



Aérogels de Carbone support de Platine à la Cathode de Pile PEM: synthèse et caractérisation

Julien Marie¹, Sandrine Berthon-Fabry¹, Patrick Achard¹
Marian Chatenet², Eric Chainet², Nathalie Cornet³

¹ Ecole des Mines de Paris, CEP, BP207, 06904 Sophia Antipolis

² LEPMI-ENSEEG, UMR 5631, CNRS-INPG-UJF, BP75, 38402 Saint Martin
d'hère, France

³ RENAULT, TCR-DR/64240, 78288 Guyancourt, France

julien.marie@ensmp.fr

-- Journées Thématiques Société Française de Thermique *groupe thermodynamique* et
RENAULT --

Guyancourt, 05 Avril 2006

Enjeux actuels R&D pile à combustible PEMFC

Beaucoup d'efforts focalisés sur la couche catalytique cathodique

↳ Réduction de la quantité de platine utilisée

(DOE) 2004: stack PEM 80 kW_e ≈ 100 g Pt ≈ 1500 \$ ≈ 15 % coût système ⇔ 0.8 mg/cm²

(G.M.) Objectif 2010: 0.15 mg/cm², 0.8-0.9 W/cm² à U>0.65 V ⇔ 15 g Pt (anode + cathode)

Comment?

- Augmentation de la proportion de platine actif dans l'électrode
- Augmentation de l'accessibilité du platine par oxygène
- Limitation des problèmes de vieillissement, chute performance



Aérogels de carbone comme nouveau support de particules de platine

Problème des couches catalytiques PEM actuelles

Composite Nafion/Carbone

Table 1
Electrochemical surface area obtained from the cyclic voltammograms in Fig. 2, showing the influence of the Nafion loading

Nafion loading (wt.%)	10	15	20	25	30	35	40
Active Pt area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	30	32	49	49	56	58	59

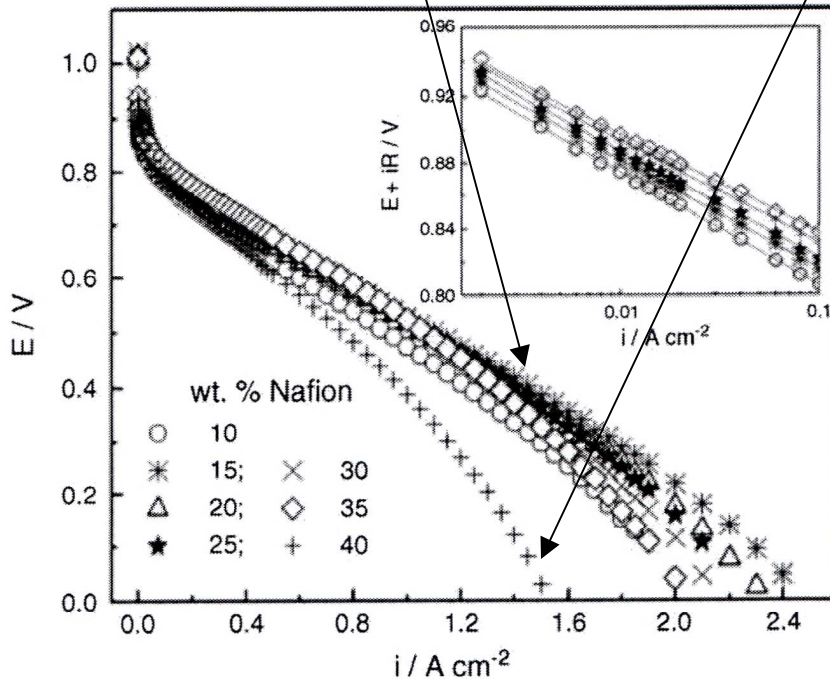
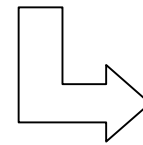


Fig. 3. Cell potential vs. current density plots of Nafion 117-coated electrodes prepared with 20 wt.% Pt/C and several Nafion contents. $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$; $T_{\text{O}_2} = 85^\circ\text{C}$; $T_{\text{H}_2} = 95^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2/\text{O}_2} = 0.1/0.1 \text{ MPa}$.

Besoin de porosité de taille contrôlée dans la couche catalytique et double conductivité e^-/H^+ :

Trop « grands » pores \rightarrow trop épais $\rightarrow R \uparrow$
Trop « petits » pores \rightarrow limitation diffusion \uparrow



Aérogels de carbone

- ✓ Taille pore contrôlable
- ✓ Bonne conductivité électronique
- ✓ Structure monolithique \rightarrow NOUVEAU

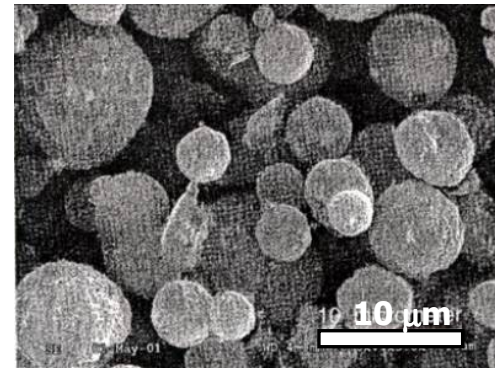
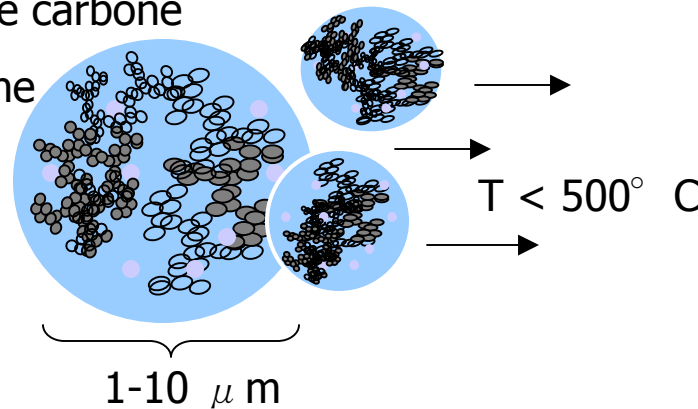
(R. R. Passos, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, *Electrochimica Acta* (2006))

Recherches actuelles sur la couche catalytique

Travail sur la structure

Cabot Superior Micropowders: aérosol

= solvant + noir de carbone
+ précurseur platine

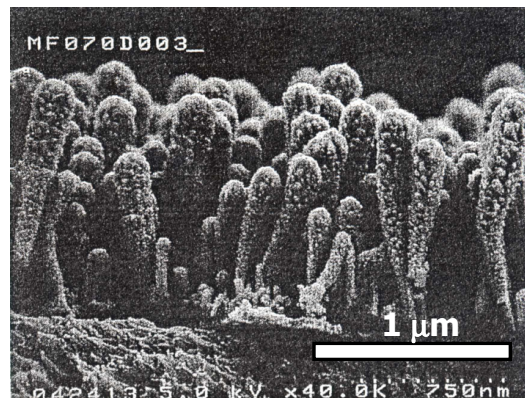


But: créer des pores

3M Company:

« **organic whiskers** »

Dépôt de platine par
Ion Sputtering

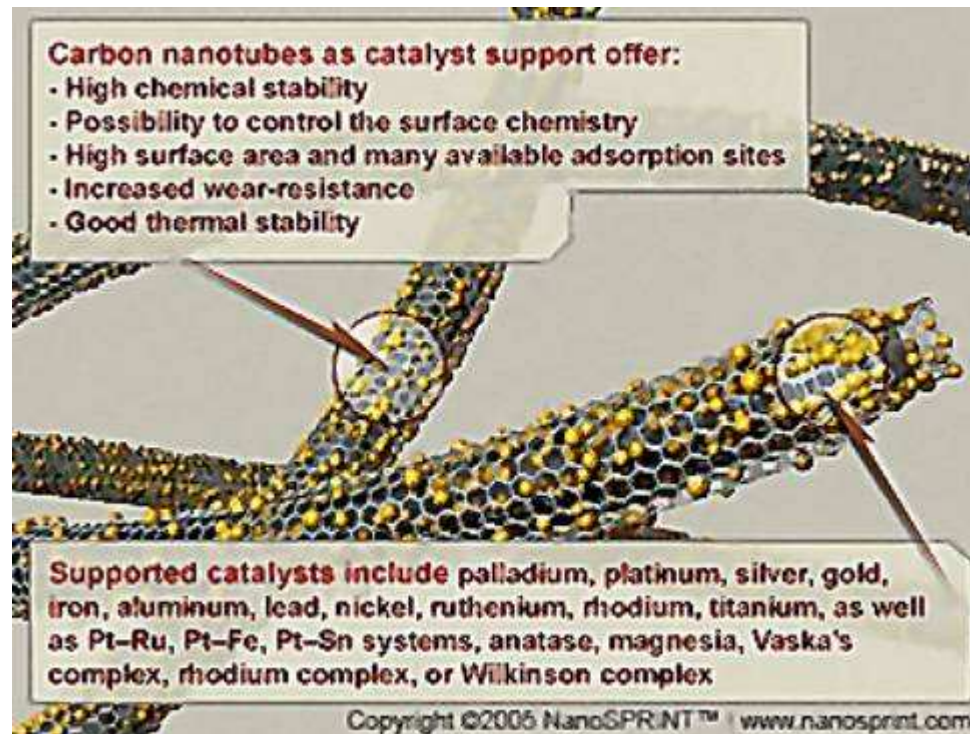


Surface disponible pour
catalyseur très faible, et
pourtant...

(6.3 cm^2 contre 500 cm^2/cm^2
d'électrode)!!

Recherche actuelle sur la couche catalytique

D'autres supports de catalyseur



Avantage principal = chimie de surface du graphite (résistant corrosion)

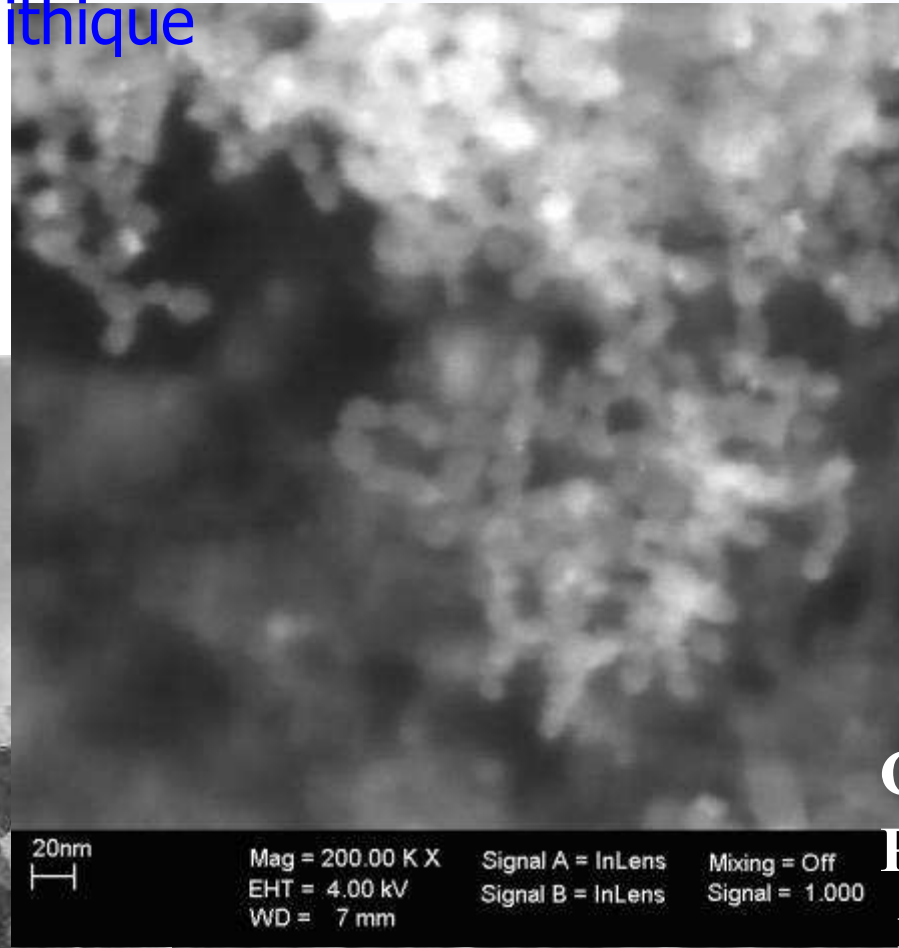
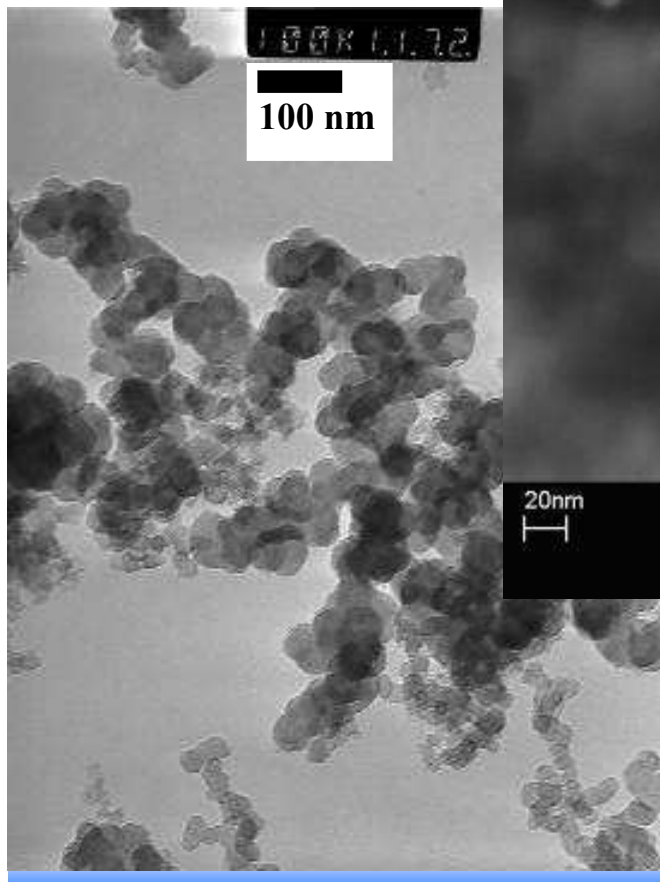
Mais structure peu poreuse et surface spécifique relativement faible

Peu de résultats en pile...et souvent besoin d'activation...

Avantages aérogels de carbone / noirs de carbone

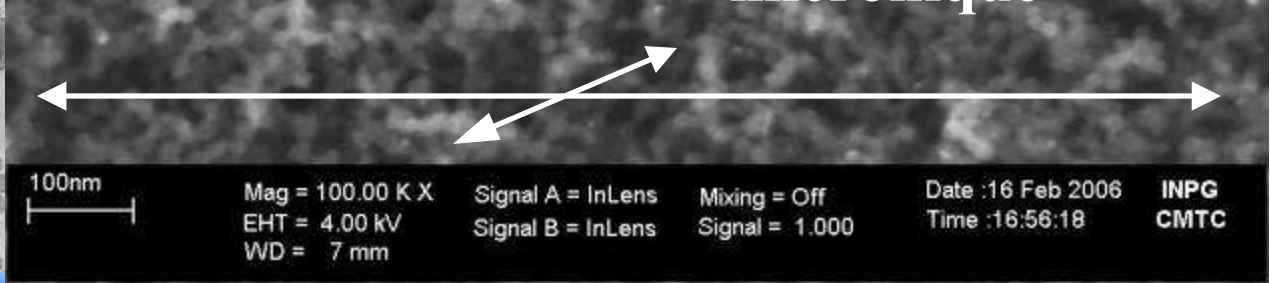
Structure monolithique

Noir de carbone:
Structure agrégats



Aérogel de carbone:
Structure monolithique

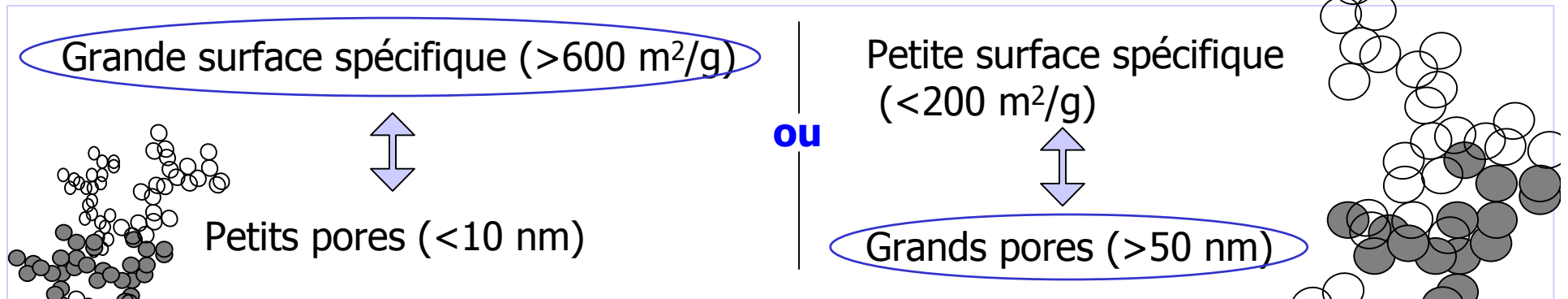
Conductivité +
Porosité 3D échelle
micronique



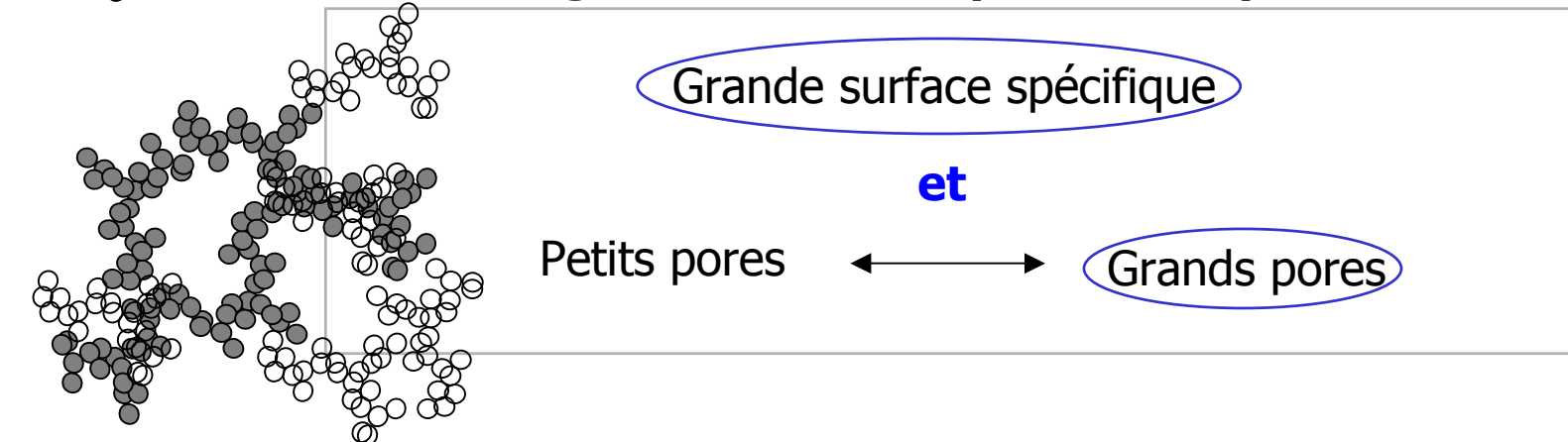
Avantages aérogels de carbone / noirs de carbonés

Structure monolithique → Surface **et** Porosité

Noirs de carbone: compromis surface / porosité

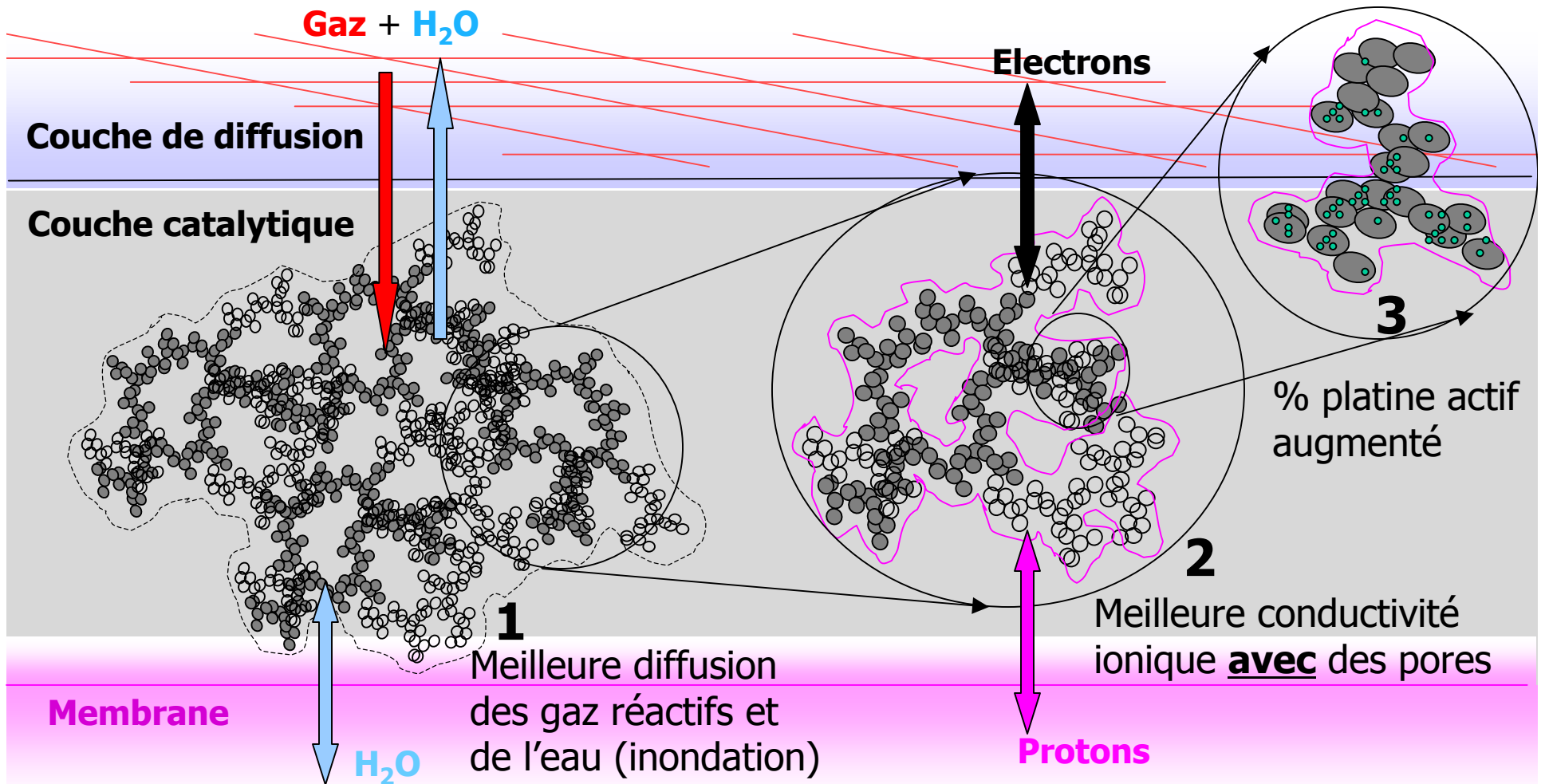


Aérogels de carbone: pas de compromis



Nouveauté du sujet

Nouvelle structure de couche catalytique poreuse

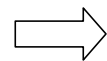


Elaboration d'un aérogel de carbone

Réaction Sol-gel; séchage CO₂ supercritique

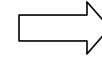
Précurseurs
+catalyseur
+activation thermique
($<100^{\circ}\text{C}$)

Réaction
Sol-gel

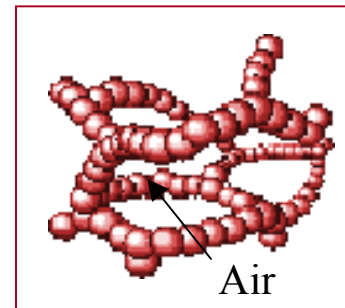


Gel organique

Séchage CO₂
supercritique

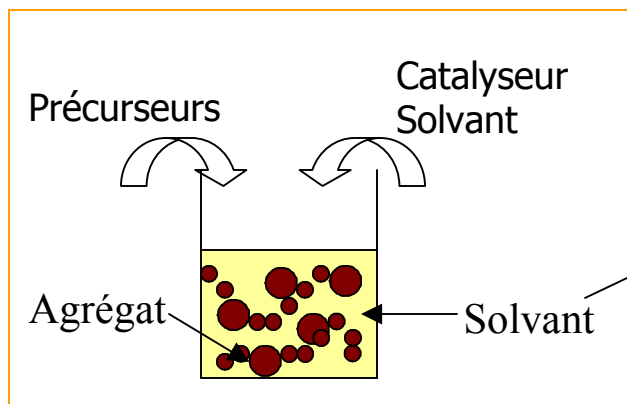
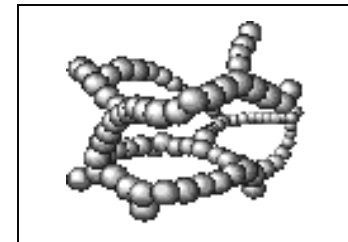


Aérogel organique

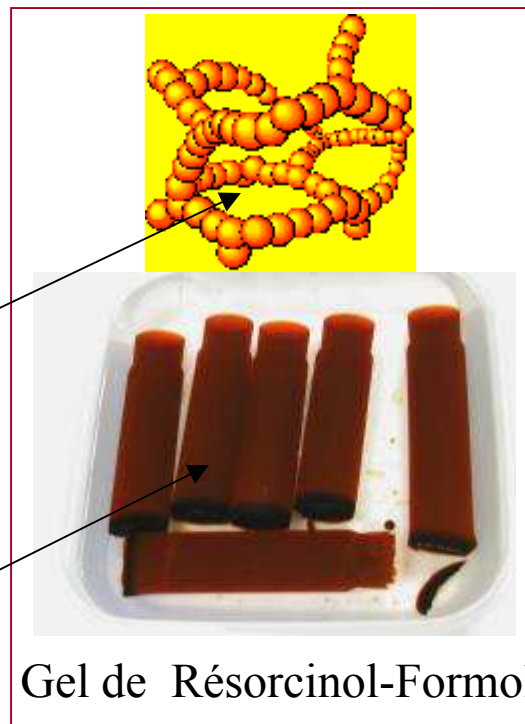


↓
Pyrolyse
(1000°C ,
N₂)

Aérogel de carbone



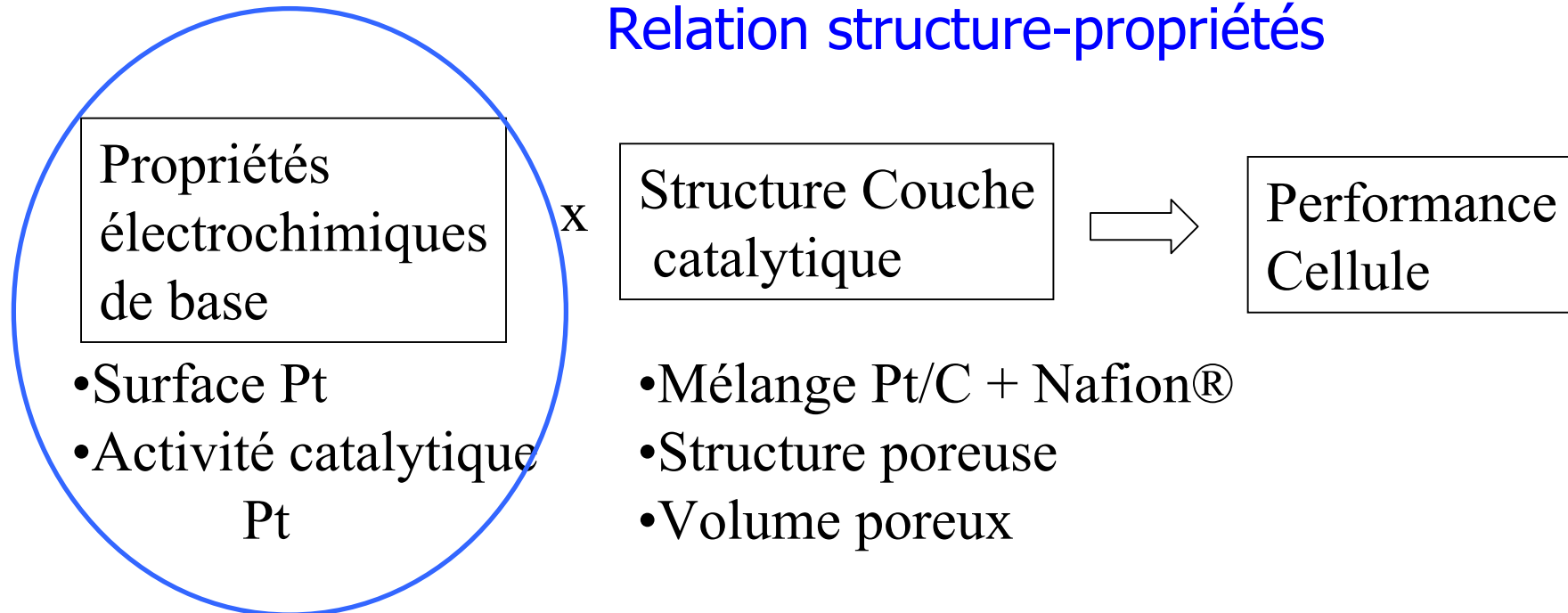
Monolithes de gels organiques
dans l'eau



Pureté finale carbone \leftrightarrow
Pureté précurseurs initiaux

Couche catalytique cathodique de la pile PEM: élément clef de la performance de la pile

Relation structure-propriétés



Quelle est l'influence d'un nouveau support de catalyseur de porosité bien définie = CARBON AEROGEL

Sur les propriétés électrochimiques de base du dépôt de platine ?

Deux échantillons comparés

CA#1 et CA#2: deux compositions du sol différentes

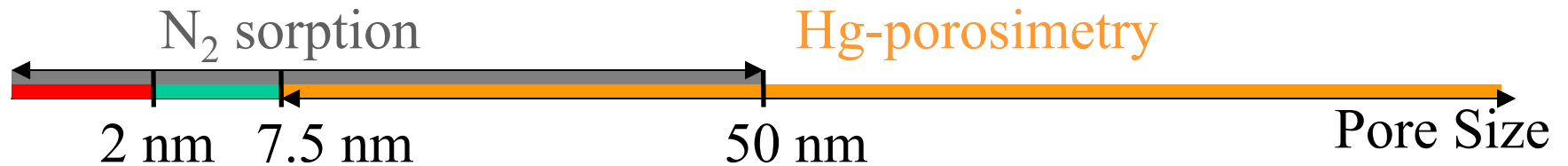
Précurseurs = **R**esorcinol (R), **F**ormaldehyde, **C**atalyst (C)

Solvant= **eau**

Echantillon	R/C	%Solid in sol
CA#1	300	5
CA#2	200	10

↳ Deux carbones de porosité différentes

Caractérisation d'aérogels de carbone de faible densité: Combinaison de porosimétrie Hg et sorption d'azote



$$V_p = V_{mic} + V_{mes(2-7.5nm)} + V_{Hg}$$

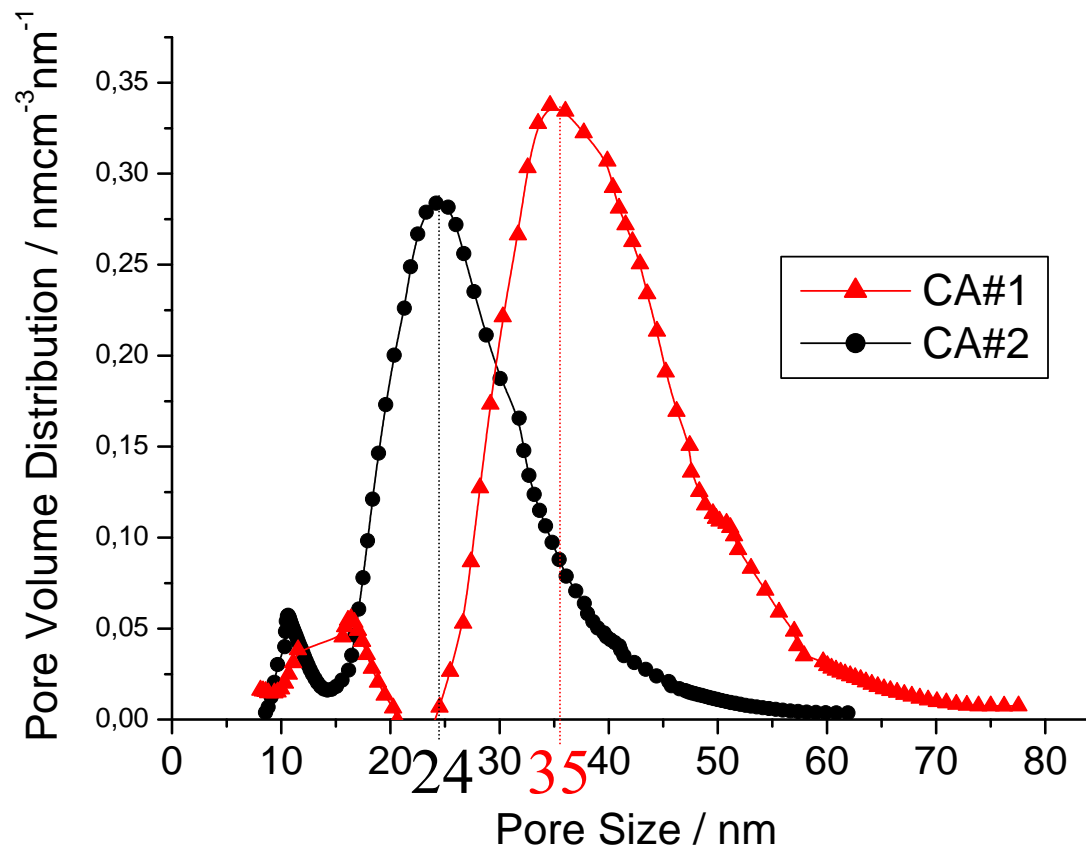
$$V_v = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s}$$

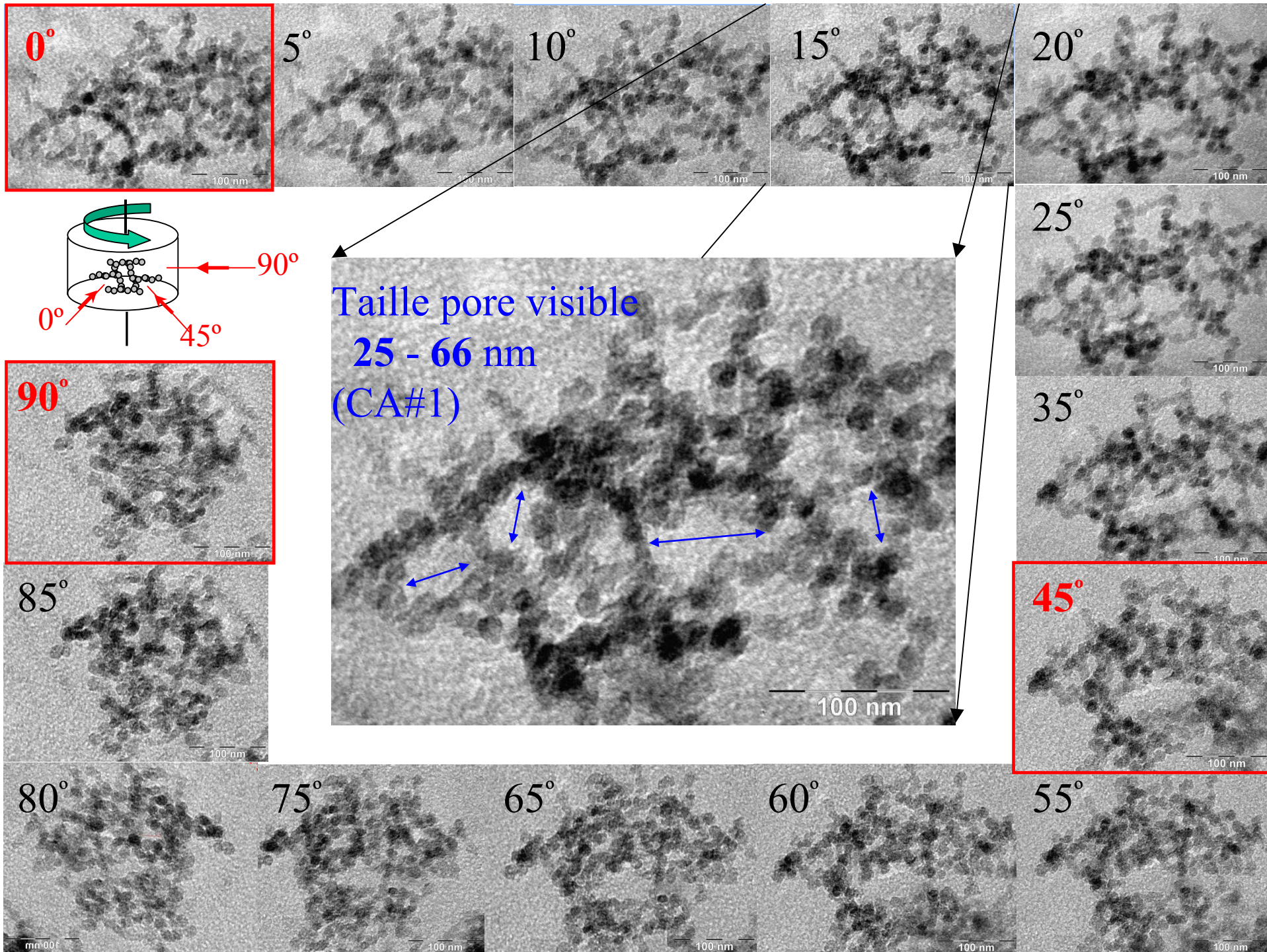
Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{mes(2-7.5nm)}$ ($cm^3 g^{-1}$)	V_{Hg} ($cm^3 g^{-1}$)	$\rho_b \longrightarrow V_v$ ($g \cdot cm^{-3}$) ($cm^3 g^{-1}$)
CA#1	669	5.6	0.33	0.12	5.15	0.15 6.1
CA#2	565	4.8	0.26	0.09	4.45	0.19 4.73

Les deux aérogels de carbone :
grande surface spécifique et grand volume poreux

Distribution de taille de pore des Aerogels de Carbone

Distributions obtenues par porosimétrie Hg en utilisant un modèle de déformation/écrasement introduit par René Pirard (Université de Liège).





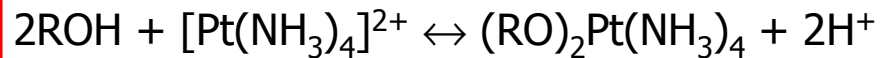
Insertion du platine sur l'aérogel de carbone

Précurseur platiné **Cationique**

« *Aérogel de carbone oxydé* »

Oxydation de la Surface avec
4M HNO₃, 80° C, 24 h. → oxCA

Suspension {Pt(NH₃)₄²⁺, OH⁻}, H₂O



*Echange
ionique*

Séchage

Réduction: N₂, H₂, 350° C

Précurseur platiné **Anionique**

« *Aérogel de carbone brut (raw)* »

Suspension {PtCl₆²⁻, H⁺}, H₂O

Physisorption

pH Travail



Réduction dans NaBH₄, H₂O

Lavage, Séchage

Mesure de la surface de platine

Voltamétrie Cyclique :

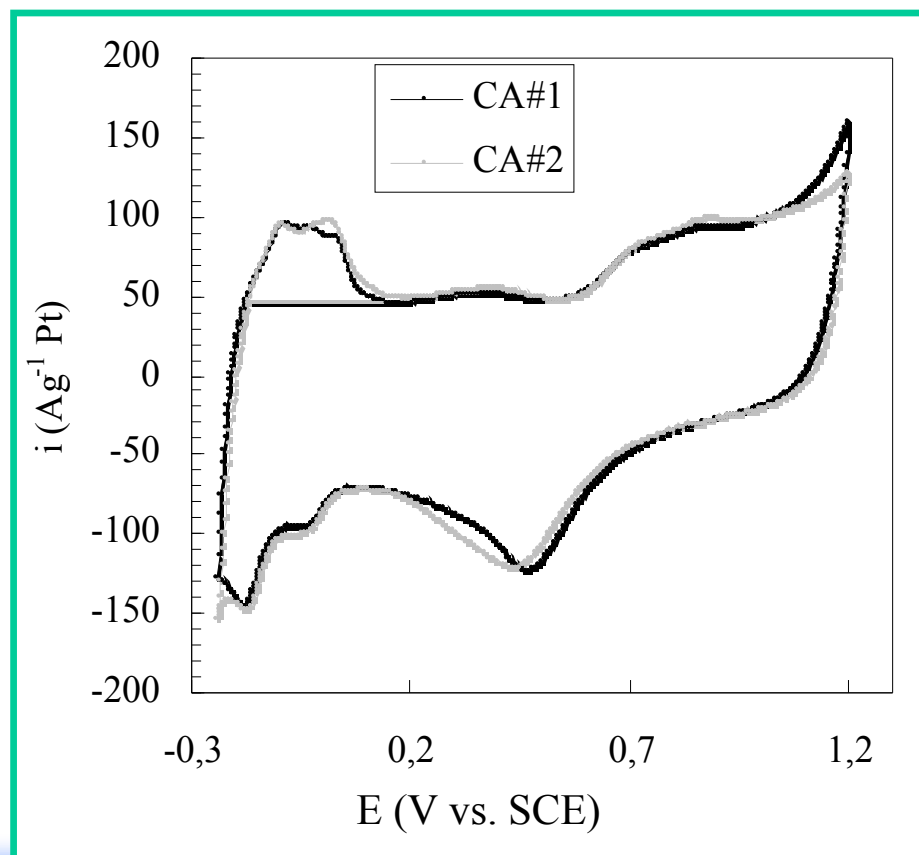
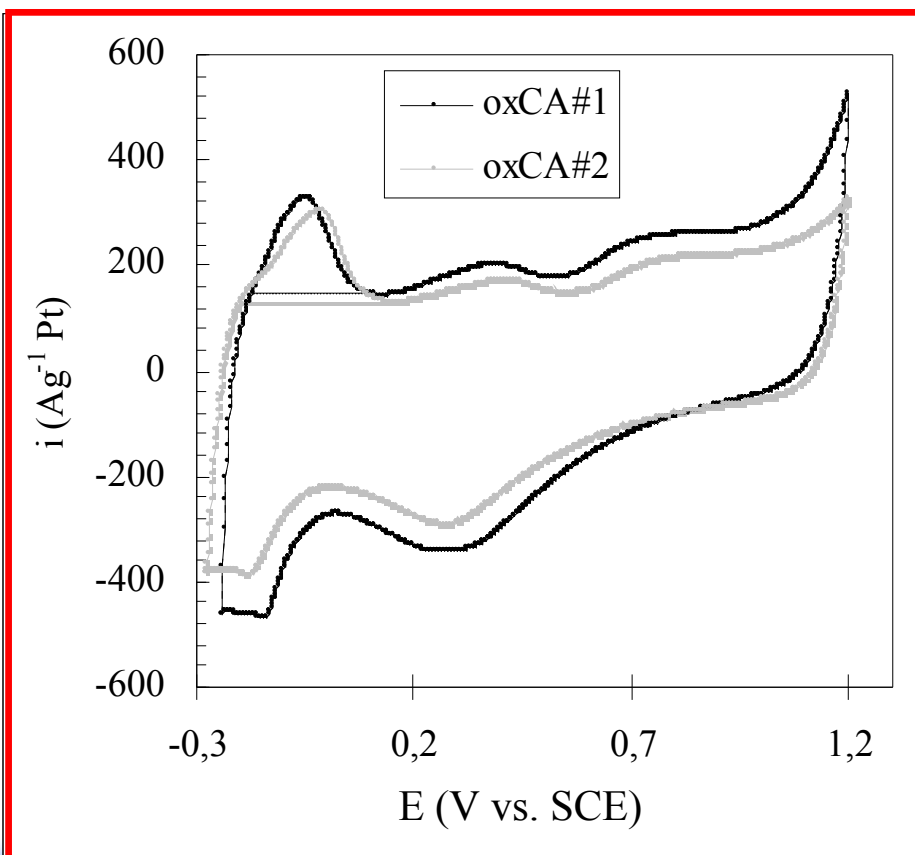
Ø5 mm glassy carbon RDE, 1 M H₂SO₄, 20° C, 0.1 V/s

Charges surfaciques:

oxCA: (C) 165 µg_c/cm², (Pt) 40 µg_c/cm²

CA: (C) 180 µg_c/cm², (Pt) 85 µg_c/cm²

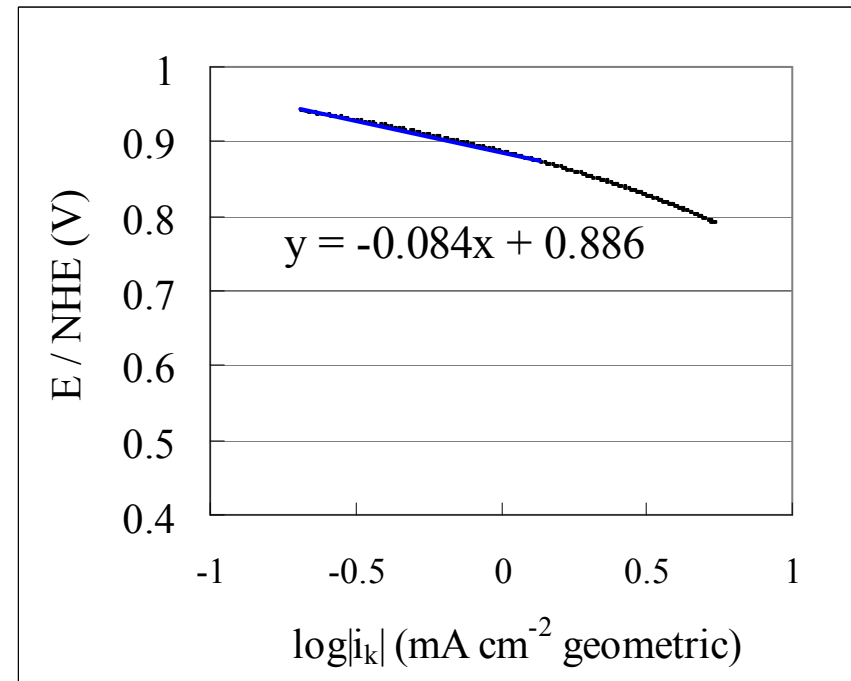
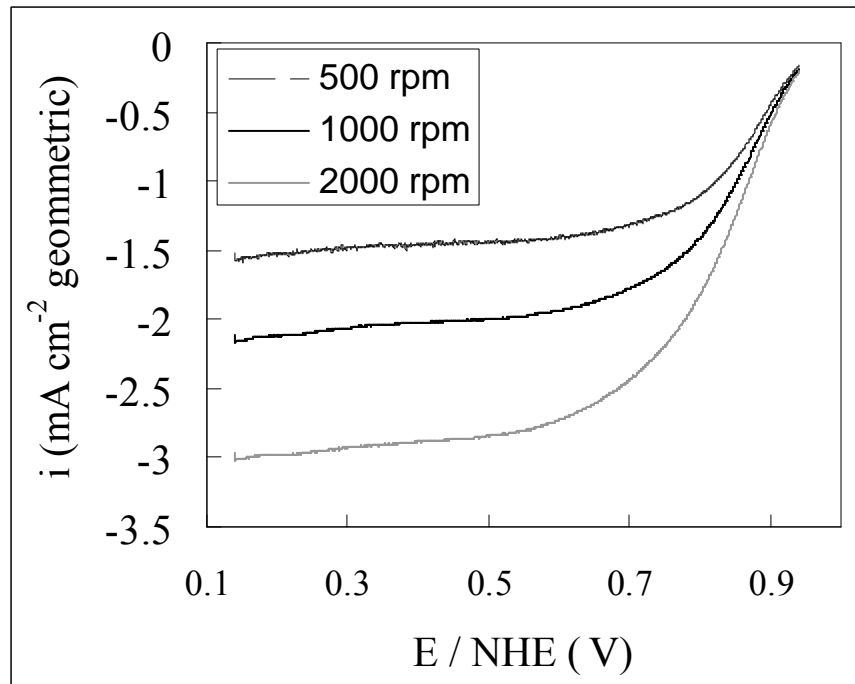
Sample	S _{Pt} (m ² g _{Pt} ⁻¹)
Pt/CA#1	43 ± 2
Pt/CA#2	44 ± 2
Pt/oxCA#1	115 ± 5
Pt/oxCA#2	125 ± 6



Mesure de l'activité ORR (Oxygen Reduction Reaction)

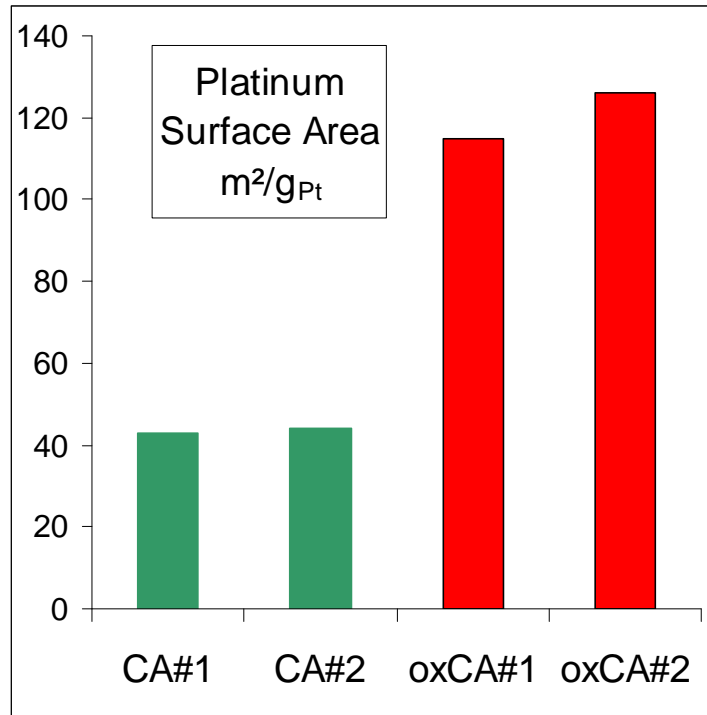
Conditions Expérimentales:

Ø5 mm glassy carbon RDE, 1 M H₂SO₄, 20° C, 1 mV/s
saturated O₂, rotation speed: 500 → 2000 tr/min

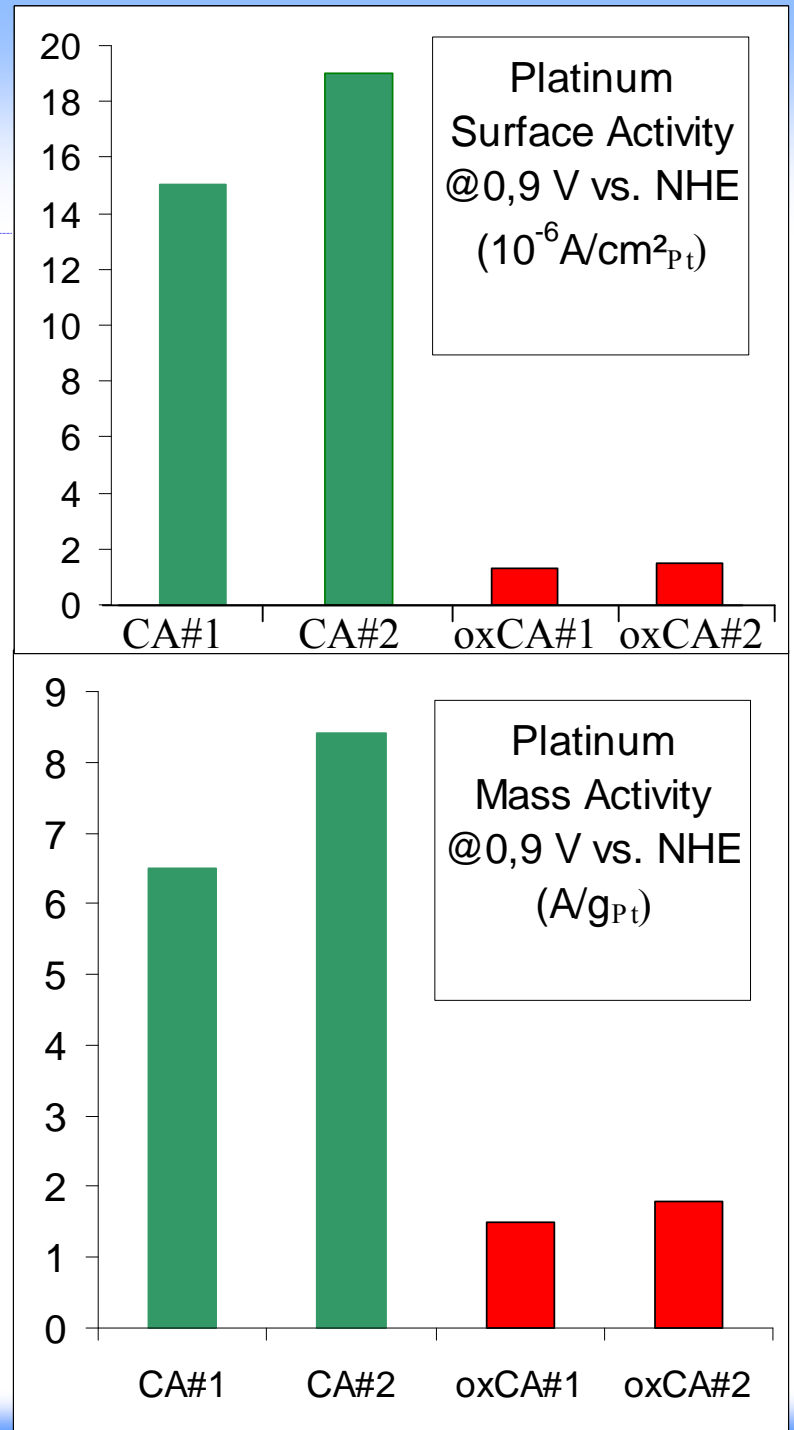


Mesure: i \longrightarrow $i_k = i \cdot i_l / (i_l - i)$

Mesure de l'activité du dépôt de platine



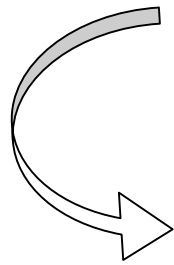
- ❑ Pas d'influence de la structure de l'aérogel de carbone sur le Pt
- ❑ Importantes différences entre les deux techniques



Pourquoi les Pt/oxCA (**Cationic Tech.**) ont une si faible activité par rapport aux Pt/CA (**Anionic Tech.**) ?

Différence principale entre les deux techniques d'insertion:

Particules de platine trop petites (~1 nm vs. 4-5 nm)



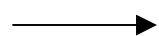
Important facteur limitant de l'activité du platine

= « Particule size effect »

- Antoine, O.; Bultel, Y., Durand, R., 2001, J. Electroanal. Chem. 499, 85
- Gamez, A., Richard, D., Gallezot, P. Gloaguen, F., Faure, R., Durand, R., Electrochimica Acta 41 (1996), 307

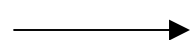
Conclusions

- ❑ 2 Aérogels de Carbone avec deux morphologies différentes et un dépôt de platine ayant les mêmes propriétés

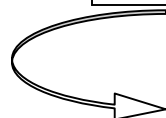


Nous pourrions mesurer l'influence de la structure poreuse de l'aérogel sur la performance de la pile PEM

- ❑ 2 techniques simples d'insertion du platine → dépôt de Pt intéressant



La technique anionique permet des chargements élevés en Pt, activité massique 7x supérieure ($\sim 30 \text{ A/g}_{\text{Pt}}$ @ 0.9 V vs. NHE)



La technique cationique est intéressante mais il faudrait travailler sur l'augmentation de la taille des particules et du chargement

Poursuite de l'étude structure - propriété

Couches catalytiques déposées sur la couche de diffusion

↳ Similaires à celles de la pile PEM

Influence de la structure poreuse de l'aérogel sur la performance catalytique de réduction de l'oxygène en montage $\frac{1}{2}$ pile

Voltamétrie en configuration 1/2 pile

Voltamétrie Cyclique:

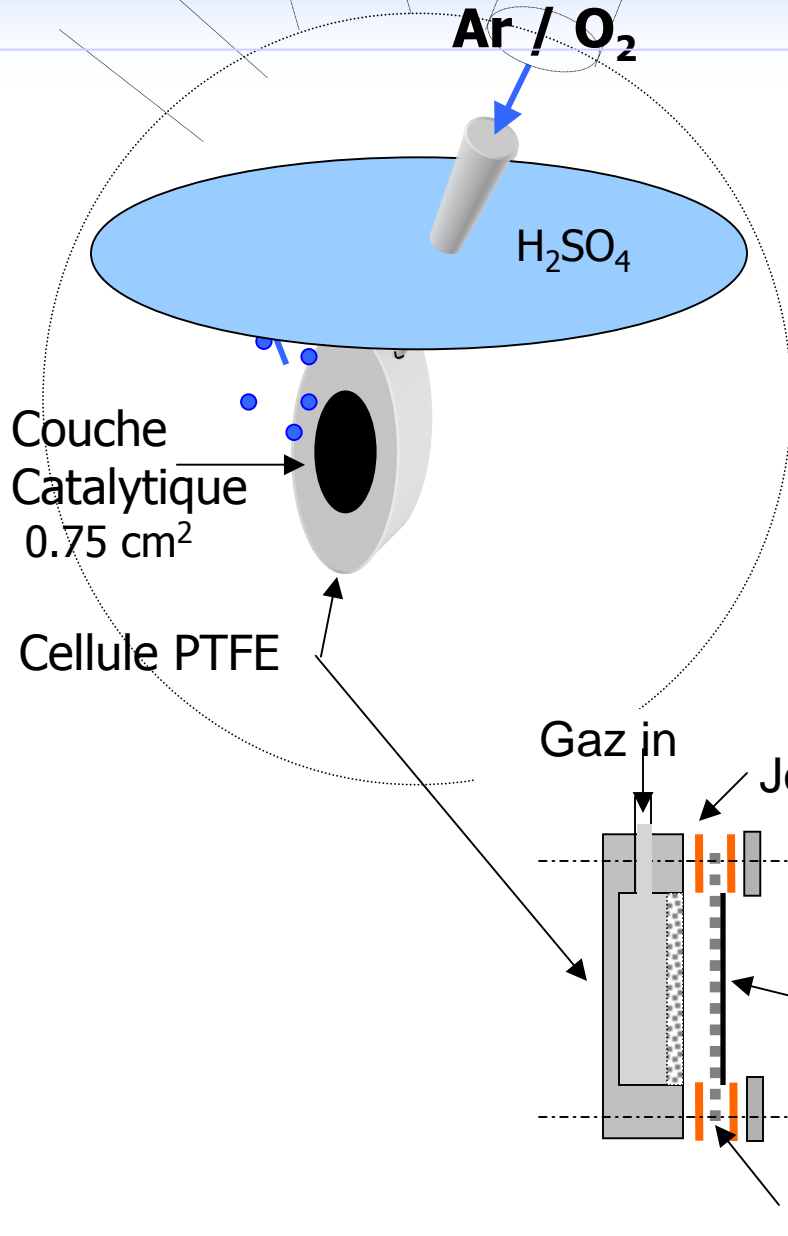
Ar in H_2SO_4 1M, 100 mVs^{-1}

→ Surface platine: S_{Pt}

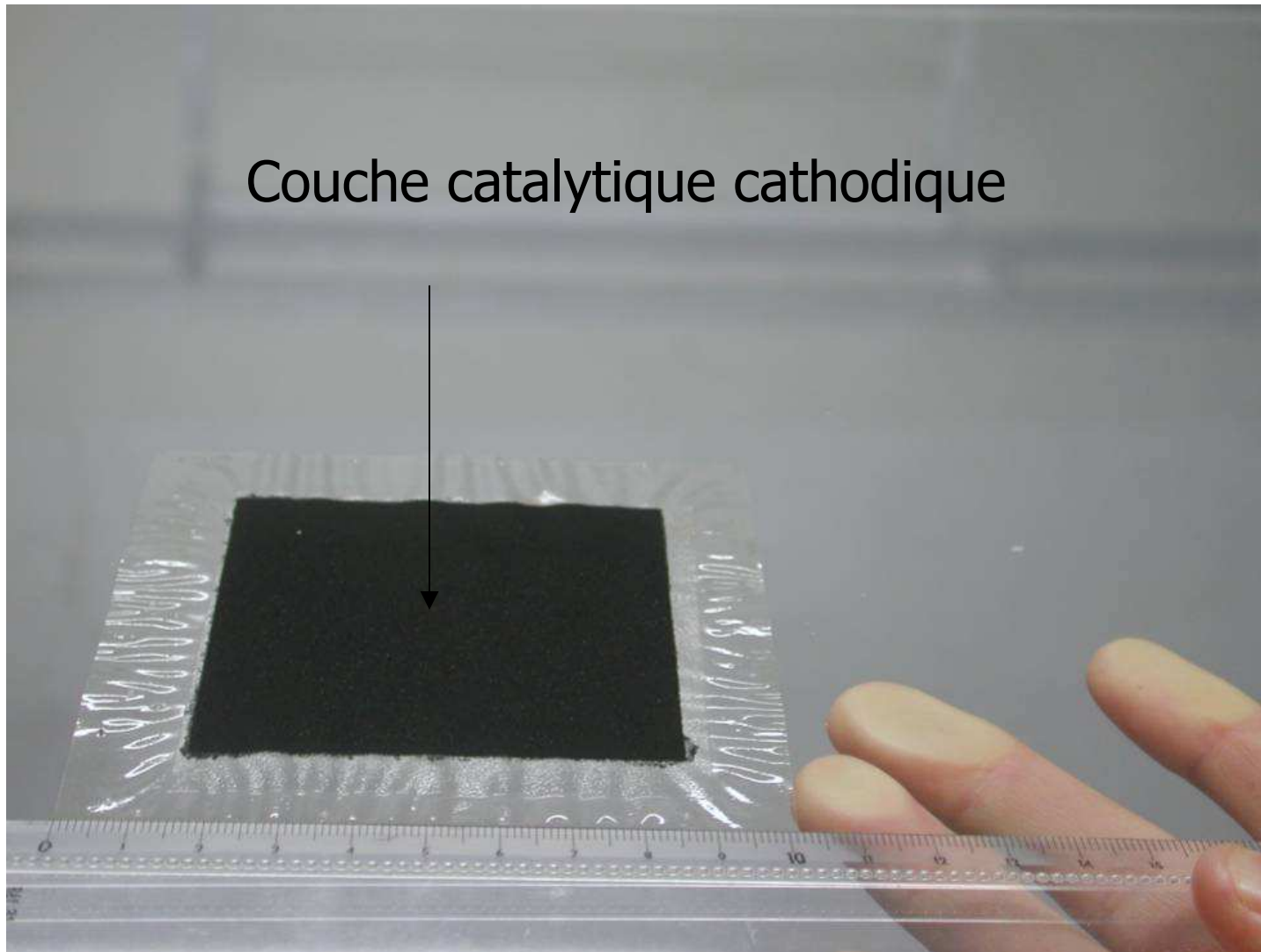
Réduction de l'oxygène:

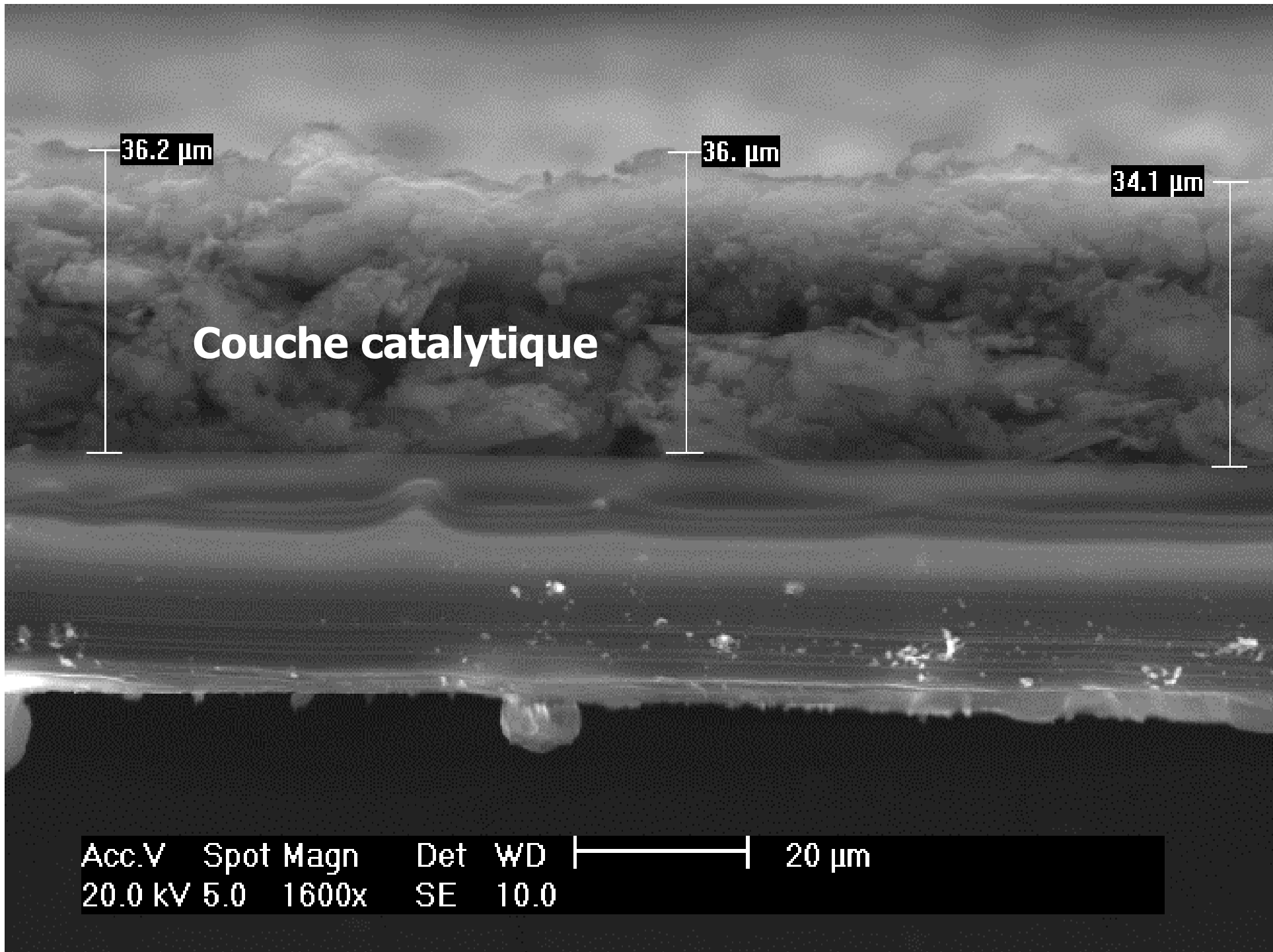
O_2 in H_2SO_4 1M, 1 mVs^{-1}

→ activité massique / activité spécifique



Porosimétrie sur Assemblage Membrane Electrode (AME)



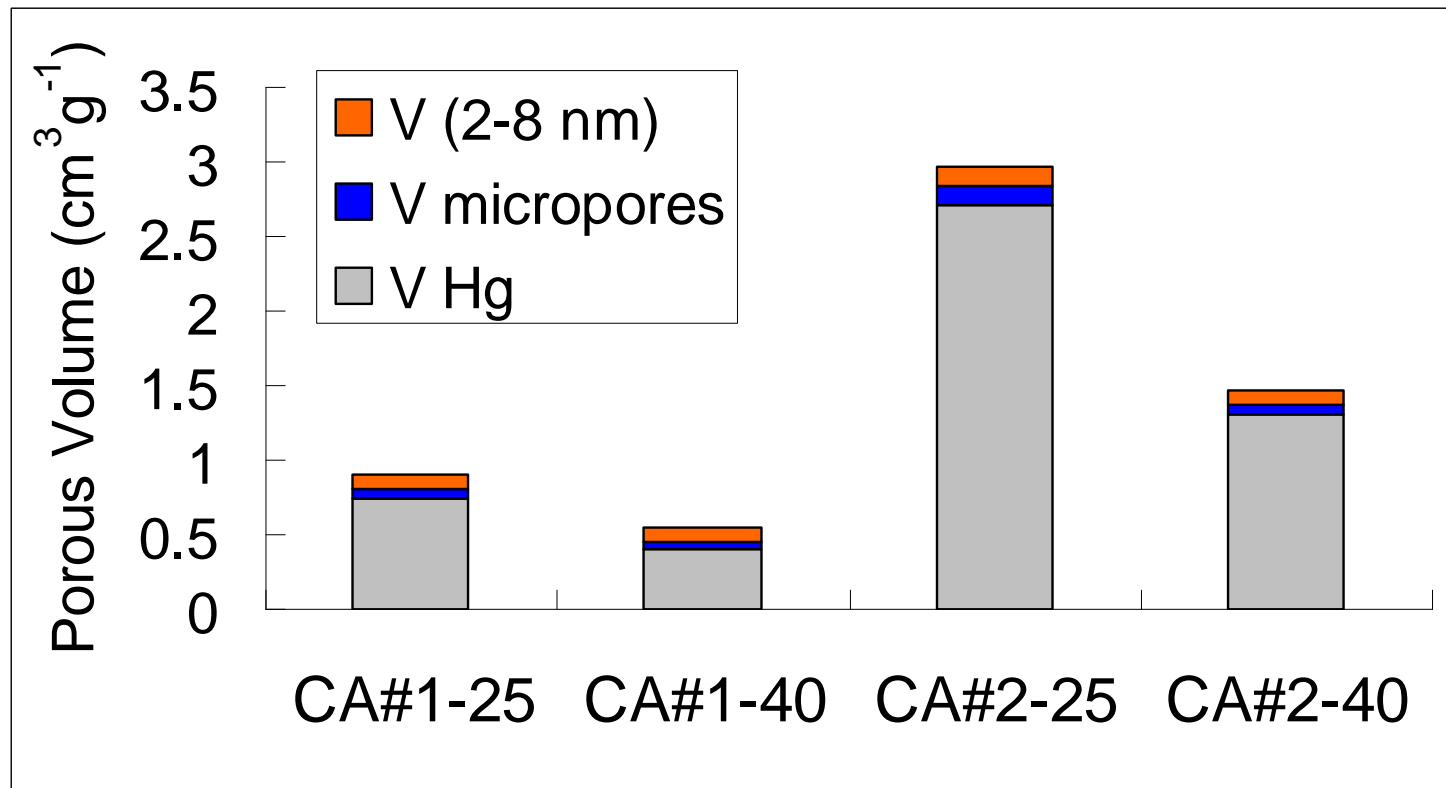


Porosité des couches catalytiques

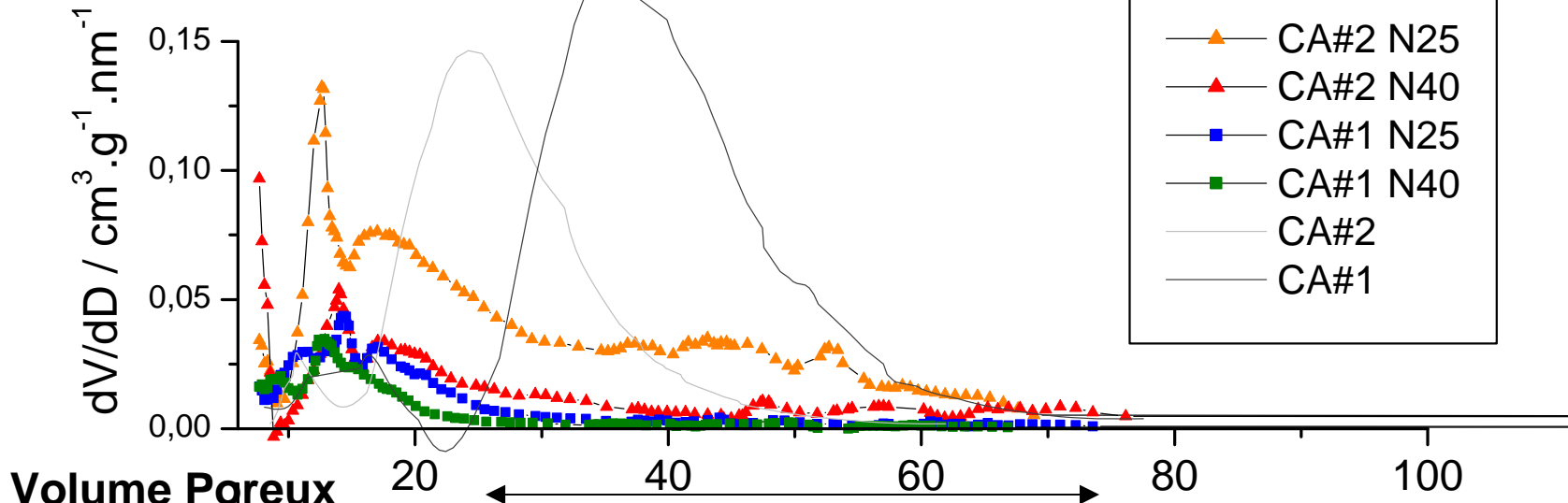
2 taux de Nafion (N) sur 2 aérogels de carbone CA#1 et CA#2:

- $N/C=0.38$, wt% Nafion = 25 wt% \longrightarrow CA#1-N25 and CA#2-N25
- $N/C=0.76$, wt% Nafion = 40 wt% \longrightarrow CA#1-N40 and CA#2-N40

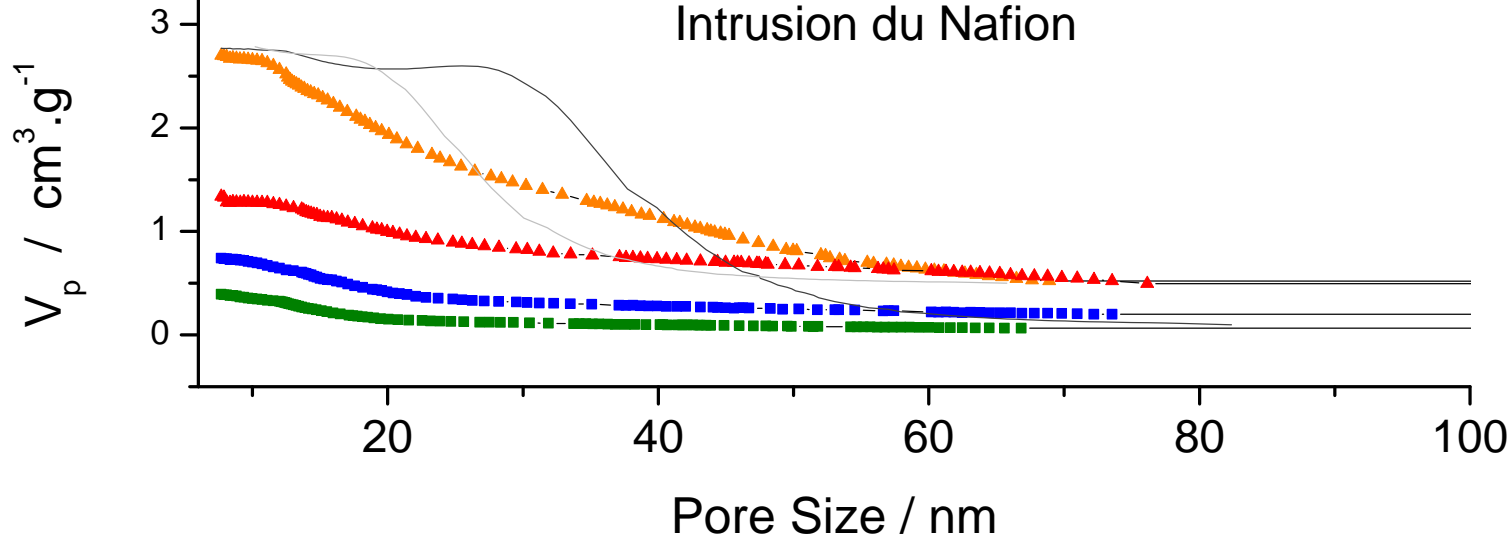
- Augmentation charge Nafion
 - Augmentation taille pores (CA#1)
- } Diminution du volume poreux de la couche



Distribution Taille de Pore

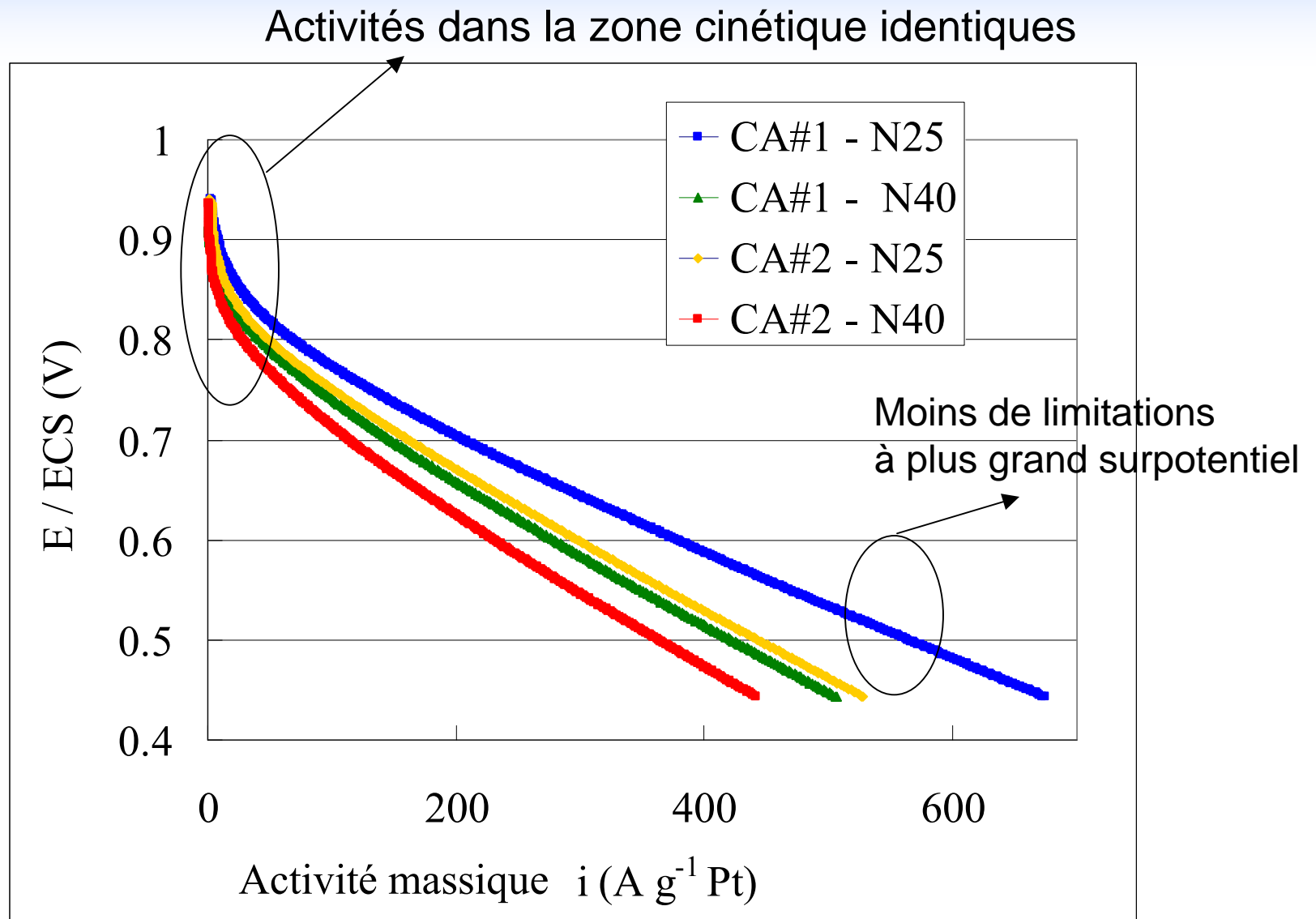


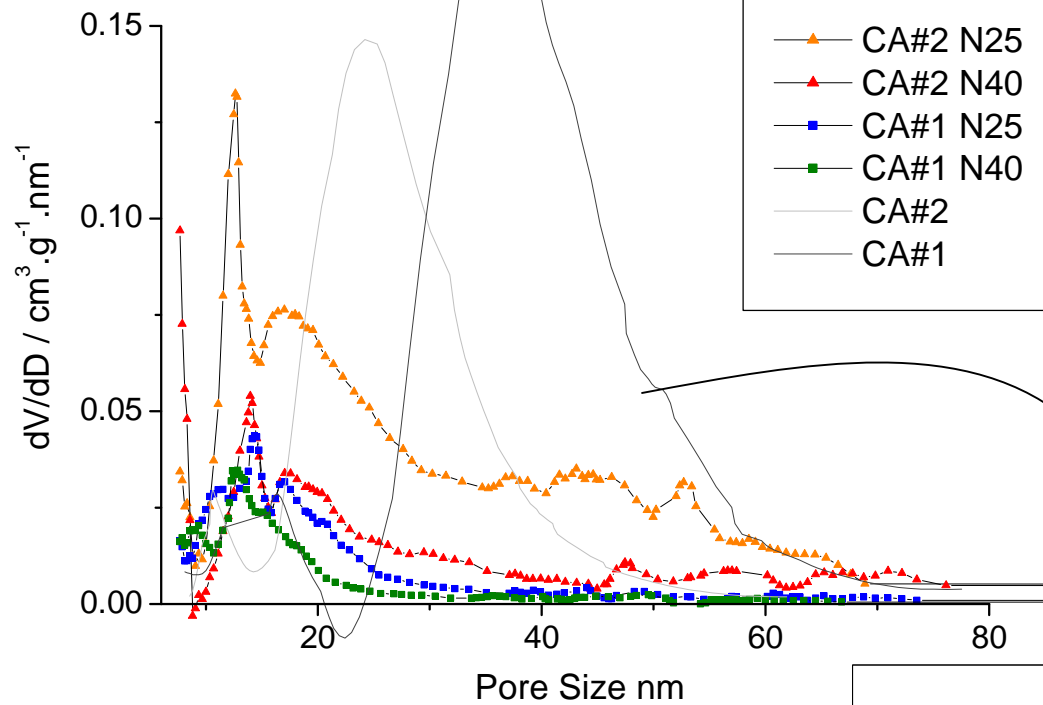
Volume Poreux



- Pores de 80 à 25 nm remplis de Nafion® → Couches CA#1 de porosité plus faible
- Pas de pores primaires/secondaires (différent des noirs de carbone)

Comparaison des performances de réduction oxygène - 1/2 pile -

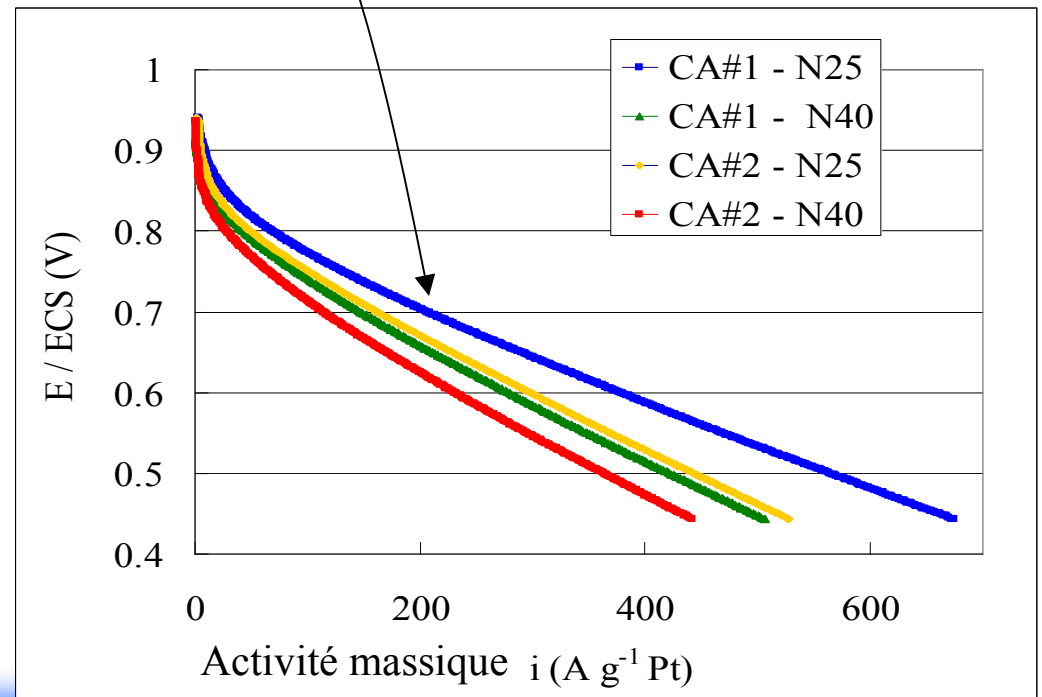




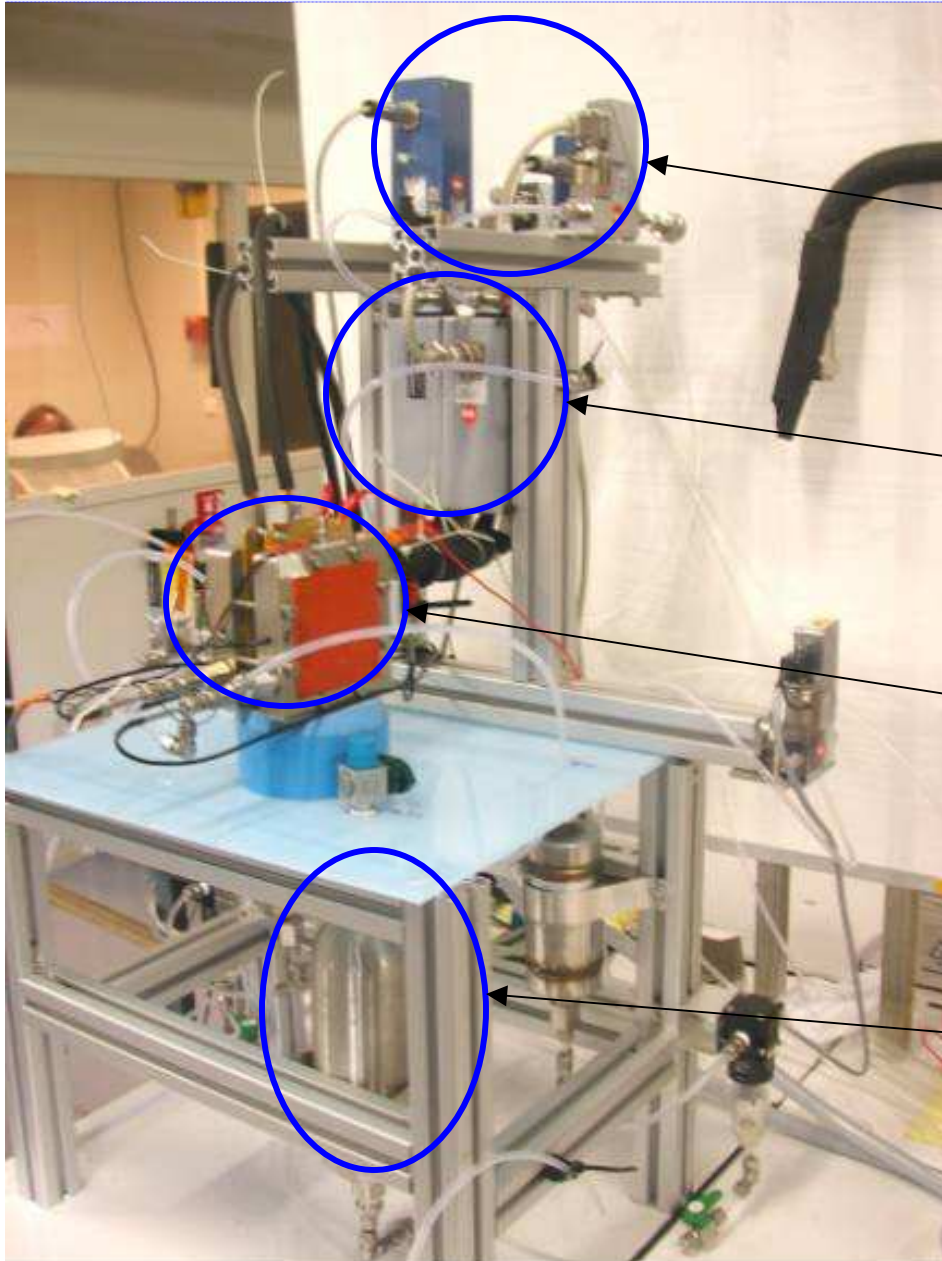
La porosité initiale de l'aérogel détermine la meilleure performance

Augmentation de la quantité de Nafion

→ Diminution de la porosité et Augmentation de la limitation de la diffusion de l'oxygène



Poursuite de l'étude: banc d'essai monocellule



Contrôleurs débit massique
Eau/Gaz

Humidificateurs

Cellule surface active 50 cm²

Réservoir eau pure

Cellule de maintien de l'AME

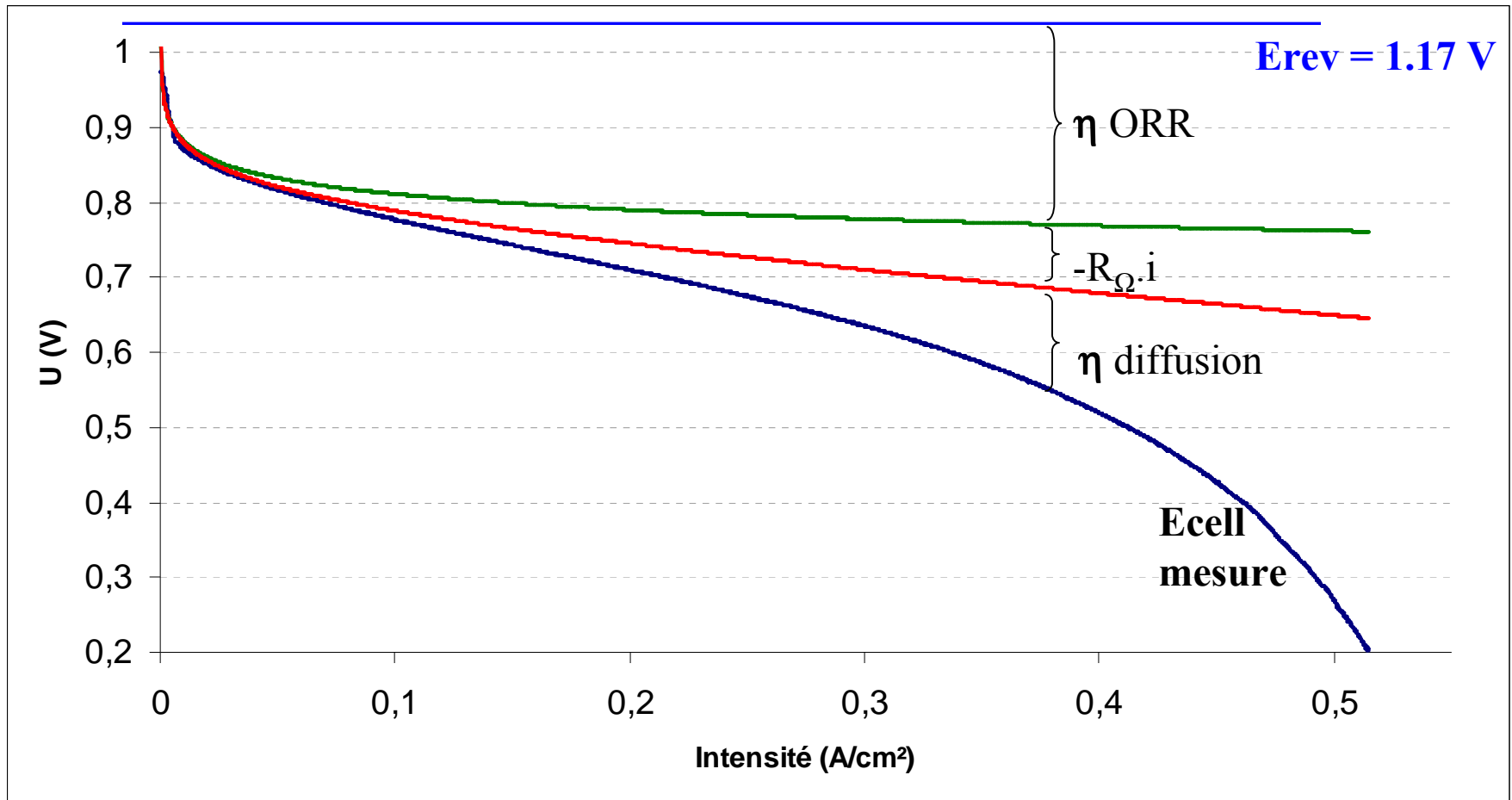
- Plaque en graphite
- Canneaux de Distribution des gaz
- AME avec joints d'étanchéité



Mesure de performances AME

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) - \eta_{\text{ORR}} - i R_{\Omega} - \eta_{\text{diffusion}} \quad [1]$$

$R_{\Omega} = 1-3 \text{ m}\Omega$ mesuré par spectroscopie d'impédance 0.1 Hz \rightarrow 10 kHz



[1] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *App. Cata. B* 56 (2005) 9-35_{1/32}

Conclusion

- ❑ L'aérogel avec les pores les plus larges CA#1 semble entraîner une surtension de diffusion de l'oxygène plus faible en montage $\frac{1}{2}$ pile à T_{amb}
- ❑ L'imprégnation du carbone par le Nafion implique le remplissage des pores \rightarrow il reste une mesoporosité 5-25 nm
- ❑ En configuration $\frac{1}{2}$ pile, à T_{amb} , les couches chargées à 40 wt% de Nafion donnent une moins bonne activité que les couches chargées à 25 wt%

↳ Nous avons observé une influence de la structure poreuse de l'aérogel de carbone sur l'activité d'une cathode

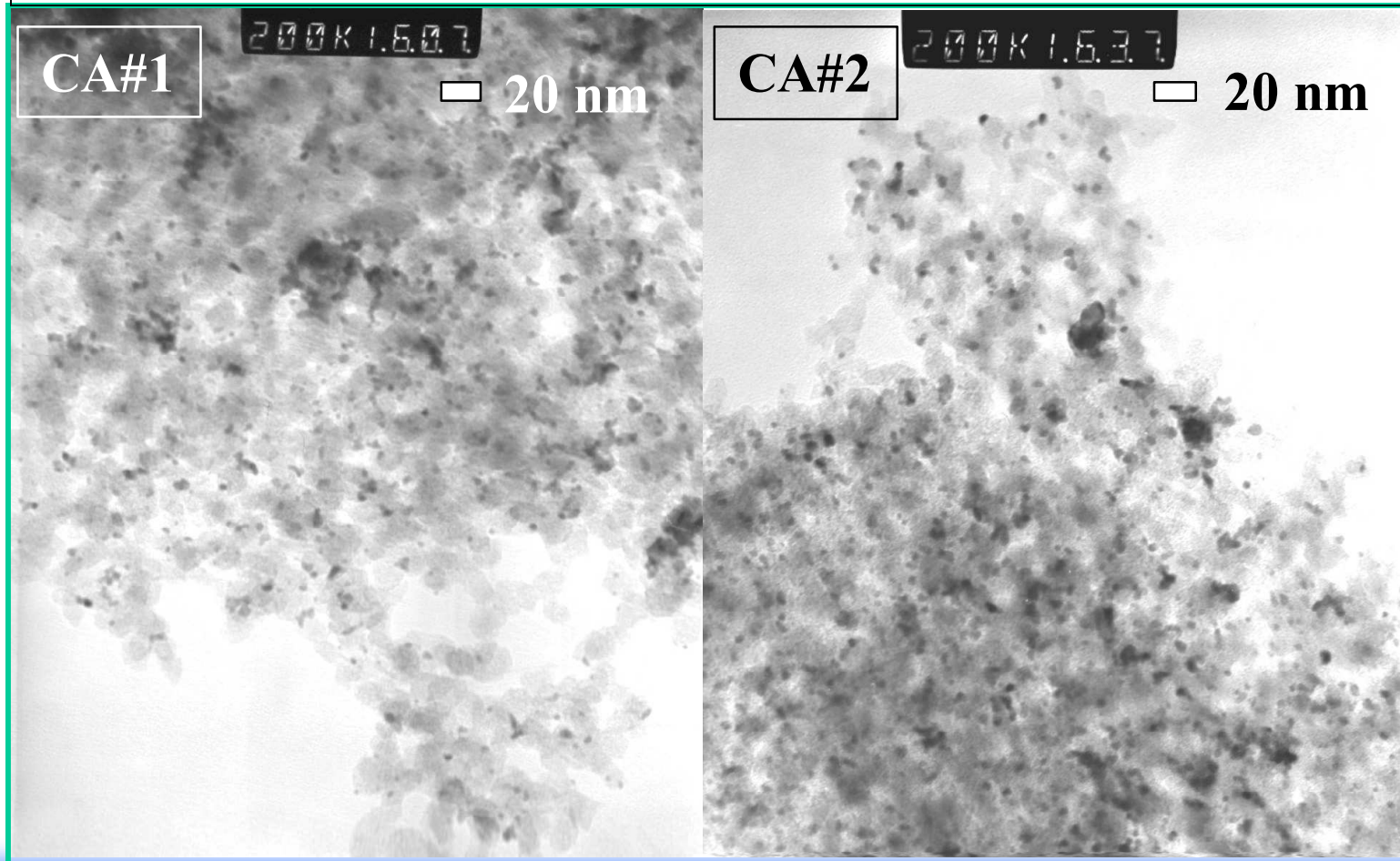
↳ Travail actuel = tests en pile (comparaison avec ces résultats)

Observation MET du dépôt de platine

Précurseur platiné **Anionique**, *aérogel de carbone brut*

Charge Platine: ~30wt%

Particules de platine: $\text{Ø}4 \pm 1 \text{ nm}$

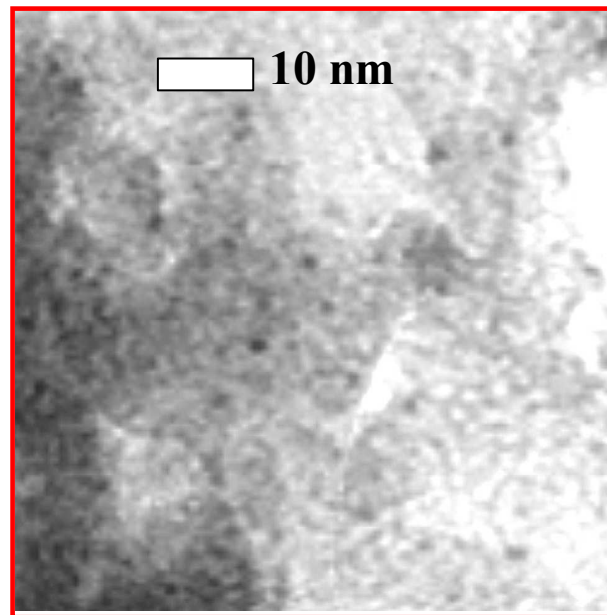


Observation MET du dépôt de platine

Précurseur platiné **Cationique**, *Aérogel de carbone oxydé*

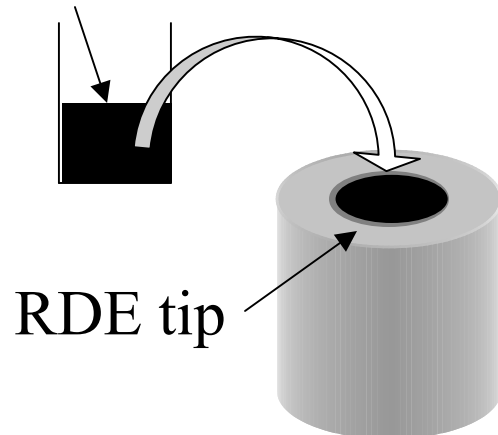
Charge en platine: ~14-15wt%

Particules de platine: $\text{\O} \sim 1 \text{ nm}$



Influence of the localization of the platinum particles in layer porosity

Ink = Pt/CA + Nafion[®] + water



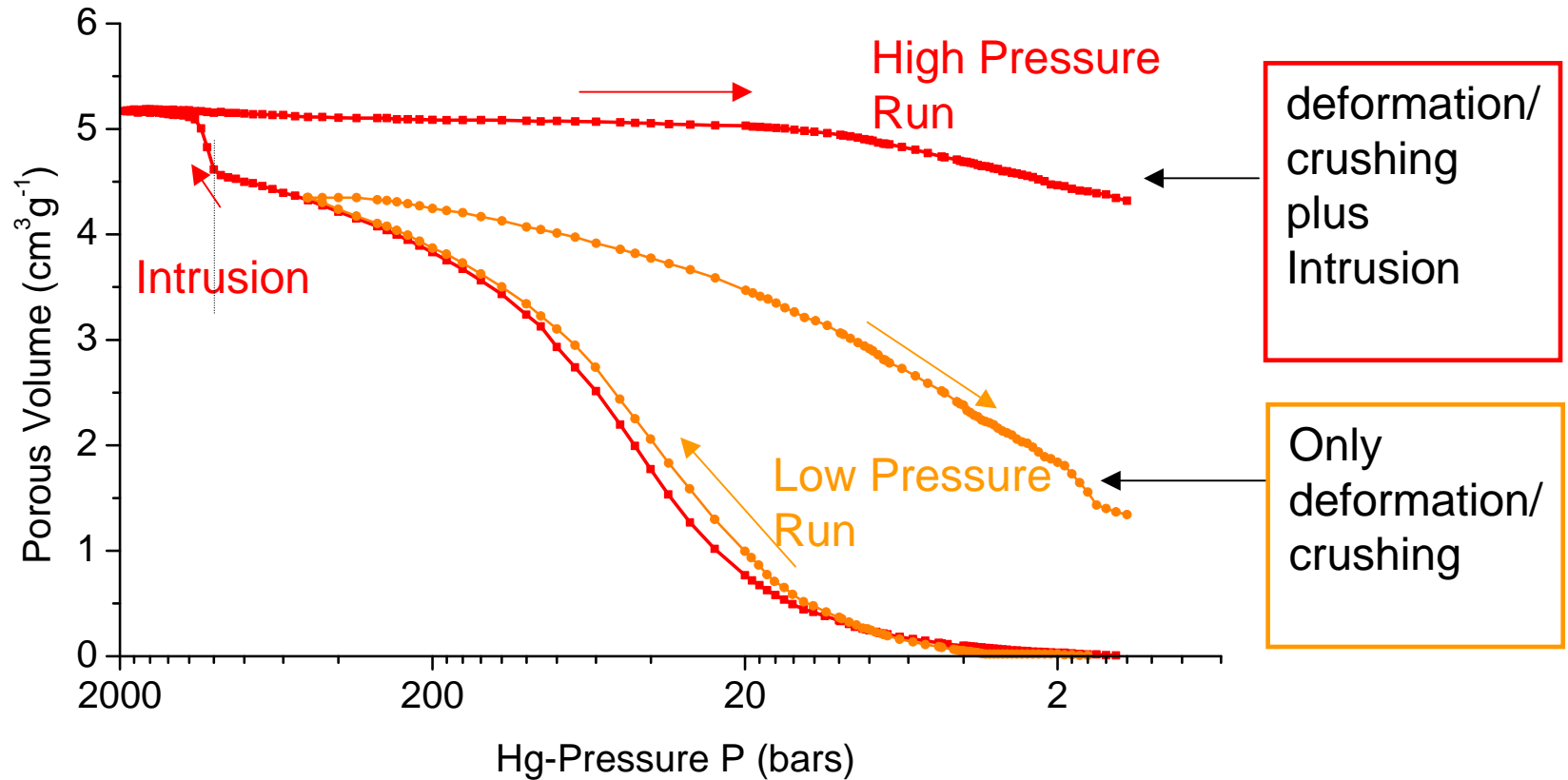
Layer thickness < 3 μm

(Antoine et al.¹)

O₂ diffusion limitation sensitive over 0.45 V overpotential only
→ differences @0.9 V/NHE cannot be explained by Pt localization

Characterization of Low density Carbon Aerogels

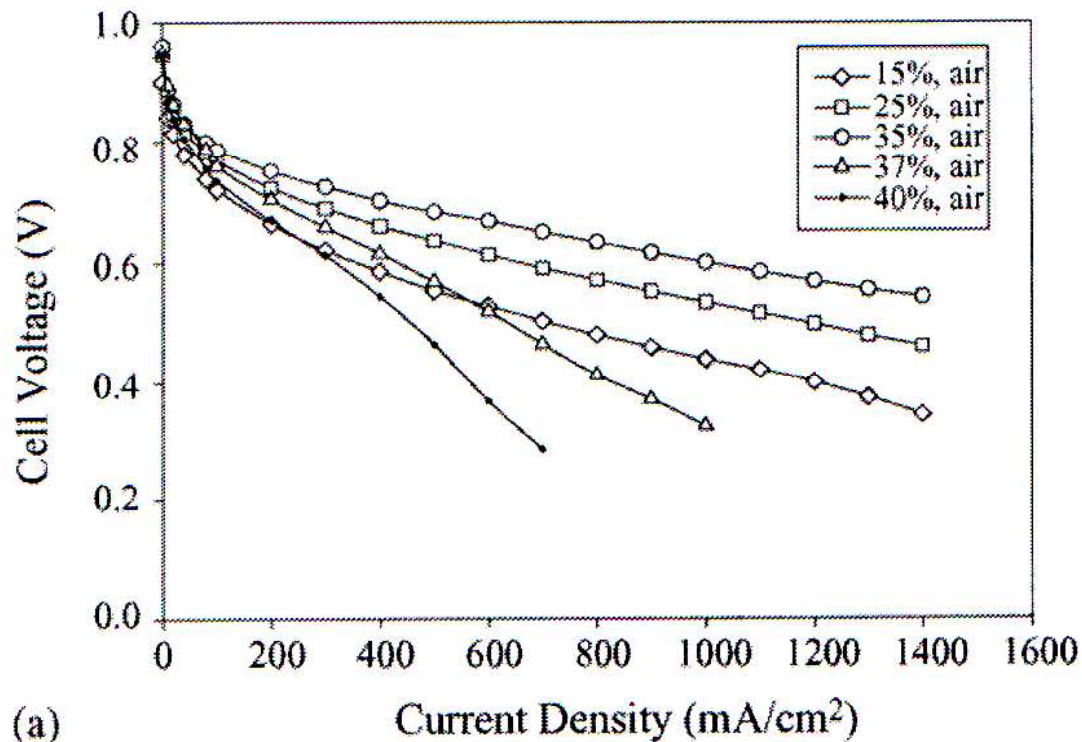
Hg porosimetry difficulties



2 models have to be used = 2 relations between Hg-pressure and Pore Size

Performance PEM très sensible à la structure/composition de la couche catalytique

Membrane 25 μm + catalyseur TKK + charge cathode = 0.5 mg/cm^2



*Y. Song, H. Xu, Y. Wei, H. R. Kunz,
L. J. Bonville, J. M. Fenton
Univ. Connecticut, Ionmem Corp.
J. Power Sources 154 (2006)*



Etude systématique des paramètres de réalisation nécessaire pour obtenir une performance optimale