

La conversion de l'énergie mise sur la nanostructuration et les nanocomposites

Résumé Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons sont des dispositifs de conversion de l'énergie appelés à jouer un rôle de plus en plus important dans le contexte de la transition énergétique. Pour rendre plus compétitive cette technologie, il est essentiel d'améliorer les performances et la stabilité des matériaux au cœur de ces dispositifs. Cet article présente un aperçu des avancées et défis à relever concernant les membranes ionomères et les électrocatalyseurs, en insistant sur le rôle du contrôle des interfaces dans la nanostructuration et les propriétés des matériaux nanocomposites.

Mots-clés Piles à combustible, membrane échangeuse de protons, membranes ionomères, électrocatalyse, réduction de l'oxygène, films minces, nanoparticules, nanostructuration, nanofibres, électrofilage.

Abstract Nanostructuring and nanocomposite materials for efficient energy conversion

To make the energy conversion technology of proton exchange membrane fuel cells more competitive, it is essential to improve the performance and stability of the materials at the core of these devices. This article provides an overview of the advances and challenges to be addressed concerning ionomer membranes, electrocatalyst supports and synthesis and deposition of metal electrocatalysts. In particular, the role of nanostructuring and interface control in the developed nanocomposite materials and their properties are presented.

Keywords Proton exchange membrane fuel cells, ionomer membranes, electrocatalysis, oxygen reduction reaction, thin films, nanoparticles, nanostructuring, nanofibres, electrospinning.

Face à l'augmentation de la demande énergétique mondiale, à l'épuisement des ressources d'énergie fossile et à l'augmentation des émissions de CO₂, l'un des défis majeurs de ce siècle est le développement de moyens alternatifs de production d'énergie. L'une des voies prometteuses vers la transition énergétique est celle des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC : « proton exchange membrane fuel cells »), des dispositifs électrochimiques qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique *via* l'oxydation d'un combustible (hydrogène) à l'anode et la réduction correspondante de l'oxygène (air) à la cathode (figure 1a). Ces convertisseurs ont des rendements élevés, des températures de fonctionnement relativement basses (< 100 °C), et présentent des avantages sur le plan environnemental en n'émettant aucun polluant. Leur développement

est lié à celui de la filière hydrogène qui a un impact majeur sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre. L'utilisation des piles à combustible est très étendue, couvrant aussi bien les applications portables et stationnaires que le transport. Malgré les avancées importantes réalisées dans le développement des PEMFC, de nombreux verrous technologiques restent à lever pour les rendre commercialement compétitives par rapport aux moteurs à combustion interne, notamment en ce qui concerne les coûts de production élevés et la dégradation de ses composants dans le temps [1]. Pour augmenter les performances, réduire les coûts et augmenter la durabilité des piles à combustible à basse température, l'évaluation critique des composants au cœur du dispositif – l'assemblage membrane-électrode (AME, figure 1b) – est essentielle. Pour relever les défis, nos recherches se sont centrées sur les membranes

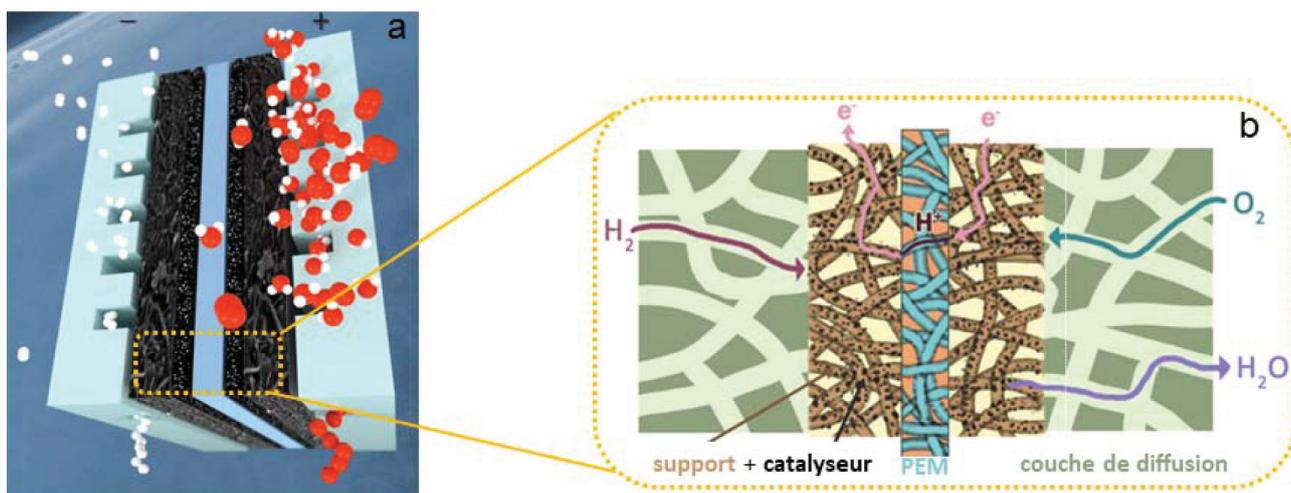


Figure 1 - Schématisation d'une pile à combustible à hydrogène/oxygène (atomes d'hydrogène en blanc et d'oxygène en rouge) (a) et d'un assemblage membrane-électrode (AME) à base de nanofibres (b). L'hydrogène est fourni à l'anode, où sont générés les protons, qui migrent vers la cathode *via* la membrane échangeuse de protons (PEM). Des électrons sont également produits, qui sont transférés *via* un circuit externe à la cathode. Ici, les protons et les électrons se combinent avec les molécules d'oxygène pour produire de l'eau, de l'énergie électrique et de la chaleur (images de G. Ercolano et S. Subianto, DR).

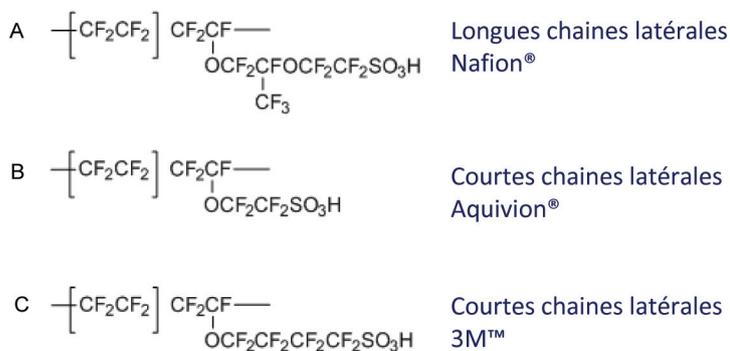


Figure 2 - Structures chimiques d'ionomères de type PFSA à chaîne latérale longue (A) et courte (B, C).

ionomères nanocomposites, les supports nanostructurés et les techniques de synthèse et dépôt d'électrocatalyseurs métalliques [2-3].

Les membranes pour PEMFC : apport des nanomatériaux

Les membranes à base d'acides perfluorosulfoniques (PFSA) de type Nafion® (figure 2) sont considérées comme des PEM de référence en raison de leur conductivité ionique et de leur stabilité chimique et mécanique dans des conditions hydratées et à des températures inférieures à 80 °C. Leur conductivité est liée à leur morphologie nanostructurée dans laquelle les nanodomains ioniques (principalement responsables de la conductivité protonique) sont interconnectés et séparés des nanodomains hydrophobes (principalement responsables de la résistance mécanique) [4]. Mais comment résoudre les deux problèmes majeurs qui affectent leur durabilité : l'instabilité mécanique et chimique [1] ?

Les membranes ionomères nanocomposites

Plusieurs stratégies sont employées, notamment le développement de nouveaux ionomères de type PFSA (figure 2), ou encore l'incorporation de nanomatériaux inorganiques avec des propriétés hygroscopiques ou antioxydantes [5].

L'état de l'art est représenté par une membrane hétérogène, comprenant des supports inertes poreux, telle une couche de polytétrafluoroéthylène expansé imprégnée de PFSA (par exemple la membrane Gore-Select®). Si la stabilité dimensionnelle de ces membranes est accrue, leur conductivité protonique est inférieure à celle attendue en tenant compte de la fraction volumique du polymère inerte. Ceci est dû à l'incompatibilité des deux polymères, qui a un effet négatif sur l'organisation spatiale des domaines ioniques et hydrophobes. C'est alors que l'utilisation de tapis de nanofibres issus de l'électrofilage* comme renfort présente plusieurs avantages

pour la préparation de membranes composites en raison de leur macroporosité favorisant une excellente interface et compatibilité avec la matrice incorporée, une meilleure interconnectivité des pores et une dispersion plus homogène dans la membrane composite [2-3, 6].

À la suite des premiers travaux de l'équipe du Prof. Pintauro [7], nous avons cherché à aller au-delà du simple rôle de renfort mécanique des nanofibres, en contrôlant l'hétérogénéité des membranes composites *via* les interactions entre les nanofibres et la matrice. Nous avons ainsi préparé des nouvelles architectures de membrane en intégrant un ionomère dans un tissu de nanofibres peu ou non conductrices, à partir soit de polymère (polysulfone [8], polybenzimidazole [9], poly-étheréthercétone sulfoné [10]), soit d'un matériau inorganique conducteur protonique (phosphate de zirconium [11]). Dans les deux cas, les fonctions de conduction protonique et de renfort mécanique sont dissociées et réparties entre le tissu de nanofibres et la matrice. Au-delà de l'utilisation de fibres de polysulfone, qui est un polymère inerte ne fournissant qu'un renfort mécanique « passif », nous avons préparé des fibres de poly[2,2'-(*m*-phénylène)-5,5'-dibenzimidazole] (PBI), un polymère aromatique avec une grande résistance mécanique et des fonctionnalités basiques. Dans ce cas, le renfort n'est plus inerte mais joue un rôle actif grâce à la réticulation ionique avec la matrice. Des membranes composites ont été préparées en imprégnant un tissu de fibres de PBI d'une épaisseur de 5-10 µm et une porosité de 80-90 % avec une dispersion d'Aquivion® (figure 3a). Les propriétés mécaniques, dimensionnelles et de conduction protonique ainsi que la stabilité et la durée de vie, en conditions de vieillissement accéléré (voltage mesuré après cycles d'hydratation/déshydratation ou à circuit ouvert), au cours du fonctionnement de la pile, se sont révélées excellentes, supérieures à celles d'une membrane de référence non renforcée du même ionomère (figure 3b) [9].

Si le rôle de l'interaction chimique entre fibres et matrice ionomère a été démontré, une étude spécifique de ces interfaces sera cruciale pour améliorer davantage la stabilité mécanique des membranes composite. De plus, la préparation par électrofilage des nanofibres hybrides contenant des antioxydants (molécules, particules...) ouvrira de nouvelles possibilités pour la stabilisation chimique des PEM.

Les électrodes pour PEMFC, nouveaux matériaux et architectures

Les électrodes des piles à combustible sont des systèmes composites constitués d'un support (conventionnellement du noir de carbone) chargé d'un électrocatalyseur

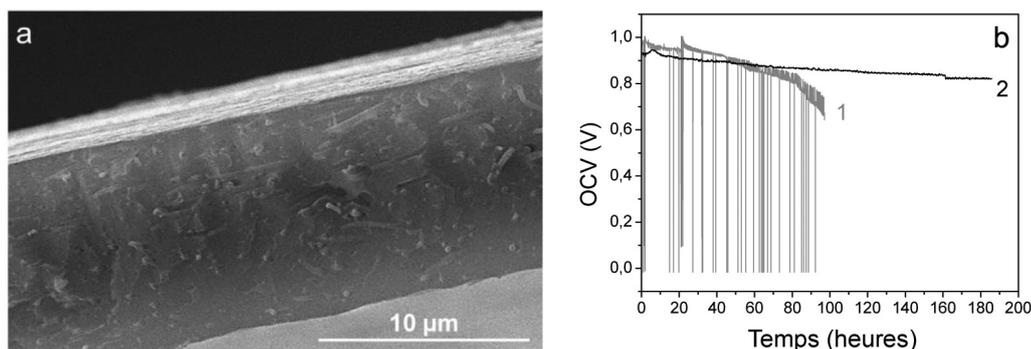


Figure 3 - Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une section transversale d'une membrane composite PBI/Aquivion® (a) et test de dégradation accéléré à circuit ouvert (OCV) d'un AME (b) comportant une membrane Aquivion® non renforcée (1) et une membrane PBI/Aquivion® (2) (images de M. Zatorí et S. Subianto, DR).

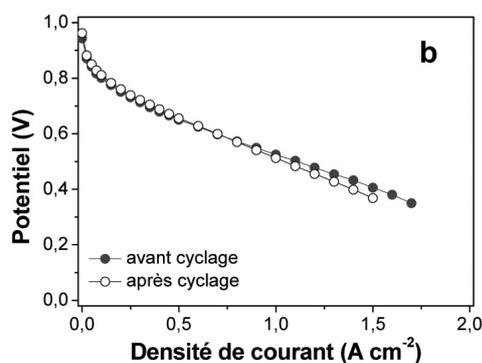
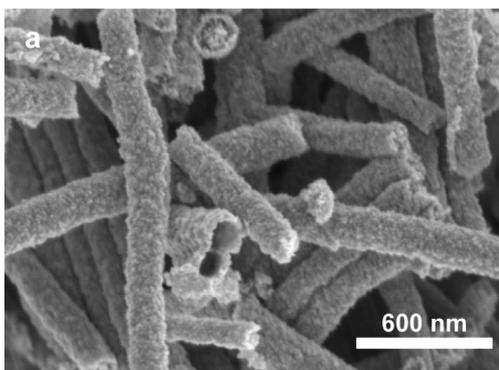


Figure 4 - Image obtenue par microscopie électronique à balayage de « fibres-dans-tubes » de SnO_2 dopés avec 10 %_{atomique} de Sb (a) et courbe de polarisation sous H_2/O_2 obtenue avec un AME comportant Pt/Sb- SnO_2 à la cathode (b) (images de I. Jiménez-Morales, DR).

(conventionnellement des nanoparticules de platine), indiqué Pt/C, et d'un ionomère déposé sur une couche de diffusion poreuse (figure 1b). Le premier défi est de réduire la quantité de métal précieux (Pt) qui est utilisé principalement à la cathode pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) [12]. L'une des stratégies consiste à synthétiser des catalyseurs de platine plus actifs, en se basant sur des effets géométriques et structuraux reliés à leur tour à la morphologie, à la taille et à la composition chimique (par exemple, alliages avec d'autres métaux de transition) [13]. La possibilité de remplacer le platine par des métaux non nobles, comme le fer et le cobalt, dans des composés avec carbone et azote est également une voie très prometteuse [3].

Le deuxième défi repose sur les matériaux de support qui jouent un rôle crucial dans les électrodes PEMFC.

Les supports d'électrocatalyseurs nanostructurés

Les supports d'électrocatalyseurs doivent posséder une haute conductivité électronique, une surface spécifique étendue, une stabilité électrochimique élevée, ainsi qu'une porosité adaptée pour un transport de gaz efficace. Le noir de carbone conventionnellement utilisé est très conducteur et de grande surface, mais se corrode dans les conditions de fonctionnement de la pile, conduisant à l'agrégation des nanoparticules de catalyseur et à leur détachement jusqu'à l'effondrement de la structure de l'électrode poreuse avec perte de la performance globale. Une approche possible pour éviter cette dégradation est le remplacement du carbone par d'autres matériaux plus stables. Parmi ces derniers, les oxydes métalliques sont non seulement plus résistants à la corrosion, mais ils favorisent aussi l'électrocatalyse grâce à des interactions synergétiques avec le catalyseur métallique [14-16].

L'oxyde d'étain SnO_2 dopé par des hétéroatomes (Nb, Sb) constitue un candidat possible pour le remplacement du carbone. Le dopage a permis d'une part d'augmenter la conductivité électrique du matériau, d'autre part d'engendrer une morphologie originale « fibre-dans-tubes », qui accroît davantage la surface spécifique ainsi que l'accessibilité et la dispersion du catalyseur métallique (figure 4a) [17]. Après un dépôt de nanoparticules de platine, ces matériaux (Pt/10 %_{atomique} Sb- SnO_2) ont présenté non seulement une activité électrocatalytique similaire à celle du platine sur carbone (Pt/C) conventionnel, mais aussi une stabilité accrue. Les tests comparatifs en assemblage membrane-électrode (AME) avec Pt/C et Pt/Sb- SnO_2 à la cathode ont confirmé ces résultats, montrant une stabilité supérieure (avec des performances similaires avant et après 10 000 cycles jusqu'à 1,4 V) (figure 4b), démontrant ainsi la validité de l'approche. Le défi est maintenant de

réaliser des électrodes autosupportées avec ces matériaux pour un dépôt direct de la couche catalytique à porosité contrôlée dans les assemblages.

Synthèse et dépôt d'électrocatalyseurs métalliques

L'une des alternatives les plus prometteuses aux systèmes conventionnels Pt/C est le dépôt de films minces de platine sur des supports à rapport d'aspect élevé⁽¹⁾, comme dans l'approche « films minces nanostructurés » (« nanostructured thin films », NSTF) développée par 3M [18]. Les NSTF sont dix fois plus actifs que Pt/C car leur morphologie conforme et continue minimise le platine non utilisé, augmentant ainsi l'activité spécifique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. De plus, la couche métallique a un effet protecteur sur le support, conduisant à une durabilité accrue des électrodes. Plusieurs techniques ont été utilisées pour préparer des films de platine, la difficulté étant d'éviter le mécanisme de croissance tridimensionnelle favorisé pour ce métal. Avec cet objectif, nous avons développé une méthode électrochimique [19] pour déposer des couches conformes sur des supports de grand rapport d'aspect telles que les nanofibres de carbone préparées par électrofilage⁽²⁾. Ces dernières forment un réseau autosupporté, qui peut être utilisé directement comme électrode dans un AME. De plus, nous avons également pu modifier la porosité et la densité de ces fibres en faisant croître des nanotubes de carbone sur leur surface (figure 5a) pour obtenir des électrodes à porosité hiérarchique et contrôlée dans toute l'épaisseur de l'électrode [20]. Après le dépôt électrochimique, les fibres de carbone sont recouvertes d'un film de platine de moins de 1 nm d'épaisseur. La réponse électrochimique de ce matériau vis-à-vis de la réduction de l'oxygène est présentée sur la figure 5b.

Ces électrodes autosupportées présentent une activité et une surface active de platine très élevée en raison de sa morphologie bidimensionnelle, ainsi qu'une stabilité aux cycles électrochimiques supérieure à celle des catalyseurs Pt/C conventionnels. Néanmoins, une optimisation de ces électrodes est nécessaire et concernera le dépôt de platine et de ses alliages sur des supports non carbonés, ainsi que le contrôle de la morphologie conforme et de l'épaisseur du film. L'objectif final sera l'adaptation des couches catalytiques autosupportées à architecture contrôlée dans des assemblages membrane-électrode de nouvelle génération.

Une clé : l'optimisation de la nanostructuration

Les stratégies adoptées pour lever les verrous technologiques qui freinent l'introduction à large échelle des piles

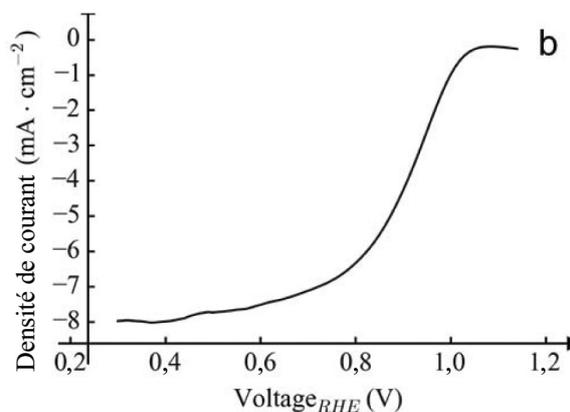
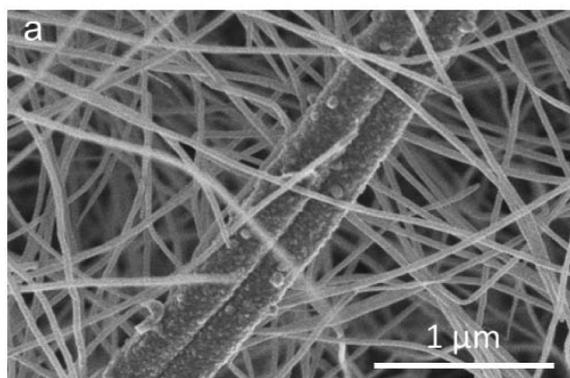


Figure 5 - Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une électrode autosupportée à base de fibres de carbone densifiées par des nanotubes de carbone à leur surface (a) et courbe de polarisation de réduction de l'oxygène sur une électrode autosupportée recouverte d'un film de Pt (b) (images de G. Ercolano et F. Farina, DR). Le voltage est indiqué par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (RHE).

à combustible à membrane échangeuse de protons concernant en particulier le développement de matériaux de cœur de pile plus actifs et durables. Cet article décrit une approche intégrée de nanostructuration des composantes de l'assemblage membrane-électrode développée au sein de notre équipe, basée sur la conception et la préparation de matériaux à base de nanofibres pour les membranes et les électrodes. Cette approche permet le contrôle de la morphologie et de la composition des différentes « briques » pour construire des architectures hiérarchiques. La problématique principale qui a émergé dans ces systèmes est la gestion de l'interface spécifique et de l'hétérogénéité engendrées par la présence de nanofibres lors de l'assemblage des différents constituants. L'étude et le contrôle de toutes les interfaces ainsi générées auront des répercussions sur les transports de protons, d'électrons et de gaz, qui sont à la base des performances et de la stabilité recherchées. Cette compréhension fondamentale rendra possible l'optimisation de l'association de matériaux polymères et inorganiques dans un assemblage membrane-électrode de nouvelle génération (figure 1b). La possibilité de mise à l'échelle de la production des nanofibres de façon efficace et peu coûteuse pourra de plus faciliter le développement industriel de ces nouveaux matériaux composites et des études dans cette direction sont déjà en cours. Dans une plus large perspective, l'ouverture à d'autres méthodes de nanostructuration et leur combinaison avec les techniques de dépôt déjà utilisées donneront accès à de nouvelles classes de matériaux encore plus efficaces.

L'auteure remercie chaleureusement toutes les personnes impliquées dans ces travaux de recherche, collègues et étudiants du laboratoire AIME de l'ICGM. L'avancement de ces travaux a également été possible grâce au soutien financier obtenu aux niveaux national et européen, en particulier de l'ERC Starting Grant (FP/2007-2013) n. 306682 (projet SPINAM).

(1) Le rapport d'aspect, aussi dit facteur de forme, indique le rapport entre hauteur et largeur d'un objet.

(2) L'électrofilage, ou « electrospinning », est une technique qui permet de préparer des fibres de matériaux polymères (mais également inorganiques ou hybrides) dont le diamètre varie de quelques nanomètres à quelques microns. Le principe se base sur l'éjection d'une solution de polymère en présence d'un champ électrique, ce qui étire le jet et forme un filament solide continu sur un support. On forme ainsi un réseau de fibres.

[1] Borup R. *et al.*, Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 3904.

[2] Cavaliere S., Subianto S., Savych I., Jones D.J., Rozière J., Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 4761.

[3] Subianto S. *et al.*, in *Electrospinning for Advanced Energy and Environmental Applications*, S. Cavaliere (ed.), CRC Press, **2015**, p. 29-59.

[4] Kreuer K.D., Portale G., A critical revision of the nano-morphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, p. 5390.

[5] Zatoń M., Rozière J., Jones D., Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review, *Sustain. Energy Fuels*, **2017**, 1, p. 409.

[6] Sood R., Cavaliere S., Jones D.J., Rozière J., Electrospun nanofiber composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes, *Nano Energy*, **2016**, 26, p. 729.

[7] Choi J., Lee K.M.K., Wycisk R., Pintauro P.N., Mather P.T., Nanofiber network ion-exchange membranes, *Macromolecules*, **2008**, 41, p. 4569.

[8] Sood R. *et al.*, 1,2,3-Triazole-functionalized polysulfone synthesis through microwave-assisted copper-catalyzed click chemistry: a highly proton conducting high temperature membrane, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, p. 16897.

[9] Jones D., Rozière J., Cavaliere S., Subianto S., Burton S., brevet WO2016020668A1, **2016**.

[10] Boaretti C. *et al.*, Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion® composite membranes for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, **2018**, 545, p. 66.

[11] Subianto S. *et al.*, Reactive coaxial electrospinning of ZrP/ZrO₂ nanofibres, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, p. 13359.

[12] Gasteiger H.A., Panels J.E., Yan S.G., Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, *J. Power Sources*, **2004**, 127, p. 162.

[13] Ercolano G., Cavaliere S., Rozière J., Jones D.J., Recent developments in electrocatalyst design thriving noble metals in fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2018**, 9, p. 271.

[14] Shao Y., Liu J., Wang Y., Lin Y., Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, p. 46.

[15] Marichy C. *et al.*, ALD SnO₂ protective decoration enhances the durability of a Pt based electrocatalyst, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, p. 969.

[16] Jiménez-Morales I., Cavaliere S., Jones D., Rozière J., Strong metal-support interaction improves activity and stability of Pt electrocatalysts on doped metal oxides, *PhysChemChemPhys*, **2018**, 20, p. 8765.

[17] Cavaliere S. *et al.*, Highly stable PEMFC electrodes based on electrospun antimony-doped SnO₂, *ChemElectroChem*, **2015**, 2, p. 1966.

[18] Debe M.K., Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, **2012**, 486, p. 43.

[19] Ercolano G., Farina F., Cavaliere S., Jones D.J., Rozière J., Towards ultrathin Pt films on nanofibres by surface-limited electrodeposition for electrocatalytic applications, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, p. 3974.

[20] Ercolano G., Farina F., Cavaliere S., Jones D.J., Rozière J., Multilayer hierarchical nanofibrillar electrodes with tunable lacunarity with 2D like Pt deposits for PEMFC, *ECS Trans.*, **2017**, 80, p. 757.

Sara CAVALIERE,

maître de conférences à l'Université de Montpellier*, membre junior de l'Institut Universitaire de France 2017-2022.

Elle a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2017.

*Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Énergie, Université de Montpellier, F-34095 Montpellier Cedex 5. Courriel : sara.cavaliere@umontpellier.fr

