative, est de comparer les densités de courant obtenues à une tension donnée. Cette comparaison à 0.6 V est représentée sur la figure 5.17.

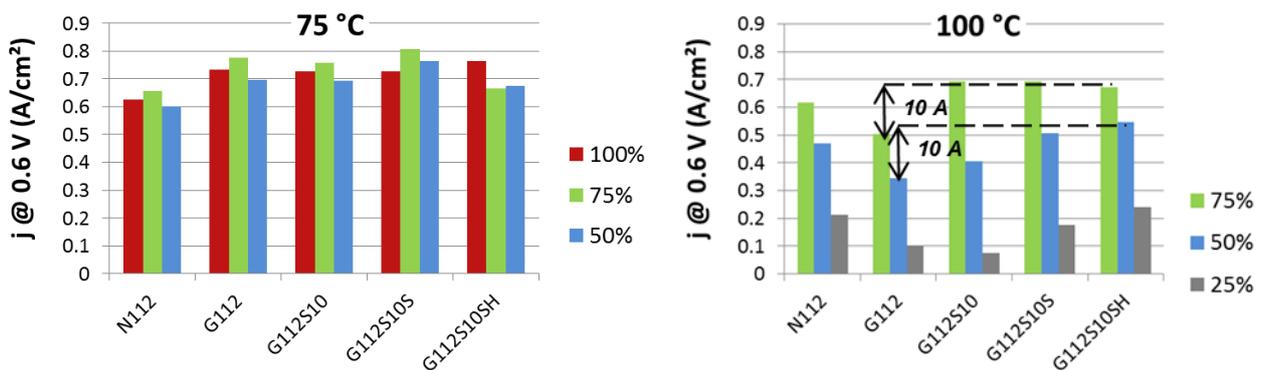


Figure 5.17 : Comparaison des densités de courant à 0.6 V obtenues pour différentes membranes à 75°C entre 50 et 100%HR (gauche) et à 100 °C entre 25 et 75%HR (droite)

Quelle que soit la membrane, on observe toujours peu de différence de comportement à 75°C.

A 100°C, la densité de courant diminue avec l'humidité relative pour toutes les membranes alors qu'elle augmente avec l'introduction de sépiolite. On enregistre ainsi un gain de 60% de puissance à 50%HR suite à l'ajout de 10% de sépiolite modifiée avec le protocole "maison".

Les évolutions observées sur les courbes de polarisation sont à corrélérer avec les mesures de perméation à l'hydrogène, de tension de circuit ouvert et de résistance des AMEs (Figure 5.18).

D'une manière générale, l'introduction de sépiolite dans la membrane conduit à une diminution de la perméation à l'hydrogène, correspondant à une augmentation de la tension de circuit ouvert. Une exception notable est néanmoins observée pour G112S10SH à 100°C. Quelle que soit la membrane, la perméation à l'hydrogène augmente alors que l'humidité relative diminue. Là encore G112S10SH se singularise avec une augmentation plus prononcée à 100°C qu'à 75°C.

La résistance des AMEs augmente aussi lorsque l'humidité relative diminue, de manière plus prononcée également à 100°C qu'à 75°C. Rien d'étonnant puisque la conductivité des membranes dépend de la présence d'eau au voisinage des groupements sulfoniques.

L'introduction de sépiolite avait pour objectif principal de retenir l'eau dans la membrane. Les mesures de prise hydrique ont montré qu'elle permettait d'en absorber d'autant plus que la membrane est plus chargée. Il n'est pas évident que la sépiolite la retienne à haute température.

L'augmentation de résistance peut aussi en partie être attribuée à l'assèchement des couches catalytiques, lesquelles ne contiennent pas de sépiolite.

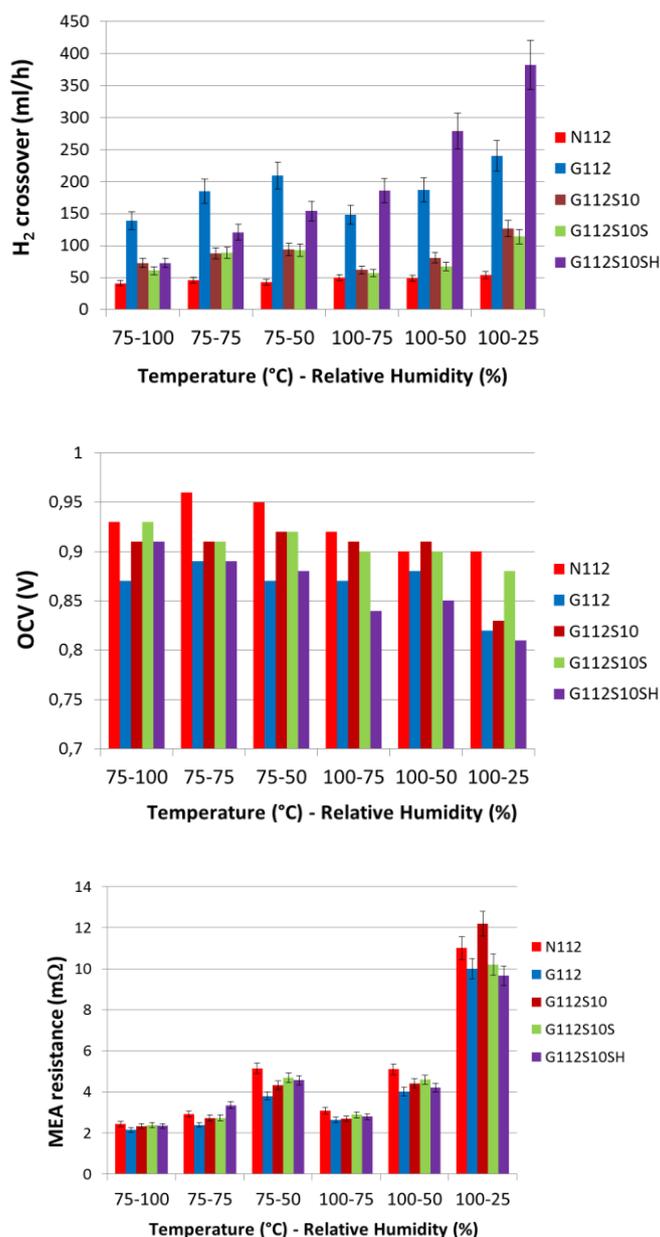


Figure 5.18 : Perméation à l'hydrogène (crossover) - en haut - tension de circuit ouvert (OCV) - au milieu - et résistance - en bas - des différents AMEs, mesurés à 75 et 100°C, entre 25 et 100%HR

5.2 Perspectives

Les résultats obtenus lors de cette étude semblent très prometteurs. Un certain nombre de travaux complémentaires mériteraient maintenant d'être menés, notamment pour optimiser le taux de fonctionnalisation de la sépiolite et le taux de celle-ci dans la membrane composite.

Une double fonctionnalisation (rajout de groupements fluorés) a par ailleurs déjà été initiée avec pour objectif d'améliorer la compatibilité de la sépiolite avec le Nafion®. Il pourrait vraisemblablement être utile de faire varier les taux de sulfonation et de fluoration indépendamment, afin d'optimiser l'affinité de la sépiolite avec les deux "phases" (hydrophile et hydrophobe) du Nafion®.

Tenter de mettre à profit le phénomène de ségrégation de la sépiolite sulfonée, observée lorsque celle-ci est sulfonée selon le protocole de la littérature, pour retarder/empêcher l'assèchement d'un des deux côtés de la membrane pourrait également être intéressant.

La température de fonctionnement des AMEs étant dans une certaine mesure limitée par la nature même du Nafion® (même si les premiers résultats de test mécanique laissent supposer que l'incorporation de sépiolite permet de déplacer la température limite d'utilisation du Nafion®), il serait judicieux de tester d'autres polymères, non fluorés, tels que les polyethercétones ou les polysulfones, comme matrice d'accueil de la sépiolite. La fluoration pourrait alors ne plus être nécessaire.

Pour être plus complète encore, cette étude devrait être poursuivie par des tests menés à des températures supérieures à 100 °C. Des tests de vieillissement accélérés complèteraient également très utilement l'étude.

Enfin, il est primordial de pouvoir comparer les performances des membranes composites préparées lors de cette étude à celles de membranes concurrentes, développées spécifiquement pour opérer à faible humidité relative. Pour être juste la comparaison devra être réalisée en testant ces membranes sur le même banc de test et avec les mêmes procédures de test et de réalisation d'assemblage membrane-électrodes.

Ces études sont poursuivies, et étendues à une autre charge argileuse, l'halloysite, dans le cadre du projet ANR COMEHTE retenu pour financement lors de l'appel à projets générique 2015. J'ai le privilège de coordonner ce projet qui regroupe les acteurs français majeurs dans le domaine.

5.3 Indicateurs

Contrats
CARNOT MINES ('07 et '09 , coordonnateur) COMEHTE (ANR '15 , coordonnateur)
Projets déposés
CARNOT MINES ('07 et '09, coordonnateur) COMEHTE (ANR '14) [Financement PERSEE (coordonnateur) 248 k€, 3.5 ans]
Etudiants encadrés (2) :
1 PostDoc Hanane Bouayad (2007)
1 stage Master II Guillaume Lainé (2009)
1 thèse en cours Sahng Hyuck Woo (70%) – 1 ^{ère} inscription 2016
Publications/Communications/Posters (2 ACL, 1 Keynote)
2 ACL (ACL9, 11) 1 Keynote (CON7)
Rapporteur
Thèse de Sergio Molla Romano Application of Nanofibres in Polymer Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, 2015, Université polytechnique de Valence, Espagne
Enseignements associés
Cours H ₂ et PAC Cours Nanomatériaux
Revue articles
Journal of Membrane Science ('13 et '14)
Collaborations (académique et industrielle)
ICGM , U. de Montpellier - Deborah Jones, Jacques Rozière, Sara Cavaliere, Mélanie Taillades ICV , U. de Stuttgart - Jochen Kerres C2MA , Ecole des Mines d'Alès - Belkacem Otazaghine, Aurélie Taguet LEPMI de L'Université de Grenoble-Alpes – Frédéric Maillard, Marian Chatenet Pigm'Azur – Françoise Giulieri Paxitech – Renaud et Annette Mosdale SymbioFCCell - Luc Rouveyre

6. Conclusion et perspectives générales

Au cours de ces dernières années, l'expertise développée au laboratoire notamment sur les **aérogels** de silice pour la superisolation thermique a pu être mise à profit pour développer de nouveaux supports de catalyseur pour les piles à combustible, à base d'aérogels de **carbone** d'abord puis de **dioxyde de titane** ou **d'étain** ensuite.

Si des améliorations ont été obtenues en matière de **gestion fluïdique** au sein des électrodes de **PEMFC**, notamment à la cathode où les contraintes sont les plus élevées, les aérogels de carbone restent très sensibles à la **corrosion**. Ils pourront sans doute néanmoins trouver un débouché dans le domaine de la compression électrochimique (anode ou cathode) ou de l'électrolyse de l'eau (cathode) où les conditions d'utilisation sont moins agressives.

Les aérogels d'oxydes métalliques (TiO_2 , SnO_2), développés ensuite comme alternative, ont permis d'étendre la gamme des systèmes déjà disponibles (C, SiO_2 , PU, Cellulose...).

Les premiers résultats obtenus en termes de morphologie, conductivité électronique, dépôt de nanoparticules de platine, activité catalytique et durabilité sont prometteurs. Ils permettent d'ores et déjà d'envisager des **applications au-delà des piles à combustible**, pour lesquels ils sont en cours de développement, et où la morphologie, la conductivité électronique et la résistance à la corrosion sont des critères de sélection importants. Dans la ligne de mire, l'électrolyse de l'eau (anode cette fois) et les batteries par exemple (Cf perspectives de la partie 4. Matériaux d'électrode, supports de catalyseur, p. 68).

À l'interface, des **matériaux composites** à base de carbone protégé par un dépôt d'oxyde métallique sont également en cours de développement dans le groupe...

Nous avons également pu montrer que l'utilisation d'aérogels de TiO_2 comme matériau photoactif permettait d'améliorer la production d'hydrogène par **photolyse de l'eau**. Les récents progrès obtenus quant au contrôle de leur morphologie sont encourageants. Je souhaite qu'ils puissent être évalués maintenant comme composants pour la rétroconversion photocatalytique du CO_2 (Cf perspectives de la partie 4. Matériaux d'électrode, supports de catalyseur, p. 68).

L'utilisation des technologies plasma disponibles dans le groupe MATPRO permet d'envisager une extension dans le domaine visible du spectre d'absorption optique pour une meilleure efficacité de conversion. J'ai initié les premières expérimentations sur aérogels; les résultats préliminaires sont encourageants.

Autre constituant clef des cellules de piles à combustible, l'électrolyte ou **membrane** polymère dans les piles à membrane échangeuse de protons, nécessite encore quelques travaux de développement pour permettre un fonctionnement à plus haute température ou à plus faible humidité relative, sans sacrifier aux performances ni à la durabilité des systèmes (Cf perspectives de la partie 5. Matériaux pour membrane de Pile à Combustible, p. 86).

Nos travaux de développement de membranes composites à base de Nafion® intégrant une argile fibreuse très hygroscopique comme la sépiolite, vont dans ce sens. Initiés sur fonds propres dans le cadre d'un projet Carnot M.I.N.E.S., ils sont actuellement poursuivis et étendus dans le cadre du projet ANR COMEHTE, démarré en 2016.

Les perspectives d'évolution que je compte mener dans les domaines des piles à combustible, de la production durable d'hydrogène (électrolyse, photoélectrolyse) de la rétroconversion du CO_2 et du stockage d'énergie (batterie, couplage EnR/électrolyse) concernent essentiellement les matériaux d'électrodes et s'appuieront sur les récents résultats obtenus sur les aérogels de TiO_2 et SnO_2 dopés.

Pour aller au-delà, je proposerai d'étendre encore la gamme des matériaux aérogels à la famille des aérogels métalliques. Combinant les propriétés des métaux (conduction électronique et thermique, ductilité/malléabilité...) et celles des aérogels (grande surface spécifique, mésoporosité ouverte et faible densité), ils sont des candidats de choix pour les électrodes de supercondensateurs, de piles à combustible ou de batteries et pourraient même intéresser le stockage d'hydrogène.

Depuis les travaux de Leventis^{189, 190}, un certain nombre de résultats prometteurs ont été publiés, notamment par les groupes de Thomas J. Schmidt ou Alexander Eychmüller^{191, 192, 193, 194, 195}, démontrant l'intérêt des aérogels de métaux nobles (Pt, Pd et leurs alliages) comme catalyseurs non supportés (activité massique pour la réaction de réduction de l'oxygène et durabilité supérieures à celles de catalyseurs Pt/C plus classiques).

Parmi les diverses voies de synthèse proposées^{189, 190, 196, 197, 198, 199}, celle développée par Nicholas Leventis repose sur la préparation de gels entrelacés Résorcinol-Formaldéhyde (R-F) et oxyde métallique, que nous maîtrisons indépendamment au laboratoire. Après séchage au CO₂ supercritique, une étape de pyrolyse sous argon conduit à la formation de l'aérogel métallique par réaction entre le carbone libéré de la résine R-F et l'oxygène de l'oxyde métallique. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux de grande surface spécifique et un contrôle de la porosité. Il fait appel aux mêmes produits chimiques et équipements que ceux utilisés pour la préparation classique d'aérogels et peut être étendu à de nombreux métaux, à part ceux ne pouvant former d'oxyde stable ou ne pouvant pas être réduit par le carbone, même dans les conditions extrêmes de "proximité" rencontrées.

A côté d'un usage comme catalyseur non supporté (métaux nobles), ce nouveau type d'aérogel pourrait être utilisé comme support conducteur de catalyseurs dans les piles à combustible ou les électrolyseurs basse température, à condition de pouvoir les prémunir de toute oxydation le cas échéant ou encore comme matériau d'électrode dans les batteries ou supercondensateurs. Les piles à éthanol direct (DEFC) pourraient également bien voir leur rendement de conversion s'améliorer grâce à l'utilisation d'aérogels métalliques pour catalyser l'oxydation de l'éthanol.

Dans le cas du stockage de l'hydrogène, la morphologie particulière des aérogels devrait considérablement améliorer la cinétique de libération de l'hydrogène et la nature métallique simplifier la gestion thermique lors des phases de stockage/déstockage.

Autant de nouvelles perspectives très séduisantes.

Pour tous ces procédés de synthèse sol-gel je souhaite également approfondir l'utilisation de précurseurs spécifiques dans le but d'optimiser les propriétés morphologiques (surface spécifique et porosité) voire les propriétés de surface (adsorption, interaction métal-support, hydrophobicité...). Cet aspect a déjà été initié pour la préparation d'aérogels de dioxyde d'étain, dans le cadre du stage Master II de Guillaume Van Staen et poursuivi dans le cadre de la thèse de Guillaume Ozouf. L'idée est de préparer des précurseurs présentant des ligands de forme et/ou réactivité variées pour orienter les étapes d'hydrolyse/condensation et notamment influencer sur la taille des pores.

¹⁸⁹ N. Leventis et al., J. Am. Chem. Soc. (2009), 131, 4576-4577

¹⁹⁰ N. Leventis et al., J. Mater. Chem. (2010), 20, 7456-7471

¹⁹¹ W. Liu et al, Angew. Chem. Int. Ed. (2013), 52, 9849-9852

¹⁹² W. Liu et al., Acc. Chme. Res (2015), 48, 154-162

¹⁹³ W. Liu et al., Chem. Mater. (2016), 28, 6477-6483

¹⁹⁴ M. Oezaslan et al., Phys. Chem. Chem. Phys. (2016), 18, 20640-20650

¹⁹⁵ D. Wen et al, ACS Nano (2016), 10, 2559-2567

¹⁹⁶ N.C. Bigall et al., Angew. Chem. (2009), 121, 9911-9915

¹⁹⁷ W. Liu et al, Angew. Chem. (2012), 124, 5841, 5846

¹⁹⁸ B.C. Tappan et al., Angew. Chem. (2010), 122, 4648-4669

¹⁹⁹ S. Ye et al., Can. J. Chem. (1997), 75, 1666-1673

L'objectif dans les années à venir est donc, en partie, de capitaliser sur nos 20 années d'expérience dans le domaine des piles à combustible basse température, pour investiguer plus avant le domaine de l'électrolyse basse température, i.e. PEM. Cette évolution de nos activités pourra concerner aussi bien le domaine des matériaux (aérogels d'oxydes métalliques à l'anode mais aussi de carbone à la cathode, voire métallique) que celui des systèmes (couplage avec les énergies renouvelables). Cette dernière évolution pourra s'articuler avec le projet du groupe ERSEI du centre PERSEE, spécialisé dans le domaine des énergies renouvelables et des réseaux électriques intelligents (*smart grids*). Elle permettra d'apporter une contribution globale du centre à la problématique du stockage de l'énergie, une des priorités de la transition énergétique à venir.

L'activité systémique du groupe était portée jusqu'à présent par Patrick Achard et Rudolf Metkemeijer. Le départ annoncé de Patrick Achard nous oblige à repenser l'organisation de cette thématique. Dans un contexte qui semble de plus en plus favorable au développement de la filière hydrogène, dans le monde, en Europe mais aussi probablement en France, nous nous devons de pouvoir rester actifs au vu des investissements en moyens techniques et humains réalisés depuis une vingtaine d'années. Cela passera par un recrutement voire une réorientation, au moins pour partie, de mes activités, jusqu'ici très majoritairement focalisées sur les aspects matériaux.

Au-delà du centre PERSEE, je souhaite contribuer à fédérer les activités "Hydrogène" au sein des différents centres de MINES ParisTech d'une part et des autres Ecoles des Mines d'autre part. Cela aurait entre autres avantages de pouvoir proposer une offre commune en matière d'hydrogène et de se présenter groupé dans les quelques associations, groupements ou alliance autour desquelles s'organise la recherche française et européenne : l'AFHYPAC, les GdR HySPAC et SolarFuels, N-ERGHY ou l'EERA. Le centre PERSEE est aujourd'hui présent dans les quatre premiers et je milite pour que nous intégrions la cinquième.

Au moins deux autres centres de l'Ecole des Mines de Paris contribuent au développement de la filière hydrogène.

Au **Centre des Matériaux** (MAT), l'équipe Surfaces, Interfaces, Procédés (SIP) d'Alain Thorel développe des matériaux pour les piles à combustible haute température. Ces travaux ont conduit à proposer un nouveau concept de pile à combustible, dont la preuve de concept a pu être validée au cours du projet éponyme IDEAL CELL, projet européen FET (*Field Emerging Technology*) du 7^{ème} programme cadre (FP7). Une suite sera bientôt soumise à l'Europe pour laquelle Alain a fait appel à nos compétences systémiques. Je serai responsable scientifique pour l'action PERSEE.

Nos récents développements portant essentiellement sur des matériaux oxydes métalliques et leur optimisation basée sur la compréhension des défauts ponctuels qu'il convient de favoriser, un rapprochement "matériaux" pourrait être très bénéfique pour nos deux groupes de recherche. Des échanges existent d'ailleurs déjà au sein du groupe de travail Nanomines qui fédère les actions "nanos" entreprises au sein des différentes Ecoles des Mines.

Les activités du **Centre Efficacité énergétique des Systèmes** (CES) en matière d'hydrogène sont quant à elles plus focalisées sur la modélisation des systèmes d'électrolyse haute température.

Renforcer les interactions tant avec le Centre des Matériaux qu'avec le CES ne pourrait qu'être bénéfique, des synergies évidentes existant entre les technologies étudiées d'une part et les modèles développés d'autre part.

Suite au projet GEM H2, point de départ de mon implication dans les activités H₂ de l'Ecole des Mines de Paris, nous avons pu identifier les groupes actifs dans la filière au sein des différents centres de recherche des Ecoles des Mines en France, à Saint-Etienne, Albi, Alès et Nantes. A l'image du groupe de travail Nanomines, un groupe de travail autour des activités hydrogène permettrait de fédérer les actions en cours et à venir. J'ai ainsi depuis quelques mois pris l'initiative de rassembler au-delà du périmètre des

écoles des mines en animant des réunions de travail au sein de l'institut Carnot M.I.N.E.S., intégrant l'ENSTA ParisTech. Ces réunions ont d'ores et déjà abouti à la création d'une brochure dont l'objectif est de présenter, à l'intention de partenaires potentiels académiques ou industriels mais aussi des collectivités locales, une cartographie des actions menées au sein de l'I.C. M.I.N.E.S. en matière d'hydrogène (Cf figure 6.2).

Enfin, la récente intégration de MINES ParisTech à l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres (PSL) nous incite de plus en plus à collaborer avec les membres partenaires. Dans le domaine des matériaux pour applications énergétiques, Chimie ParisTech apparaît comme un partenaire de choix. J'ai dans cette optique initié des contacts avec les équipes de Michel Cassir et de Philippe Markus pour tenter de monter des projets communs. Le cadre des appels à projets PSL devrait nous en donner l'opportunité. Un projet autour des aérogels de SnO₂ pour électrode de batterie Li-ion est en discussion avec Jolanta Swiatowska.

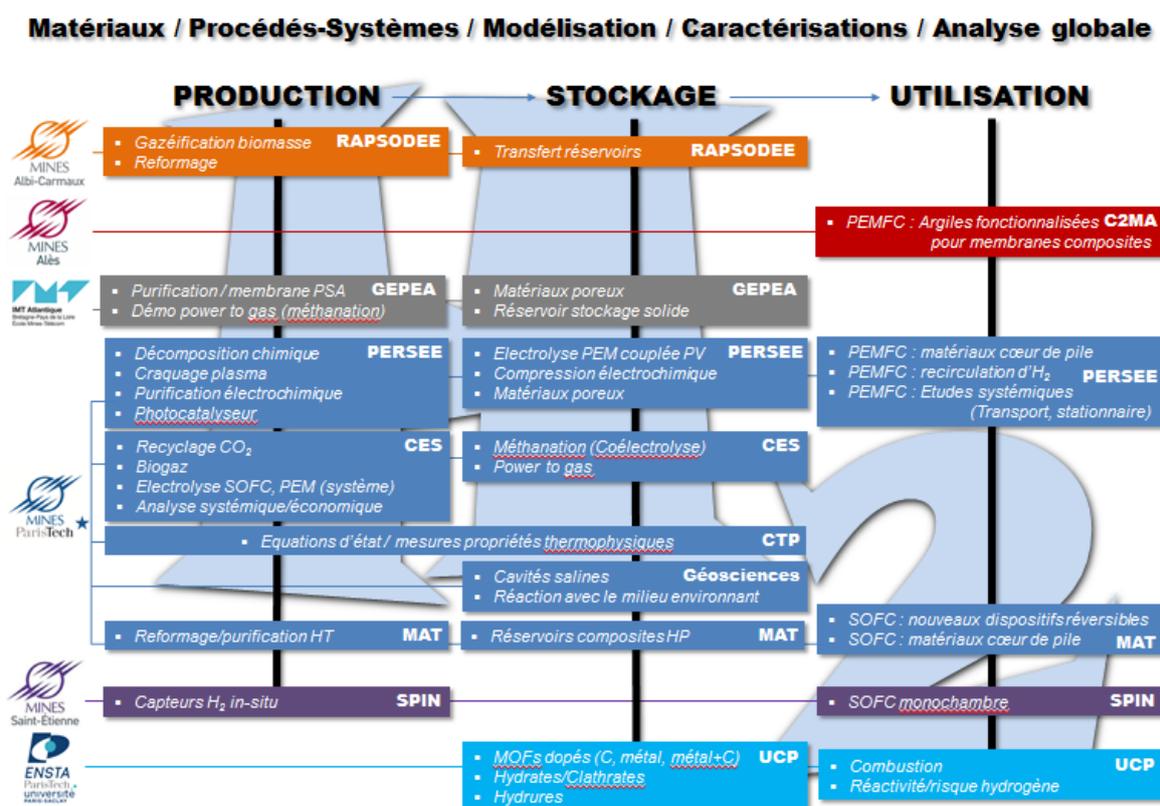


Figure 6.2 : Cartographie des activités de recherche menées au sein de l'I.C. M.I.N.E.S. dans le cadre de la filière hydrogène.

Les collaborations industrielles ont toujours été favorisées au sein des écoles des mines, pour la grande majorité sous tutelle du ministère de l'industrie. Toutes nos actions sont tendues vers l'application, il en va de même pour nos activités dans le cadre de la filière hydrogène. Les acteurs privés sont assez peu nombreux en France, Axane, Areva stockage d'énergie (ex-Hélium), Symbio FCell, Paxitech pour citer ceux avec qui nous avons travaillé ou collaborons encore. Je m'attache à maintenir ces collaborations actives et à en favoriser de nouvelles, avec AREVA H2-gen par exemple, spécialisé dans l'électrolyse basse température. Je viens à ce titre de proposer un projet collaboratif sur le développement de supports de catalyseur pour l'électrolyse au dernier appel à projets générique de l'ANR, lequel intégrera également un nouveau partenaire académique pour nous, l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO).

L'activité est plus intense au niveau européen. Nos récentes collaborations dans le cadre de projets européens avec HyEt, ITM Power ou HyGear par exemple devront être valorisées pour développer l'activité dans les années à venir.

Ces différents réseaux sont autant d'opportunités de collaboration et de développement à titre personnel, pour le groupe et pour le centre.

En matière d'**enseignement**, pas d'obligation contractuelle à l'Ecole des Mines de Paris. J'ai néanmoins toujours eu à cœur de m'impliquer autant que possible dans ce "compartiment du jeu" : options "Machine & Energie", "Procédés & Energie" et Enseignement Spécialisé sur les nanomatériaux du cycle Ingénieurs civils, mastères spécialisés (OSE, ALEF, ENR), master of science PM3E de l'Ecole des Mines de Nantes et master international CARE de l'institut sino-européen ICARE.

Suite à la prise de responsabilité du groupe en 2013 et aux différents contrats à gérer, je me dois cependant de "lâcher" quelques contributions qui seront reprises par mes collègues. Je me suis déjà depuis un an désengagé de l'organisation du mastère spécialisé ENR en tant qu'adjoint de Didier Mayer. Cela me permettra de m'investir dans le montage d'un nouveau master M1-M2 qui sera proposé à la rentrée prochaine par PSL, à la suite de l'année pré-doctorale initiée cette année et à laquelle j'ai également participé. Je fais pour cela partie de l'équipe en charge de la définition des programmes de deux des quatre parcours qui seront proposés en M2, "Combustibles et CO₂" et "Matériaux et Energie".

J'ai également été proposé pour participer au groupe de travail de l'option "Procédés & Energie" de l'Ecole des Mines de Paris.

Une contribution légèrement diminuée mais renouvelée...

Le volet **publications** pour finir. Comme mentionné au début de ce mémoire, ma production scientifique en terme de publication est très modeste. Le faible nombre d'articles à comité de lecture à mon actif est néanmoins à relativiser au regard de mon parcours et de mon passage par le secteur privé pour un 1/3 de mon temps depuis ma soutenance de thèse. Avec 20 nouvelles publications ces 9 dernières années (14 ACL) le processus est lancé. Considérant les différentes missions qui me sont assignées, responsabilité de groupe, resourcement contractuel, formation par la recherche, auquel j'ajouterai une volonté de continuer à participer aux différentes missions d'enseignement au sein de l'Ecole et en dehors, un objectif de 2 publications par an me semble à présent raisonnable.

Mon horizon en matière de recherche et d'enseignement s'annonce donc particulièrement riche. Je sais pouvoir compter sur l'ensemble des membres du groupe MATPRO pour assurer les missions de recherche académique, contractuelle et de valorisation qui nous sont assignées.

ANNEXES

Annexe 1 – Curriculum vitae

Christian BEAUGER, [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED] christian.beauger@mines-paristech.fr

Responsable du groupe Matériaux et Procédés pour l'énergie (MATPRO)

MINES ParisTech, centre PERSEE

Ingénieur chimiste et docteur en génie des procédés

Domaines de compétences

- Gestion de projet / Veille technologique / Enseignement
- Filière hydrogène et piles à combustible / Stockage et conversion d'énergie
- Physico-chimie des matériaux (synthèse, caractérisation, test)

Formation

- 1996-99 **THESE** " Génie des Procédés " - École Nationale Supérieure des Mines de St-Étienne
1995-96 **D.E.A.** " Génie des Procédés " - Institut National Polytechnique de Grenoble / ENSMSE
1991-94 **Diplôme d'ingénieur chimiste** – École de Chimie de Montpellier (ENSCM)
D.E.A. " Polymères, Interfaces et États Amorphes " – U. de Montpellier II / ENSCM

Parcours professionnel

MINES ParisTech - *Département Energétique & Procédés (DEP)*

- 2013 Responsable du groupe Matériaux et Procédés pour l'énergie (MATPRO)
PERSEE, Centre Procédés, Energies Renouvelables et Systèmes Energétiques
- 2011 Chargé de Recherche
CEP, Centre Énergétique et Procédés - Groupe Énergétique, Matériaux et Procédés
- 2005 Chargé de Recherche Associé
CEP, Centre Énergétique et Procédés - Groupe Énergétique, Matériaux et Procédés

IMRA Europe (groupe TOYOTA) - *Département Energie & Environnement (E&E)*

2000-2005 Ingénieur de recherche

Ecole des Mines de Saint-Etienne – *Dpt Science des Processus Industriels et Naturels (SPIN)*

1996-1999 Ingénieur Doctorant

Annexe 2 – Projets contractuels

MINES ParisTech - Département Energétique & Procédés (DEP)

- 2016-2020 **Membranes composites à base de Nafion® chargées en argiles fibreuses fonctionnalisées (sépiolite, halloysite)**
COMEHTÉ (projet ANR, labélisé Capénergies et Tenerrdis)
→ Montage & Coordination
1 thèse (encadrant 70%)
- 2013-2016 **Electrodes décarbonées pour PEMFC à base d'oxydes métalliques dopés (TiO₂, SnO₂)**
SURICAT (projet ANR PROGELEC labélisé Capénergies)
→ Montage & Coordination
NANO-CAT (projet FP7 FCH-JU, piloté par le CEA-Liten)
→ Montage & Responsable scientifique pour ARMINES
1 thèse (encadrant 100%)
- 2012-2016 **Utilisation de piles à combustible pour l'efficacité des procédés ECOWAMA** (projet FP7 ENV, piloté par le Fraunhofer Institute IGB)
→ Montage & Responsable scientifique pour ARMINES
- 2012-2015 **Station-service hydrogène haute pression**
PHAEDRUS (projet FP7 FCH-JU, piloté par HyET)
 - Compression électrochimique
- 2012-2015 **Démonstrateur couplage Stockage-Purification-Utilisation H₂**
CARNOT H₂ (projet Carnot, piloté par l'ENSTA)
→ Montage & Responsable scientifique pour ARMINES
 - Purification électrochimique de l'hydrogène
- 2012-2013 **Superisolants thermiques à base d'aérogels de SiO₂ et de cellulose**
AEROCOINS (Projet FP7 NMP, piloté par TECNALIA)
 - Hybrides aérocellulose-silice
- 2011-2012 **Support de catalyseur à base d'oxydes métalliques**
NANOX (projet Nanomines)
→ Montage & Coordination
 - TiO₂, SnO₂ : synthèse, caractérisation et tests applicatifs (Electrodes décarbonées pour PEMFC, photocatalyseur)**1 stage ingénieur Chimie ParisTech 2A (responsable de stage)**
- 2008-2011 **Photo production d'hydrogène**
CARNOT Photolyse (projet Carnot)
 - TiO₂ : synthèse, caractérisation et évaluation pour la production d'hydrogène.**1 thèse (co-encadrant 30%)**
- 2007-2010 **Supports de catalyseur pour PEMFC (projet Ecole)**
 - Aérogels de carbone : synthèse, caractérisation et tests applicatifs (Electrodes pour PEMFC).**1 thèse (co-encadrant 50%) + 1 stage master pro (co-encadrant 50%)**
- 2007-2009 **Membranes composites pour PEMFC**
CARNOT Membranes 1&2 (projets Carnot)
→ Montage & Coordination
 - Réalisation, caractérisation et évaluation des performances en Assemblage Membrane-Electrodes.**1 post-doc (encadrant 70%) + 1 stage M2 (responsable de stage 100%)**

- 2005-2008 **Systèmes PAC en sites isolés - Recherche de marqueurs de vieillissement BALISES** (projet ANR PAN-H, piloté par AXANE)
- Adaptation du laboratoire et du banc de test, définition des protocoles de test et d'évaluation, tests stack, recueil à distance et analyse des données.
- 2005-2008 **GPEE H₂-PAC (projet du Groupe des Écoles des Mines)**
- **PEMFC** – développement d'électrodes à base d'aérogels de carbone.
 - **Production d'hydrogène** – Reformage de l'éthanol, pyrolyse de la biomasse, développement d'une membrane de reformage/purification.
 - **Stockage d'hydrogène** – Charbons actifs, aérogels de carbone.
 - **Analyse du Cycle de Vie**
- Soutien à la coordination, développement d'électrodes pour PEMFC
- 2005 **Standardisation des procédures de test de Piles A Combustible FCTESTNET** (projet FP5)
- Participation aux groupes de travail concernant les systèmes et les applications transports.

IMRA Europe (groupe TOYOTA) - Département Energie & Environnement (E&E)

- 2000-2005 **Participation à la conception d'un système de production d'hydrogène pour piles à combustible.**
- Recherche de solutions techniques originales pour le contrôle de la teneur en CO (unité d'élimination de CO, détecteur de CO, nouveaux matériaux d'électrode).
 - Étude des interactions gaz (H₂, CO, H₂O_v) / solide (catalyse, FTIR, MS, TG/DSC).
 - Mise au point d'un banc de test reproduisant les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC.
 - Synthèse, mise en forme et caractérisation d'oxydes métalliques (BET, MEB-EDX, DRX, IRTF, TG-DSC, XPS)
 - Étude théorique et expérimentale du comportement d'oxydes métalliques en présence d'une atmosphère réductrice.
- 2003-2005 **Mise en place d'un nouveau projet : "Membranes pour PEMFC moyenne température".**
- Réalisation, caractérisation et évaluation des performances de membranes composites (polymère - charge inorganique).

Ecole des Mines de St-Etienne –Dpt Science des Processus Industriels et Naturels (SPIN)

- 1996-1999 **"Étude des relations structure/propriétés de matériaux luminescents en fonction du mode de synthèse "**
- Élaboration de matériaux luminescents (ZnGa₂O₄ : Mn, SrAl₂O₄ : Eu, Dy)
 - Caractérisation (thermoluminescence, photoluminescence, TG/DSC, MEB-EDX, DRX)
 - Proposition d'un modèle original pour décrire les mécanismes à l'origine de la phosphorescence dans une nouvelle gamme de pigments.

Annexe 3 – Réseaux

Depuis mon arrivée à MINES ParisTech je me suis attaché à participer à un certain nombre de réseaux, directement ou indirectement comme suppléant de Patrick Achard.

J'ai ainsi initié notre participation au GDR PACTE en présentant nos activités lors la journée organisée à La Rochelle en 2009. Nous avons depuis participé aux différents GDR qui se sont succédés sur les piles à combustible, PACS à la suite du GDR PACTE et aujourd'hui HySPAC.

Je suis également le correspondant pour MINES ParisTech dans le nouveau GDR SolarFuels, dans la continuité de notre participation à la fédération de recherche sur les énergies solaires FEDESOL, intégrée sous mon impulsion en 2013.

Nous adhérons également à l'association française pour l'hydrogène et les piles à combustible (AFHYPAC) ainsi qu'au groupe de recherche N-ERGHY au niveau européen.

Je participe enfin régulièrement aux différentes réunions du groupe Nanomines, rassemblant les acteurs des écoles des mines impliqués dans le domaine des nanomatériaux et viens de prendre l'initiative de créer un groupe similaire sur l'hydrogène et les piles à combustible, élargi à l'ensemble des membres de l'institut CARNOT M.I .N.E.S.

- GDR HySPAC (PACS, PACTE)
- GDR Solar Fuels
- FEDESOL
- AFHYPAC
- N-ERGHY
- CAPENERGIES
- NANOMINES
- CARNOT M.I.N.E.S. H2

Annexe 4 – Encadrements

Thèses

4 thèses de doctorat dont 2 soutenues (2010 et 2011)

- **Mathilde Brigaudet**
"Elaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques cathodiques de piles à combustible PEM à partir d'aérogels de carbone", thèse soutenue le 28 octobre 2010, maître de thèse (direction Sandrine Berthon-Fabry et Patrick Achard)
- **Daniela D'Elia**
"Elaboration and study of TiO₂ nanostructures for hydrogen generation via photolysis of water", thèse soutenue le 30 juin 2011, maître de thèse (direction Jean-François Hochepped et Arnaud Rigacci)
- **Guillaume Ozouf**
"Electrodes à base d'aérogels de SnO₂, résistantes à la corrosion pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)", soutenance programmée le 13 mars 2017, maître de thèse (direction Sandrine Berthon-Fabry)
- **Sahng-Hyuck Woo**
"Membranes composites Nafion® Argiles pour un fonctionnement à faible humidité relative des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)", thèse démarrée le 18 avril 2016, maître de thèse (direction Arnaud Rigacci)

Post-doc

1 post-doc (1 an, 2007)

- **Hanane Bouayad**
"Elaboration et étude de membranes nanochargées à base de Nafion ® pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons", co-encadrement Arnaud Rigacci

Stages

- 1 stage ingénieur 2A (5 mois, 2011)
- 2 stages M2 (5 mois, 2009 & 5 mois, 2014)
- 1 stage master pro (4 mois, 2008)

Tutorat

Master International CARE (HUST, Wuhan, Chine)

- 1 stage M2 (2014)
- 1 stage M2 (2013)
- 3 stages M2 (2012)

Rapports de thèse

- Rapporteur de la thèse de **Sergio Molla Romano** (*"Application of Nanofibres in Polymer Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells"*) 2015, Université polytechnique de Valence, Espagne.
- Rapporteur de la thèse de **Mama Lafjah** (*"Matériaux photocatalytiques à base de TiO₂ et de zéolithe bêta"*) 2010, Université d'Oran, Algérie.

Annexe 5 – Enseignements

Cours : Hydrogène et piles à combustible

Depuis 2015	Cycle Ingénieur Civil MINES ParisTech : Option Procédés Energie (3 h)
Depuis 2014	<i>Advanced Master</i> PSL (2 h)
Depuis 2013	Cycle Ingénieur Civil MINES ParisTech : Option Machines Energie (3 h)
Depuis 2011	Master CARE, HUST Wuhan Chine (M2, 10 h)
Depuis 2009	Master of Science PM3E et ME3, Ecole des Mines de Nantes (4 h)
Depuis 2008	Mastères spécialisés EnR, ALEF, OSE (3-6 h)
2007-2009	Mastère spécialisé MSDD, SKEMA (ex-CERAM) (3 h)

Cours : Applications énergétiques des nanomatériaux

Depuis 2010	Cycle Ingénieur Civil MINES ParisTech : enseignement spécialisé "Nanomatériaux" (2 h)
-------------	---

Travaux pratiques : les piles à combustible

2008-2012	Mastère spécialisé EnR (4 x 2 jours)
2005-2011	Cycle Ingénieur Civil MINES ParisTech : TPES (1 semaine)
2005-2007	ATHENS (1 semaine)

Mastère Spécialisé Energies Renouvelables (EUREC)

2008-2013	Adjoint de Didier Mayer, responsable du mastère pour MINES ParisTech <ul style="list-style-type: none">• Participation au recrutement des candidats• Etablissement et gestion de l'emploi du temps avec les intervenants• Suivi des élèves• Cours et Travaux Pratiques sur les Piles A Combustibles
-----------	--

Annexe 6 – Liste détaillée des brevets, publications et communications

Brevet

2004

- [BRE1] BEAUGER, Christian et TIGREAT, Delphine, Procédé d'oxydation sélective du monoxyde de carbone, **FR2844274** - 2004-03-12
<http://www.patfr.com/200403/FR2844274.html>

Ouvrage (participation)

2012

- [LIV1] BEAUGER, Christian and ACHARD, Patrick, Hydrogen production by photo(electro)lysis of water, **Hydrogen, the post-oil fuel?** (2012) 208-216, IFP Energies Nouvelles Publications, Editions TECHNIP.

Publications de rang A [ACL]

2017

- [ACL15] COGNARD, Gwenn, OZOUF, Guillaume, BEAUGER, Christian, JIMENEZ-MORALES, Ignacio, CAVALIERE, Sara, JONES, Deborah, ROZIERE, Jacques, CHATENET, Marian, MAILLARD, Frédéric, Pt nanoparticles supported on highly porous niobium-doped tin dioxide: impact of the support morphology on Pt utilization and catalytic activity, **Electrocatalysis**, **Electrocatalysis**, 8 (2017) 51, <[10.1007/s12678-016-0340-z](https://doi.org/10.1007/s12678-016-0340-z)>. <[hal-01401534](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01401534)>
- [ACL14] COGNARD, Gwenn, OZOUF, Guillaume, BEAUGER, Christian, BERTHOME, Gregory, RIASSETTO, David, DUBAU, Laetitia, CHATTOT, Raphaël, CHATENET, Marian, MAILLARD, Frédéric, Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton exchange membrane fuel cells, **Applied Catalysis B: Environmental** 201 (2017) 381-390

2016

- [ACL13] BEAUGER, Christian, TESTUT, Laetitia, BERTHON-FABRY, Sandrine, GEORGI, Frédéric, GUETAZ, Laure, Doped TiO₂ aerogels as alternative catalyst supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: a comparative study of Nb, V and Ta dopants, **Microporous and Mesoporous Materials** 232 (2016) 109-118.
- [ACL12] OZOUF, Guillaume, BEAUGER, Christian, Niobium- and antimony-doped tin dioxide aerogels as new catalyst supports for PEM fuel cells, **Journal of Materials Science** 51(11) (2016) 5305-5320

2015

- [ACL11] BEAUGER, Christian, LAINE, Guillaume, BURR, Alain, TAGUET, Aurélie, OTAZAGHINE, Belkacem, Improvement of Nafion®-sepiolite composite membranes for PEMFC with sulfo-fluorinated sepiolite, **Journal of Membrane Science** 495 (2015) 392-403 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.014>).
- [ACL10] POUR, Georg, BEAUGER, Christian, RIGACCI, Arnaud and BUDTOVA, Tatiana, Xerocellulose: lightweight, porous and hydrophobic cellulose prepared via ambient drying, **Journal of Materials Science** (2015) 50:4526-4535 ([doi:10.1007/s10853-015-9002-4](https://doi.org/10.1007/s10853-015-9002-4))
- [ACL9] DEMILECAMPS, Arnaud, BEAUGER, Christian, HILDENBRAND, Claudia, RIGGACCI, Arnaud and BUDTOVA, Tatiana, Cellulose-silica aerogels, **Carbohydrate Polymers** 122 (2015) 293-300 ([doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.022](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.022))

2014

- [ACL8] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian and ACHARD, Patrick, Correlations between the catalytic layer composition, the relative humidity and the performance for PEMFC carbon aerogel based membrane electrode assemblies, **International Journal of Hydrogen Energy** 39 (2014) 1420-1429 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.107>)

2013

- [ACL7] BEAUGER, Christian, LAINE, Guillaume, BURR, Alain, TAGUET, Aurélie, OTAZAGHINE, Belkacem, RIGACCI, Arnaud, Nafion®-sepiolite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance, **Journal of Membrane Science** 430 (2013) 167-179 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.037>)

2012

- [ACL6] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian, CHATENET, Marian, JOB, Nathalie, SENMOUR, Mohamed and ACHARD, Patrick, Influence of the carbon texture of platinum/carbon aerogel electrocatalysts on their behavior in a proton exchange membrane fuel cell cathode, **International Journal of Hydrogen Energy** 37 (2012) 9742-9757 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.085>)

2011

- [ACL5] D'ELIA, Daniela, BEAUGER, Christian, HOCHEPIED, Jean-François, RIGACCI, Arnaud, BERGER, Marie-Hélène, KELLER, Nicolas Keller, KELLER-SPITZER, Valérie, SUZUKI, Yoshikazu, VALMALETTE, Jean-Christophe, BENABDESSELAM, Mourad and ACHARD, Patrick, Impact of three different TiO₂ morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels, **International Journal of Hydrogen Energy** 36 (2011) 14360-14373 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.007>)

- [ACL4] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BEAUGER, Christian, BERTHON-FABRY, Sandrine and ACHARD, Patrick, Carbon Aerogels as Catalys Support and First Insights on Their Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, **Fuel Cells** (2011) 11(6) 726-734 (doi: 10.1002/face.201000182)

2009

- [ACL3] SUZUKI, Yoshikazu, PICHON, Benoît, D'ELIA, Daniela, BEAUGER, Christian, YOSHIKAWA, Susumu, Preparation and Microstructure of Titanate Nanowire Thin Films by Spray Layer-by-Layer Assembly Method, **Journal of the Ceramic Society of Japan** 117 (3) 381-384 (2009) (<http://matjournal.org/index.php?mid=jindex&pid=14757&stage=jlist3>)

2008

- [ACL2] SUZUKI, Yoshikazu, BERGER, Marie-Hélène, D'ELIA, Danilela, ILBIZIAN, Pierre, BEAUGER, Christian, RIGACCI, Arnaud, HOCHEPIED, Jean-François, ACHARD, Patrick, Synthesis and microstructure of novel TiO₂ aerogel/TiO₂ nanowire composite, **NANO: Brief Reports and Reviews**, Vol. 3, No. 5 (2008) 373-379 © World Scientific Publishing Company (<http://www.worldscinet.com/nano/03/0305/S1793292008001222.html>)

2000

- [ACL1] BEAUGER, Christian, GROSSEAU, Philippe, GUILHOT, Bernard, HUGUENIN, Denis et IACCONI, Philibert, Synthèse basse température du gallate de zinc, **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Vol.59, N°3, 827-35 (2000) (<http://www.springerlink.com/content/v63052w0370540vx/>)

Autres publications (Actes)

2015

- [A7] OZOUF, Guillaume, COGNARD, Gwenn, MAILLARD, Frédéric, GUETAZ, Laure, HEITZMANN, Marie, BEAUGER, Christian, SnO₂ Aerogels: Towards Performant And Stable PEMFC Catalyst Supports, **ECS Transactions 2015**

2010

- [A6] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian and ACHARD, Patrick, 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, **Actes du congrès Matériaux 2010, Nantes 18-22 octobre 2010** (<http://hal-ensmp.archives-ouvertes.fr/docs/00/57/84/69/PDF/Ouattara-Brigaudet-Materiaux2010.pdf>)

2009

- [A5] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian JOB, Nathalie, CHATENET, Marian and ACHARD, Patrick, Study of diffusive limitations in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), **Proceedings of the International Carbon Conference 2009 - International Carbon Conference 2009, France (2009)** [hal-00490225 - version 1]

2007

- [A4] BEAUGER, Christian, ACHARD, Patrick, MARIE, Julien, THOREL, Alain, HAFSAOUI, Julien, SALVADOR, Sylvain, COMMANDRE, Jean-Michel, COUHERT, Carole, PIJOLAT, Christophe, BOURGOIS, Jacques, AISSANI, Lynda, PRE, Pascaline, DUMONT, Eric, SESSIECQ, Philippe, Pile A Combustible, Production d'hydrogène à partir de biomasse, Stockage d'Hydrogène sur carbones nanostructurés, Analyse du Cycle de Vie : un projet du Groupe des Écoles des Mines en Génie des Procédés, Énergie et Environnement (GEM GP E2), **Récents Progrès en Génie des Procédés - Numéro 96 - 2007** ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France

2008

- [A3] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian, CHATENET, Marian and ACHARD, Patrick, Influence of carbon aerogel texture on PEMFC performances, **Proceedings Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2008 - FDFC2008**, Dec 2008, Nancy, France. Nancy Université, 9 p., 2008

1998

- [A2] BEAUGER, Christian, GROSSEAU, Philippe, GUILHOT, Bernard, HUGUENIN, Denis et IACCONI, Philibert, Synthesis of europium and dysprosium activated strontium mono-aluminate, **Proceedings of the seventh international symposium on physics and chemistry of luminescent materials, Electrochemical Society Series**, 98-24, 233-42 (1998)

1997

- [A1] BEAUGER, Christian, GROSSEAU, Philippe, GUILHOT, Bernard, HUGUENIN, Denis et IACCONI, Philibert, Low temperature synthesis of ZnGa₂O₄ : Mn, **Luminescent materials VI, Electrochemical Society Series**, 97-29, 235-46 (1997)

Communications

Internationales

Orales

2016

- [COI24]OZOUF, Guillaume, COGNARD, Gwenn, MAILLARD, Frédéric, GUETAZ, Laure, HEITZMANN, Marie and BEAUGER, Christian, Sb or Nb doped tin dioxide aerogels based PEFC cathode, **ECS PRIME 2016**, Honolulu, 2-7 October 2016
- [COI23]OZOUF, Guillaume, BEAUGER, Christian, Doped tin dioxide aerogel as alternative catalyst support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, **ISASF 2016**, Seminar on aerogels, Sophia-Antipolis, 22nd – 23rd September 2016
- [COI21]COGNARD, Gwenn, OZOUF, Guillaume, BEAUGER, Christian, CHATENET, Marian, MAILLARD, Frédéric, Pt nanoparticles supported on porous antimony-doped tin dioxide aerogel as cathode material for proton-exchange membrane fuel cells: electrocatalytic activity and degradation mechanism, **ECS2016**, San Diego, 29 May – 2 June 2016

2015

- [COI20]OZOUF, Guillaume, COGNARD, Gwenn, MAILLARD, Frédéric, GUETAZ, Laure, HEITZMANN, Marie and BEAUGER, Christian, SnO₂: towards performant and stable PEFC catalyst supports, **ECS2015**, Phoenix, 11-15 October 2015
- [COI19]JACQUES, Pierre-André, HEITZMANN, Marie, ARTERO, Vincent, JOUSSELME, Bruno, GARCIA-SANCHEZ, Daniel, BISWAS, Indro, GARCIA, A., FERNANDEZ, Francisco, BEAUGER, Christian, HOULLE, Matthieu, AHMED, I., MALKOW, T., TSOTRIDIS, Georgios, HAF, D., Nanocat, development of advanced catalysts for PEMFC Automotive Application, **EFCD2015**, La Grande Motte, 13-16 September 2015.
- [COI18]BEAUGER, Christian, Metal oxides aerogels as promising catalyst supports for Fuel Cells and Electrolysers, **EERA Workshop**, DTU Risø, Roskilde, May 20th 21st 2015
- [COI17]RUDAZ, Cyrielle, DEMILECAMP, Arnaud, POUR, Georg, ALVES, Margot, RIGACCI, Arnaud, BEAUGER, Christian, SALEE, Hebert REICHENAUER, Gudrun BUDTOVA, Tatiana, Bio-Aerogels, **Biopolymer materials and Engineering**, Slovenj gradec 15th – 17th April 2015
- [COI16]RUDAZ, Cyrielle, DEMILECAMP, Arnaud, POUR, Georg, ALVES, Margot, RIGACCI, Arnaud, BEAUGER, HILDENBEAND, REICHENAUER, Gudrun BUDTOVA, Tatiana, Bio-Aerogels: new promising materials for thermal superinsulation, **VII International Congress on Architectural Envelopes, AMANAC session**, San Sebastian-Donostian 27th, 28th, 29th May 2015
- [COI15]OZOUF, Guillaume, BEAUGER, Christian, Sb or Nb doped tin dioxide aerogels as catalytic support for PEMFC cathode, **FDFC 2015**, Toulouse, 1st – 6th February 2015
- [COI14]TESTUT, Laetitia, BEAUGER, Christian, LAINE, Guillaume, BERTHON-FABRY, Sandrine, GUETAZ, Laure, COGNARD, Gwenn, CHATENET, Marian, MAILLARD, Frédéric, CAVALIERE, Sara, JONES Deborah, Doped (Nb, Ta and V) titanium oxide as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode, **FDFC 2015**, Toulouse, 1st – 6th February 2015
- [COI13]de GRISARD, Benjamin, BEAUGER, Christian, ACHARD, Patrick, METKEMEIJER, Rudolf, Electrochemical Hydrogen Recirculation Device suited for PEM Fuel Cell, **FDFC 2015**, Toulouse, 1st – 6th February 2015

2013

- [COI2]DEMILECAMPS, Arnaud, ALVES, M., BEAUGER, Christian, HILDENBRAND, Claudia, REICHENAUER, G., WIENER, M., RIGACCI, Arnaud, BUDTOVA, Tatiana, Cellulose-silica hybrid aerogels, **3rd EPNOE International Polysaccharide Conference**, Nice, France, 21-24 October 2013

2012

- [COI11]RIGACCI, Arnaud, BEAUGER, Christian, Mineral aerogels for energy applications, **ISASF 2012**, Seminar on aerogels, Nancy, 6th-7th December 2012 (ISASF 2012 Proceedings, p.111-113).

2011

- [COI10]BEAUGER, Christian, D'ELIA, Daniela, SUZUKI, Yoshikazu, KELLER, Valérie, KELLER, Nicolas, BERGER, Marie-Hélène, HOCHEPIED, Jean-François, RIGACCI, Arnaud, and ACHARD, Patrick, Influence of TiO₂ morphologies on hydrogen evolution by water splitting, **MRS 2011**, San Francisco, 26th -29th April 2011.

2009

- [COI9] BEAUGER, Christian, D'ELIA, Daniela, RIGACCI, Arnaud, KELLER, Valérie, KELLER, Nicolas, BERGER, Marie-Hélène, HOICHEPIED, Jean-François, SUZUKI, Yoshikazu and ACHARD, Patrick, Water splitting: TiO₂ morphologies vs hydrogen production, **FISPHOTON 2009**, Marseille, 7th - 10th December 2009.
- [COI8] D'ELIA, Daniela, BEAUGER, Christian, RIGACCI, Arnaud, KELLER, Valérie, KELLER, Nicolas, BERGER, Marie-Hélène, HOICHEPIED, Jean-François, FAGOT-RUVERAT, Yannick, TOURNIER, C., and ACHARD, Patrick, Water splitting : influence of nitrogen doping on hydrogen production, **TiO₂-14** Niagara Falls 8th October 2009.
- [COI7] BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian, JOB, Nathalie, CHATENET, Marian and ACHARD, Patrick, Study of diffusive limitations in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), **Carbon '09** Biarritz 14th -19th June 2009

2008

- [COI6] BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian, CHATENET, Marian and ACHARD, Patrick, Influence of carbon aerogel texture on PEMFC performances, **FDFC** Nancy 10th - 12th December 2008
- [COI5] D'ELIA, Daniela, SUZUKI, Yoshikazu, BERGER, Marie-Hélène, VALMALETTE, Jean-Christophe, HOICHEPIED, Jean-François, BEAUGER, Christian, RIGACCI, Arnaud, and ACHARD, Patrick, Synthesis of vanadium doped TiO₂ nanowires: characterization and photoactivity for hydrogen production by water splitting, **E-MRS** Warsaw 15th -19th September 2008.
- [COI4] BEAUGER Christian, Hydrogen and Fuel Cells, International Short Seminar - Institute of Sustainability Science, Kyoto 12th September 2008

2000

- [COI3] BEAUGER, Christian and HUGUENIN, Denis, New material development impact on the improvement of energy storage and conversion systems, **ECS** Phoenix 22nd -27th October 2000

1999

- [COI2] BEAUGER, Christian, GROSSEAU, Philippe, GUILHOT, Bernard, HUGUENIN, Denis et IACCONI, Philibert, Synthesis of europium and dysprosium activated strontium mono-aluminate, **ECS** Boston 1st-6th November 1998

1997

- [COI1] BEAUGER, Christian, GROSSEAU, Philippe, GUILHOT, Bernard, HUGUENIN, Denis et IACCONI, Philibert, Low temperature synthesis of ZnGa₂O₄ : Mn, **ECS** Paris 31st August/5th September 1997

Posters

2016

- [AFI6] BEAUGER, Christian, TESTUT, Laetitia, OZOUF, Guillaume, BERTHON-FABRY, Sandrine, RIGACCI, Arnaud, TiO₂:Nb aerogels, how sol-gel parameters can direct the synthesis route towards an optimization of catalyst support for PEMFC, **ISASF 2016**, Seminar on aerogels, Sophia-Antipolis, 22nd – 23rd September 2016

2015

- [AFI5] BEAUGER, Christian, TESTUT, Laetitia, OZOUF, Guillaume, BERTHON-FABRY, Sandrine, COGNARD, Gwenn, CHATENET, Marian, MAILLARD, Frédéric, CAVALIERE, Sara, JONES, Deborah, GUETAZ, Laure, JACQUES, Pierre-André, MOSDALE, Annette, MOSDALE, Renaut, SURICAT, a project dedicated to stable PEMFC catalyst supports, **EFC2015**, Naples, 16-18 December 2015
- [AFI4] BEAUGER, Christian, OZOUF, Guillaume, TESTUT, Laetitia, BERTHON-FABRY, Sandrine, Metal Oxides Aerogels as promising catalyst supports for potential use in Fuel Cells and Electrolysers, **EFC2015**, La Grande Motte, 13-16 September 2015.

2014

[AFI3] Arnaud DEMILECAMPS, Margot Alves, Cyrielle RUDAZ, Claudia HILDENBRAND, Christian BEAUGER, Arnaud RIGACCI, Tatiana BUDTOVA, Cellulose-silica hybrids for reinforced insulating aerogels, INSA

2011

[AFI2] BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian, and ACHARD, Comparison of platinum deposit methods on carbon aerogels used in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), **FDIC 2011** – Grenoble, 19th-21st January 2011

2010

[AFI1] BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian, CHATENET, Marian, SENNOUR, M. and ACHARD, Patrick, Carbon aerogels as catalyst supports and first insight on their durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, **CARISMA 2010 – Progress MEA**, La Grande Motte, 19th-22nd September 2010

Nationales

Orales

2016

[CON9] BEAUGER, Christian, Matrices de dioxyde de titane ou d'étain pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), **Journée Industrielle Nanomatériaux 2016** – Paris 15, 16 mai 2016

[CON8] BEAUGER, Christian, LAINE, Guillaume, BURR, Alain, TAGUET, Aurélie, OTAZAGHINE, Belkacem, RIGACCI, Arnaud, Membranes composites Nafion®- Argile pour pile à combustible basse température (PEMFC), **Journée Industrielle Nanomatériaux 2016** – Paris 15, 16 mai 2016

2014

[CON7] BEAUGER, Christian, Guillaume Lainé, Alain Burr, Aurélie Taguet, Belkacem Otazaghine, Arnaud Rigacci, Membranes composites Nafion®-sépiolite pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons, **Keynote MATERIAUX 2014** - Montpellier 24-28 Novembre

2013

[CON6] BEAUGER, Christian, Recherches menées à PERSÉE dans le domaine de l'énergie solaire, **FEDESOL** - Toulouse, le 18 juin 2013

2011

[CON5] METKEMEIJER, Rudolf, ACHARD, Patrick et BEAUGER, Christian, Etudes menées au CEP/ MINES-ParisTech sur des systèmes intégrant des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), **GDR PACS** - Nantes 6-9 juin 2011

2010

[CON4] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian, and 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** – Nantes, 18-22 octobre 2010

2009

[CON3] BEAUGER, Christian, Elaboration et étude de membranes nanochargées à base de Nafion® pour pile à combustible PEM, **Journée Industrielle de l'Institut Carnot MINES** – Paris MINES ParisTech 22 janvier 2009

[CON2] BEAUGER, Christian, METKEMEIJER, Rudolf, BERTHON-FABRY, Sandrine, RIGACCI, Arnaud, et ACHARD, Patrick, Synthèse des actions menées par l'équipe Energétique Matériaux & Procédés dans le domaine de l'Hydrogène et des Piles A Combustible, **GDR PACTE**, La Rochelle, 12 mai 2009

1996

[CON1] BEAUGER, Christian, GROSSEAU, Philippe, GUILHOT, Bernard, HUGUENIN, Denis et IACCONI, Philibert, **Réunion du Groupe Français des Luminophores** - Bordeaux - ICMCB 24 octobre 1996

2010

[AFN7] BEAUGER, Christian, D'ELIA, Daniela, KELLER, Nicolas, HOCHÉPIED, Jean-François, RIGACCI, Arnaud, KELLER, Valérie and ACHARD, Patrick, Nanostructures de TiO₂ pour la génération d'hydrogène par photolyse directe de l'eau : comparaison entre aérogels et nanofils, **Sol-Gel 2010** Tours 1-3 février

2009

[AFN6] OUATTARA-BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian et ACHARD, Les aérogels de carbone comme matériaux d'électrode dans les couches catalytiques cathodiques de pile à combustible PEMFC : Influence de l'architecture sur les performances, **Journée Industrielle Nanomines**, 22 janvier 2009 Paris

2007

[AFN5] BEAUGER, Christian, ACHARD, Patrick, MARIE, Julien, THOREL, Alain, HAFSAOUI, Julien, SALVADOR, Sylvain, COMMANDRE, Jean-Michel, COUHERT, Carole, PIJOLAT, Christophe, BOURGOIS, Jacques, AISSANI, Lynda, PRE, Pascaline, DUMONT, Eric, SESSIECQ, Pile A Combustible, Production d'hydrogène à partir de biomasse, Stockage d'Hydrogène sur carbones nanostructurés, Analyse du Cycle de Vie : un projet du Groupe des Écoles des Mines en Génie des Procédés, Énergie et Environnement (GEM GP E2), **SFGP 2007** Saint Etienne 9-11 octobre 2007

[AFN4] BRIGAUDET, Mathilde, BERTHON-FABRY, Sandrine, BEAUGER, Christian et ACHARD, Patrick, Les aérogels de carbone comme matériaux d'électrode dans les couches catalytiques de piles à combustible PEMFC : influence de l'architecture sur les performances, **SFGP 2007** Saint Etienne 9-11 octobre 2007

[AFN3] SUZUKI, Yoshikazu, BEAUGER, Christian, ILBIZIAN, Pierre, RIGACCI, Arnaud and ACHARD, Patrick, Preparation and Microstructure of TiO₂ Aerogels and TiO₂ Aerogel/TiO₂ Nanowire Composites, **Sol-Gel 2007** Montpellier 2-7 septembre 2007

[AFN2] JIMENEZ, Matthieu, BEAUGER, Christian, SUZUKI, Yoshikazu, D'ELIA, Daniela, RIGACCI, Arnaud, HOCHÉPIED, Jean-François, and ACHARD, Patrick, Synthesis of titanium dioxide aerogels for hydrogen production, **Sol-Gel 2007** Montpellier 2-7 septembre 2007

1999

[AFN1] BEAUGER, Christian, GROSSEAU, Philippe, GUILHOT, Bernard, HUGUENIN, Denis et IACCONI, Philibert, Synthèse basse température du gallate de zinc, **Journées d'Analyse Thermique et de Calorimétrie**- Toulouse 18-20 mai 1999

Annexe 7 - Sujet de thèse et résumé des principaux résultats

Titre : élaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$.

Ecole doctorale : INPG/EMSE

Spécialité : Génie des Procédés

Directeurs : Bernard Guilhot (EMSE), Philippe Grosseau (EMSE)

Co-encadrants : Philibert Iacconi (UNSA), Denis Huguenin (Rhodia)

Thèse soutenue à Nice, le 2 décembre 1999 devant le jury composé de :

Monsieur	M. POUCHARD	<i>Professeur, I.C.M.C.B.</i>	Président et rapporteur
Monsieur	J.F. QUINSON	<i>Directeur de Recherche, I.N.S.A.</i>	Rapporteur
Messieurs	P. IACCONI	<i>Professeur, U.N.S.A.</i>	Examineurs
	B. GUILHOT	<i>Directeur de Recherche, E.N.S.M.S.E.</i>	
	P. GROSSEAU	<i>Ingénieur de Recherche, E.N.S.M.S.E.</i>	

Résumé :

Ce travail a été consacré à l'étude d'un pigment phosphorescent (luminophore), le monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$). Il a abouti à la modélisation de la luminescence de ce composé (fluorescence & thermoluminescence (TL)), exposée à l'aide d'un schéma des bandes d'énergie usuellement employé pour décrire ces phénomènes. Ce système s'est révélé se comporter comme une batterie, stockant, sous l'effet de la lumière du jour, de l'énergie sous forme de paires électron/trou dissociées. Chaque partie, piégée par les défauts du luminophore, est libérée par activation thermique à température ambiante. Elles se recombinent ensuite libérant le surplus d'énergie sous forme d'une émission lumineuse verte (525nm).

L'explication de ces mécanismes optoélectroniques a nécessité la compréhension du rôle de chacun des composants du système identifié séparément : la matrice (SrAl_2O_4) et les éléments dopants (Eu & Dy).

La première partie de ce travail a pour cela été dédiée à l'étude de la matrice et a permis de mettre au point un mode de synthèse par réaction solide-solide, sous atmosphère contrôlée, entre le carbonate de strontium et l'alumine gamma. L'influence des différents paramètres de synthèse (stœchiométrie des réactants, durée, température et atmosphère de calcination) a permis de caractériser les propriétés optoélectroniques de la matrice (émission de fluorescence bleue à 440 nm & 3 pics de TL à -170, -70 et 0°C).

Le rôle du dysprosium, puis de l'euporium et enfin leur interaction ont fait l'objet d'une étude particulière. L'émission verte à 525nm a ainsi pu être attribuée à l'euporium divalent (Eu^{2+}), l'interaction Eu-Dy étant quant à elle responsable du phénomène de phosphorescence.

Objectif :

L'objectif de ce travail était d'identifier le mécanisme d'émission de phosphorescence du mono-aluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$). Cela nous a conduit à en optimiser la formulation et le procédé d'élaboration.

Il a été réalisé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, dans le cadre d'une collaboration directe avec la société Rhodia, alors fortement impliquée dans le domaine des terres rares.

Les propriétés luminescentes de l'aluminate de strontium dopé à l'euporium sont connues depuis le début du siècle. Il a notamment été utilisé dans les années 60-70 comme luminophore dans les lampes ou les tubes cathodiques. Son développement a été relancé par la nécessité de trouver un substitut au sulfure de zinc dopé au cuivre, utilisé comme pigment phosphorescent (horlogerie, marquage de sécurité, signalisation routière...). Des impératifs de brillance et de durée de vie ont en effet nécessité le dopage de celui-ci par des éléments radioactifs tels que le tritium (H^3) ou le prométium (Pm^{147}), entraînant des problèmes environnementaux. De plus son instabilité à l'humidité combinée aux rayons ultra-violet rend son utilisation impossible en extérieur. L'aluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$) se trouve être un excellent candidat à la succession du sulfure de zinc dopé au cuivre.

Démarche :

L'étude de composés co-dopés est généralement relativement complexe, aussi la démarche employée a-t-elle consisté à étudier dans un premier temps la matrice seule (SrAl_2O_4), puis la matrice dopée à l'euporium, ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$), et enfin, le composé co-dopé $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$. Il a ainsi été possible d'observer la contribution de chaque constituant du système aux mécanismes de luminescence. Deux propriétés majeures ont pour cela été principalement analysées, la fluorescence et la thermoluminescence. Elles permettent en effet de rendre compte des émissions observées et du phénomène de phosphorescence largement lié à la présence de défauts pièges mis en évidence par thermoluminescence.

Plusieurs impératifs sont à considérer pour l'élaboration d'un pigment phosphorescent comme $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$. Il doit d'abord avoir une intensité d'émission suffisamment importante pour être détectée par l'œil humain à un niveau d'intensité satisfaisant (0.32 mCd/m^2). Cela est facilité par le fait que sa gamme spectrale d'émission, centrée sur le vert, correspond au maximum de perception de l'œil humain²⁰⁰. Cette émission doit ensuite montrer la meilleure persistance possible. Ces deux critères de performance pourront être, dans un premier temps, satisfaits par le réglage fin de la composition en élément de terre rare, euporium et dysprosium. La stœchiométrie de la matrice pourrait également avoir un rôle à jouer dans l'amélioration de l'une ou l'autre de ces propriétés.

Stabilité et vieillissement sont deux autres paramètres d'importance à considérer.

Synthèse :

Ces impératifs ont nécessité la mise au point du mode de synthèse choisi pour la matrice : réaction solide-solide entre le carbonate de strontium et l'alumine gamma. Cela a été réalisée en étudiant l'influence des différents paramètres de synthèse (atmosphère, température et durée du traitement thermique appliqué au mélange réactionnel), à la fois sur l'obtention de la phase recherchée et sur ses propriétés luminescentes.

[200] R.C. ROPP, Luminescence and the solid state, Elsevier (1991)

L'étude du comportement thermique du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure 2.1) a ainsi fait apparaître la cristallisation d'un composé secondaire, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (S_3A), pouvant être éliminé par recuit après broyage. L'obtention de SrAl_2O_4 (SA) pur et bien cristallisé nécessite donc une synthèse en deux étapes : une calcination à 1400 °C pendant 3 heures suivie d'un recuit, toujours à 1400 °C pendant 3 heures, après broyage de la poudre obtenue après calcination.

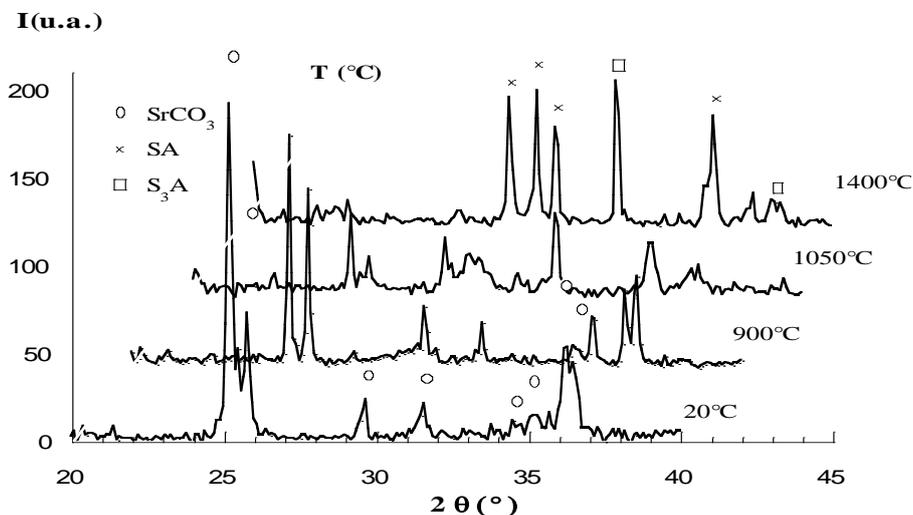


Figure 7.1 : Diffractogrammes du mélange $\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50% molaire) calciné sous Ar à 900°C, 1050°C et 1400°C et non calciné (20°C) – SA = SrAl_2O_4 , S_3A = $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques de la matrice ainsi obtenue se sont révélées être fortement dépendantes des atmosphères utilisées pendant le traitement thermique.

La matrice :

Entièrement préparé sous atmosphère oxydante, SrAl_2O_4 présente une émission de fluorescence bleue, centrée sur 440 nm. Lorsque le recuit est réalisé sous atmosphère réductrice, s'ajoute à cette émission bleue une émission verte, centrée sur 520 nm.

SrAl_2O_4 présente en outre 3 types de défauts pièges mis en évidence par l'observation de 3 pics de thermoluminescence, à -170 °C, -70 °C et 0 °C, dont l'intensité varie avec la nature des atmosphères utilisées. Les meilleurs résultats ont été obtenus en réalisant une calcination sous oxygène suivie d'un recuit sous argon hydrogéné à 5 %vol.

Fortes des connaissances acquises sur SrAl_2O_4 , l'étude s'est ensuite orientée vers les composés dopés, synthétisés en adaptant le mode opératoire mis au point pour la matrice.

Dopage Eu :

L'introduction d'euporium dans la matrice modifie quelque peu ses propriétés luminescentes. Le recuit sous argon hydrogéné permet la réduction de l'euporium au degré d'oxydation +II, forme sous laquelle il joue le rôle d'activateur. Il est alors responsable de l'émission de fluorescence verte, observée dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, centrée sur 525 nm et dont l'intensité évolue classiquement dans ce type de composé. Elle obéit à un phénomène d'extinction par concentration, au-delà de 3 %at. d'euporium introduit dans le réseau (Figure 2.2).

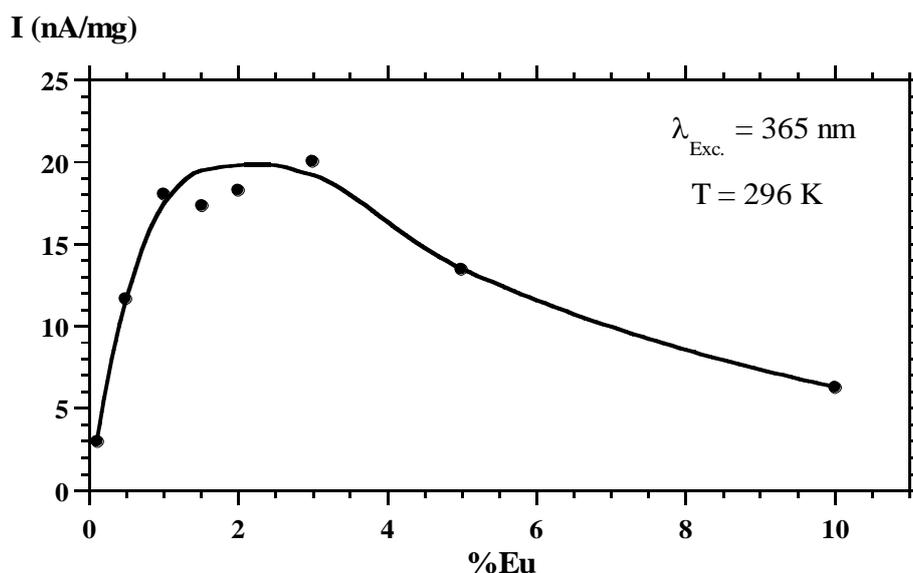


Figure 7.2 : Influence de la concentration en europium sur l'intensité de la bande d'émission de fluorescence à 525 nm de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$.

Le dopage à l'europium modifie également les concentrations en pièges de la matrice, les intensités relatives des pics à -170°C , -70°C et 0°C n'étant pas conservées par rapport à SrAl_2O_4 .

L'étude de l'influence de la température sur les émissions de fluorescence et de thermoluminescence a montré la présence de deux émissions, à 445 et 525 nm, à basse température ($T < 273\text{ K}$), seule l'émission verte (525 nm) subsistant au-delà (Figure 2.3).

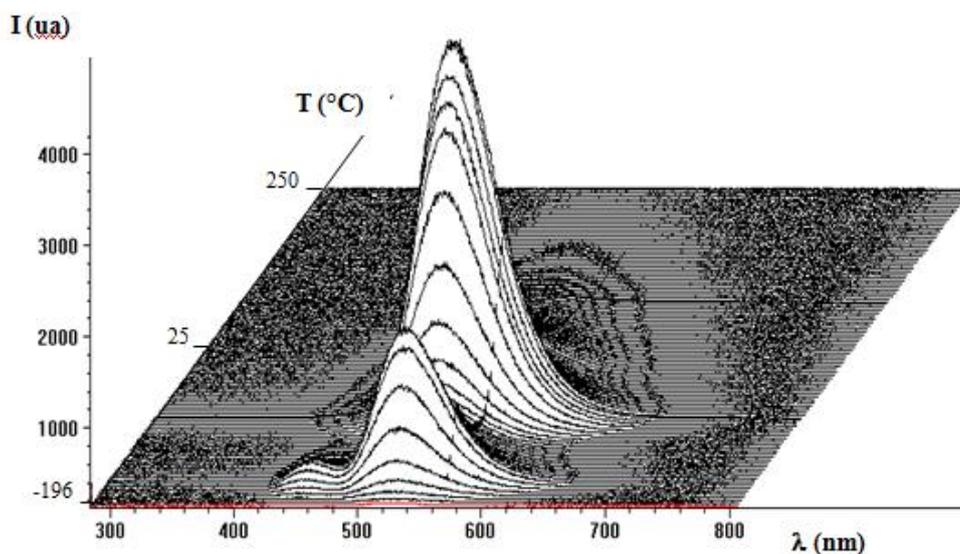


Figure 7.3 : Courbes de thermoluminescence avec analyse spectrale de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ (1%at.).

Dopage Dy :

Le dopage de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ au dysprosium ne modifie pas la répartition spectrale des émissions de fluorescence et de thermoluminescence. L'intérêt du co-dopage au dysprosium réside dans l'augmentation spectaculaire de l'intensité du pic de thermoluminescence à température ambiante, responsable de la phosphorescence du luminophore à température ambiante.

En faisant varier les concentrations en europium et en dysprosium dans le mélange réactionnel, il a été possible de déterminer la formulation optimale, comprenant 2 %at. d'europium et 1 %at. de dysprosium.

Modèle de luminescence :

Enfin, la compilation des résultats obtenus a permis de présenter un modèle de luminescence pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$, rendant compte de la plupart des observations faites tant en fluorescence qu'en thermoluminescence, à toute température du domaine étudié.

Il rend effectivement compte des couleurs d'émission observées en fluorescence et en thermoluminescence, en fonction de la température.

Il propose de plus une interprétation originale du phénomène de phosphorescence caractéristique de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$.

Centres émetteurs :

En résumé, les résultats de fluorescence et de thermoluminescence ont permis de mettre en évidence **deux centres luminogènes, émettant à 445 et 525 nm.**

Le premier subit une extinction thermique dans le domaine de température étudié. Ainsi, si l'émission à 525 nm peut être observée en fluorescence à toute température entre -196°C et $+200^\circ\text{C}$, l'émission à 445 nm n'atteint un niveau d'intensité acceptable qu'à basse température ($T < 273 \text{ K}$).

L'intensité d'émission de fluorescence à 525 nm augmente avec la concentration en europium dans le réseau.

L'introduction de dysprosium dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ fait chuter cette intensité à un niveau indépendant de la concentration en dysprosium tandis que l'émission à 445 nm n'est pas affectée.

Centres pièges :

La thermoluminescence nous a permis quant à elle de détecter **trois principaux pièges**, responsables des pics centrés sur **-170 , -70 et 0°C** . Seul le moins profond d'entre eux (-170°C) conduit aux deux émissions (445 et 525 nm). A plus haute température, la recombinaison radiative ne s'effectue que sur le centre émetteur à 525 nm.

Le faible niveau d'intensité de l'émission bleue à haute température peut s'interpréter par le phénomène d'extinction thermique, observé tant sur $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ que sur $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$. Cette émission bleue a néanmoins pu être observée sur SA à température ambiante, du fait de la très faible intensité de l'émission verte.

Basé sur une conduction par trous d'électron, le modèle (Figure 2.4) fait donc intervenir plusieurs centres :

- 2 centres de recombinaison, centres à électron, introduits pour rendre compte des deux émissions observées à :
 - ✓ 445 nm (émission directe).
 - ✓ 525 nm (émission par transfert d'énergie à l'europium).
- 3 centres pièges à trou, modélisant les 3 pics de thermoluminescence présentés par les différents composés étudiés.

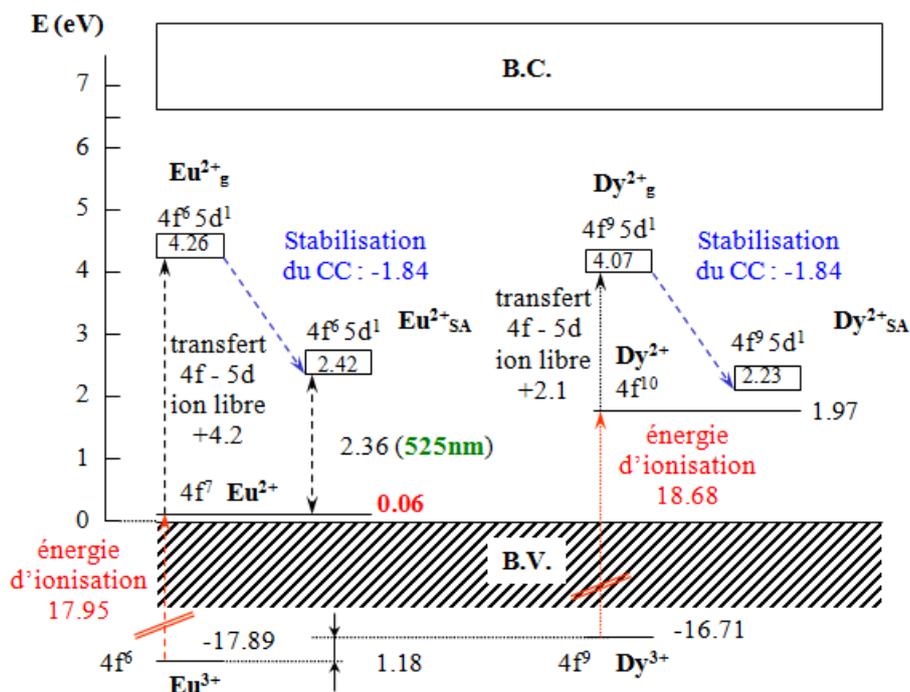


Figure 7.4 : Schéma des bandes construit pour le modèle proposé pour rendre compte des phénomènes optiques observés

Les niveaux pièges à trou peuvent raisonnablement être attribués à des lacunes de strontium (V_{Sr}'') et/ou d'aluminium (V_{Al}'''). Elles entrent en effet déjà en jeu pour assurer l'électroneutralité du système. Chargées négativement, elles pourraient bien jouer le rôle de piège à trou.

En ce qui concerne les deux centres de recombinaison, tous deux centres à électron, peut-être fallait-il chercher du côté des lacunes d'oxygène, elles-mêmes pièges à électrons. Pour cela il aurait par exemple été intéressant de pouvoir étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de recuit sur les émissions de luminescence, ce qui eut été pour le moins délicat, le recuit devant être réalisé sous atmosphère réductrice, afin de réduire l'europlum

Selon ce modèle, la phosphorescence obtenue dans $SrAl_2O_4 : Eu, Dy$ est due à la proximité des niveaux d'énergie des bandes 5d de l'europlum II et du dysprosium II. Celle-ci est le résultat d'interactions entre la matrice et les deux dopants, plus spécifiquement de l'action du champ cristallin de la matrice sur les niveaux d'énergie de l'europlum et du dysprosium. La relation entre le couple Eu/Dy et la matrice d'accueil $SrAl_2O_4$, est primordiale. Elle permet un ajustement optimal des niveaux d'énergie, propre à l'observation de la phosphorescence à température ambiante.

Ce travail a donné lieu à 3 publications ([A1], [A2], [ACL1]), 2 communications orales internationales (ECS) et une communication orale nationale (Groupe français des luminophores).

Résumé

...